

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК

ФІЗИКО-МЕХАНІЧНИЙ ІНСТИТУТ ім. Г. В. КАРПЕНКА

На правах рукопису

ЄЗЕРСЬКА
ОЛЬГА АНАТОЛІВНА

ВИЗНАЧЕННЯ ХАРАКТЕРИСТИК ЛОКАЛЬНИХ ЕЛЕКТРОХІМІЧНИХ
ПРОЦЕСІВ ВЗАЄМОДІЇ КОРОЗІЙНОГО СЕРЕДОВИЩА З ПОВЕРХ-
НЕЮ ДЕФОРМОВАНОГО МЕТАЛУ.

Об. 17.14 -- хімічний опір матеріалів і захист від
корозії

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

ЛЬВІВ - 1994

ДВ 51.345

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана в Фізико-механічному інституті ім. Г. В. Карпенка НАН України

Науковий керівник : д. т. н., ст. н. с. Дмитрах Ігор Миколайович

Науковий консультант: д. т. н., проф., академік НАН України
Панасюк Володимир Васильович

Офіційні опоненти : Д. т. н., проф. Петров Леонід Микитович
К. т. н., ст. н. с. Цирульник Олександр Тимофійович

Провідна установа : Северодонецький НДІ хіммаш

Захист дисертації відбудеться "21" грудня 1994р.
о 14 годині на засіданні спеціалізованої вченої ради
Д 016.42.01. при Фізико-механічному інституті ім. Г. В. Карпенка НАН України (290601, м. Львів. МСП, вул. Наукова, 5).

З дисертацією можна ознайомитися в бібліотеці Фізико-механічного інституту ім. Г. В. Карпенка НАН України (290601, м. Львів. МСП, вул. Наукова, 5).

Автореферат розісланий "19" листопада 1994р.

Вчений секретар спеціалізованої
вченої ради

д. т. н., професор.

Никифорчин Г. М.

ЛНБ України ім. В. Стефаника



00777176 (Z)

ЛНБ ім. В. Стефаника
АН України

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність. Відомо, що процеси руйнування елементів конструкцій та деталей машин під впливом сумісної дії механічних навантажень та корозійно-агресивних середовищ є за своєю фізичною суттю локалізованими процесами утворення та розвитку в матеріалі різних дефектів, зокрема, дефектів типу тріщин. Проблема діагностики та запобігання цим явищам належить до важливіших проблем інженерної практики і є предметом досліджень механіки корозійного руйнування матеріалів. Характерна риса цього наукового напрямку -- визначення параметрів, пов'язаних із фізико-хімічними процесами в системі "матеріал-середовище", що є визначальним для діагностики процесів руйнування матеріалів. За останні роки в цій галузі науки є вже певні успіхи. Наприклад, створено методологію визначення характеристик корозійної тріщиноздатності металів та інші. Ще недостатньо досліджені такі питання як особливості хімічної природи та кінетики протікання реакцій між металом та корозійним середовищем в локалізованих областях на деформованій поверхні матеріалу, вплив концентрації напружень в тріщиноподібних дефектах. В той же час вирішення цих питань є актуальною науково-технічною проблемою як для формування теорії локалізованих процесів корозійно-механічного руйнування матеріалів, так і для вирішення практичних задач протикорозійного захисту металів.

Мета роботи. Визначення базових характеристик, стабільності та механізму електрохімічних реакцій при локальній взаємодії корозійного середовища з деформованим металом для випадків плоскої поверхні, концентратора напружень та корозійної тріщини. За предмет вивчення взято процес локального анодного розчинення металу -- як первинний та універсальний процес, з яким безпосередньо пов'язана і інтенсивність протікання супр'язаних катодних реакцій. Об'єктом вивчення служили вуглецеві сталі 20 та 12Х1МФ в умовах дії водних середовищ.

Наукова новизна роботи. Розроблено нові методики аналізу фізико-хімічних процесів для локальних об'ємів системи "метал-корозійне середовище". Встановлено деякі особливості електрохімічного розчинення заліза з металічної поверхні під дією розтягуючих напружень, що змінювалися від нуля до границі текучості матеріалу. Виявлено відмінність механізмів протікання електро-

хімічних реакцій для ненавантаженого та навантаженого металу. Зафіксовано зміни механізмів та інтенсифікацію анодних процесів в концентраторі напружень, порівняно з навантаженою плоскою поверхнею. Вперше одержано локальні потенціодинамічні характеристики металу в околі вершини корозійної тріщини та показано можливість протікання в цій області автокаталітичного процесу розчинення заліза у випадку довготривалої дії середовища на метал.

