

контактируючими кромками [Текст] / И.П. Шацкий // Приклад. механика. – 1991. – 27, № 13. – С. 56 – 61.

17. Шацкий, И. Взаємовплив паралельних тріщин з берегами, які контактують, при згині пластин [Текст] / І. Шацький, Т. Даляк // Машинознавство. – 2000. – № 1. – С. 27 – 30.

18. Шацкий, И.П. Гранична рівновага пластинки з колінеарними тріщинами при комбінованому розтязі та згині [Текст] / І.П. Шацький // Доповіді НАН України. – 1995. – № 10. – С. 62 – 64.

19. Шацкий, И.П. Змикання берегів колінеарних тріщин при згині пластини на пружній основі [Текст] / І.П. Шацький, М.В. Маковійчук // Машинознавство. – 2004. – № 6. – С. 10 – 12.

20. Dempsey, J.P. Closure of a through crack in a plate under bending [Текст] / Dempsey J.P., Shekhtman I.I., Slepuyan L.L. // International Journal of Solids and Structures. – 1998. – 35. – P. 4077 – 4089.

21. Heming, F.S. Jr. Sixth order analysis of crack closure in bending of an elastic plate [Текст] / Heming F.S. Jr. // International Journal of Fracture. – 1980. – 16, № 4. – P. 289 – 304.

22. Hui, C.Y. A theory for the fracture of thin plates subjected to bending and twisting moments [Текст] / Hui C.Y., Zehnder Alan T. // International Journal of Fracture. – 1993. – 61. – P. 211 – 229.

23. Hui, C.Y. Williams meets von Karman: Mode coupling and nonlinearity in the fracture of thin plates [Текст] / Hui C.Y., Zehnder Alan T., Potdar Y.K. // International Journal of Fracture. – 1998. – 93. – P. 409 – 429.

24. Jones, D.P. The influence of crack closure and elasto-plastic flow on the bending of a cracked plate [Текст] / Jones D.P., Swedlow J.L. // International Journal of Fracture. – 1975. – 11, № 6. – P. 897 – 914.

25. Slepuyan, L.I. Asymptotic solutions for crack closure in an elastic plate under combined extension and bending [Текст] / Slepuyan L.I., Dempsey J.P., Shekhtman I.I. // Journal of the Mechanics and Physics of Solids. – 1995. – 43. – P. 1727 – 1749.

26. Young, M. Cracked plates subjected to out-of-plane tearing loads [Текст] / Young M., Sun C. // International Journal of Fracture. – 1993. – 60. – P. 1 – 18.

27. Опанасович, В. Згин ізотропної пластини з наскрізною прямолінійною тріщиною з урахуванням ширини області контакту їх берегів за наявності пластичних зон у її вершинах [Текст] / В. Опанасович, М. Слободян // Збірник наукових праць 5-ої Міжнародної конференції «Механіка руйнування матеріалів та міцності конструкцій» 24 – 27 червня. – Львів, 2014 р.; за заг. редакцією академіка НАН України В.В. Панасюка. – С. 403 – 408.

28. Опанасович, В. Двосторонній згин ізотропної пластини з прямолінійною наскрізною тріщиною з урахуванням контакту її берегів та пластичних зон у її вершинах [Текст] / В. Опанасович // Сучасні проблеми механіки і математики. В 3-ох томах; за заг. ред. Р.М. Кушніра, Б.Й. Пташника. – Львів: Інститут прикладних проблем механіки і математики ім. Я.С. Підстригача НАН України. 2013. – Т. 2. – С. 83 – 85.

Отримано 23.03.2015

УДК 620.197.3

**Звеномира Слободян, канд. техн. наук;
Ярослав Хабурський; Ольга Максимів**

Фізико-механічний інститут ім. Г.В. Карпенка Національної академії наук України

ОСОБЛИВОСТІ КОРОЗІЙНО-ВТОМНОГО РУЙНУВАННЯ СТАЛІ 35 У ВОДІ В ПРИСУТНОСТІ ЕКСТРАКТУ ДУБОВОЇ СТРУЖКИ

Резюме. Встановлено, що ефективність протикорозійного захисту середньовуглецевої сталі у воді екстрактом дубової стружки зростає з підвищенням його концентрації. Ступінь захисту від корозії при цьому сягає 85...97% відповідно за концентрації інгібітора 0,8...2 г/л. Еклекрохімічними дослідженнями встановлено, що екстракт є інгібітором змішаної дії, який гальмує обидві електродні реакції шляхом формування на поверхні сталі хемосорбційної плівки.

