

УДК 531.374; 539.213

В. Волошин

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

ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ АСПЕКТИ ОПОРУ КОРОЗІЙНІЙ ВТОМІ ТРУБНОЇ СТАЛІ 17Г1С

Резюме. Вивчено вплив концентрації і природи аніонів на опір корозійно-втомному руйнуванню трубної сталі у водних середовищах. Дистильована вода істотно зменшує період зародження тріщини порівняно з випробуванням на повітрі. Додавання хлорид-іонів до води неоднозначно впливає на обмежену довговічність зразків. Збільшення їх концентрації до 0,5 г-екв/л зменшує число циклів до руйнування, але подальше збільшення концентрації спричиняє протилежний ефект. Підвищення рН води від 7 до 11 істотно пригнічує агресивний вплив середовища на опір втомному руйнуванню. Іони фосфатів і силікатів зменшують агресивну дію води на опір сталі втомному руйнуванню, також інгібуючий ефект сильніше виражений у випадку силікатних іонів. Подібна інгібуюча дія спостерігається при додаванні аніонів окислювачів таких, як нітрити і хроміти. Істотний захисний ефект був отриманий у розчині катіонів цинку. Солі цинку відомі як інгібітори корозії, але не такі ефективні, як іони фосфатів і силікатів. Їх захисна дія може бути пов'язана з «дофазовим осадженням» катіонів в результаті адсорбції на поверхні сталі і зв'язуванням корозійно агресивних адсорбційних аніонів.

Ключові слова: труба сталь, корозійна втома, інгібітор, склад середовища, іон.

V. Voloshyn

ELECTROCHEMICAL ASPECTS OF CORROSION FATIGUE RESISTANCE OF TUBULAR 17Г1С STEEL

Summary. The effect of different types of electrolytes on the corrosion processes of steel in aqueous environments is investigated quite enough. However, cyclic stresses, especially in the plastic region, changes not only kinetics, but the mechanism of the electrode reactions as well and it causes a need to study its effects on the corrosion-fatigue fracture parameters. An actuality of such investigations is stimulated also because of more and more pollution of the soils and water reservoir by the chemical active agents and its usage in the technology of service, preservation and protective of the responsible equipment. The effect of concentration and nature of anions on the corrosion-fatigue fracture resistance of the pipe steel in the aqueous environments is studied. The distilled water decreases essentially the period of the crack initiation comparatively to the test on air. The chloride ions addition to water effects ambiguity on the limited durability of specimens. Increase of its concentrations up to 0.5 g-eq/l decreases a number of cycles to fracture, but the subsequent concentration increase causes the opposite effect. Obtained regularity is explained in the frame of conception about the competitive effect of the aqueous environment components on the electrode processes. Rise of the water pH from 7 to 11 suppresses essentially its aggressive effect on the fatigue fracture resistance at the certain level of loading. The positive effect of the hydroxide ions is explained by its inhibitor action on the anodic reaction of iron in the passivation process of deformed surface of steel and intensification of protective properties of the surface films as well. In addition to phosphate and silicate ions decreases the aggressive effects of water on the fatigue fracture resistance of steel and the inhibitor effect is more strongly expressed in the case of silicate ions. The inhibitor effect of phosphate and silicate ions is explained by its modificative action on the surface films as a result of chemo adsorption interaction of anions with surface films of iron and a rise of environment pH. The similar inhibitor action is observed at additions of the anions oxidizers nitrites and chromites. Its protective effect is caused by better characteristic of the steel repassivation in the oxidizer solution. The essential protective effect was obtained for the solution of zinc cations. The salts of zinc are known as a corrosion inhibitors, but not so effective as the phosphate and silicate ions and oxidizers. Its protective action can be connected with "the before phase deposition" of cations in result of adsorption on steel surface and binding together of the corrosion aggressive adsorptive anions. Evidently, "the before phase deposition" of the zinc cations is intensified on the deformed surface of steel since its electrode potential is shifted to the negative direction due to cyclic stresses. It is preferable for juvenal surfaces as places for a reduction of the zinc cations.