Практична цінність роботи. Розроблені методики для визначення поляризаційних характеристик взаємодії корозійного середовища та деформованого металу в локалізованих областях, а також запропоновано спосіб ідентифікації продуктів електрохімічного розчинення заліза на базі дискового обертового електроду з використанням скловуглецю. Одержана розрахункова формула для прогнозування струму корозії в околі вершини тріщини в залежності від її довжини та розкриття, і, крім цього, від концентрації іонів заліза в середовищі. Встановлені базові дані про корозійну стійкість та опір поширенню тріщини трубопровідних сталей 20 та 12Х1МФ, які використані для оцінки експлуатаційної надійності елементів конструкцій теплоенергетики.

На вахист виносяться наступні положення:

1. Методика встановлення базових поляризаційних характеристик деформованого металу локальної взаємодії з корозійним середовищем, а також метод ідентифікації продуктів електрохімічних реакцій з допомогою скловуглецевого дискового обертового електроду.
2. Закономірності зміни інтенсивності електрохімічного розчинення металеві поверхні та можливі механізми його протікання під дією розтягуючих напружень.
3. Результати визначення локальних поляризаційних характеристик деформованого металу для випадку концентратора напружень та корозійної тріщини.
4. Можливий автокаталітичний механізм електрохімічного розчинення металу в околі вершини тріщини при довготривалій дії середовища на метал.
5. Експериментально-аналітична залежність для підрахунку струму корозії в околі вершини тріщини в залежності від її довжини, розкриття та концентрації іонів заліза в середовищі.
6. Результати оцінки електрохімічної поведінки та корозійної тріщиностійкості трубопровідних сталей 20 та 12Х1МФ в робочих середовищах.

Апробація роботи. Основні матеріали дисертаційної роботи доповідалися та обговорені на IV Республіканській науково-технічній конференції "Повышение надежности и долговечности машин и сооружений" (Одеса, вересень, 1991); на 1-ій Міжнародній конференції "Міцність і надійність конструкцій нафтогазового обладнання" (Івано-Франківськ, лютий, 1994); на Міжнародній конференції-виставці "Корозія-94" (Львів, жовтень, 1994); на наукових семінарах Фізико-механічного інституту НАН України.

Публікації. Основний зміст дисертації відбито в 9 опублікованих роботах та 1 авторському свідоцтві.

Структура і об'єм роботи. Дисертація складається з вступу, шести глав, основних результатів роботи та коротких висновків, списку літератури (155 джерел) та додатку. Робота викладена на 117 сторінках машинописного тексту, містить 83 рисунки, 7 таблиць.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтована актуальність, а також наукова і практична важливість питань, які складають предмет вивчення дисертаційної роботи, коротко викладений зміст роботи і приведені основні положення, що захищає автор.

В першому розділі показана роль локальних електрохімічних процесів при корозійному руйнуванні конструкційних металів. Приведені основні визначення і підходи фізико-хімічної механіки матеріалів, що складають теоретичну основу при виконанні дисертаційної роботи. Зроблений аналітичний огляд електрохімічних досліджень процесів локальної взаємодії деформованого металу та корозійного середовища. На основі його аналізу вибрано напрямок досліджень, а також сформульовані мета і завдання дисертаційної роботи.

Другий розділ містить опис вольтамперометричних методик дослідження електрохімічних процесів при локальній взаємодії корозійного середовища з деформованим металом та спосіб ідентифікації сумісно присутніх іонів заліза різного ступеню окислення у водному агресивному середовищі.

Запропоновані методики визначення поляризаційних характеристик процесів взаємодії корозійного середовища з металом в ло-

калізованих областях на деформованій плоскій поверхні, в напів-коловому концентраторі напружень та в корозійній тріщині ґрунтуються на технічних засобах розроблених в ФМІ НАН України, зокрема, на методі локальних електрохімічних вимірювань в корозійних тріщинах за допомогою датчиків-мініелектродів.

Спосіб ідентифікації продуктів реакцій полягав на аналізі відібраних мікропроб корозійного середовища вольтамперометричним методом з застосуванням обертового дискового електроду, де робочим електродом був не традиційний електрод металевої природи, а склоуглець (Рис. 1). Такий електрод є інертним по від-

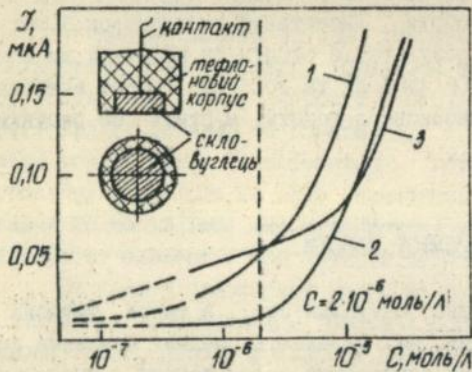


Рис. 1. Схема склоуглецевого дискового обертового електроду та калібрувальні криві для визначення іонів заліза різного ступеня окислення: 1 - сумісно присутніх іонів Fe^{2+} та Fe^{3+} , 2 - іону Fe^{2+} , 3 - іону Fe^{3+} .

