

Член АН УССР

Владимир Васильевич ПАНАСЖК

Юлий Иванович БАБЕЙ

Физикомеханический институт АН УССР, Киев, СССР

ОСНОВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ
В ОБЛАСТИ КОРРОЗИОННО-МЕХАНИЧЕСКОГО РАЗРУШЕНИЯ
КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Резюме. В работе обсуждены механизмы зарождения и распространения коррозионных трещин, проанализированные на основе линейной механики возникновения трещин, принимая во внимание электрохимические факторы. Утверждено, что фрактографический анализ коррозионной трещины очень необходим для исследования распространения коррозионной трещиноватости. Обращено внимание также на роль ингибитора в замедлении коррозии. Разработаны на основе собственных исследований новые типы ингибиторов коррозии.

Эффектом исследований, проводимых в области коррозионной проблематики является обязательная в СССР норма в исследовании трещиностойкости в условиях коррозии под напряжением для конструктивных стадей. Существуют также разработки в области усталостной коррозии, позволяющие установить соответствующие нормы. В СССР разработана также методика исследований и соответствующая аппаратура в области исследования коррозионной трещиностойкости (поз. 1, 7, 8 в перечне литературы).

По мнению авторов, результаты исследований в области коррозии, проводимых в СССР позволяют составить в некоторых случаях, графики коррозионной трещиностойкости для определённых параметров коррозионного процесса.

Коррозия и главным образом коррозионно-механическое разрушение металлов и сплавов наносит едва ли не наибольший урон различным отраслям промышленности, таким как нефтегазодобывающей и нефтегазоперерабатывающей, химической и нефтехимической, энергетической, судостроительной и другим. Многие аспекты этого опасного вида разрушения ещё не ясны, что затрудняет не только раскрытие механизма взаимодействия напряжённого и деформированного металла с агрессивными средами в различных условиях, но и разработку эффективных мер защиты. Интенсивный рост металлургического фонда, всё усложняющиеся условия эксплуатации резко увеличивают потери металла от коррозии и требуют ускорения разработки способов борьбы с ними. Остановимся на некоторых вопросах коррозионно-механического разрушения стали.

Коррозионно-механическое разрушение, как известно, включает в себя процесс зарождения и распространения трещин. Однако, несмотря на большое значение стадия зарождения и нередко её контролирующую роль в общей живучести

конструкции, процесс роста коррозионной трещины во многих случаях является определяющим (коррозионная усталость, коррозионное растрескивание и др.). Опыты показали [1, 2], что для данного случая механика разрушения, благодаря развитому инструментарию может существенно расширить возможность для более глубокого изучения закономерностей и количественных оценок роста коррозионных трещин. Для этого имеется несколько причин. Во-первых, процесс роста характерен локализацией разрушения, а субкритическое развитие генеральной микротрещины имеет, как правило, хрупкий острывистый характер, поддающийся описанию на основе кинетических зависимостей, полученных на специальных образцах с выведенными макротрещинами. Во-вторых, для ряда изделий стадия субкритического роста трещины может составить основную долю их долговечности (сварные швы, металлургические, технологические и конструктивные концентраторы напряжений, резкое понижение прочности, изменение условий нагружения). В-третьих, количественные данные о стадии субкритического роста трещин с интегральными оценками долговечности без трещиновидных концентраторов позволяют также получить косвенные сведения о продолжительности и особенностях стадии зарождения трещины, которые сегодня пока не поддаются точному изучению. В-четвёртых, изучение кинетики искусственно созданных трещин даёт возможность более точно описать механические эффекты, которые нельзя выявить при испытании гладких образцов, а также оценить влияние коррозионных сред на долговечность металла. В-пятых, механика коррозионного разрушения впервые дала возможность провести инженерные расчёты ресурса долговечности изделий и предельных размеров допустимых дефектов, что очень важно для оценки надёжности конструкций, особенно ответственного назначения.

Подходы механики коррозионно-механического разрушения стимулировали развитие новых методик исследований, создание инструментария для изучения электрохимических процессов в вершине трещины, позволяющего учитывать структурно-напряжённое состояние металла, свежееобразованную поверхность и ряд других факторов. Так возникла структурная механика коррозионно-механического разрушения, а её макро- и микрофрактографический анализ с использованием электронной, трансмиссионной и растровой микроскопии позволяет во многих случаях раскрыть микромеханизмы разрушения в различных средах, что необходимо для прогнозирования работоспособности изделий. Фрактографическое определение скорости роста трещин, например, при коррозионной усталости на основе количественной оценки бороздок в изломе, представляет интерес для инженеров и исследователей, так как даёт дополнительную информацию для диагностики повреждений, раскрытия причин аварийных разрушений и ранжировки конструкционных сплавов. Возможность изучения электрохимической ситуации в вершине развивающейся трещины весьма ценна для разработки новых эффективных ингибиторов коррозии и коррозионно-механического разрушения, для прогнозирования их защитной способности в различных условиях, ранжировки существующих ингибиторов и других средств или методов защиты.