В присутності інгібітора (0,8...2 г/л) опір корозійно-втомному руйнуванню сталі підвищується в середньому в 3 – 4 рази, при цьому змінюється характер корозійно-втомного руйнування. Аналіз макрофрактограм показав, що екстракт дубової стружки впливає на процес зародження втомної тріщини: у воді зародження від поверхні зразка відбувалося за міжзерним

механізмом, а в інгібованому середовищі – за більш енергоємним кризьзерним. На завершальному етапі руйнування енергоємність процесу у інгібованій воді теж вища, при цьому спостерігаються елементи, характерні для в'язкого руйнування на повітрі, а саме, круглі ямки відриву.

Ключові слова: інгібітори, швидкість корозії, ступінь захисту, компромісний потенціал, константи Тафеля, корозійна втома, фрактографія.

Zvenomyra Slobodyan, Yaroslav Khabursky, Olga Maksymiv

CORROSION FATIGUE FEATURES OF CARBON 35 (0.35C) STEEL IN PRESENCE OF OAK CHIPS EXTRACT

Summary. It is established that corrosion protection efficiency of medium carbon steel in water inhibited by oak chip extract grows with increasing of inhibitor concentration. The degree of corrosion protection reaches 85 – 97% under inhibitor concentration of 0.8 – 2.0 g/l respectively. It is testified electrochemically, that extract is a mixed type action inhibitor, which inhibited both electrode reactions by forming chemisorptions film on steel surface. An increase of activation energy E_{act} , calculated from temperature dependence (25 – 40°C) of corrosion rate, is observed in the presence of extract. Calculated E_{act} respectively is: 3500 g/mol·grad in water; 9170 g/mol·grad in presence of 0.8 g/l of extract. Thus, formed as a result of inhibitor adsorption protective film increases activation energy of corrosion process and slows its rate.

The corrosion fatigue resistance of steel in the presence of inhibitor (0.8 – 2 g/l) is increased in average of 3 – 4 times and the mechanism of corrosion fatigue is changed. The macrofractographic analysis showed that oak chip extract affects crack initiation: it occurs by the intergranular mechanism from specimen surface in water and by the more energy transgranular one in the inhibited environment. The energy of corrosion fatigue under its final step of fracture is higher in inhibited environment than in water and the typical elements of ductile fracture on air namely, round holes tearing, are observed.

Thus, environmental safe inhibitor based on oak chip extract provides medium carbon steel reliable corrosion protection and effectively slows corrosion fatigue in water.

Key words: inhibitors, corrosion rate, degree of protection, potential compromise, Tafel constants, corrosion fatigue, fractography.

Вступ. Втомне руйнування металів у корозивних середовищах пов'язане з явищем своєрідного синергізму, тобто взаємопідсилення корозійних та втомних процесів. Небезпека корозійно-втомного руйнування криється в труднощах його виявлення на ранніх стадіях, де процес протікає без помітних змін стану поверхні [1]. Особливе місце займає явище адсорбційної втоми. Адсорбційний вплив середовища є первинним та найбільш універсальним процесом, у результаті протікання якого зменшується рівень поверхневої енергії. Адсорбція поверхнево активних речовин (ПАР), зокрема спиртів чи органічних кислот, викликає значне зниження опірності металу його деформуванню та руйнуванню [2]. У випадку присутності ПАР у корозійному середовищі (наприклад, органічних інгібіторів у водних розчинах) матиме місце конкуруюча адсорбція, наслідком якої може бути не пришвидшення корозійно-втомного руйнування або розтріскування, а навпаки, підвищення опірності металу цим видам руйнування.

Гідродинамічні умови експлуатації систем оборотного водопостачання сприяють протіканню не тільки процесів корозії та солевідкладення, але й корозійно-втомного руйнування [3]. На практиці захист від корозії та солевідкладення у водооборотних системах успішно вирішується використанням інгібіторів. Однак не всі інгібітори цих процесів виявляються ефективними при наявності циклічних навантажень. Крім того, іноді їх захисна дія проявляється лише за значно вищих концентрацій, ніж ті, які звичайно використовуються в умовах корозії та солевідкладення.

