

УДК 620.197.3

ВПЛИВ ЕКСТРАКТІВ РОСЛИННОЇ СИРОВИНИ НА КОРОЗІЮ ТА КОРОЗІЙНО-ВТОМНЕ РУЙНУВАННЯ СТАЛІ У ПРІСНІЙ ВОДІ

З. В. СЛОБОДЯН, Л. А. МАГЛАТЮК, Я. М. ХАБУРСЬКИЙ, Р. Б. КУПОВИЧ

Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка НАН України, Львів

Обґрунтовано необхідність врахування внеску корозійно-втомного руйнування (КВР), яке поряд з корозією та солевідкладенням ускладнює надійну експлуатацію теплообмінних систем. Показана важлива роль деформації зразків у зміні змочування поверхні сталі водою та інгібованими розчинами. Встановлено, що збільшення деформації зразка посилює гідрофілізацію поверхні сталі. Крайові кути змочування поверхні сталі водними екстрактами дуба нижчі, ніж відповідні кути змочування водою в усьому діапазоні досліджених деформацій (1,86...13,3%), що вказує на перевагу адсорбції складових інгібіторів над адсорбцією води. Показано, що вода, періодично змочуючи поверхню зразків, суттєво знижує опір сталі КВР порівняно з повітрям. Екстракт дуба (2 г/л) підвищує опір сталі такому руйнуванню на низьких рівнях навантажень у 2,6 рази порівняно з водою та змінює його характер з міжзеренного у воді на кризьзеренний в інгібованому середовищі, що дає можливість рекомендувати інгібітор на основі екстракту дуба не лише для гальмування корозійних процесів, але й КВР.

Ключові слова: *зелені інгібітори, корозійно-втомне руйнування, крайові кути змочування, деформація, фрактографія.*

Експлуатація систем оборотного водопостачання суттєво ускладнюється корозією та солевідкладенням, наслідком яких є погіршення теплообміну, перевитрати електроенергії тощо. Крім того, змінний гідродинамічний режим потоку води спричиняє і корозійно-втомні пошкодження [1]. Втомне руйнування металів у корозивних середовищах є своєрідним синергетичним явищем із взаємопідсиленням корозійних та втомних процесів. Небезпека корозійно-втомного руйнування (КВР) криється в труднощах його виявлення на ранніх стадіях, де процес протікає без помітних змін стану поверхні [2].

На практиці захист водооборотних систем від перших двох процесів успішно вирішується застосуванням інгібіторів комплексної дії. Однак за циклічних навантажень придатність інгібітора потребує додаткової оцінки. Більшість інгібіторів є поверхнево-активними речовинами (ПАР). Відомо, що адсорбція ПАР, зокрема спиртів чи органічних кислот, викликає значне зниження опірності металу деформуванню та руйнуванню [3]. З іншої сторони, певні інгібітори виявляють високі захисні властивості в умовах багато- та малоциклової втоми [4–6]. Ці відмінності пов'язані з вибірковою змочуванням і конкуруючою адсорбцією іонів корозивного середовища та молекул (іонів) інгібітора на поверхні (в т. ч. тріщин) деформованого металу. Адсорбція та змочування залежать від силового поля поверхні металу: впорядкованість структури металу зменшує активність поверхні, а деформування поверхневого шару, яке виникає під впливом механічних навантажень, навпаки її збільшує [7]. Тому корисним для прогнозування поведінки інгібіторів на деформованій поверхні може бути дослідження змочування такої поверхні речовинами різної природи. Останнім часом викликають підсилений інте-

рес т. зв. “зелені інгібітори”, отримані на основі рослинної сировини. Виділені екстракти з відходів переробки деревини та синтезовані на їх основі синергічні композиції – ефективні інгібітори корозії середньовуглецевих сталей у нейтральних та кислих середовищах [8, 9]. Однак їх захисні властивості в умовах додаткового впливу механічних напружень наразі не вивчені.