ношенню до досліджуваних розчинів і на його поверхні не відбувається самовільного перетворення іонів заліза різного ступеню окислення та їх сполук. Це дало змогу конкретизувати тип корозійних продуктів, а також їх диференційовану кількість при електрохімічному розчиненні заліза з навантаженої металевої поверхні. Методика є ефективною для визначення достатньо малих концентрацій іонів заліза в корозійних середовищах. Її гранична межа становить, як показали спеціальні експерименти: $C = (2 \cdot 10^{-6} \pm 5 \cdot 10^{-7}) \frac{\text{моль}}{\text{л}}$ (Рис. 1).

В третьому розділі досліджено вплив розтягуючих напружень на інтенсифікацію локальних корозійних процесів, що протікають на плоскій поверхні та встановлено особливості зміни поляризаційних характеристик сталей 20 та 12Х1МФ. Розглянуто механізм електрохімічного розчинення заліза цих випадків, а також здійснено в рамках прийнятої моделі ідентифікацію продуктів реакції.

Встановлено, що при зміні максимальних розтягуючих напружень σ від нуля до $1,26 \sigma_{0,2}$ ($\sigma_{0,2}$ - границя текучості матеріалу) під-

час чистого згину зразків із досліджуваних сталей потенціали корозії φ_K та активного розчинення $\varphi_{ар}$ зсуваються в анодну область, приблизно, на 20...25 мВ. Це спричиняє зростання струмів корозії i_K , граничних дифузійних струмів $i_{р}$ та струмів активного розчинення металу $i_{ар}$ в три рази. Одержані результати відображають очікувану інтенсифікацію електрохімічних процесів під впливом навантаження в розглянутих випадках.

Однак, слід відмітити суттєвий експериментально встановлений факт: з ростом рівня напружень спостерігається зниження коефіцієнта Тафеля α для анодної поляризаційної кривої. Зміну цього характеристичного параметра можна описати наступною залежністю:

$$\alpha = \alpha_0 \exp [\beta_1 (\sigma/\sigma_{0,2})]^{\beta_2}, \quad (1)$$

де α_0 - значення α для ненавантаженої поверхні металу; β_1 та β_2 - сталі коефіцієнти, що залежать від системи "матеріал-середовище". Дані результати, по-перше, вказують на зростання швидкості анодного процесу з ростом навантаження, а по-друге, на зміну механізму його протікання. Тобто, тип та послідовність реакцій електрохімічного розчинення металу на ненавантажених та деформованих поверхнях є різним. На основі відомих підходів електрохімії показано, що для ненавантаженого металу електрохімічне розчинення заліза може відбуватися за схемою О. Н. Фрумкіна-Б. І. Кабанова, а для металу навантаженого до рівня напружень σ ($\sigma < \sigma_{0,2}$) — за механізмом Хіслера. Це підтверджено співпаданням експериментальних та розрахункових значень коефіцієнта Тафеля, величина якого в першому випадку становить 40 мВ, а в другому — близько 25 мВ.

З метою кількісної оцінки досліджуваних процесів був здійснений аналіз корозійних продуктів. Інтенсивність розчинення характеризували параметром m , який за фізичним змістом є виходом іонів заліза з одиниці поверхні за одиницю часу. Встановлено, що як для нейтрального, так і для кислого та лужного середовищ спостерігаються аналогічні по характеру залежності параметра m від рівня прикладених напружень (Рис. 2). Найбільшу зміну відмічено в діапазоні $0,2 \leq \sigma/\sigma_{0,2} \leq 0,6$, що пов'язано з початком локального пластичного течіння приповерхневих шарів металу, а це, як відомо, суттєво інтенсифікує електрохімічні процеси. Вцілому, вихід іонів для пластично деформованого металу порівняно з недеформованою поверхнею зростає

приблизно в 1,5 раза. Окрім цього, зауважимо, що одержані криві

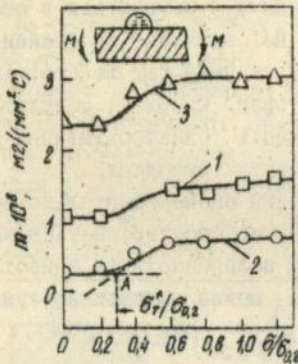


Рис. 2. Залежність сумарного виходу іонів заліза m на ділянці Тафеля анодної поляризаційної кривої сталі 20 від рівня напружень: 1- рН=3,6; 2- рН=6,9; 3- рН=10,4.

(Рис. 2) можуть служити базою для визначення умовної границі текучості приповерхневих шарів металу σ_T^* в заданих умовах випробувань (точка перегину А).