З урахуванням екологічних вимог останнім часом набирають популярності т. зв. «зелені інгібітори», які отримують на основі рослинної сировини. Розроблені нами інгібітори – екстракти з відходів переробки деревини, ефективно захищають

середньовуглецеві сталі від корозії в нейтральних та кислих середовищах [4, 5]. Однак їх ефективність в умовах додаткового впливу механічних напружень наразі не вивчена.

Мета роботи – дослідження впливу екстракту стружки дуба на корозію та багатоциклову корозійну втому (КВ) сталі 35 у водогінній воді та виявленні особливостей втомного руйнування сталі в інгібованому середовищі.

Матеріали та методичні аспекти роботи. Досліджували вплив інгібітора на швидкість корозії середньовуглецевої сталі у воді на дискових зразках діаметром 20 мм при температурі 25 °С за відомою методикою [6]. Концентрація інгібітора становила 0,2; 0,4; 0,8 та 2 г/л. Швидкість корозії розраховували за формулою

де: Δm – зменшення ваги зразка після зняття продуктів корозії, г; s – площа зразка, см²; τ – час випробувань, год.

Глибинний показник P (мм/рік) перераховували із вагових даних за формулою

$$P = \frac{K_m - 8,76}{7,86} \cdot 10^{-3}.$$

Ефективність інгібіторного захисту оцінювали, розраховуючи коефіцієнт гальмування швидкості корозії γ

та ступінь захисту від корозії $Z_{кор}$

де K_m – швидкість корозії в неінгібованому середовищі, г/см²·год; $K_{інг}$ – швидкість корозії в інгібованому середовищі, г/см²·год.

Електрохімічні дослідження виконували на потенціостаті IPC-Pro, робочий електрод – циліндричний зразок середньовуглецевої сталі з робочою поверхнею 0,0628 см², електрод порівняння – насичений хлорид-срібний. Розгортка потенціалу становила 1мВ/с. Константи Тафеля визначали графічно-аналітичним методом [7].

Опір сталі 35 корозійно-втомному руйнуванню вивчали на циліндричних зразках діаметром робочої частини 5 мм на машинах ІМА–5 чистим згином з крученням. Зміна напружень у зразку відбувається за гармонійним синусоїдальним законом і симетричним циклом. Напруження в зразку σ розраховували за формулою

$$\sigma = \frac{M}{W} = \frac{611,465}{d^3} (12P_1 + P_0).$$

де M – згинальний момент; W – момент опору; d – діаметр зразка; P_1 – навантаження; P_0 – вага важільної системи та барабанів, що навантажують зразки.

Корозійне та інгібоване середовище до зразка подавали з резервуару через силіконову трубку краплями, частота яких сягала 10-15 крапель/хв. База випробувань становила 50 млн. циклів. Криві втоми представлені в напівлогарифмічних координатах $\sigma - \lg N$. Корозійне середовище – вода м. Львова (загальна твердість 5,9 мг-екв/л, рН 6,8). Концентрація інгібітора – 2 г/л. Характер зламів після руйнування зразків досліджували на сканівному електронному мікроскопі EVO-40XVP із системою мікроаналізу INCA Energy 350.

Результати досліджень. В діапазоні досліджених концентрацій екстракт дубової стружки сповільнює швидкість корозії сталі у воді. Збільшення концентрації інгібітора відповідно підвищує ефективність захисту. За концентрації 0,8 г/л швидкість корозії сповільнюється майже у 9 разів, ступінь захисту при цьому становить 84%, за 2 г/л коефіцієнт гальмування вже сягає 29, а ступінь захисту – 97% (табл. 1).

Під впливом екстракту стаціонарні потенціали сталі у водогінній воді зміщуються у бік від'ємніших значень, причому підвищення концентрації екстракту з 0,4 до 0,8 г/дм³ майже не змінює їх кінцевих значень. Характер поляризаційних кривих сталі в інгібованих середовищах (зменшення граничних дифузійних струмів на 16...38%, збільшення значень обох констант Тафеля, зниження в 2,2 – 4 рази струмів корозії) вказує на змішану природу захисної дії екстракту (табл. 2). Деяка невідповідність між показниками ефективності інгібітора, отриманими гравіметричним та електрохімічним методами, зумовлена особливістю адсорбції екстракту на поверхні металу. При електрохімічних дослідженнях фіксуються значення струмів, коли на поверхні сталі ще не сформована хемосорбційна плівка. В процесі тривалих гравіметричних досліджень хемосорбційна плівка, яка може переходити у фазову, забезпечує значно вищі показники захисту.