В области создания таких ингибиторов перспективным является использование принципа линейности свободных энергий различных химических соединений,

который позволяет установить количественные закономерности влияния химической и электронной структуры поверхностно-активных веществ на их адсорбционные свойства и ингибирующую способность. Эти исследования уже позволили разработать несколько эффективных ингибиторов коррозии, наводороживания и коррозионно-механического разрушения стали в сероводородосодержащих средах для нужд нефтегазодобычи, транспортировки нефти и газоконденсата. В области поверхностной обработки изделий, резко повышающей сопротивление металла коррозионно-механическому разрушению следует отметить импульсное упрочнение, имплантацию, создание аморфных структур на поверхности массивных деталей и другие аналогичные методы [3-5]. Это, отметим, важный аспект фундаментальных исследований в области технологий. Приведём некоторые примеры для подтверждения вышесказанного

Опыты показали, что электрохимические условия в вершине статически нагруженной стационарной трещины и трещины, развивающейся при циклическом нагружении металла существенно отличаются от их значений на поверхности образца. Это различие зависит от первоначальных условий испытания и времени действия среды. С течением времени устанавливается минимальное значение pH среды, так, например, для стали 4X13 (закалка от 1050°C + отпуск 300°C) в 1%-м растворе $H_2VO_3 + KOH$ (pH=8) для стационарной трещины pH=2,3 для развивающейся усталостной трещины pH = 0,4. С достаточной для практики точностью

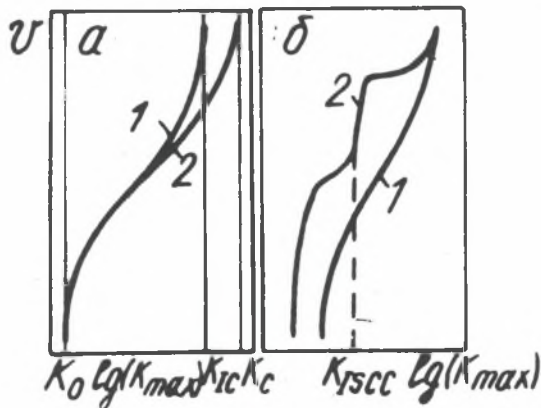


Рис. 1. Типичные диаграммы циклической трещиностойкости материала в инертной (1а, 2а, 1б) и коррозионной (2б) среде

1а, 1б - при соблюдении условия автомодельности, 2а, 2б - при невыполнении условий автомодельности

Rys. 1. Typowe wykresy cyklicznej odporności na pękanie materiału w środowisku inercyjnym (1a, 2a, 1b) i korozyjnym (2b)

1а, 1b - przy zachowaniu warunku automodelowania, 2а, 2b - przy niezachowaniu warunków automodelowania

Fig. 1. Typical diagrams of cyclic crack resistance of the material in inertial (1a, 2a, 1b) and corroding (2b) medium

1а, 1b - when automodelling conditions are maintained, 2а, 2b - when automodelling conditions are not maintained

электрохимические условия в вершине трещины можно оценивать водородным показателем среды и электродным потенциалом металла. При соблюдении постоянства этих параметров в системе коррозионная среда-металл кинетические диаграммы разрушения становятся инвариантными (рис. 1). Таким образом, стабилизация электрохимических условий в вершине трещины в процессе испытаний на коррозионную трещиностойкость является обязательной. Ингибиторы типа ТЖ-3 существенно повышают циклическую трещиностойкость сталей (сталь 40Х, 20СФ, 3%-й раствор NaCl) вследствие торможения процесса выделения водорода, однако они могут быть рекомендованы только для ингибирования слабонаводородящих сред, поскольку интенсификация процесса выделения водорода в вершине развивающейся трещины с помощью катодной поляризации приводит к потере защитных свойств ингибитора [1, 6] (рис. 2 и рис. 3).