In this case one should expect the additional protective effect due to protective properties of the deposited zinc and just in places of the potential cracking.

Key words: pipe steel, corrosion fatigue, environment content, ion, inhibitor.

Вступ. Умови безпечної експлуатації магістральних трубопроводів та термін їх придатності великою мірою залежать від типу та корозійної агресивності середовища, з яким контактують стінки трубопроводу. Водночас, як відомо [1, 2], в трубопроводі присутні різного виду напруження, а вони здатні впливати на кінетику і механізми електродних реакцій [2, 3].

На зародження втомних тріщин у сталях за дії водних середовищ впливає інтенсивність процесу розчинення металу на поверхні, а також захисні властивості поверхневих плівок, тобто наявність у середовищі речовин, здатних модифікувати існуючі плівки або формувати нові поверхневі плівки в процесі втомного навантаження.

Хоча вплив електролітів на процеси корозії сталей є добре вивченим, актуальність досліджень параметрів корозійно-втомного руйнування за присутності різних хімічно активних середовищ є на часі, зважаючи на забрудненість ґрунтів, водойм, а також на технології захисту відповідального обладнання хімічними методами [4, 5].

В роботі досліджували вплив концентрації та природи аніонів на опір трубної сталі корозійно-втомному руйнуванню у водних середовищах.

Методики та матеріали. Випробовували балкові зразки зі сталі 17Г1С з боковим надрізом по схемі консольного згину за частоти втомного навантаження 5 Гц з асиметрією $R = 0,1$. Зразки навантажували в електрохімічній комірці при 20°C до напружень на 10% вищих рівня порогу втоми сталі на повітрі. Період зародження тріщини характеризували кількістю циклів навантаження N , за які довжина тріщини досягала 0,1 мм. Випробовували у водних розчинах різної концентрації електролітів NaCl , Na_3PO_4 , Na_4SiO_4 , NaNO_2 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, ZnSO_4 . Кислотність розчинів міняли добавкою NaOH або H_2SO_4 . З метою покращення відтворюваності експериментів зразок перед навантаженням попередньо катодно поляризували в робочій комірці в дистильованій воді упродовж 15 хв. в області активного виділення водню для відновлення різного виду поверхневих плівок, які сформувалися при попередній підготовці зразків. Після цього його анодно активували при такому потенціалі, який фіксували в початковий момент контакту зразка з водою, воду зливали і заповнювали комірку робочим середовищем. Швидкість корозії K визначали гравіметричним способом.

Результати та обговорення. У порівнянні з випробуваннями на повітрі дистильована вода значно зменшує період зародження тріщини. Добавка до води хлорид-іонів неоднозначно впливає на обмежену довговічність зразків (рис. 1). Збільшення концентрації хлорид-іонів до 0,5 г-екв/л удвічі зменшує кількість циклів до зародження тріщини, однак подальше зростання концентрації хлорид-іонів уже спричиняє зворотний ефект. Швидкість корозії спочатку дещо зростає, досягає максимуму при 0,5 г-екв/л, а далі різко падає. Це можна пояснити конкурентним впливом компонентів водного середовища на електродні процеси. До 0,5 г-екв/л хлорид-іони активують анодну реакцію іонізації заліза, тому швидкість корозії зростає, а зі збільшенням концентрації гальмуються катодні реакції деполіаризації в результаті зменшення вмісту розчиненого кисню у воді. Вказані явища загалом підтверджують відомі уявлення щодо вирішальної ролі корозійних властивостей у процесі опору сталі корозійній втомі. В області менших концентрацій хлорид-іонів (до 0,5 г-екв/л) при незначній зміні швидкості корозії (близько 20%) спостерігається різке зменшення періоду ініціювання корозійно-втомної тріщини (рис. 1). За більших концентрацій хлорид-іонів рівень швидкості корозії падає удвічі, тоді як період зародження зростає незначно.