В кінці розділу наведена ідентифікація продуктів електрохімічних реакцій. З цієї метою були побудовані залежності параметра (i_{Σ}) від рівня напружень, прикладених до зразка (Рис. 3). Аналіз цих результатів показує, що основним продуктом електрохімічних реакцій в даних системах є іони Fe^{2+} , а найбільш відчутний вплив навантаження на інтенсифікацію виходу електрохіміч-

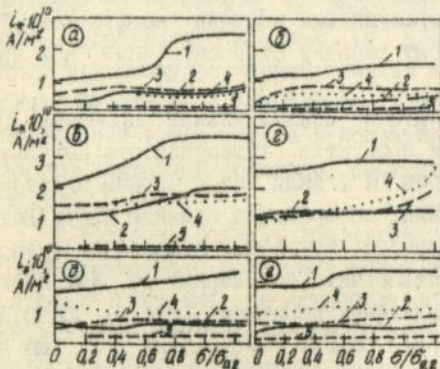


Рис. 3. Залежність від рівня напружень параметра i_{Σ} , пропорційного величині виходу кожного із продуктів розчинення: 1- іонів Fe^{2+} ; 2- іонів Fe^{3+} ; 3- сполук Fe^{2+} (тип I); 4- сполук Fe^{2+} (тип II); 5 - сполук Fe^{3+} при струмах першої (а, в, д) та другої (б, г, е) ділянок анодної поляризаційної кривої (а, б- рН=6,9; в, г- рН=3,6; д, е -рН=10,4).

них продуктів спостерігається в нейтральному та лужному середо-

вищах.

Четвертий розділ присвячена електрохімічним процесам в напівколовому концентраторі напружень. Розглянуто два принципово відмінних випадки: концентратор з гладкою поверхнею та концентратори з краєвими тріщинами різної довжини, що виходять на його поверхню. Суть досліджень полягала у визначенні локальних поляризаційних характеристик поверхні концентратора в залежності від рівня прикладеного навантаження, що визначався параметром $\delta/\delta_{0,2}$. У випадку концентратора з тріщиною рівень навантаження оцінювали за величиною розкриття тріщини на його поверхні δ'_I .

Виявлено інтенсифікацію анодних процесів в порожнині концентратора порівняно із навантаженою плоскою поверхнею. Утворення на поверхні концентратора навіть достатньо короткої тріщини ($\ell_0 \sim 0,5$ мм) спричиняє різку корозію активізацію даної системи, про що свідчить зростання анодних поляризаційних струмів, приблизно, на порядок (Рис. 4). Виявлено, що механізми електрхіміч-

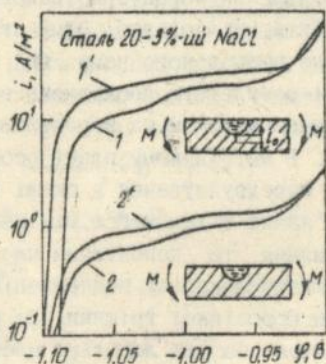


Рис. 4. Анодні поляризаційні криві для напівкологового концентратора з краєвою тріщиною $\ell_0 = 0,5$ мм (1, 1') та без неї (2, 2').: 1 - $\delta'_I = 0$; 1 - $\delta'_I \approx 3,6 \cdot 10^{-5}$ м; 2 - $\delta/\delta_{0,2} = 0$; 2 - $\delta/\delta_{0,2} = 1,2$.

ного розчинення металу також і в концентраторах напружень є відмінними від плоскої навантаженої поверхні. Про це свідчать різні значення характеристичного параметру α - коефіцієнта Тафеля для анодної поляризаційної кривої (Рис. 5). Характерним при цьому є те, що для навантажених концентраторів напружень як з тріщиною, так і без неї властива реалізація одного із приведених механізмів електрохімічного розчинення заліза. Для нього значення характеристичного параметра α становить 20 мВ (Рис. 5). На основі відомих електрохімічних розрахунків та літературних да-

них запропоновано та проаналізовано ряд імовірних шляхів протікання цього механізму. Зокрема, розглянуті наступні схеми. Згід-

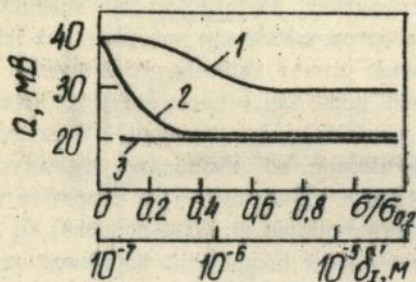


Рис. 5. Зміна коефіцієнту Тафеля α від рівня прикладеного напруження плоскої поверхні (1), напівколового концентратора (2) та напівколового концентратора з кривою тріщиною різної довжини (3).