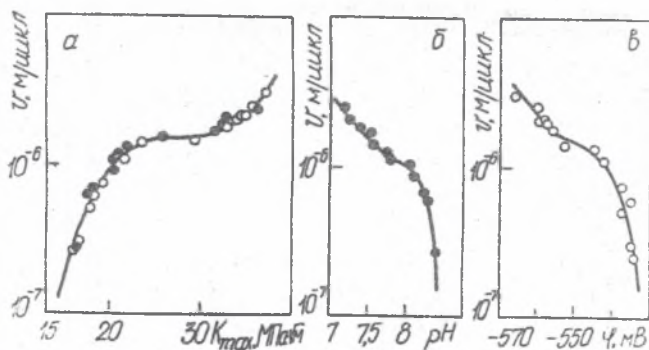


Рис. 2. Зависимость скорости распространения трещины (v) от коэффициента интенсивности напряжений (K) стали 4X13 в 1%-м растворе $H_3BO_3 + KOH$ с $pH = 8$ (а), v от pH среды (б) и v от электродного потенциала металла φ (в). Частота нагружения 0,25 Гц; отнулевой цикл ($R = 0$) растяжения, балочные образцы

R-s. 2. Zależności prędkości rozprzestrzeniania się pęknięcia (v) od współczynnika intensywności naprężeń (K) stali 4X13 w jednoprocentowym roztworze $H_3BO_3 + KOH$ z $pH=8$ (a) v od pH środowiska (б) i v od potencjału elektrody metalu φ (в). Częstotliwość obciążenia 0,25 Hz; cykl odzerowy ($R = 0$) rozciągania wzorców belkowych

Fig. 2. Dependences of velocity of crack propagation (v) on coefficient of stress intensity (K) of the steel 4X13 in one percent solution $H_3BO_3 + KOH$ with $pH=8$ (a), v on pH medium (б) and v on a potential of metal electrode (в). Load frequency 0,25 Hz; cycle starting from zero ($R = 0$) of beam standard tension

Более эффективным для повышения сопротивления стали коррозионно-механическому разрушению оказался ингибитор ХОСП-10 (рис. 4). А максимальную работоспособность, в том числе статическую и циклическую коррозионную трещиностойкость, обеспечивает комплексная защита, заключающая в ингибировании среды и импульсном упрочнении металла. При испытании в коррозионной среде на кинетической диаграмме усталостного разрушения (рис. 4 кривые 1а и 2а) исходных образцов наблюдается два перелома, свидетельствующих об изменении микромеханизма разрушения. Резкое понижение циклической коррозионной трещиностойкости при $v < 10^{-7}$ м/цикл, как показывает фрактографический ана-

лиз, связано с преобладающим влиянием водородного охрупчивания зоны предразрушения. Главной причиной торможения роста трещины в диапазоне скоростей $v = 10^{-8} - 10^{-7}$ м/цикл является микроветвление магистральной трещины.

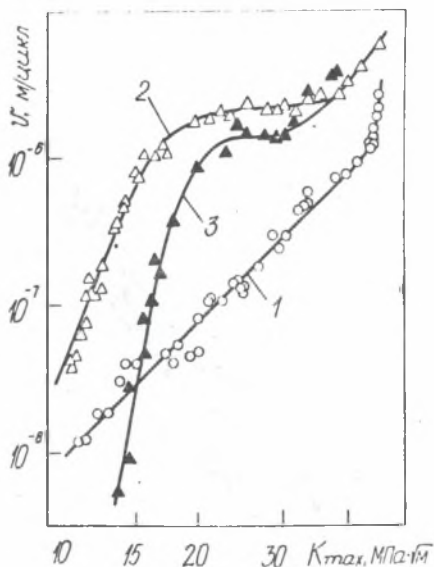


Рис. 3. Кинетические диаграммы коррозионно-усталостного разрушения стали 40X в 3%-м растворе NaCl

1 - воздух; 2 - 3%-й раствор NaCl; 3 - 3%-й раствор NaCl + ингибитор ТМ-2 (2,5 г/л). Условия испытаний см. рис. 2

Rys. 3. Wykresy kinetyczne korozyjno-zmęczeniowego niszczenia stali 4X13 w 3% roztworze NaCl

1 - powietrze; 2-3% roztwór NaCl; 3 - 3% roztwór NaCl + inhibitor cieczy ciężkiej (2,5 g/l). Warunki badań patrz na rysunku 2

Fig. 3. Kinetic diagrams of corrosive - fatigue destruction of steel 4X13 in 3% solution NaCl

1 - air; 2 - 3% solution NaCl, 3 - 3% solution NaCl + inhibitor of heavy liquid (2,5 g/l). Research conditions are in Fig. 2

Микрофрактографический анализ показал, что наблюдаемый эффект повышения циклической трещиностойкости стали тесным образом связан с изменениями в микромеханизме распространения трещин. Для исходной (неупрочнённой) стали на 1 и 2 участках кинетической диаграммы доминирующим элементом микростроения излома является специфическая усталостная перлитная полосчатость. Ускорению роста трещины по мере повышения ΔK соответствует постепенное увеличение количества фасеток вязких осколков (расслоений по плоскостям скольжения), а также участков ямочного отрыва на поверхности излома. Участки излома, непосредственно примыкающие к боковой поверхности образца, имеют другое микростроение по сравнению с центральными участками излома. Разрушение поверхностных объёмов образца осуществляется путём роста и слияния микро-

пустот, а также путём локальных расслоений по плоскостям скольжения. Об этом свидетельствует ямочное строение излома. Первый микромеханизм является доминирующим у приповерхностных объёмах на 1 участке диаграммы, тогда как на 2 участке доминирующим элементом микростроения излома являются фасетки вязких сколов.

