

*Звеномира СЛОБОДЯН, Роман БАРНА, Андрій Сиротюк, Ярослав ХАБУРСЬКИЙ,
Галина КРЕЧКОВСЬКА*

ВПЛИВ ЕКО-ІНГІБИТОРА НА ОСНОВІ РОСЛИННОЇ СИРОВИНИ НА РІСТ КОРОЗІЙНО-ВТОМНОЇ ТРІЩИНИ В СТАЛІ 20

*Фізико-механічний інститут ім. Г.В. Карпенка НАН України
вул. Наукова, 5, м. Львів, 79060. E-mail: khabursky.yaroslav@gmail.com*

*Zvenomyra SLOBODIAN, Roman BARNA, Andrii SYROTYUK, Yaroslav KHABURSKYI,
Halyna KRECHKOVSKA*

INFLUENCE OF ECO-INHIBITOR BASED ON PLANT RAW MATERIALS ON CORROSION-FATIGUE CRACK GROWTH IN 20 STEEL

*Karpenko Physico-Mechanical Institute of the NAS of Ukraine
5, Naukova Str., Lviv, 79060, Ukraine. E-mail: khabursky.yaroslav@gmail.com*

ABSTRACT

Early new environmentally safe corrosion inhibitor based on oak extract was created with high effectiveness for corrosion protection in neutral and acid water solutions and for dissolution processes of carbonates scale as well. In this paper it is shown that the inhibitor in the concentration of 0.1...0.2 g/l is also effective for increasing a resistance of low carbon steels 35 and 20 to high cycle fatigue defined on smooth specimens and fatigue crack growth correspondingly in tap water. It was shown that the rate of crack growth in water with the 2 g/l inhibitor addition is lower than in air. This effect is connected with formation on juvenile surface ferro-tanate compounds. The mechanism of inhibitor protection of corrosion-mechanical fracture is analyzed also.

KEY WORDS. *eco- inhibitor, carbon steel, corrosion fatigue, conventional fatigue limit, crack growth, juvenile surface.*

ВСТУП

Розроблення екологічно безпечних інгібіторів корозії на вітчизняній сировині для захисту конструкційних сталей є важливим науково-технічним завданням. Останнім часом такі інгібітори створюють, використовуючи сировину рослинного походження [1, 2]. Раніше нами синтезовані екологічно чисті («зелені») інгібітори на основі відходів при переробці деревини для захисту сталей у нейтральних і кислих середовищах та встановлено низку закономірностей і механізмів їх захисної дії [3, 4]. Виявлено, що композиції ТИС із органічними та неорганічними синергістами не лише ефективно гальмують корозію сталі у водогінній воді, а й сповільнюють бікарбонат-карбонатні перетворення, запобігаючи тим самим відкладенню солей твердості на сталевій поверхні.

У випадках експлуатації обладнання за сумісної дії агресивного середовища та механічного навантаження до функціональних властивостей інгібіторів ставлять вимоги захисту металу не тільки від корозії, але і корозійно-механічного руйнування. Тому важливо, щоб розроблювані інгібітори підвищували опірність сталей корозійному розтріскуванню та корозійній втомі не лише на стадії зародження тріщини, але й сповільнювали швидкість її росту. Вирішення такої проблеми має вагомое практичне значення, в першу чергу, для енергетичної промисловості, де використовують закриті водооборотні системи і є всі можливості для застосування інгібіторного захисту.

У даній роботі встановлена ефективність впливу інгібітора ТИС на опір корозійно-втомному руйнуванню конструкційних сталей на стадіях зародження та поширення втомних тріщин.

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИКИ ДОСЛІДЖЕНЬ

Корозійно-втомне руйнування (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 :

$$\beta_m = N_m / N_a, \quad (1)$$

а вплив інгібітора – коефіцієнтом β_i :

$$\beta_i = N_i / N_m, \quad (2)$$

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

Кінетику росту втомної тріщини вивчали на балкових зразках розміром 10×20×150 mm із боковим надрізом циклічним навантаженням частотою 1 Hz чистим згином. Приріст тріщини фіксували за допомогою катетометрів на попередньо полірованих бокових поверхнях зразка. У випадку експериментів у корозивних середовищах використовували герметичну камеру з боковими вікнами зі скла, що давало можливість оптично слідкувати за ростом корозійно-втомної тріщини.