Тому мета роботи – дослідити вплив деформації на змочування поверхні середньовуглецевої сталі водними розчинами екстрактів дубової стружки та їх дія на втомне руйнування сталі у воді.

Матеріали та методики досліджень. Матеріалами слугували водні екстракти дуба звичайного (*Quercus Robur*), відходів переробки берези (*Betula alba*) та сосни (*Pinus sylvestris*) з концентраціями $C = 0,2 \dots 2$ g/l, сталі 20 та 35 (стан постачання), а корозивним середовищем – прісна вода м. Львова (загальна твердість 5,9 mg-ekv/l, pH 6,8).

Корозійні випробування здійснювали гравіметрично на дискових зразках зі сталі 20 (\varnothing 2 cm). Швидкість корозії K_m (g/(m²·h)) розраховували за формулою

$$K_m = (m_1 - m_2) / (S \cdot \tau),$$

де m_1 – початкова вага зразка, g; m_2 – вага зразка після експозиції в корозивному середовищі та усунення продуктів корозії, g; S – загальна площа зразка, cm²; τ – час експозиції зразка в корозивному середовищі, h.

Ступінь протикорозійного захисту (Z , %) розраховували за формулою

$$Z = (K_m - K_i / K_m) \cdot 100\%,$$

а коефіцієнт гальмування γ за формулою

$$\gamma = K_m / K_i,$$

де K_m і K_i – швидкість корозії в неінгібованому та інгібованому середовищах, відповідно.

Встановлення компромісного потенціалу на сталі 20 за присутності екстрактів досліджували потенціостатом IPC Pro. Електрод порівняння – насичений хлоридсрібний.

Змочування досліджували шляхом вимірювання крайових кутів поверхні сталі 20 за методикою [10]. Зразки у вигляді пластин (1,5×2,0) cm, шліфовані до шорсткості $R_a = 0,63$, попередньо деформували розтягом до $\delta = 1,86; 6,6; 13,3\%$. Термодинамічну роботу адгезії розраховували за об’єднаним рівнянням Дюпре–Юнга

$$W_{adh} = \sigma_{lg} (1 + \cos\theta),$$

де θ – крайовий кут змочування рідиною твердого тіла; σ_{lg} – поверхневий натяг на межі рідина–газ, N/m.

КВР сталі 35 вивчали на циліндричних зразках (\varnothing 5 mm) на машинах ІМА-5 чистим згином з обертанням. Зміна напружень у зразку відбувається за гармонійним синусоїдальним законом і симетричним циклом. Корозивне та інгібоване середовище до зразка подавали з резервуара через силіконову трубку краплями, частота яких сягала 10...15 drops/min. База випробувань 50 mln. cycles. Криві втоми подані в напівлогарифмічних координатах σ –lg N . Вплив корозивного середовища на витривалість сталі оцінювали коефіцієнтом β_m :

$$\beta_m = N_m / N_a,$$

а вплив інгібітора – коефіцієнтом β_i :

$$\beta_i = N_i / N_m,$$

де N_m – кількість циклів у середовищі; N_i – в інгібованому розчині; N_a – на повітрі.

Характер зламів після руйнування зразків досліджували на сканівному електронному мікроскопі EVO-40XVP зі системою мікроаналізу INCA Energy 350.

Результати досліджень та їх обговорення. Раніше встановили [8, 11], що вміст екстрактивних речовин, які виявляють інгібіторні властивості, у кори та стружки дуба практично однаковий, тоді як кора берези та сосни містить більше дубильних речовин, ніж основна деревина. Порівняльні дослідження захисних властивостей екстрактів з кори дуба, берези та сосни виявили таке (табл. 1).

