

## ОСОБЛИВОСТІ ПРОТЕКТОРНОГО ЗАХИСТУ НАВАНТАЖЕНОЇ НИЗЬКОЛЕГОВАНОЇ СТАЛІ ВІД КОРОЗІЙНО-ВОДНЕВОЇ ДЕГРАДАЦІЇ В УМОВАХ ЇЇ КОНТАКТНОЇ КОРОЗІЇ

*Наведено результати досліджень впливу цинкового та магнієвого протекторів на швидкість корозії сталі 35X підвищеної міцності, що використовується для виготовлення кріпильних шпильок колони-кипятильника виробництва етилендіаміду. Виходячи з реальних умов експлуатації проведено оцінку ефективності протекторного захисту сталі за механічного навантаження в пружній і пластичній областях деформацій та контакту матеріалу шпильок з нержавною сталлю. На основі електрохімічних досліджень, оцінки кінетики водневого проникнення та експериментів на короточасну тріщиностійкість і корозійне розтріскування встановлено умови можливого наводнювання низьколегованої сталі та чутливості до корозійно-механічного руйнування шпильок при застосуванні в процесі експлуатації протекторів.*

Сумісна дія механічних навантажень та корозійних середовищ є причиною багатьох аварійних руйнувань відповідальних елементів технологійного обладнання хімічної, нафтохімічної та інших галузей промислового виробництва [1]. Вважають, що найбільш небезпечними є крихкі руйнування в результаті зародження та поширення корозійних тріщин, спричинених наводнюванням металу або локальними видами корозії [2-4]. Проте виникають і специфічні види взаємодії напружений метал - середовище, які ще недостатньо вивчені в лабораторних умовах. Вони супроводжуються розвиненою пластичною деформацією, проте також призводять до аварійних руйнувань. До них можна віднести корозійно-механічне руйнування елементів конструкцій хімічних підприємств при виробництві етилендіаміну [5]. Так, в процесі тривалої експлуатації великогабаритної колони-кипятильника може виникнути небезпека часткової розгерметизації фланцевого з'єднання і, відповідно, просочування технологічного середовища до шпильок кріплення з'єднання. Масивний корпус апарату і його кришка виготовляються із нержавної сталі 10X17H13M3T; а для їх кріплення використовують шпильки з термічно зміцненої низьколегованої сталі 35X ( $\sigma_b = 950$  МПа). У випадку розгерметизації колони має місце корозійне роз'їдання шпильок, інтенсивність якого посилюється внаслідок контакту різнорідних металів. При цьому шпильки із більш електровід'ємної сталі будуть протекторами по відношенню до корпусу колони. Інтенсивна корозія шпильок приводить до поступового підвищення в них напружень, що в підсумку спричиняє їх механічне руйнування.

Одним із високоефективних і економічно доцільних методів підвищення корозійної тривкості металів є протекторний захист з використанням металів, електродні потенціали яких суттєво від'ємніші від потенціалу металу, який підлягає захисту.

**Мета роботи** - оцінка ефективності протекторного захисту сталі 35X від корозії в технологічному середовищі виробництва етилендіаміну при її механічному навантаженні та контакті з нержавною сталлю 10X17H13M3T, а також небезпеки водневого окрихчення сталі 35X в результаті захисної поляризаційної дії цинкового та магнієвого протекторів.

### Методика досліджень

Швидкість корозії в умовах механічного навантаження та контакту різнорідних металів досліджували в спеціальних касетах із сталі 35X і 10X17H13M3T. Гладкі циліндричні зразки із сталі 35X навантажували розтягом на машині УМЭ-10ТМ в технологічному середовищі виробництва етилендіаміну (38,3% амінохлоргідратів, 3,15% аміаку, 2,15% хлористого амонію, решта - вода), використовуючи затискачі із сталі

10X17H13M3T при збереженні пропорцій площі контакту, які відповідають реальній конструкції кипятильника (1:24). Експерименти проводили за постійного напруження: 294 МПа як близького до експлуатаційного, або за напружень в пластичній області навантаження (800 МПа), оскільки частина шпильок корозійно руйнувалась в умовах пластичної деформації.

Протектори виготовляли у вигляді кільця з внутрішнім діаметром 25 мм із цинкового ЦАМ4-1вч та магнієвого МЛ5вч сплавів. Кільце протектора розміщали коаксіально робочій частині сталю зразка. Співвідношення площ робочого сталю зразка і протектора – 20:1. Частина експериментів проводили з ізоляцією зразків від зажимів, щоб запобігти контакту з нержавною сталлю. Швидкість корозії  $K$  визначали гравіметричним способом після витримки зразків в середовищі впродовж 50 год.