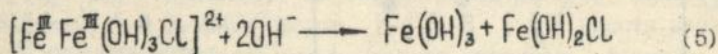
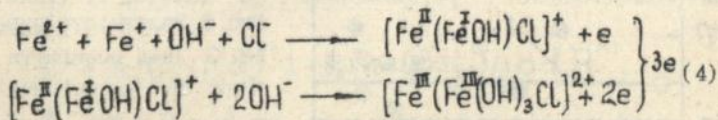
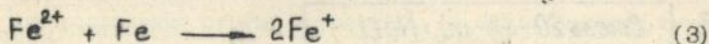
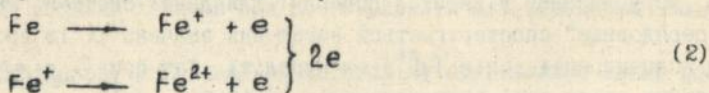
но першій - спочатку реалізується двоелектронна стадія утворення інтермедиату Fe_2OH^+ з його наступним доокисленням до $Fe(OH)_2$ (лімітуюча стадія). Друга схема передбачає, що доокислення інтермедиату Fe_2OH^+ проходить через ряд послідовних стадій і закінчується утворенням іонів Fe^{2+} . Значення характеристичного параметра Тафеля для цих схем становить, відповідно, 23 мВ та 18 мВ, що є близьким до експериментально визначеного нами: $\alpha = 20$ мВ.

В п'ятому розділі наведені результати досліджень електрохімічних процесів між деформованим металом та корозійним середовищем в околі вершини тріщини. В методичному плані особливістю цих досліджень є те, що зона передруйнування в околі вершини тріщини була електролітично зв'язана з допомогою мінікапілярів із стандартним електродом порівняння та допоміжним платиновим електродом. Це дало змогу здійснювати локальну поляризацію металу безпосередньо в околі вершини корозійної тріщини. За результатами таких випробувань визначені базові локальні електрохімічні характеристики металу (потенціал корозії φ_k , струм корозії J_k , граничний дифузійний струм J_{gr} та коефіцієнт Тафеля α) в залежності від параметрів тріщини (довжини l_0 та розкриття δ_1) а також від складу середовища (концентрації іонів заліза Fe^{2+}). Показана інтенсифікація анодних процесів в околі вершини тріщини із ростом її довжини l_0 та розкриття δ_1 . В першому випадку це пов'язано із затrudненням дифузійних процесів між областю вершини тріщини та поверхнею зразка і створенням, в результаті цього, автономної корозійної зони, а в другому — із зростанням рівня напружено-деформованого стану матеріалу в околі вершини

тріщини при зростанні параметру δ_1 . Слід відмітити, що комплекс цих даних, який виключає локальні поляризаційні характеристики металу в околі вершини тріщини, а також їх взаємозв'язок з параметрами l_0 та δ_1 одержано вперше.

В роботі розглянуто стадійність та можливі механізми протікання електрохімічного розчинення металу в околі вершини тріщини. Встановлено, що на початкових стадіях після поступлення корозійного середовища в порожнину тріщини цей процес визначається д.поляризацією кисню, розчиненого у вихідному електроліті. Механізми його реалізації аналогічні до описаних вище випадків для плоскої поверхні та концентратора напружень. Інтенсивність цього механізму спадає по мірі вичерпування кисню з електроліту порожнини тріщини. Внаслідок цього, можна вважати, що довготривала дія середовища на метал призводить до наступної ситуації в околі вершини тріщини: в середовищі майже відсутній кисень і наявна значна концентрація іонів заліза, які утворились в результаті попередніх реакцій. Наприклад, для системи "сталь 20 - 3%-ий розчин NaCl" такі умови в околі вершини тріщини настають, приблизно, після 10-ти годин дії середовища.

Для цього випадку в роботі запропоновано автокаталітичний механізм розчинення заліза з участю іонів хлору, який реалізується через наступні послідовні стадії:



Даний механізм описує утворення іонів Fe^{2+} за електрохімічними реакціями (2). Одна частина цих іонів автокаталітично взаємодіє з поверхнею металу за реакцією (3), а друга реагує в середовищі з іонами OH^- та Cl^- через послідовні реакції (4) та (5). В результаті утворюються сполуки заліза вищого ступеню

окислення. При такій послідовності реакцій стадія (2) є джерелом продукування іонів Fe^{2+} , а стадія (4) — "лімітуючою", внаслідок обмеженості дифузійних процесів в порожнині тріщини.