Таблиця 1

Вплив концентрації екстракту стружки дуба на швидкість корозії ($K_{кор}$) середньовуглецевої сталі у воді м. Львова (час випроб. $\tau = 168$ год, температура $t = 25$ °C)

Table 1

The influence of oak chip extract concentration on corrosion rate of medium carbon steel in tap water (testing time $\tau = 168$ h, temperature $t = 25$ °C)

Середовище	Конц., г/л	$K_{кор} \cdot 10^{-5}$ г/см ² год	P, мм/рік	γ	Z, %
H ₂ O	–	2,96	0,13	–	–
Екстракт дубової стружки	0,2	0,71	0,08	4,1	67
	0,4	0,47	0,05	6,3	77
	0,8	0,34	0,01	8,7	84
	2,0	0,1	0,11	29,6	97

Корозійно-втомні випробування звичайно є тривалими, що створює передумови для формування хемосорбційної плівки, особливо за високої концентрації екстракту у воді. Встановлено, що у воді опір сталі корозійній втомі значно нижчий, ніж на повітрі (рис. 1). Особливо це помітно на базі $5 \cdot 10^7$ циклів, де умовна границя втоми в 7 разів нижча за границю втоми на повітрі (криві 1 і 2). На високих рівнях напружень (> 220...240 МПа), де превалує більший вплив механічного чинника, різниця в опорі КВ на повітрі та у воді є значно меншою. Введення інгібітора у водне середовище впливає на опір сталі КВ (крива 3). Однак цей вплив є значно меншим, ніж його вплив на загальну корозію сталі у відсутності циклічних напружень. Коефіцієнт гальмування корозії сталі 35 за концентрації інгібітора 0,8 г/л становить 7,2, тоді як на базі $5 \cdot 10^7$ КВ він сягає лише 2,6. Але присутність інгібітора у воді змінює характер втомного руйнування.

Таблиця 2.

Електрохімічні характеристики сталі 20 у водогінній воді та в присутності екстракту дубової стружки.

Table 1

Electrochemical characteristics of 20 steel in tap water and in presence of oak chip extract

Середовище	Концентрація, г/л	$-E_{\text{corr}}$, мВ	$i_{\text{corr}} \cdot 10^{-3}$, мА/см ²	$i_d \cdot 10^{-1}$, мА/см ²	Константи Тафеля, мВ	
					b_c	b_a
H ₂ O	–	483	4,0	1,8	50,3	53,3
екстракт	0,2	540	1,8	1,1	50,3	60,1
	0,4	645	1,2	1,1	52,8	63,0
	0,8	652	1,0	1,5	60,3	63,3

Порівняння макрофрактограм зламів зразків у водогінній і інгібованій воді свідчить, що зародження тріщини у першому випадку відбувалося в багатьох місцях уздовж периметра практично в одному перерізі зразка (рис. 2 а), а в другому – у різних перерізах по довжині зразка (рис. 2 б). Отже, зародження тріщин в інгібованій воді відбувається важче, ніж у водогінній.

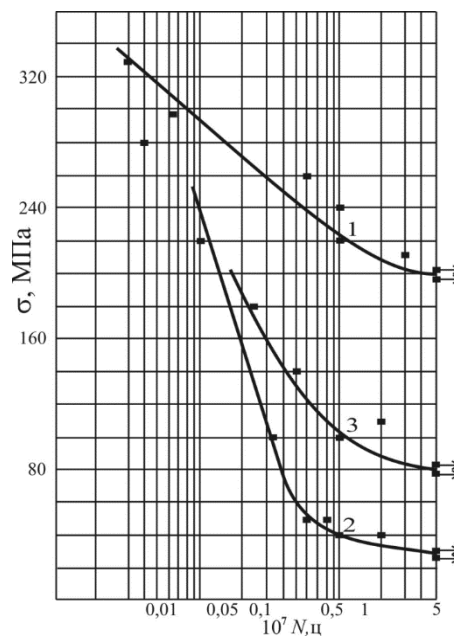


Рисунок 1. Криві втоми: 1 – повітря; 2 – водогінна вода; 3 – вода + 2 г/л екстракту