Таблиця 1. Вплив екстрактів з кори дуба, берези та сосни на корозійну тривкість сталі 20 у водогінній воді ($t = 25^\circ\text{C}$)

Середовище	$C, \text{g/l}$	τ, h	$K_m \cdot 10^5, \text{g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{h})$	$Z, \%$	γ
Вода	–	6	3,08	–	–
		168	2,08		
Екстракт дуба	0,8	6	1,6	48	1,9
		168	0,34	84	6,1
Екстракт берези	0,8	6	1,47	52	2,1
		168	0,34	84	6,1
Екстракт сосни	0,8	6	1,01	67	3,0
		168	0,43	79	4,8

За присутності всіх трьох екстрактів спостерігаємо зростання ступеня захисту та коефіцієнта гальмування зі збільшенням часу експозиції. Найнижчі захисні властивості за 6 h випробувань виявив екстракт з кори дуба, а найвищі – з кори сосни. Однак за 168 h спостерігали протилежну картину: захисні властивості екстрактів берези та дуба зрівнялися, а ефективність екстракту сосни, навпаки, стала дещо нижчою від ефективності перших двох.

Стационарний потенціал корозії E_{st} сталі 20 у воді, який становив -483 mV [8], під впливом цих екстрактів ($0,8 \text{ g/l}$) змістився по-різному: в присутності екстрактів сосни – в сторону менш від'ємних значень -315 mV та в сторону більш від'ємних (-652 mV) в присутності екстрактів берези та дуба (рис. 1).

Таким чином, можна припустити, що початковий механізм їх захисної дії через різний компонентний склад дещо відрізняється. Оскільки екстракт дуба виявляє найбільший ефект післядії, то в подальшому вплив екстрактів рослинної сировини на змочування деформованої сталеві поверхні та корозійну втому сталі досліджували на його прикладі.

Вплив деформації на змочування поверхні сталі. Незначна деформація (1,86%) зразка не змінює змочування поверхні сталі водою. Збільшення деформації посилює гідрофілізацію його поверхні: крайові кути змочування водою порівняно з крайовими кутами на недеформованій поверхні зменшилися (табл. 2), а термодинамічна робота адгезії води зросла. Таким чином, деформація зразків, збільшуючи змочування поверхні сталі водою, посилюватиме корозію.

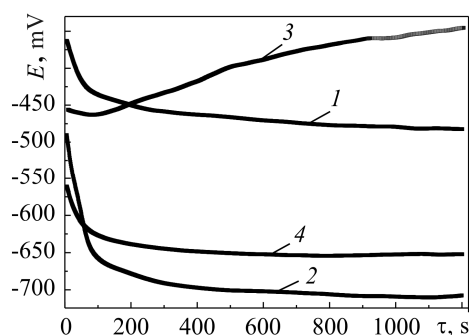


Рис. 1. Зміна в часі потенціалу сталі 20 у воді (1) та розчинах екстрактів берези (2), сосни (3), дуба (4).

Fig. 1. Potential change of 20 steel in water with time (1) and in extract solutions of elm (2), pine (3), oak (4).

Крайові кути змочування водними розчинами екстракту дуба за досліджуваних концентрацій є меншими, ніж крайові кути змочування водою за відповідних деформацій (табл. 2). Підвищення концентрації екстракту посилює змочування поверхні сталі, що є результатом превалювання адсорбції поверхнево-активних складових екстракту над адсорбцією молекул води. Характер впливу деформації на змочування сталі водними розчинами екстракту такий же, як і для води. Зі збільшенням ступеня деформації зразків термодинамічна робота адгезії W_{adh} інгібованих розчинів зростає, а з підвищенням концентрації інгібітора – зменшується.