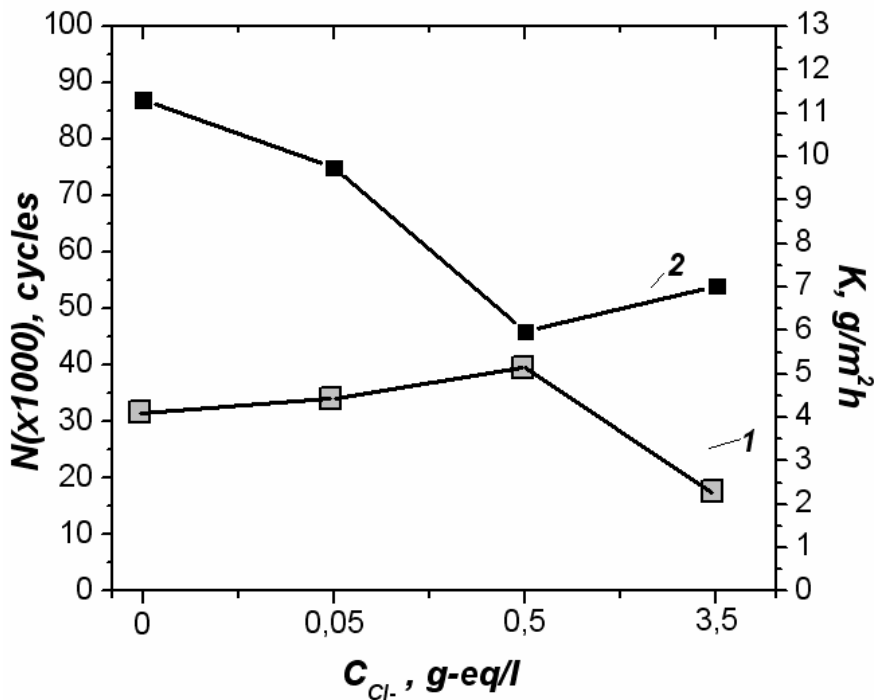


Рисунок 1. Діаграма кореляції між швидкістю корозії K у водних розчинах 1, кількістю циклів N до зародження втомної тріщини 2, та концентрацією хлорид-іонів

Figure 1. Correlation between the rate of corrosion K in aqueous solutions 1, the number of cycles N to before the fatigue crack origin 2, and the concentration of chloride ions

Мабуть це пов'язано із закономірностями динамічної рівноваги між формуванням захисних поверхневих плівок на деформованій поверхні та нестационарними процесами розчинення заліза. У водних середовищах на поверхні сталі формуються гідроксидні та оксидні плівки, захисні властивості яких прямо пов'язані з умістом розчиненого кисню. В області менших концентрацій хлорид-іонів є порівняно вища концентрація кисню, при тому швидкість корозії в стаціонарних умовах змінюється слабо, а захисні властивості плівок зберігаються навіть за різної концентрації агресивних аніонів хлору. Проте хлорид-іони інтенсифікують анодні реакції розчинення металу і, як бачимо діаграми, до рівня концентрації 0,5 г-екв/л це значно впливає на швидкість зародження тріщини. При концентрації хлорид-іонів 3,5 г-екв/л вміст кисню зменшується в 5 разів, при цьому знижуються захисні властивості поверхневих плівок, а значить інтенсифікуються корозійні процеси. Крім того, поверхневі плівки з незадовільними захисними властивостями не забезпечують локалізації процесу розчинення металу, що, відповідно, утруднює зародження втомної тріщини.