Для поляризаційних вимірювань використовували потенціостат П-5848. Всі електрохімічні виміри проведені в потенціостатичному режимі з використанням хлорсрібляного електроду порівняння.

Визначали електрохімічним методом проникливість водню через сталю мембрану із сталі 35Х. Кінетику проникнення оцінювали по зміні потенціалу її вихідної сторони в пасиваційній комірці [6]. Експерименти проводили на дискових зразках діаметром 20 мм і товщиною 1мм. На вхідній стороні мембрани потенціал поляризації міняли від потенціалу корозії сталі в середовищі (–655 мВ) до потенціалу поляризації сталі магнієвим протектором (–1200 мВ).

Досліджували тріщиностійкість сталі 35Х, випробовуючи призматичні зразки 2x12x130 мм з боковою тріщиною при навантаженні розтягом. Товщина зразка 2 мм дозволяла наводнювати матеріал в умовах катодної поляризації за кімнатної температури по всій його товщині [7]. Зразки із попередньо наведеною втомною тріщиною наводнювали протягом 3 год. при потенціалі –1200 мВ, що відповідало поляризації сталі магнієвим протектором. Після цього зразки випробовували на тріщиностійкість, дотримуючись відомих вимог [8]. Критичний коефіцієнт інтенсивності напружень  $K_{Ic}$  ( $K_{Ic}$ ) визначали, аналізуючи діаграму “сила розтягу  $F$  – розкриття берегів тріщини  $\delta$ ”.

Схильність сталі до корозійного розтріскування оцінювали по зміні середовищем відносного звуження  $\Psi$ , яке на повітрі визначали за стандартних випробувань на розтяг, а в корозійному середовищі - методом повільного активного навантаження зі швидкістю переміщення траверси машини  $10^{-6}$  м/год [2]. Зразки перед навантаженням витримували в середовищі протягом 24 год. З метою покращення відтворюваності експериментів зразок перед навантаженням попередньо катодно поляризували в робочій комірці в дистильованій воді впродовж 15 хв в області активного виділення водню для відновлення різного роду 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 комірku робочим середовищем.

### Результати досліджень

*Вплив протекторів на контактну корозію сталі.* Потенціал корозії сталі 35Х в досліджуваному технологічному середовищі становить –655 мВ. При контакті з нержавною сталлю він зміщується в анодну сторону до –510 мВ і практично не міняється в часі. Останнє вказує на те, що в контакті з сталлю 35Х нержавна сталь анодно поляризує її більше, ніж на 100 мВ. Тобто сталь 35Х в цій гальванопарі виступає як протектор і на ній реалізується анодний процес. Під впливом цинкового протектора електродний потенціал сталю зразків міняється в межах –850...–770 мВ, залежно від віддалі до протектора, тобто зразки в даних умовах катодно поляризовані на 200...100 мВ. При контакті з нержавною сталлю він приймає більш позитивні значення –790...–700 мВ, які все ж негативніші за величину потенціалу корозії сталі 35Х.

Магнієвий протектор забезпечує сильнішу катодну поляризацію зразків. Їх потенціал знаходиться в межах  $-1270...-1150$  мВ, а за умов контакту з нержавною сталлю  $-1190...-1090$  мВ.

Таблиця

Вплив протекторів на швидкість корозії сталі 35Х в технологічному середовищі

Умови експерименту	Швидкість корозії, г/м <sup>2</sup> *год		
	Без протектора	Zn	Mg
без навантаження	1,86/3,80	0 / 0	0 / 0
$\sigma = 294$ МПа	2,40/4,58	0 / 0,04	0 / 0
$\sigma = 800$ МПа	3,48/6,11	0,05 / 0,13	0 / 0