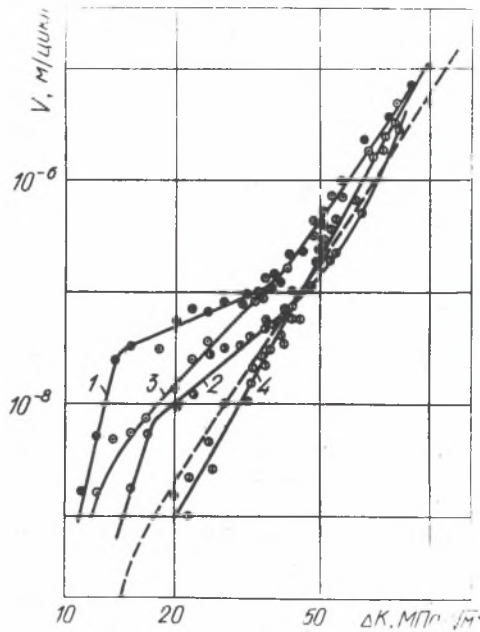


Рис. 4. Кинетические диаграммы коррозионно-усталостного разрушения стали 45 в лабораторном воздухе (а) и шахтной воде (б):

1 - исходное состояние; 2 - после импульсного упрочнения; 3 - исходное состояние при ингибировании моделированной шахтной воды (3%-й раствор NaCl + 0,7 н. H_2SO_4 , pH $\sim 0,35$) добавкой ХССП-10, 6 г/л; 4 - после импульсного упрочнения и ингибирования среды

Rys. 4. Wykresy kinetyczne korozyjno-zmęczeniowego niszczenia stali 45 w powietrzu laboratoryjnym (a) i w wodzie kopalnianej (b)

1 - stan wyjściowy, 2 - po impulsyjnym umocnieniu, 3 - stan wyjściowy przy inhibitorowaniu modelowanej wody kopalnianej (3% roztwór NaCl + 0,7 n H_2SO_4 , pH $\sim 0,35$) dodatkiem ХССП - 10, 6 g/l; 4 - po impulsyjnym umocnieniu i inhibitorowaniu środowiska

Fig. 4. Kinetic diagrams of corrosive - fatigue destruction of steel 45 in laboratory air (a) and in mine water (b)

1 - initial state, 2 - after impulsing strengthening, 3 - initial state at inhibiting of model water (3% solution NaCl + 0,7 n H_2SO_4 , pH $\sim 0,35$ the addition ХССП - 10, 6 g/l; 4 - after impulsing strengthening and inhibiting of the medium

Распространение трещин в импульсно упрочнённом слое происходит путём реализации высокоэнергетического микромеханизма разрушения - путём зарождения, роста и коалесценции микропустот. Поэтому излом резко отличается по струк-

туре. При этом размер объёма, в котором реализуется данный микромеханизм повышает толщину упрочнённого слоя. Приповерхностную полосу ямочного рельефа можно разделить на две отличающиеся по микроструктуре зоны. Непосредственно к боковой поверхности образца примыкает зона равноосных, отрывных ямок, формирующихся по единой плоскости отрыва. Ширина этой зоны соответствует толщине упрочнённого слоя. Непосредственно к ней примыкает зона равноосных ямок, которые образовались на навионаправленных плоскостях отрыва. Таким образом, путём высокоэнергетического ямочного отрыва разрушается не только упрочнённый слой, но также прилегающие к нему объёмы материала, что усиливает эффект повышения циклической трещиностойкости упрочнённой стали. Это обусловлено остаточными напряжениями сжатия, глубина распространения которых превышает толщину упрочнённого слоя.