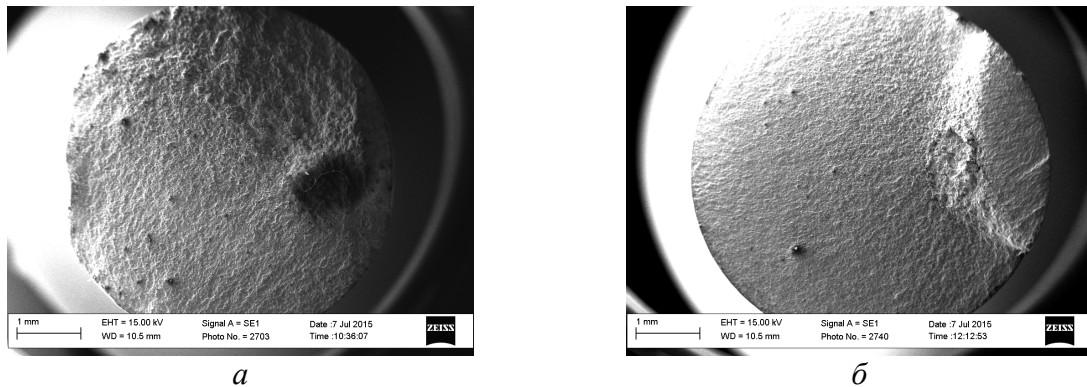
Figure 1. Fatigue curves: 1 – air; 2 – tap water; 3 – water + 2 g/l of extract

Детальніший аналіз зламів за вищої роздільної здатності виявив істотні відмінності механізмів руйнування на етапі зародження корозійно-втомних тріщин (рис. 3).

Якщо у водогінній воді зародження тріщин від поверхні зразка відбувалося за міжзеренним механізмом з істотним вторинним розтріскуванням уздовж меж зерен

(рис. 3а), то в інгібованій воді переважав крізьзеренний механізм (рис. 3 б). Як особливість механізму зародження тріщини в інгібованій воді відзначили розтравлювання міжфазних меж між феритом та цементитом у межах перлітних зерен. Причому це відбувалося незалежно від орієнтації структурних складових стосовно магістрального напрямку поширення тріщини. Кожне включення цементиту чи включення іншої природи через затуплення вершини тріщини створювало перешкоду її росту, яка змушена огинати пластини цементиту на своєму шляху.

Скоріш за все це відбувалося внаслідок корозійного роз'їдання міжфазних меж, бо пластини цементиту залишилися чітко окресленими на поверхні зламу незалежно від їх орієнтації стосовно напрямку поширення руйнування.



Риснок 2. Макрофрактограми зразків сталі 35 у водогінній (а) та у інгібованій (б) воді

Figure 2. Macro-fracture maps of 35 steel specimens in tap water (a) and in inhibited water (b)

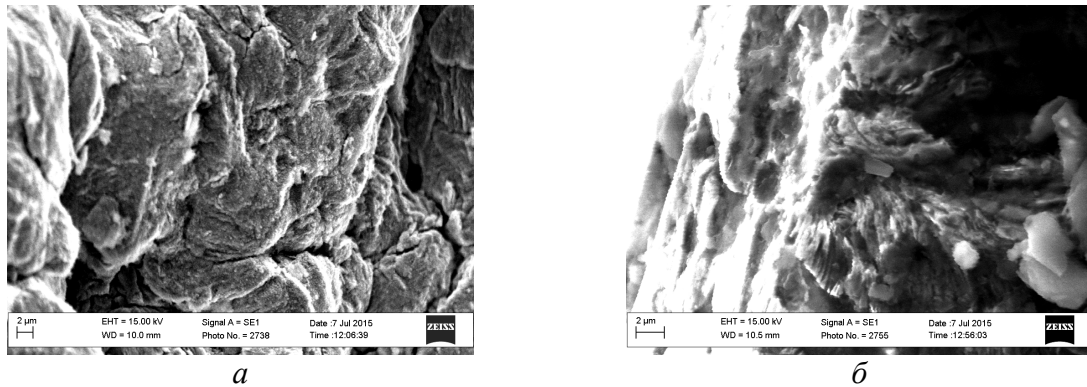


Рисунок 3. Мікрофрактограми зразків сталі 35 у водогінній (а) та у інгібованій (б) воді в зоні зародження тріщин від їх бокової поверхні

Figure 3. Micro-fracture maps of 35 steel specimens in tap water (a) and in inhibited water (b) in crack initiation zone