Посилення захисних властивостей поверхневих плівок можна спостерігати, підвищуючи рН води від 7 до 11. Водночас гідроксид-іони позитивно впливають на процес репасивації деформованої поверхні сталі, що зумовлює суттєве зменшення швидкості корозії сталі у стаціонарному стані (рис. 2). Майже вдвічі зменшує період ініціювання корозійно-втомної тріщини зниження рН від 7 до 5, при цьому значно зростає швидкість корозії у стаціонарному стані. Останнє вказує на відсутність прямо пропорційної кореляції між зростанням швидкості корозії та зменшенням періоду зародження корозійно-втомної тріщини.

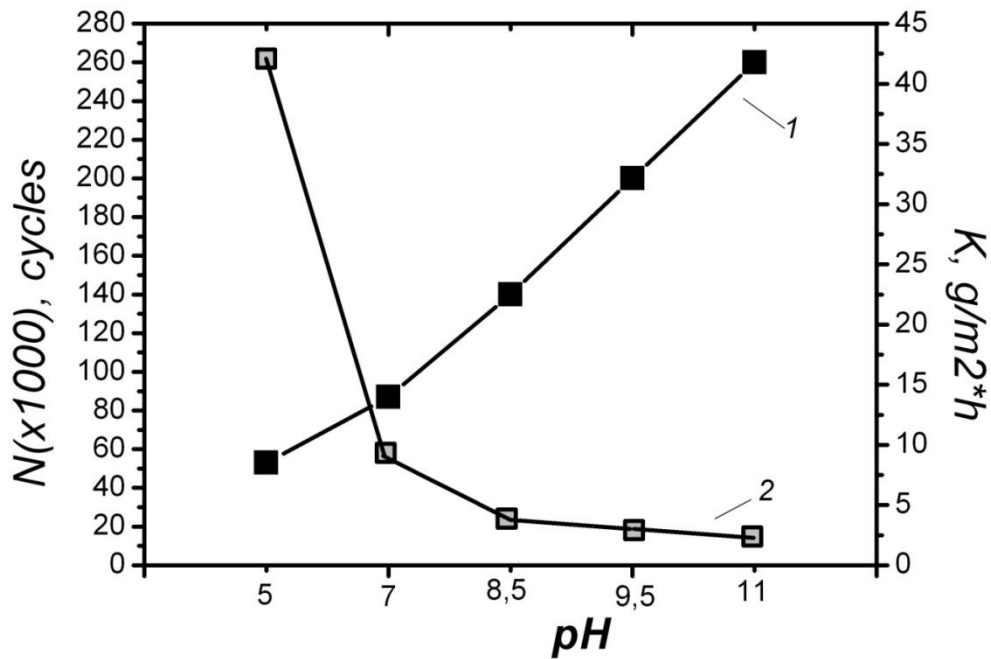


Рисунок 2. Діаграма кореляції між кількістю циклів N до зародження втомної тріщини 1, швидкістю корозії K у водних розчинах 2 та рівнем pH

Figure 2. Correlation between the number of cycles N to before the fatigue crack origin 1, the rate of corrosion K in aqueous solutions 2, and the level of pH

Оскільки в кислому середовищі поверхневі плівки мають низькі захисні властивості, то на фоні високої активності анодного процесу слід очікувати затухання впливу pH на зародження корозійно-втомної тріщини по механізму локального анодного розчинення. Окрім цього, зі зниженням pH посилюється наводнювання сталі, яке може спричинити посилення негативного впливу середовища на опір сталі корозійно-втомному руйнуванню по механізму водневого окрихчення.

На опір сталі втомному руйнуванню суттєво впливає добавка фосфат- та силікат-іонів в концентрації 0,05 г-екв/л. Вона суттєво зменшує агресивний вплив води, при цьому у випадку силікат-іонів інгібуючий ефект виражений сильніше.