Шахтная вода существенно интенсифицирует рост толщины главным образом в области низких скоростей ($v < 10^{-7}$ м/цикл) и меньше в области средних (10^{-7} м/цикл $< v < 10^{-6}$ м/цикл). Существенная интенсификация роста усталостной трещины в коррозионной среде на 1 участке кинетической диаграммы находит своё отражение в резком изменении характера микростроения изломов по сравнению с испытаниями на воздухе. На поверхности изломов наблюдается большое количество низкоэнергетических элементов микростроения — вязкие сколы и даже фасетки межзеренных сколов. Воздействие среды устраняет наблюдавшиеся после испытаний на воздухе ямочные микрообразования на приповерхностных участках изломов. Микроструктура этих участков имеет своеобразный квазискольный характер: межзеренные сколы, расслоения по плоскостям скольжения, локальные ямочные образования. Эти микромеханизмы реализуются в процессе роста трещины в приповерхностных объёмах. Реализация микромеханизма межзеренного скольного растрескивания в значительных объёмах образца, которые не являются типичными для такого структурного состояния среднеуглеродистой стали в незакалённом виде, объясняется водородным охрупчиванием. Дальнейшее повышение скорости роста трещины сопровождается возрастанием количества скольных элементов в микростроении излома, что свидетельствует о реализации ещё одного низкоэнергетического механизма разрушения — транскристаллического скола. Здесь также видно на их поверхности большое количество вторичных микротрещин, фрагментирующих скольные фасетки, приводящих к торможению роста трещины на этом участке.

Ингибирование среды устраняет низкоэнергетические элементы микростроения излома и, в первую очередь, межзеренные сколы. Приповерхностные участки излома характерны наличием ямочных микрообразований, чередующихся с небольшими фасетками вязких сколов, подобно строению излома образцов, испытанных на воздухе. С повышением скорости роста трещины интенсифицируются процессы пустотообразования и их коалесценции. Количество фасеток вязких сколов значительно уменьшилось по сравнению с испытаниями в шахтной воде без ингибитора. Доминирующим элементом микростроения изломов при комплексной защите является усталостная перлитная полосчатость, в отдельных местах перемежающаяся ямочными колониями и фасетками вязкого скола.

Из приведённых исследований трещиностойкости становится понятным существенное повышение сопротивления стали усталости, коррозионной усталости, коррозионному растрескиванию и другим аналогичным видам разрушения. Так, например, сопротивление упрочнённой стали коррозионно-усталостному разрушению может достигнуть 10 раз. Оптимальное содержание углерода в плане обеспечения максимального сопротивления усталости и коррозионной усталости в синтетической морской воде при термопластическом упрочнении находится в пределах 0,45–0,65%. Характерно, что для различных плавок одной и той же марки стали (углеродистые, хромистые) наблюдается заметный разброс пределов выносливости, упрочнённый слой резко сокращает его. Некоторое снижение пределов выносливости при содержании углерода в исходной стали выше оптимальной концентрации обусловлено увеличением количества остаточного аустенита в упрочнённом слое. При содержании углерода в стали меньше оптимального снижение сопротивления усталости объясняется ухудшением качества упрочнённых слоёв.

На примере изучения влияния полярных свойств заместителей в молекуле пиридина на эффективность защиты стали от коррозионно-механического разрушения в сероводородосодержащей среде с использованием принципов линейности свободных энергий были использованы принципы и его производные с заместителями различной полярности. Концентрация замещённых пиридинов составляла $5 \cdot 10^{-3}$ г. моль/дм³. Испытания проведены при температуре 30°C в дистиллированной воде, насыщенной сероводородом. Исследования показали, что все замещённые пиридина оказывают влияние на коррозионную стойкость стали в среде сероводорода. Однако, защитная способность пиридинов с электронодонорными заместителями выше, чем с электроноакцепторными одинаковой по величине полярности. Для 3- и 4-замещённых пиридинов зависимость логарифмов коэффициентов торможения коррозии от β_R -констант Гаммета для заместителей, определяющих электронную плотность на атоме азота гетероцикла, имеет V-образный характер и выделяется двумя прямыми, пересекающимися в точке, соответствующей незамещённому пиридину (рис. 5 и рис. 6). В отличие от закономерностей влияния полярности заместителей на коррозию железа в кислотных средах, ингибированных производными анилина и в нейтральных замещёнными бензоатами, в сероводородной среде угловые коэффициенты зависимости $\lg \chi - \beta_R$ для нуклеофильных и электрофильных производных пиридина неодинаковы. При увеличении электронной плотности на атоме азота, уменьшении β_R -констант, защитные пиридины сильно возрастают, а при введении электроноакцепторных заместителей, увеличения β_R -констант, меняются незначительно, несколько увеличиваются.

Такая закономерность изменения защитных свойств производных пиридина свидетельствует о наличии различных механизмов их адсорбции на поверхности стали.