У міру просування тріщин вглиб перерізу зразків особливості механізму руйнування, властиві сталі в інгібованій воді, практично зникають (рис. 4). В обох випадках руйнування відбувається за крізьзеренним механізмом з незначною кількістю фрагментів в'язкого руйнування, яке пов'язане з руйнуванням перетинок між двома незалежними мікрофронтами тріщини, що поширюються в паралельних, але дещо зміщених в просторі, площинах. Проте за вищої роздільної здатності й на етапі поширення руйнування на зламі у інгібованій воді виявили, що пластинки цементиту в межах феритних зерен чіткіше окреслені завдяки роз'їданню їх меж з феритом

(рис. 4а). Отже, й на етапі докритичного росту тріщин слід сподіватися на позитивний ефект інгібування водогінної води.

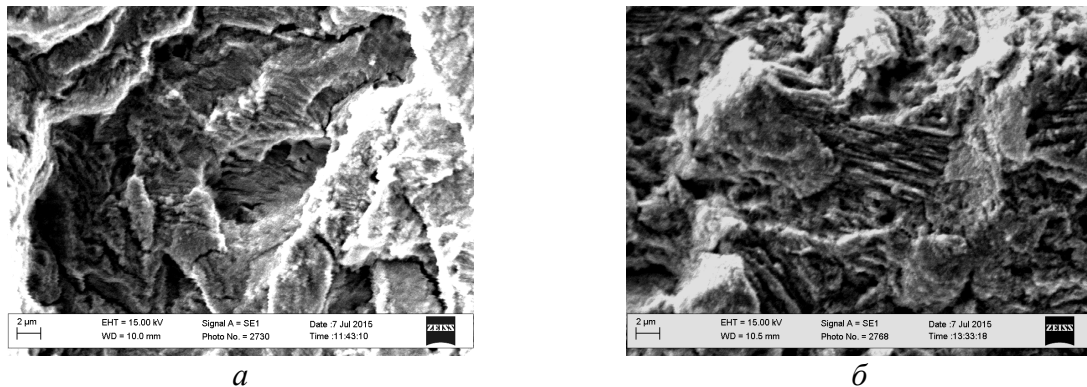


Рисунок 4. Мікрофрактограми зразків сталі 35 у водогінній (а) та у інгібованій (б) воді на етапі докритичного поширення тріщин у перерізі зразка

Figure 4. Micro-fracture maps of 35 steel specimens in tap water (a) and in inhibited water (b) on subcritical crack growth stage

Аналіз особливостей руйнування на завершальному етапі руйнування показав (рис. 5), що навіть на цьому етапі енергоємність руйнування в інгібованій воді вища, ніж у звичайній водогінній воді. Зокрема, в зоні доламу зразка, випробуваного у водогінній воді, спостерігали лише параболічні ямки зсуву, які відповідають високій швидкості поширення руйнування (рис. 5а). Тоді як у інгібованій воді спостерігали елементи, характерні для в'язкого руйнування на повітрі. А саме, це були практичні круглі за формою ямки відриву, утворені внаслідок зародження порожнин та їх злиття при розтягуванні перетинок між ними до критичного рівня деформації (рис. 5б). Отже, за фрактографічними ознаками сталь в інгібованій воді виявила вищий опір руйнуванню порівняно з властивим їй у водогінній воді навіть на етапі неконтрольованого поширення тріщини.

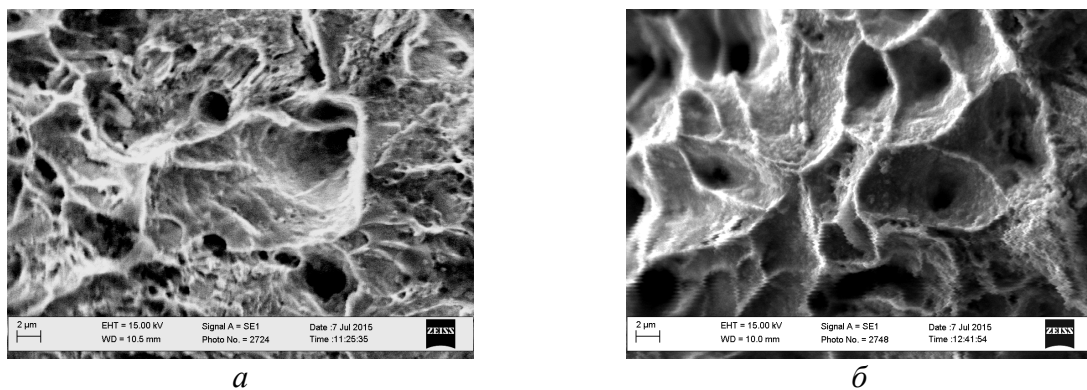


Рисунок 5. Мікрофрактограми зразків сталі 35 у водогінній (а) та у інгібованій (б) воді на етапі доламу зразка