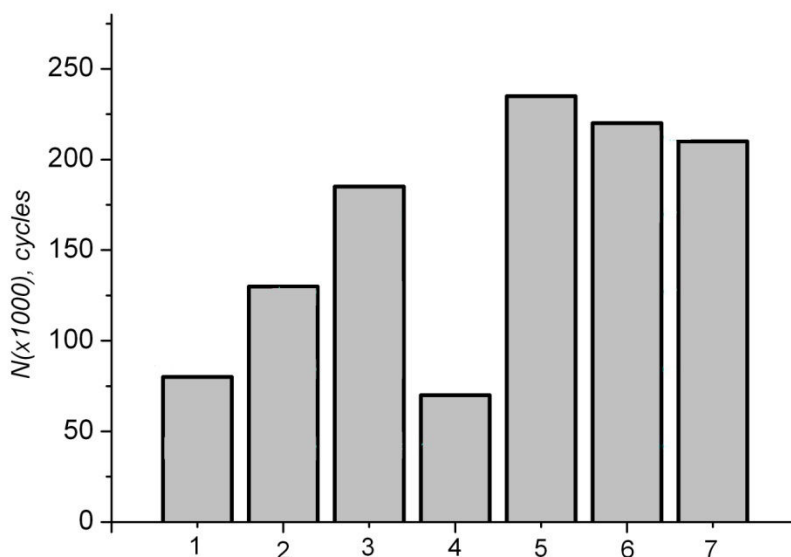


Рисунок 3. Залежність кількості циклів до зародження корозійно-втомної тріщини N у сталі 17Г1С від середовища. Дистильована вода (1) та водні розчини фосфатів, 0,05 г-екв/л (2), силікатів, 0,05 г-екв/л (3), нітритів, 0,005 г-екв/л (4), нітритів, 0,05 г-екв/л (5), хроматів, 0,05 г-екв/л (6), іонів цинку, 0,05 г-екв/л (7)

Figure 3. Dependence of the number of cycles N before the emergence of corrosion-fatigue crack in steel 17Г1С of the environment. Distilled water (1) and aqueous solutions of phosphates, 0,05 g-eq / l (2), silicates, 0,05 g-eq / l (3), nitrites, 0,005 g-eq / l (4), nitrites, 0,05 g-eq / l (5), chromates, 0,05 g-eq / l (6), zinc ions, 0,05 g-eq / l (7)

Такий ефект можна пояснити інгібуючим впливом фосфат- та силікат-іонів на поверхневі плівки в результаті хемосорбційної взаємодії самих аніонів з поверхневими атомами заліза, а також підвищенням рН середовища.

З додаванням аніонів-окислювачів, а саме нітратів, нітритів та хроматів спостерігається подібна ситуація. За їх присутності у розчинах спостерігається кращий ефект репасивації сталі. Однак окислювачі зміщують електродний потенціал сталі в анодну область і у випадку руйнування захисних плівок у ході циклічного навантаження стимулюють нестационарний процес окислення заліза на ювенільних ділянках деформованої поверхні, коли поверхнева концентрація окислювачів ще не достатня для забезпечення ефективного захисту. Цим явищем можна пояснити наявність критичних значень концентрацій, нижче яких спостерігається їх негативний вплив на опір сталі втомному руйнуванню.

Солі цинку відомі як інгібітори корозії, однак не такі ефективні, як фосфат- та силікат-іони чи окислювачі, проте отримано суттєвий захисний ефект в розчині іонів цинку (рис. 3). Їх захисну дію можна пов'язувати адсорбцією на поверхні сталі катіонів цинку «дофазовим осадженням», а також зв'язуванням корозійно-агресивних адсорбованих аніонів [6]. Подібне явище характерне навіть для більш електронегативних металів, наприклад іонів магнію і алюмінію. Мабуть таке осадження цинку різко інтенсифікується на деформованій поверхні сталі, електродний потенціал якої в результаті дії циклічних напружень зміщується у від'ємний бік. На ювенільних ділянках електродний потенціал співмірний з потенціалом відновлення цинку, тому катіони цинку можуть відновлюватися на поверхні металу, а додатковий захисний ефект відбуватиметься за рахунок протекторних властивостей осадженого цинку.