*В знаменнику – за умов контакту з нержавною сталлю.*

Раніше було встановлено [5], що швидкість корозії низьколегованої сталі 35Х при контакті з нержавною сталлю при заданому співвідношенні площ (1:24) двократно збільшується (таблиця). Вплив розтягувального напруження без контакту різнорідних металів менш значний: підвищення швидкості корозії сталі 35Х становить приблизно 30%. В умовах одночасної дії контакту неоднорідних металів і експлуатаційних напружень корозія сталі 35Х протікає інтенсивніше. Вона зростає в 2,5 рази, що вказує на адитивний вклад вказаних чинників. Підвищення рівня напружень до 800 МПа пропорційно збільшує швидкість корозії сталі, що узгоджується з висновками [3, 9, 10]. Проте за умови контакту з нержавною сталлю вплив навантаження в пластичній області на швидкість корозії дещо більший (6,1 г/м<sup>2</sup>год), аніж слід було очікувати за адитивного вкладу електрохімічного і механічного чинників (5,6 г/м<sup>2</sup>год), що зумовлено, очевидно, їх синергізмом. Із збільшенням напружень цей механохімічний ефект повинен наростати. Звідси можна зробити висновок, що інтенсивне корозійне руйнування шпильок в експлуатаційних умовах є наслідком не тільки контакту з нержавною сталлю, а також дії механічного навантаження.

Цинковий та магнієвий протектори усунули контактну корозію сталі 35Х за відсутності механічного навантаження, оскільки не зафіксовано втрат маси зразків за вказаного часу їх експозиції в робочому розчині. За умов навантаження зразків цинковий протектор вже не усуває повністю корозію сталі. При напруженнях 294 МПа зафіксовано втрати на рівні 0,04 г/м<sup>2</sup>год, які, проте, майже на два порядки менші швидкості корозії сталі в цьому середовищі без протекторного захисту. За умов навантаження в пластичній області (800 МПа) корозійні втрати зростають. В той же час магнієвий протектор зберігає в повній мірі свої високі захисні властивості в умовах дії високих напружень. При його використанні втрат маси навантажених зразків не зафіксовано.

Порівняно низька ефективність цинкового протектора в умовах контакту зразків з нержавною сталлю зумовлена, очевидно, їх відносно малою катодною поляризацією, що суттєво при навантаженні, особливо в пластичній області. В той же час магнієвий протектор забезпечує надійний захист сталі від корозії як за пружних, так і пластичних деформацій, оскільки поляризація ним навантаженої сталі є високою.

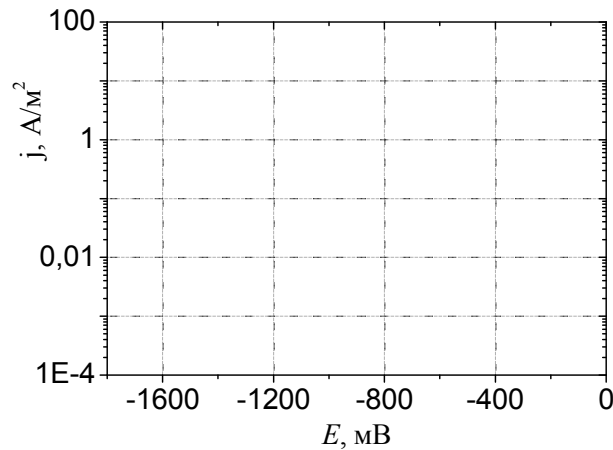


Рис. 1. Залежність густини струму корозії  $j$  від електродного потенціалу  $E$  сталі 35X в технологічному середовищі виробництва етилендіаміну.

Поляризаційні дослідження сталі 35 показали (рис. 1), що в катодному деполяризаційному процесі реакція відновлення водню починає відігравати помітну роль при потенціалах  $E$ , від'ємніших  $-900$  мВ. Вказане значення  $E$  суттєво нижче від діапазону потенціалів ( $-790... -700$  мВ) для матеріалу в контакт з нержавіючою сталлю з використанням цинкового протектора і вищим від відповідного діапазону ( $-1190... -1090$  мВ) для магнієвого протектора. Це означає, що тільки при використанні магнієвого протектора для захисту шпильок від корозії можливе їх наводнювання. Оскільки вони виготовляються зі сталі з високим рівнем міцності, необхідно рахуватися з їх можливою чутливістю до водневої крихкості [2], що може спричинити небезпеку крихкого руйнування матеріалу.

*Кінетика наводнювання сталі 35X в технологічному середовищі виробництва етилендіаміну.* Дослідження водневої проникливості виявили зміну потенціалу в пасиваційній комірці, починаючи від потенціалу поляризації вхідної сторони мембрани  $E = -850$  мВ (рис. 2, крива 2). Це на  $50$  мВ позитивніше від потенціалу, за якого починається помітне виділення водню на поляризаційній кривій (рис. 1). Звідси слід з певними застереженнями використовувати поляризаційні криві для оцінки можливості наводнювання металів. Із посиленням катодної поляризації вхідної сторони сталеві мембрани зміна  $E$  в пасиваційній комірці і, відповідно, проникливість водню, інтенсифікується. Особливо це помітно при потенціалах поляризації, від'ємніших  $-1000$  мВ (рис. 2, криві 3 – 5).