Присутствие в коррозионной среде поверхностно-активных HS^- анионов, хемосорбированных на поверхности стального электрода, сдвигает его заряд в отрицательную сторону. Поэтому, уменьшение электронной плотности на адсорбционном центре приводит к увеличению физической адсорбции, определяемой

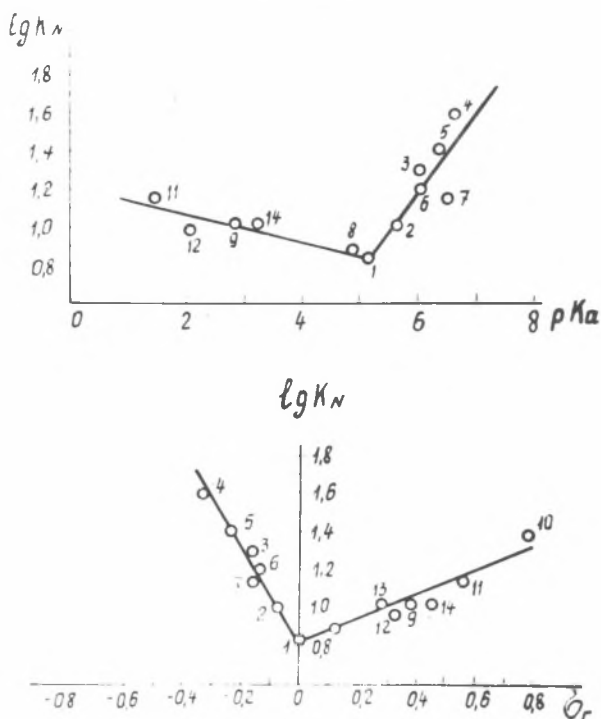


Рис. 5. Изменение коэффициентов торможения зарождения коррозионно-усталостных трещин закалённой и среднетемпературной стали 40X в дистиллированной воде, насыщенной сероводородом, в зависимости от σ_R - констант Гаммета для заместителей и величин основности пиридинов - pKa

1 - пиридин; 2 - метилпиридин; 3 - 4-метилпиридин; 4 - 2,4-диметилпиридин; 5 - 2,5-диметилпиридин; 6 - 3,5-диметилпиридин; 7 - 3-аминопиридин; 8 - 3-оксипиридин; 9 - 2-бромпиридин; 10 - 3,5-дибромпиридин; 11 - 3-цианпиридин; 12 - 3-карбоксипиридин; 13 - 3-карбаминопиридин; 14 - 4-карботоксипиридин

Rys. 5. Zmiana współczynników hamowania powstawania korozyjno-zmęczeniowych pęknięć stali 40X hartowanej i średniotemperaturowej w wodzie destylowanej nasyconej siarkowodorem w zależności od σ_R - stałych Gameta dla zamienników i wielkości zasadowości pirydyny - pKa

1 - pirydyna, 2 - metylopyrydyna, 3 - 4-metylopyrydyna; 4 - 2,4 dwumetylopyrydyna, 5 - 2,5-dwumetylopyrydyna, 6 - 3,5-dwumetylopyrydyna, 7 - 3-aminopyrydyna, 8 - 3-oksypyrydyna, 9 - 3-bromopyrydyna, 10 - 3,5-dwubromopyrydyna, 11 - 3-cianopyrydyna, 12 - 3-karboksyropyrydyna, 13 - 3-karboaminopyrydyna, 14 - 4-karbotoksyropyrydyna

Fig. 5. Change of coefficients of corrosive - fatigue crack inhibiting in hardened and medium tempered steel 40X in distilled water saturated with hydrogen sulfide according to σ_R - Gamet constants for substitutional products and alkalinity of pyridine - pKa

1 - pyridine, 2 - methylpyridine, 3 - 4-methylpyridine, 4 - 2,4-dimethyl pyridine, 5 - 2,5-dimethyl pyridine, 6 - 3,5-dimethyl pyridine, 7 - 3-aminopyridine, 8 - 3-oxypyridine, 9 - 3-brominepyridine, 10 - 3,5-dibrominepyridine, 11 - 3-cyanopyridine, 12 - 3-carboxypyridine, 13 - 3-carboaminopyridine, 14 - 4-carboxypyridine

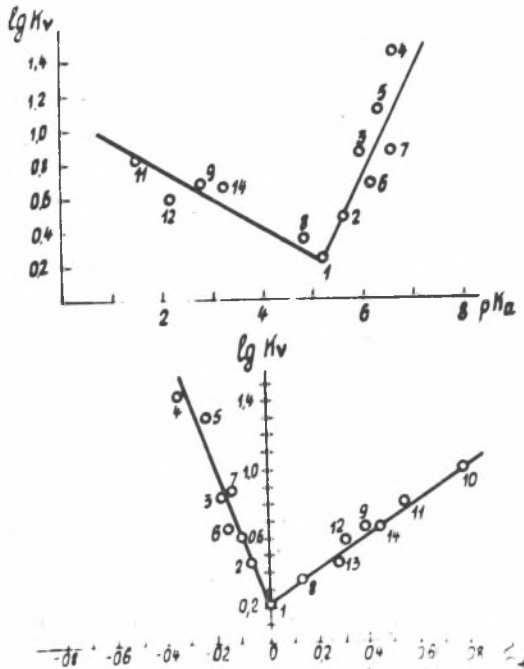


Рис. 6. Изменение коэффициентов торможения скорости роста коррозионно-усталостных трещин закалённой и среднеотпущенной стали 40X в дистиллированной воде, насыщенной сероводородом, в зависимости от σ_R - констант Гаммета для заместителей и величин основности пиридинов - pK_a (нумерацию замещённых пиридин см. рис. 5)