Висновки. Вплив концентрації хлорид-іонів та рН на зародження корозійно-втомної тріщини в трубній сталі підтверджує залежність опору корозійної втоми від корозійних властивостей сталей. Однак слід брати до уваги особливості динамічної рівноваги нестационарних процесів розчинення заліза і формування захисних поверхневих плівок на деформованій поверхні для обґрунтування кореляції між зростанням швидкості корозії та зменшенням періоду ініціювання корозійно-втомної тріщини.

Введення фосфатів, силікатів та окислювачів, які пригнічують анодну реакцію розчинення та покращують захисні властивості поверхневих плівок, забезпечує інгібуючий вплив на корозійно-втомне руйнування трубної сталі. Однак для окислювачів характерна наявність критичних значень концентрацій, нижче яких спостерігається їх негативний вплив на опір сталі корозійно-втомному руйнуванню.

Катіони цинку спричиняють позитивний вплив на корозійно-втомне руйнування трубної сталі у водних розчинах. Їх «дофазове осадження» в результаті адсорбції на поверхні сталі зв'язує корозійно-агресивні адсорбовані аніони, а також слугує протекторним захистом у місцях потенційного тріщиноутворення через відновлення цинку на ювенільних ділянках деформованої поверхні.

Conclusions. Influence of the concentration of chloride ions and pH on the emergence of corrosion-fatigue cracks in steel pipe confirms the dependence of the corrosion fatigue resistance on the corrosion properties of steels. However, one should take into account the dynamic equilibrium of non-stationary processes of dissolution of iron and the formation of protective surface films on strained surfaces to study the correlation between the increase and decrease the corrosion initiation period of corrosion-fatigue cracks.

Addition of phosphates, silicates and oxidants, that suppresses anodic reaction of solution and improves the protective properties of surface films, provides an inhibitory effect on the corrosion-fatigue fracture of pipe steel. However, oxidants are characterized by critical values of concentrations, below which there is a negative impact on their resistance to steel corrosion-fatigue fracture.

Cations of zinc cause a positive effect on the corrosion-fatigue fracture of the pipe steel in aqueous solutions. Their “pre-faze deposition” as a result of adsorption on the surface of steel binds corrosion-aggressive adsorbed anions, and also serves as a sacrificial protection in areas of potential cracking due to the recovery of zinc on juvenile sections of the deformed surface.

Список використаної літератури

1. Похмурский, В.И. Электрохимические аспекты коррозионной усталости металлов [Текст] / В.И. Похмурский, А.М. Крохмальный // Коррозионная усталость металлов. – К.: Наук. думка, 1982. – С. 101 – 120.
2. Дмитрах, І.М. Вплив корозійних середовищ на локальне руйнування металів біля концентраторів напружень [Текст] / І.М. Дмитрах, В.В. Панасюк. – Львів: Фізико-механічний інститут ім. Г.В. Карпенка НАН України, 1999. – 341 с.
3. Nykyforchyn, H.M., Tsyurulnyk O.T., Lunarska E. A method for prediction of inhibitor protection against the corrosion-mechanical fracture // KSCS 2000-3 K. Schwalbe Corrosion Symposium “Novel material and methods for improvement of corrosion resistance”. Zakopane, Poland, 2000. – P. 343 – 348.
4. Chaayang, F., Jiashen Z. Corrosion behavior of carbon steel in drilling fluids // Corrosion. – 1998. – Vol. 54, N8. – P. 651 – 656.
5. Shalaby, H.M., Begley J.A., Macdonald D.D. Phenomenological aspect of fatigue crack initiation and propagation in type 403 stainless steel in simulated steam cycle environments // Corrosion. – 1996. Vol. 52, N4. – P. 262 – 274.
6. Антропов, А.И. Наложение дофазового осаждения металлов на выделение водорода при катодной поляризации железа [Текст] / А.И. Антропов, Н.В. Кондрашова // Защита металлов. – 1983. – №3 – С. 505 – 506.

Отримано 09.08.2013