Figure 5. Micro-fracture maps of 35 steel specimens in tap water (a) and in inhibited water (b) on final fracture stage

Висновки. Встановлено, що ефективність протикорозійного захисту сталі у воді екстрактом дубової стружки зростає з підвищенням його концентрації. Екстракт є інгібітором змішаної дії, який гальмує обидві електродні реакції, шляхом формування

на поверхні сталі хемосорбційної плівки. В присутності інгібітора (0,8...2 г/л) опір корозійно-втомному руйнуванню сталі підвищується в середньому в 3 – 4 рази, при цьому змінюється характер корозійно-втомного руйнування. Аналіз макрофрактограм показав, що екстракт дубової стружки впливає на процес зародження втомної тріщини: у воді зародження від поверхні зразка відбувалося за міжзерним механізмом, а в інгібованому середовищі – за більш енергоємним кризьерним. На завершальному етапі руйнування енергоємність процесу в інгібованій воді теж вища, при цьому спостерігаються елементи, характерні для в'язкого руйнування на повітрі, а саме, круглі ямки відриву.

Conclusions. It was established that the efficiency of corrosion protection of steel in water by oak chip extract grows with increasing of inhibitor concentration. The extract is a mixed type action inhibitor which inhibited both electrode reactions by forming film on steel surface chemisorptions. The corrosion fatigue resistance of steel in the presence of inhibitor (0.8 – 2 g/l) is increased in average of 3 – 4 times and the mechanism of corrosion fatigue is changed. The macrofractographic analysis showed that oak chip extract affects crack initiation: it occurs by the intergranular mechanism from specimen surface in water and by the more energy transgranular one in the inhibited environment. The energy of corrosion fatigue under its final step of fracture is higher in inhibited environment than in water and the typical elements of ductile fracture on air namely, round holes tearing, in particular are observed.

Список використаної літератури

1. Похмурський, В.І. Корозійна втома металів та сплавів [Текст] / В.І. Похмурський, М.С. Хома. – Львів: Сполом, 2008. – 300 с.
2. Карпенко, Г.В. Про фізико-хімічну механіку металів [Текст] / Г.В. Карпенко. – К.: Наук.думка, 1973. – 173 с.
3. Бабей, Ю.И. Влияние соединений переходных металлов с бензотриазолом на коррозию и коррозионно-усталостное разрушение среднеуглеродистой хромистой стали [Текст] / Ю.И. Бабей, З.В. Слободян, Д.И. Семенишин // Защита металлов. – 1983. – № 4. – С. 617 – 620.
4. Композиції на основі екстрактів з кори та стружки дуба – інгібітори корозії середньовуглецевих сталей у воді [Текст] / З.В. Слободян, Л.А. Маглатюк, Р.Б. Купович, Я.М. Хабурський // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2014. – № 5. – С. 58 – 66.
5. Хабурський, Я.М. Протикорозійні властивості екстрактів рослинної сировини в розчині соляної кислоти [Текст] / Я.М. Хабурський // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2015. – № 1. – С. 116 – 121.
6. Фокин, М.Н. Методы коррозионных испытаний металлов [Текст] / М.Н. Фокин, К.А. Жигалова; под ред. Я.М. Колотыркина. – М.: 1986. – 80 с.
7. Антропов, Л.И. Теоретическая электрохимия [Текст] / Л.И. Антропов. – М.: Высшая школа, 1969. – 510 с.

Отримано 18.09.2015

УДК 539.4

**Петро Юхимець¹, канд. техн. наук;
Олексій Гопкало², канд. техн. наук; Олена Гопкало**

¹*Інститут електрозварювання імені Є.О. Патона НАН України*

²*Інститут проблем міцності імені Г.С. Писаренка НАН України*

**МАЛОЦИКЛОВА МІЦНІСТЬ ТРІЙНИКА ТРУБОПРОВОДУ З
ПОШКОДЖЕННЯМИ**