Rys. 6. Zmiana współczynników hamowania prędkości powiększenia korozyjno-zmęczeniowych pęknięć hartowanej średnioodpuszczonej stali 40X w wodzie destylowanej, nasyconej siarkowodorem w zależności od σ_R - stałych Gameta dla zamienników i wielkości zasadowości pirydynów - pK_a (kolejną numerację pirydyny patrz rys. 5)

Fig. 6. Change of coefficients of inhibiting the velocity of corrosive - fatigue crack occurrence in hardened medium tempered steel 40X in distilled water, saturated with hydrogen sulfide according to σ_R - Gamet constants for substitutional products and alkalinity of pyridine - pK_a (for numeration of pyridine look at Fig. 5)

силой электростатического взаимодействия. При увеличении же электронной плотности на атоме азота, по-видимому, дополнительно образуется хемосорбционная связь "вещество-сталь", за счёт избыточной электронной плотности атома азота и незавершённых электронных d-орбиталей атомов железа.

Подтверждают данное предположение адсорбционные измерения. Измерения дифференциальной ёмкости стали в дистиллированной воде, насыщенной сероводородом, с добавками 0,5% уксусной кислоты и производных пиридина с электронодонорными и электроноакцепторными заместителями показали более высокую адсорбируемость нуклеофильных производных пиридина по сравнению с электрофильными. Кроме того, пиридины с заместителями, повышающими электронную

плотность атома азота, абсорбируются в более широком интервале потенциалов.

Наиболее опасной в сероводородных средах является не общая коррозия, а разрушения металла под воздействием напряжений как статических, так и циклических. Механизм такого рода разрушений изучен недостаточно, однако, подавляющее большинство исследователей считают, что причина разрушения связана с проникновением в сталь водорода, образующегося при электрохимической коррозии металла в водных растворах сероводорода. Эта точка зрения многократно получала убедительное экспериментальное подтверждение и в настоящее время считается обоснованной. Поэтому, представляет интерес изучения влияния структуры органических соединений на наводороживание стали в сероводородосодержащих средах. Исследования показали, что зависимость логарифмов торможения наводороживания стали $\lg K_{H_2}$ от β_R -констант имеет аналогичный характер, как при испытаниях на общую коррозию. Сопоставляя закономерности изменения защитной эффективности производных пиридина от коррозии и наводороживания видно, что изменение величины полярности электроноакцепторных заместителей в молекуле пиридина влияет больше на наводороживание стали, чем на её общую коррозию. Так как при одних и тех же условиях испытаний скорости коррозии равны и, соответственно, количество выделенного водорода одинаково, а полярность электроноакцепторных заместителей в молекуле пиридина больше влияет на наводороживание стали, чем на общую коррозию, то электрофильные замещённые пиридина, по видимому, в большей степени влияют на стадию молизации водорода нежели на стадию его разряда, хотя по данным поляризационных измерений пиридина и с донорными и с акцепторными заместителями тормозят больше катодный, чем анодный процессы.

Опыты показали, что логарифмы коэффициентов защиты пиридинов при данных видах разрушений, а также зарождения и скорости распространения коррозионно-усталостных трещин от β_R -констант также имеет v -образный характер, как и в случае испытаний на общую коррозию. Однако ветвь, отвечающая положительным значениям β_R -констант в данном случае более крутая, больший угловой коэффициент, что свидетельствует о большой чувствительности защитных свойств пиридинов с электроноакцепторными заместителями к напряжённому состоянию стали.

При приложении растягивающих напряжений заряд поверхности более напряжённой зоны металла сдвигается в отрицательную сторону, следовательно возрастает сила электростатического взаимодействия "сталь-вещество" с увеличением положительных значений β_R -констант, что свидетельствует, как говорится выше, о преимущественном механизме физической адсорбции пиридинов с электроакцепторными заместителями на поверхности стали.

Зависимость логарифмов коэффициентов защиты стали при указанных видах коррозионных повреждений от β_R -констант для 3- и 4-замещённых пиридинов в общем виде выражается уравнением:

$$\lg K = \lg K_0 + \varphi \beta_R$$

где: K_0 – коэффициент защиты стали при ингибировании среды незамещённым пиридином; K – то же замещённым пиридином; φ – константа.