Як інгібітор використовували композицію на основі екстракту дуба (ТІС) за двох концентрацій 1 g/l та 2 g/l. Температура випробувань 25°C.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

Вплив інгібітора на опір сталі 35 корозійно-втомному руйнуванню у воді. Корозійно-втомні випробування гладких зразків виявили високу чутливість сталі 35 до дії корозивного середовища (рис. 1), що відбилося, в першу чергу, на різкому зниженні границі витривалості: умовна границя витривалості у 6 разів нижча за границю витривалості у повітрі (криві 1 і 2). За високих рівнів напружень (понад 220...240 МПа), де домінує вплив механічного чинника, різниця в опорі втоми на повітрі та у воді значно менша.

Введення інгібітора у водне середовище позитивно впливає на опір сталі корозійній втомі (крива 3), особливо зі збільшенням тривалості випроб. Так, умовна границя витривалості при цьому зростає від 30 МПа до 80 МПа.

Оскільки втомну міцність гладких зразків звикло пов'язувати, у першу чергу, з опірністю зародженню втомної тріщини, то підвищення границі витривалості інгібітором свідчить про його позитивний вплив саме на стадію зародження корозійної тріщини. У вуглецевих сталях за цю стадію відповідає механізм електрохімічної корозії, зокрема, локального анодного розчинення поверхні металу. Як було показано раніше [3], інгібітори типу ТІС гальмують обидві електродні реакції, хемосорбуючись на поверхні сталі.

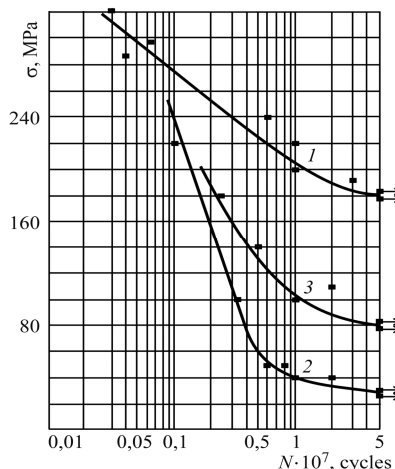


Рис. 1. Криві втомної витривалості: 1 – повітря; 2 – водогінна вода; 3 – вода + 2 g/l екстракту дуба.

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

Разом з тим, інгібування водного середовища змінює макрохарактер втомного руйнування. За дії неінгібованої води втомна тріщина зароджувалася у багатьох місцях вздовж периметра практично в одному перерізі циліндричного зразка, а в другому – у різних перерізах його робочої довжини, що пояснюється, очевидно, вищим рівнем циклічного навантаження, а звідси – збільшенням місць локальної мікропластичної деформації як потенційних зародків корозійних тріщин.

У водогінній воді зародження тріщин від поверхні зразка відбувалося за міжзеренним механізмом з істотним вторинним розтріскуванням вздовж меж зерен, що є характерною ознакою реалізації водневого механізму росту тріщини. У той же час в інгібованій воді переважав кризьзеренний механізм, що можна розглядати як певне нівелювання впливу водню.

У міру просування тріщин вглиб від поверхні відмінності у механізмах руйнування сталі в неінгібованій та в інгібованій воді практично зникають. В обох випадках руйнування відбувається за кризьзеренним механізмом.

Вплив інгібітора на циклічну тріщиностійкість сталі 20 у воді. Акселерація росту втомної тріщини у сталі 20 під впливом води найбільш відчувається у діапазоні середніх швидкостей росту тріщини до певного рівня коефіцієнта інтенсивності напружень (КІН) $\Delta K = 30 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$, (рис. 2). Таку дію води пов'язують із водневим окрихченням, яке, у свою чергу, зумовлене підвищенням кінетичних і концентраційних параметрів водневої деполяризації в околі вершини тріщини [5]. Введення інгібітора ТИС (1 g/l) на цій ділянці практично усуває негативний вплив корозивного середовища: кінетична діаграма співпадає з кінетичною діаграмою у повітрі, що може бути результатом гальмування інгібітором однієї зі стадій водневої деполяризації. Підвищення концентрації інгібітора до 2 g/l спричиняє специфічний «зміцнювальний» ефект: швидкість росту тріщини стає істотно нижчою, ніж швидкість у повітрі. Таке явище не можна пояснити охолоджувальним ефектом рідини через низьку частоту циклічного навантаження 1 Hz. Можна припустити, що він зумовлений механічним зміцненням свіжоутвореної ювенільної поверхні у вершині втомної тріщини, в результаті хемосорбції інгібітора з утворенням хелатних феро-танатних плівок, які не тільки усувають агресивний вплив корозивного середовища, але і утруднюють пластичну деформацію у вершині тріщини.