Таблиця 2. Вплив деформації зразків сталі 20 на крайові кути змочування її поверхні водними розчинами екстрактів дубової стружки з різною концентрацією

δ , %	Середовище	C , g/l	θ , grad	$\cos\theta$	$W_{adh} \cdot 10^{-3}$, N/m
13,3	H ₂ O	–	76	0,24	90,3
	Екстракт дубової стружки	0,2	74	0,28	88,9
		0,4	71	0,33	86,7
		0,8	66	0,41	82,0
6,6	H ₂ O	–	79	0,19	87,1
	Екстракт дубової стружки	0,2	70	0,34	84,8
		0,4	68	0,37	83,3
		0,8	66	0,41	82,0
1,86	H ₂ O	–	81	0,16	84,1
	Екстракт дубової стружки	0,2	78	0,21	83,6
		0,4	73	0,29	82,2
		0,8	72	0,31	76,3
0	H ₂ O	–	81	0,16	67,9
	Екстракт дубової стружки	0,2	78	0,21	83,6
		0,4	76	0,34	82,0
		0,8	68	0,37	80,2

Таким чином, деформація, яку зазнає зразок під час механічних навантажень, посилюючи змочування, пришвидшує корозію, а в присутності ПАР сприяє їх конкуруючій адсорбції з молекулами води.

Вплив екстракту дуба на корозійну втому сталі. Вода, періодично змочуючи поверхню зразків, суттєво знижує опір сталі втомному руйнуванню порівняно з повітрям (рис. 2).

Так, на базі $5 \cdot 10^7$ cycles границя корозійної втоми в ~ 7 разів нижча від границі втоми на повітрі (рис. 2, криві 1 і 2). На вищих рівнях навантажень ($> 200 \dots 220$ МПа) внаслідок переважаючого впливу механічного чинника різниця в опорі втомному руйнуванню на повітрі та у воді є меншою. Екстракт дуба, доданий до води, впливає на опір сталі КВР (рис. 2, крива 3). Однак цей вплив є значно меншим, ніж на загальну корозію сталі за відсутності циклічних навантажень. Так, коефіцієнт гальмування швидкості корозії сталі 35 за концентрації інгібітора 0,8 g/l становить 7,2, тоді як на базі $5 \cdot 10^7$ cycles коефіцієнт β_i сягає 2,6.

Але, як показали фрактографічні дослідження, під впливом інгібітора змінюється характер КВР.

Рис. 2. Криві втоми: 1 – повітря; 2 – вода; 3 – вода + 2 г/л екстракту дуба.

Fig. 2. Fatigue curves: 1 – air; 2 – water; 3 – water + 2 g/l of oak extract.

Так, макрофрактографічний аналіз зламів зразків після КВР у прісній та інгібованій воді виявив, що зародження втомної тріщини у прісній воді почалося з багатьох місць вздовж периметра в одному перерізі зразка, а в інгібованій – у різних перерізах по довжині зразка. Це вказує на утруднення інгібітором зародження тріщин.

Аналіз зламів за вищої роздільної здатності виявив, що у водогінній воді тріщини виникали за міжзеренним механізмом з істотним вторинним розтріскуванням вздовж меж зерен (рис. 3а), яке властиве такому класу сталей на етапі корозійного розтріскування [12, 13], а в інгібованій переважав крізьзеренний механізм (рис. 3б), який супроводжувався розтравлюванням границі між феритом та цементитом у межах перлітних зерен. Внаслідок затуплення вершини тріщини виникали перешкоди її підростанню через вимушене огинання пластини цементиту.