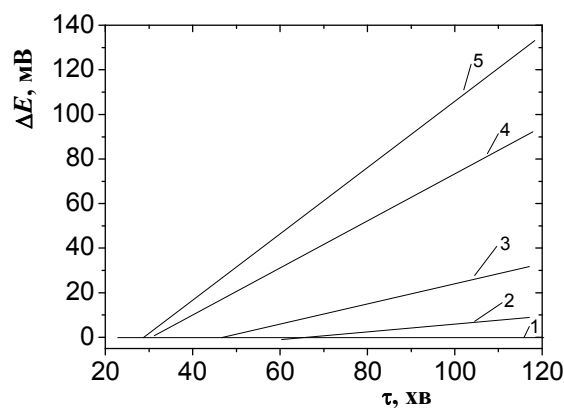


Рис. 2. Зміна потенціалу в пасиваційній комірці  $\Delta E$  від часу поляризації  $\tau$  мембрани: 1 –  $E = -650... -800$  мВ, 2 –  $-850$ , 3 –  $-1000$ , 4 –  $-1100$ , 5 –  $-1200$  мВ.

Отримані результати підтверджують припущення про можливість наводнювання сталі 35X в технологічному середовищі виробництва етилендіаміну в разі використання магнієвого протектора. При контакті сталі тільки з цинковим протектором також існує можливість її наводнювання, оскільки цинковий протектор здатний поляризувати сталь до потенціалу  $-850$  мВ, за якого вже спостерігається деяка зміна потенціалу вихідної сторони мембрани (рис 2). Водночас він не повинен спричиняти наводнювання низьколегованої сталі в разі її додаткового контакту з нержавною сталлю, що властиве експлуатаційним умовам, враховуючи максимально можливий поляризуючий вплив цинку на сталь до  $-790$  мВ.

*Вплив наводнювання на тріщиностійкість сталі 35X.* Мала товщина зразків не дозволяла реалізувати умови плоскої деформації у вершині тріщини при випробуванні зразків без попереднього наводнювання. Діаграми навантаження  $F - \delta$  у верхній своїй частині суттєво відхилялись від лінійності, а їх аналіз згідно [8] засвідчив, що це пов'язано із значною пластичною деформацією у вершині тріщини, яка передувала її підростанню. Крім того, злами характеризувались чітко вираженими губами утяжки.

Попереднє електролітичне наводнювання сталі суттєво вплинуло на характер руйнування та вид діаграми навантаження  $F - \delta$ . Видимих губ утяжки не спостерігали, що свідчило про перехід від руйнування в умовах плоского напруженого стану до руйнування за плоскої деформації. Діаграми навантаження хоч і зберігали деяку нелінійність у верхній своїй частині, проте забезпечували умови коректного застосування підходів лінійної механіки руйнування і, відповідно, визначення тріщиностійкості  $K_{Ic}$  (відхилення від лінійності було пов'язано із субкритичним підростанням тріщини). Отримані критичні значення коефіцієнту інтенсивності напружень ( $K_c = 157$  МПа $\sqrt{м}$  і  $K_{Ic} = 60$  МПа $\sqrt{м}$  для вихідного стану і наводнювання відповідно) вказують на те, що попереднє електролітичне наводнювання суттєво понизило короткочасну тріщиностійкість сталі. Звідси використання магнієвого протектора для захисту від корозії високоміцної сталі 35X в технологічному середовищі виробництва етилендіаміну в умовах контакту з нержавною сталлю спричинятиме сильну окрихчуючу дію і, відповідно, різке падіння короткочасної тріщиностійкості сталі.

*Вплив протекторного захисту на опір сталі корозійному розтріскуванню.* Можливість наводнювання досліджуваної сталі при застосуванні протекторного захисту в технологічному середовищі виробництва етилендіаміну та різке падіння її тріщиностійкості вказує на небезпеку корозійно-механічного руйнування сталі по механізму водневого окрихчення.