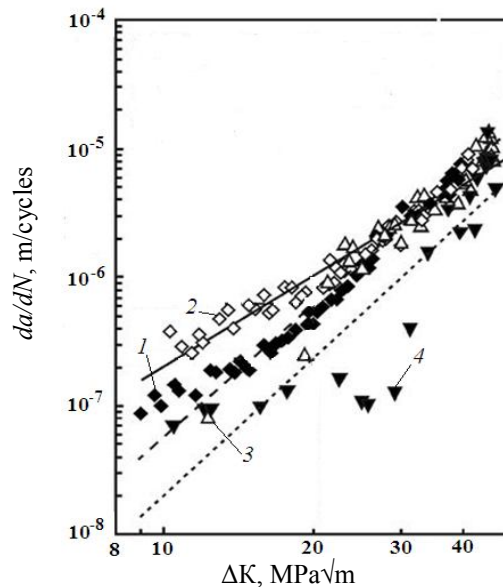


Рис. 2. Вплив складу середовища на швидкість поширення втомної тріщини у сталі 20 за $R = 0$; $f = 1 \text{ Гц}$: у повітрі (1), у водогінній воді (2) та у воді з концентрацією інгібітора 1 г/л (3) та 2 г/л (4).

Fig. 2. Influence of the medium composition on the rate of fatigue crack propagation in 20steel at $R = 0$; $f = 1 \text{ Hz}$ on air (1), in water (2) and in water with an inhibitor concentration of 1 g/l (3) and 2 g/l (4).

Зазначимо, що різкий старт тріщини по досягненні певного характерного значення розмаху КІН свідчить про зняття певних кінетичних обмежень, що забезпечують ефективне гальмування росту тріщини. Він рівний $30 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$, за якого і у водогінній воді домінує механічний чинник. Звідси можемо зробити припущення, що по досягненні цього значення роз-

маху КІН і, відповідно, швидкості деформування металу у вершині тріщини, швидкість утворення хелатних сполук повільніша, ніж швидкість появи ювенільної поверхні у кожному циклі навантаження. Перехідний період від старту тріщини до її виходу на Перісову прямолінійну ділянку КДВР ілюструє кінетику зниження захисної ефективності хелатних плівок внаслідок додаткового збільшення швидкості появи ювенільної поверхні через акселерацію росту тріщини.

ВИСНОВКИ

1. Корозійно-втомні випробування гладких зразків підтвердили високу чутливість середньовуглецевих сталей до дії води за низьких рівнів циклічних напружень, що зумовило різке зниження (у 7 разів) умовної границі втоми порівняно з границею у повітрі.

2. Виявлено, що інгібітор ТИС за концентрації 2 g/l підвищує опір сталі корозійно-втомному руйнуванню у воді. Умовна границя втоми при цьому зростає у 3 рази.

3. Виявлено гальмівний вплив інгібітора на швидкість росту втомної тріщини у сталі за присутності води. За концентрації інгібітора 2 g/l спостерігається т.зв. «зміцнювальний» ефект (швидкість росту тріщини стає істотно нижчою, ніж швидкість у повітрі), зумовлений механічним зміцненням свіжоутвореної ювенільної поверхні у вершині втомної тріщини, в результаті хемосорбції інгібітора з утворенням хелатних феро-танатних плівок.

ЛІТЕРАТУРА

1. Raja P. B. and Seturaman M. G. Natural products as corrosion inhibitors for metals in corrosive media // *Materials Letters*. – 2008. – № 62. – P. 113–116.
2. Amitha B. E. Rani and Bharathi Bai J. Basu. Green Inhibitors for Corrosion Protection of Metals and Alloys: An Overview // *Int. J. of Corrosion*. – 2012. – ID380217. – P. 1–15.
3. Композиції на основі екстрактів з кори та стружки дуба – інгібітори корозії середньовуглецевих сталей у воді / З. В. Слободян, Л. А. Маглатюк, Р. В. Купович, Я. М. Хабурський // *Фіз.-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. V. Kupovych, Ya. M. Khaburs'kyi // *Materials Science*. – 2014. – **50**, № 5. – P. 687–697.)
4. Хабурський Я. М. Протикорозійні властивості екстрактів рослинної сировини в розчині соляної кислоти // *Фіз.-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.)
5. Повышение долговечности металлоконструкций конструкций с помощью ингибитора комплексного действия / Ю.И.Бабей, Л.В.Ратыч, З.В.Слободян, И.Н.Дмытрах // *Физ.-хим. механика материалов*. – 1985. – № 6. – С. 51–56.