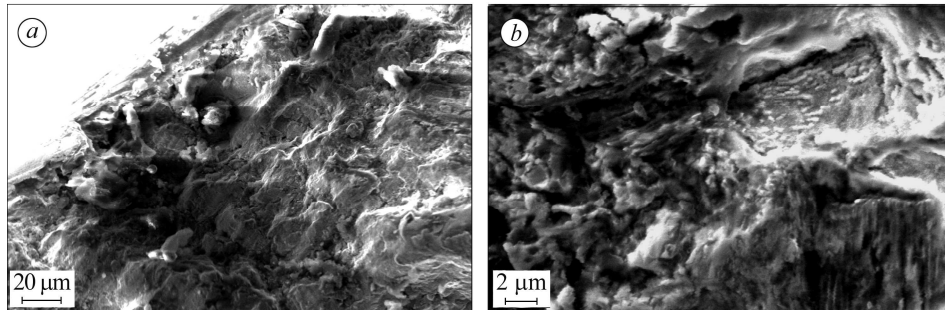
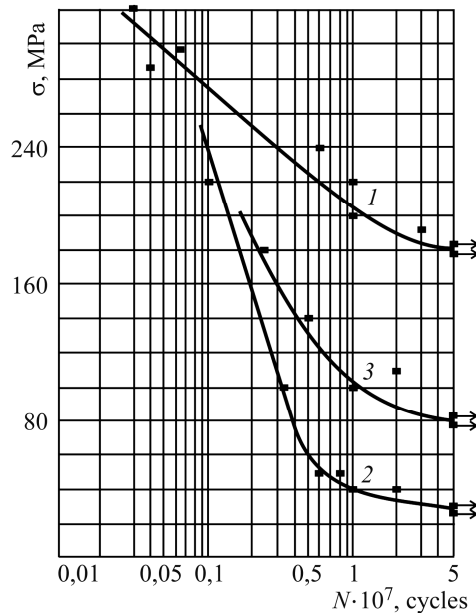


Рис. 3. Мікрофрактограми зразків сталі 35 у прісній (а) та інгібованій (б) воді в зоні зародження тріщин від їх бокової поверхні.

Fig. 3. Microfractograms of 35 steel specimens in tap (a) and inhibiting water (b) in the zone of fatigue crack initiation from their outside surface.

За просування тріщин вглиб перерізу зразків особливості механізму руйнування, властиві сталі в інгібованій воді, майже зникають. В обох випадках руйнування відбувається за крізьзеренним механізмом з незначною кількістю фрагментів в'язкого руйнування, яке пов'язане з розривом перетинок між двома незалежними мікрофронтами тріщини, які поширюються в паралельних, але дещо зміщених у просторі, площинах. За вищої роздільної здатності на злам зразка в інгібованій воді виявлені чіткіше окреслені пластинки цементиту в межах перлітних зерен, що є ознакою сповільнення росту через затуплення або і розгалуження вершини тріщини. Отже, і на етапі докритичного росту тріщини є прояви інгібування.

Аналіз особливостей руйнування на завершальному етапі показав (рис. 4), що інгібітор і тут підвищує енергоємність руйнування. Так, у зонах доламу зраз-

ків спостерігали у прісній воді лише параболічні ямки зсуву (висока швидкість поширення руйнування) (рис. 4а), а у інгібованій – практично рівновісні ямки відриву – елементи, характерні для в'язкого руйнування на повітрі (рис. 4б). Таким чином, за фрактографічними ознаками сталь в інгібованій воді порівняно з водогінною виявила вищий опір руйнуванню навіть на етапі неконтрольованого поширення тріщини.

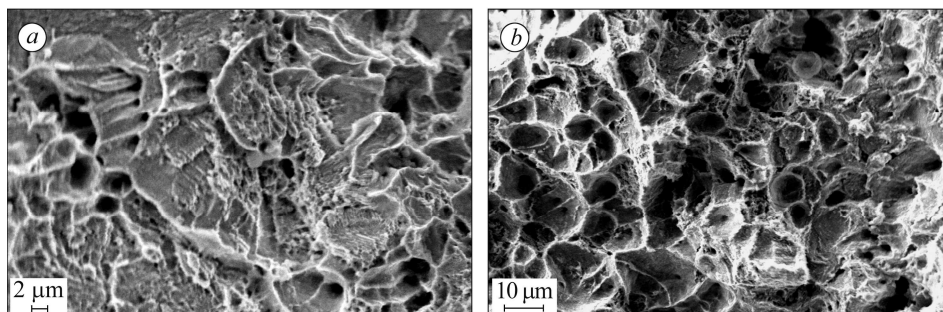


Рис. 4. Мікрофрактограми зразків сталі 35 у прісній (а) та інгібованій (б) воді на етапі спонтанного руйнування зразка.