Вазуочись на цих реакціях та аналітичних підходах електрохімії, одержана наступна залежність для визначення струму i електрохімічного розчинення металу за автокаталітичним механізмом:

$$i = k \exp \left[(2z_1 + \alpha z_2) \varphi_1 F / RT \right], \quad (6)$$

де k - константа, z_1, z_2 - числа електронів, що беруть участь в стадіях (2) та (4), α - число переносу, φ_1 - потенціал металу, F - стала Фарадея, R - універсальна газова стала, T - температура. З формули (6) слідує наступний вираз для підрахунку коефіцієнта Тафеля в розглядуваному випадку:

$$\alpha = RT / [F(2z_1 + \alpha z_2)], \quad (7)$$

Підрахунок за формулою (7) при $z_1 = 2, z_2 = 3, \alpha = 0,5$ дає значення $\alpha = 11$ мВ, що є близьким до усередненого експериментального значення ($\alpha = 15$ мВ), одержаного на основі локальних поляризаційних досліджень в корозійних тріщинах різної довжини та розкриття (Рис. 6). Підтвердженням реалізації автокаталітичного механізму є приведені в розділі додаткові результати, які показують, що у випадку відкритої поверхні для даної системи "матеріал-середовище" спостерігається зменшення значень α із зростанням концентрації іонів Fe^{2+} в електроліті. Так при $C_{Fe^{2+}} = 10 \frac{\text{моль}}{\lambda}$ значення цього параметру дорівнює ~ 10 мВ.

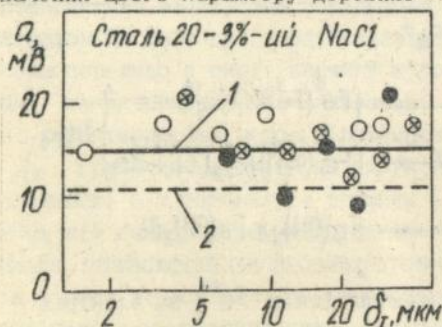


Рис. 6. Залежність параметра α від розкриття тріщини: 1 - експеримент (○ - $l_0 = 0,8$ мм; ⊗ - $l_0 = 2,3$ мм; ● - $l_0 = 5,2$ мм); 2 - розрахунок по (7).

Враховуючи, з однієї сторони те, що для процесів корозійно-механічного руйнування конструкційних металів є характерною довготривала дія середовища на матеріал, а з другої сторони реалізація автокаталітичного механізму приводить до накопичення в

часі іонів Fe^{2+} в околі вершини тріщини, було проведено спеціальний комплекс досліджень з метою встановлення впливу концентрації іонів Fe^{2+} в середовищі на локальні поляризаційні характеристики металу в околі вершини тріщини. Як приклад, на Рис. 7 приведені дані про зміну коефіцієнта Тафеля в залежності від концен-

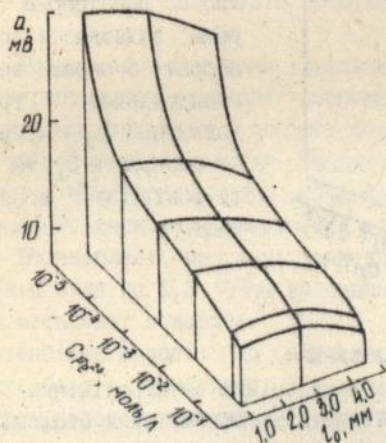


Рис. 7. Просторова діаграма залежності коефіцієнта Тафеля α для анодної поляризаційної кривої металу в околі вершини тріщини від її довжини l_0 та вмісту іонів Fe^{2+} в середовищі (стаціонарна тріщина сталого розкриття $\delta_I = 1,3 \cdot 10^{-5}$ м).

трації Fe^{2+} та довжини тріщини. Відмітимо, що результати такого плану одержано вперше. Вони також обґрунтовують та підтверджують реалізацію автокаталітичного механізму розчинення заліза в околі вершини тріщини при довготривалій дії середовища на метал.

На основі узагальнення та аналізу одержаних в цьому розділі результатів запропонована експериментально-аналітична залежність для розрахунку струму корозії J_K в околі вершини тріщини, як функції її довжини l_0 , розкриття δ_I та концентрації Fe^{2+} в середовищі :

$$J_K = k_0 C_{Fe^{2+}}^q \cdot \delta_I^m \cdot t [l_0(h + 0,95 l_0)/(h - l_0)]^m, \quad (8)$$

де k_0, q, m - константи, що залежать від системи "матеріал-середовище"; t - товщина зразка, $h = b - R$; b - висота зразка; R - радіус напівколового концентратора напружень. Формула (8) дозволяє прогнозувати значення струму корозії J_K в околі вершини тріщини різних параметрів та при різних фізико-хімічних ситуаціях в системі "матеріал-середовище" (Рис. 8). Слід відмітити, що її коректне застосування обмежене випадками прямолінійних макротріщин з достатньо великим розкриттям, яке не допускає змі-

кання берегів або їх локального контакту, внаслідок особливостей мікрорельєфу поверхонь руйнування. Вплив цих факторів вимагає

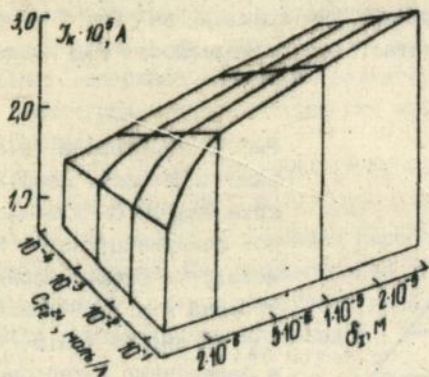


Рис. 8. Просторова діаграма залежності струму корозії в околі вершини стаціонарної тріщини довжиною $l_0 = 4,9$ мм від її розкриття δ_1 та вмісту іонів Fe^{2+} в середовищі.