Експерименти з повільною швидкістю деформування зразків в корозійному середовищі не виявили схильності сталі до корозійного розтріскування в умовах її вільної корозії (без контакту з різнорідними металами). Відносне звуження  $\Psi = 45\%$ , що близько до його значення на повітрі ( $\Psi = 47\%$ ). Точне визначення  $\Psi$  зруйнованих зразків, які були в контакті з нержавною сталлю, виявилось утрудненим в результаті інтенсивного корозійного роз'їдання поверхні руйнування. Проте визначені за таких обставин значення  $\Psi$  (56%) навіть вищі, ніж на повітрі. При під'єднанні до гальванопари сталь 35X - нержавна сталь додатково цинкового протектора отримано значення  $\Psi = 44\%$ , яке близьке до зафіксованого після руйнування сталі в умовах її вільної корозії. В той же час використання магнієвого протектора спричинило суттєве зниження відносного звуження ( $\Psi = 31\%$ ), що є свідченням схильності сталі за таких умов до корозійного розтріскування.

### **Висновки**

Використання протекторів є перспективним способом захисту навантажених шпильок із сталі 35 в технологічному середовищі виробництва етилендіаміну, в тому числі при її контакті з нержавною сталлю. Хоч за експлуатаційних напружень цинковий протектор не забезпечує надійний захист сталі від корозії, однак в цих умовах вона майже на два порядки менша швидкості корозії сталі в цьому середовищі без протекторного захисту. За пластичного деформування (в разі порушення технологічного ре-

жиму, наявності тріщиновидних дефектів та зменшення поперечного перерізу шпильок через корозійне ураження) появляється небезпека інтенсифікації корозійного впливу середовища і, відповідно, прискореного руйнування шпильок. Застосування магнієвого протектору повністю усуває корозію сталі, навіть за найбільш несприятливих умов її експлуатації, проте, інтенсивно наводнюючи матеріал, може суттєво знизити його тріщиностійкість та спричинити появу його схильності до корозійного розтріскування.

*The results of investigation of the zinc and magnesium protectors effect on corrosion rate of the high strength 0.35C-1Cr steel, which is used for manufacturing of boiler column hold studs, are presented. Evaluation of the protection effectiveness at conditions of mechanical loading in elastic and plastic ranges of deformation and a contact of the stud material with the stainless steel is carried out with taking into account of the service conditions. The conditions of possible hydrogenation of the low alloyed steel and its sensitivity to stress corrosion cracking are determined on the base of electrochemical investigations, kinetics of hydrogen permeation and fracture toughness and stress corrosion cracking tests.*

### Література

1. Коррозия. Справочник. Пер с англ под ред. Л.Л.Шрайера. - М.: Металлургия, 1981. - 632 с.
2. Романив О.Н., Никифорчин Г.Н. Механика коррозионного разрушения конструкционных сплавов. - М.: Металлургия, 1986. - 294 с.
3. Дмитрах І.М., Панасюк В.В. Вплив корозійних середовищ на локальне руйнування металів біля концентраторів напружень. - Львів: Фізико-механічний інститут ім. Г.В. Карпенка НАН України, 1999. - 341 с.
4. Speidel M.O. Stress corrosion cracking in Fe-Mn-Cr alloys // Corrosion.-1976. - № 5.- p. 187-190.
5. Романив О.Н., Генегга Б.Я. Об одном виде разрушения в условиях контактной коррозии металла под напряжением // Физ.-хим. механика материалов. - 1989. - № 3. - С. 116-118.
6. Devanathan M.A., Stachurski Z. The mechanism of hydrogen evolution on iron in acid solutions by determinations of permeation rates // J.Electrochem. Soc. - 1964. - № 5. - P. 619-623.
7. Наводороживание металла при электрохимических процессах. Отв. ред. С.М. Белоглазов. - Л.: Изд-во Ленинградского университета, 1974. - 200 с.
8. ГОСТ 25.506-85. Расчеты и испытания на прочность. Методы механических испытаний металлов. Определение характеристик трещиностойкости (вязкости разрушения) при статическом нагружении.- М.: Изд-во стандартов, 1985. -62 с.
9. Романів О.М., Генегга Б.Я., Гута О.М., Василечко В.О. Вплив напружень на електрохімічну корозію сталі у водних середовищах // Фіз.-хім. механіка матеріалів. - 1996. - № 6. - С. 113-115.
10. Гутман Э.М. Механохимия металлов и защита от коррозии. - М.: Металлургия, 1971. - 232 с.

*Одержано 14.01.2003 р.*