Fig. 4. Microfractograms of 35 steel specimens in tap (a) and inhibiting water (b) at the stage of specimen spontaneous fracture.

ВИСНОВКИ

Встановлено, що збільшення деформації зразка посилює гідрофілізацію поверхні сталі. Крайові кути змочування водними екстрактами дуба нижчі, ніж відповідні кути змочування водою в усьому діапазоні досліджених деформацій (1,86...13,3%), що вказує на превалювання адсорбції складових інгібітора над адсорбцією води. Показано, що вода, періодично змочуючи поверхню зразків, суттєво знижує опір сталі втомному руйнуванню порівняно з повітрям. Екстракт дуба (2 g/l) підвищує опір сталі КВР за низьких рівнів навантаження у 2,6 рази порівняно з водою та змінює характер руйнування на етапі зародження тріщини з міжзеренного у воді на кризьеренний в інгібованому середовищі.

РЕЗЮМЕ. Обоснована необходимость учета коррозионно-усталостного разрушения (КУР), которое совместно с коррозией и солеотложением усложняет надежную эксплуатацию теплообменных систем. Показана важная роль деформации образцов в изменении смачивания поверхности стали водой и ингибированными растворами. Установлено, что увеличение деформации образца усиливает гидрофилизацию поверхности стали. Краевые углы смачивания стальной поверхности водными экстрактами дубовой стружки ниже, чем соответствующие углы смачивания водой во всем диапазоне исследованных деформаций (1,86...13,3%), что указывает на преобладание адсорбции составляющих ингибитора над адсорбцией воды. Показано, что вода, периодически смачивая поверхность образцов, существенно снижает сопротивление стали КУР по сравнению с воздухом. Экстракт дубовой стружки (2 g/l) повышает сопротивление стали такому разрушению на низких уровнях нагружения в 2,6 раза по сравнению с водой и изменяет его характер на этапе зарождения трещины с межзеренного в воде на трансзеренный в ингибированной среде, что позволяет рекомендовать ингибитор на основе экстракта дуба не только для торможения коррозионных процессов, но и КУР.

SUMMARY. The necessity of considering corrosion fatigue fracture, that alongside with corrosion and scale deposit, complicates the reliable exploitation of heat-exchange equipment is substantiated. The important role of samples deformation in variation of the ability of steel surface wetting with water and inhibited solutions is shown. It is established that increasing deformation of the sample intensifies the steel surface hydrophilization. The edge angles of wetting of the 20 steel surface with oak extracts solution are lower than the angles of wetting with water in the whole studied deformation range (1.86...13.3%), thus indicating the prevailing

inhibitor components adsorption to compare with water. Water, periodically wetting the sample surface, decreases essentially the steel resistance to corrosion fatigue fracture comparing to air. Oak bark extract (2 g/l) improves the steel resistance to corrosion fatigue fracture at low levels of loading in 2.6 times compared to water and changes the mechanism of fracture at the crack initiation stage from intergranular in water to transgranular in the inhibited medium. Inhibitor, based on the oak bark extract, can be used not only for corrosion inhibition but also for corrosion fatigue fracture retardation.