додаткового детальнішого дослідження.

В шостому розділі приведена оцінка електрохімічної поведінки і корозійної тріщиностійкості трубопровідних сталей 20 та 12Х1МФ в умовах взаємодії з робочими середовищами. Для вказаних марок сталей були одержані дані про тенденції зміну електрохімічних умов в околі вершини корозійно-втомної тріщини в залежності від рівня напружено-деформованого стану матеріалу та температури робочого середовища. Ці результати були використані як базові при встановленні поляризаційних характеристик досліджуваних сталей. Зокрема, враховано вплив зміни складу середовища, тобто його можливе відхилення від номінального складу в експлуатаційних умовах. В результаті, показано, що в номінальних робочих умовах (базове середовище - дистильована вода + NH_3 до рН=9) сталі 20 та 12Х1МФ є достатньо корозійностійкими, про що вказують низькі значення густин корозійних струмів розчинення.

В умовах, що відповідають електрохімічній ситуації в околі вершини, ця стійкість суттєво порушується і значення густин струмів може зростати, практично, на порядок в залежності від умов випробувань. Ці результати, а також вплив параметрів циклічного навантаження (частоти та коефіцієнта асиметрії циклу) на ріст корозійно-втомних тріщин були використані при побудові базових діаграм корозійної циклічної тріщиностійкості досліджуваних сталей. Одержані в цьому випадку діаграми приведені в роботі. Вони становлять основу для розрахунків на довговіч-

ність елементів трубопроводів з врахуванням кінетики розвитку тріщиноподібних дефектів.

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ РОБОТИ ТА КОРОТКІ ВИСНОВКИ

1. Розроблено методики визначення локальних поляризаційних характеристик при взаємодії деформованого металу з корозійним середовищем для випадку гладкої поверхні, концентратора напружень та корозійної тріщини. Запропонований спосіб ідентифікації продуктів електрохімічного розчинення металу за допомогою скло-вуглецевого дискового обертового електроду.

2. Встановлені наступні тенденції впливу розтягуючих напружень від нуля до $1,2 \sigma_{0,2}$ на параметри електрохімічного розчинення металевої поверхні:

-- потенціали корозії та активного розчинення зсуваються в анодну область, приблизно, 20...25 мВ;

-- струм корозії, граничний дифузійний струм та струм активного розчинення зростають, приблизно, в 3 рази;

-- значення коефіцієнта Тафеля зменшується від 40 до 25 мВ, що вказує на зміну механізму процесу розчинення металу;

-- вихід іонів заліза з одиниці площі за одиницю часу зростає, приблизно, в 1,5 рази.

Найбільш відчутний вплив навантаження зафіксовано в нейтральному (рН=6,9) та лужному (рН=10,4) середовищах, а основним продуктом електрохімічних реакцій є іони Fe^{2+} .

3. На основі досліджень поляризаційних характеристик в досліджуваних локальних об'ємах в напівколовому концентраторі напружень виявлено зміну механізму електрохімічного розчинення металу та інтенсифікацію цього процесу порівняно з навантаженою плоскою поверхнею. При цьому, поява на поверхні концентратора навіть короткої тріщини ($l_0 \sim 0,5$ мм) приводить до різкої корозійної активізації досліджуваної системи: поляризаційні струми зростають, приблизно, на порядок.

4. Вперше одержано локальні потенціодинамічні характеристики металу в околі вершини корозійної тріщини та встановлено залежності цих величин від її параметрів та складу середовища.

5. Показано можливість протікання автокаталітичного механізму розчинення заліза в околі вершини корозійної тріщини у ви-

падку довготривалої дії середовища на метал та запропоновано стабільність цього процесу, виходячи із реакцій (2)-(5).

6. Запропонована експериментально-аналітична залежність для прогнозування та розрахунку струму корозії в околі вершини тріщини, як функції її довжини, розкриття та концентрації іонів заліза в середовищі (формула (8)).

7. Одержані базові дані про корозійну стійкість та опір поширенню тріщин трубопровідних сталей теплоенергетики (сталі 20 та 12Х1МФ), що враховують можливу зміну складу робочого середовища та електрохімічних умов у вершині тріщини при експлуатації устаткування із таких сталей.

ПУБЛІКАЦІЇ ПО ДИСЕРТАЦІЙНІЙ РОБОТІ

1. Езерская О. А. Электрохимические параметры коррозионных процессов, протекающих при разрушении трубопроводных сталей энергооборудования ТЭС // Дел. в ВИНТИ 04.01.92, N 44 - В 92. Ред. журн. "Физ.- хим. механика материалов", АН УССР. - Львов, 1991. - 8 с.

2. Езерская О. А. Электрохимические параметры коррозионных процессов, протекающих при разрушении корпусных материалов энергоблоков // Дел. в ВИНТИ 04.01.92, N 45 - В 92. Ред. журн. "Физ.-хим. механика материалов", АН УССР. - Львов, 1991. - 10 с.

3. Єзерська О. А. Застосування скловуглецевого обертового дискового електроду для ідентифікації продуктів корозії сталей // Фіз.- хім. механіка матеріалів. - 1994. - N 4. - С. 56-58.

4. Дмитрах І. М., Єзерська О. А. Вплив геометричних параметрів корозійної тріщини в сталі 20 на електрохімічні процеси в її вершині // Фіз.-хім. механіка матеріалів. - 1993. - N 2. - С. 43-46.

5. Дмитрах І. М., Єзерська О. А. Особливості електрохімічного розчинення навантаженої металічної поверхні зі сталі 20 // Фіз.- хім. механіка матеріалів. - 1994. - N 1. - С. 64-69.

6. А. с. ВЗВ 07312 МКВ G 01 N27149. Спосіб визначення сумісно присутніх іонів заліза у водних розчинах і пристрій для їх реєстрації / Ковбуз М. О., Горбачевська Х. Р., Дмитрах І. М., Єзерська О. А., Вілик О. М. -- Дата реєстр. 14.12.1993 р.

7. Дытрах И. Н., Езерская О. А. Определение параметров корро-

зионных процессов, протекающих при развитии усталостной трещины в сталях энергооборудования в условиях воздействия рабочих сред // Тез. докл.: IV Республиканская научно-техническая конференция "Повышение надёжности и долговечности машин и сооружений" (Одесса, сент., 1991г.). - Киев, 1991. - Т.1. - С.75-76.

8. Kovbuz M., Gorbachevska K., Yezerska O. The organic peroxides reduction on the different nature ring disk electrodes // J. Heyrovsky Centennial Congress of Polarography 41st JSE Meeting, Praga. Aug. 22-25, 1990. - V. 2. - P.136.

9. Дмитрах І. М., Єзерська О. А. Особливості локалізованих корозійних процесів для навантаженої вуглецевої сталі // Тези доп.: Міжнародної конференції-виставки "Корозія-94" (Львів, жовтень, 1994р.). - Львів, 1994. - С.20.

Єзерська О. А. Определение характеристик локальных электрохимических процессов взаимодействия коррозионной среды с поверхностью деформированного металла.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.14 - химическое сопротивление материалов и защита от коррозии;

Физико-механический ин-т им. Г. В. Карпенка НАН Украины, Львов, 1994.

Защищается 9 научных работ и 1 авторское свидетельство.

Определены основные поляризационные характеристики локального электрохимического растворения при взаимодействии 3%-ного раствора NaCl с деформированной поверхностью углеродной стали для плоской поверхности, концентратора напряжений и коррозионной трещины. Показано, что растягивающее механическое напряжение не только интенсифицирует анодные процессы, но и меняет механизм анодного растворения. Предложен автокаталитический механизм электрохимического растворения в окрестности вершины трещины при продолжительном действии среды на метал.

ЛНБ ім. В. Стефаника
АН України

Yezerska O. A. Determination of the characteristics for local electrochemical processes of the interaction between corrosive environment and the surface of strained metal.

Candidate of engineering dissertation on specialization 05.17.14 -- chemical resistance of materials and protection against corrosion.

G. V. Karpenko Physico-Mechanical Institute of the Natn'l Acad. Sci. of Ukraine.

9 scientific works and 1 author certificate are defended.

The main polarization characteristics for the local electrochemical dissolution under affecting 3%NaCl solution with strained surface of the carbon steel are determined in the case of plain surface, stress notch and corrosion crack. The tensile mechanical stress has been shown not only to intensify the anodic processes, but changed the anodic dissolution mechanism. The autocatalytic mechanism of electrochemical dissolution in tip of corrosion crack during longterm environment action on metal has been proposed.

Ключові слова: локальна взаємодія, автокаталітичний електрохімічний механізм розчинення, розтягуюче механічне навантаження, концентратор напружень, корозійна тріщина.

Підписано до друку 15.11.94. Формат 60x84/16. Папір друк. N I.
Друк офсет. Умовн. друк. арк. 1,5. Умовн. - фарб. відб. 1,5.
Обл. - вид. арк. 1,7. Тираж 100. Зам. 385.

Машинно-офсетна лабораторія Львівського державного університету
ім. І. Франка. 290602 Львів, вул. Університетська 1.

454805

AB 31.345

AB 31.345

[Faint, illegible text, likely bleed-through from the reverse side of the page]