1. *Похмурський В. І., Хома М. С.* Корозійна втома металів та сплавів. – Львів: Сполом, 2008. – 300 с.
2. *Бабей Ю. І., Сопрунюк Н. Г.* Защита стали от коррозионно-механического разрушения. – К.: Техніка, 1981. – 125 с.
3. *Лобойко В. І., Карпенко Г. В., Василенко І. І.* К вопросу об адсорбционной усталости конструкционных сталей в присутствии спиртов // Физ.-хим. механика материалов. – 1976. – **12**, № 1. – С. 21–25.
4. *Бабей Ю. І., Максимішин М. Д.* Защитная способность ингибитора ХОСП-10 при малоциклового коррозийной усталости стали // Физ.-хим. механика материалов. – 1976. – **12**, № 5. – С. 82–85.
5. *Ингибиторная защита стали от коррозионно-усталостного разрушения в растворах хлорида магния с помощью четвертичных пиридиновых солей / Н. Н. Ткаченко, Б. Г. Клымкив, И. В. Куркурина, А. К. Шейкман* // Физ.-хим. механика материалов. – 1977. – № 2. – С. 82–85.
6. *Бабей Ю. І., Слободян З. В., Семенішин Д. І.* Влияние соединений переходных металлов с бензотриазолом на коррозию и коррозионно-усталостное разрушение среднеуглеродистой хромистой стали // Защита металлов. – 1983. – № 4. – С. 617–620.
7. *Щужин Е. Д.* Понижение поверхностной энергии и изменение механических свойств твердых тел под влиянием окружающей среды // Физ.-хим. механика материалов. – 1976. – № 1. – С. 3–20.
8. *Композиції на основі екстрактів з кори та стружки дуба – інгібітори корозії середньовуглецевих сталей у воді / З. В. Слободян, Л. А. Маглатюк, Р. Б. Купович, Я. М. Хабурський* // Физ.-хім. механіка матеріалів. – 2014. – **50**, № 5. – С. 58–66.
(*Compositions based on the extracts of oak bark and chips as corrosion inhibitors for medium-carbon steels in water / Z. V. Slobodyan, L. A. Mahlatyuk, R. B. Kupovych, Ya. M. Khaburs'kyi* // Materials Science. – 2014. – **50**, № 5. – P. 687–697.)
9. *Хабурський Я. М.* Протикорозійні властивості екстрактів рослинної сировини в розчині соляної кислоти // Физ.-хім. механіка матеріалів. – 2015. – **51**, № 1. – С. 116–121.
(*Khaburs'kyi Ya. M.* Corrosion-resistant properties of the extracts of plant raw materials in solutions of hydrochloric acid // Materials Science. – 2015. – **51**, № 1. – P. 131–137.)
10. *Слободян З. В., Маглатюк Л. А., Купович Р. Б.* Вплив пластичної деформації сталей на змочування їх поверхні інгібіторами типу КОРСОЛ // Физ.-хім. механіка матеріалів. – 2007. – **43**, № 3. – С. 125–126.
(*Slobodyan Z. V., Mahlatyuk L. A., Kupovych R. B.* Influence of the plastic deformation of steels on the process of wetting of their surfaces with KORSOL-type inhibitors // Materials Science. – 2007. – **43**, № 3. – P. 446–448.)
11. *Выделение и изучение экстрактивных веществ коры березы, активированной водным паром [Электронный ресурс] / В. А. Левданский, Н. И. Полежаева, Н. Н. Петухова, Б. Н. Кузнецов.* – Режим доступа до ресурсу:
<http://www2.asu.ru/science/journal/chemwood/conf/cprm136.pdf>
12. *Фрактографічні ознаки експлуатаційної деградації зварних з'єднань магістральних нафтогонів / Г. В. Кречковська, С. Р. Яновський, О. З. Студент, Г. М. Никифорчин* // Физ.-хім. механіка матеріалів. – 2015. – **51**, № 2. – С. 21–27.
(*Fractographic signs of the in-service degradation of welded joints of oil mains / H. V. Krechkov's'ka, S. R. Yanovs'ky, O. Z. Student, H. M. Nykyforchyn* // Materials Science. – 2015. – **51**, № 2. – P. 165–171.)
13. *Никифорчин Г. М., Ткачук Ю. М., Студент О. З.* Експлуатаційна деградація сталі 20X13 лопаток парових турбін ТЕС // Физ.-хім. механіка матеріалів. – 2011. – **47**, № 4. – С. 28–35.
(*Nykyforchyn H. M., Tkachuk Yu. M., and Student O. Z.* In-service degradation of 20Kh13 steel for blades of steam turbines of thermal power plants // Materials Science. – 2012. – **47**, № 4. – P. 447–456.)

Одержано 12.08.2015