Методом наименьших квадратов определена константа указанной зависимости для рассматриваемых видов коррозионных разрушений, с помощью которой можно прогнозировать защитную эффективность производных пиридина в сероводородо-содержащих средах по значениям K – констант.

2-замещённые пиридины не подчиняются этой зависимости и их эффективность лежит ниже корреляционной прямой. Понижение защитных свойств α -замещённых пиридинов объясняется тем, что заместители в α -положении экранирует атом азота (стерический фактор), вследствие чего сила адсорбционной связи "вещество-металл" понижается. Кроме того, в случае 2-амино и 2-оксипиридинов имеет место аминотминная и прототропная тауметрия, коренным образом меняющие электронную плотность атома азота.

Из всего сказанного следует, что при разработке новых эффективных ингибиторов сероводородной коррозии и коррозионно-механического разрушения стали в сероводородных средах на базе гетероциклических азотистых оснований предпочтительно вводить в молекулу пиридина электронодонорные заместители сильной полярности. При этом в каждом отдельном случае нужно учитывать физико-химические свойства ингибитора в зависимости от условий его применения (водные, углеводородные, парогазовые, водноуглеводородные и др. среды).

По результатам проведённых исследований на базе лёгких и тяжёлых пиридиновых оснований разработаны ингибиторы коррозии, наводороживания и коррозионно-механического разрушения КХО-1, КХО-3, КХО-5, содержащие в молекуле пиридинов электронодонорные заместители сильной полярности.

Эффективность проверили в 3%-ом растворе хлористого натрия, насыщенного сероводородом. Коэффициент защиты, например, ингибитора КХО-5, при концентрации 1,5 г/дм³ от коррозии достигает 48, от наводороживания – 9, а от коррозионного растрескивания – более 500 раз. После трёхчасовой экспозиции в таком растворе сталь полностью сохраняет пластические свойства. Кроме того, ингибитор КХО-5 существенно снижает скорость распространения коррозионно-усталостных трещин в сероводородных средах, особенно в низкоамплитудной области значений коэффициента интенсивности напряжений, значительно повышая его пороговые значения даже по сравнению с испытаниями на воздухе (рис. 7).

В заключение следует отметить, что несмотря на существенные успехи фундаментальных исследований в области коррозионно-механического разрушения металлов, на сегодняшний день требуют своего решения ещё много вопросов. На некоторые из них хотелось бы обратить внимание:

- процесс зарождения коррозионно-механических трещин остаётся открытым;
- влияние частоты и характера цикла нагружения на скорость распространения коррозионно-механических трещин ещё не полностью ясен;
- является ли $K_{I SCC}$ надёжным критерием оценки работоспособности во всех случаях, в частности, для высокопрочных и низкопрочных сталей;
- достаточно ли параметры ΔK , pH и φ в вершине коррозионной трещины надёжны для оценки работоспособности изделий во всех условиях испытания.

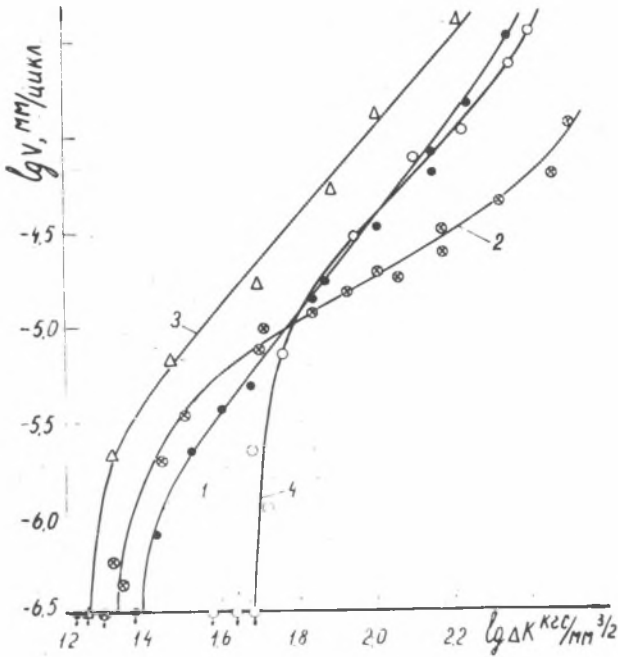


Рис 7. Кинетические диаграммы коррозионно-усталостного разрушения стали 40X
 1 - воздух; 2 - дистиллированная вода; 3 - дистиллированная вода, насыщенная сероводородом; 4 - то же + 1,5 г/л ингибитора КХО-5

Rys. 7. Wykresy kinetyczne korozyjno-zmęczeniowego niszczenia stali 40X
 1 - powietrze, 2 - woda destylowana, 3 - woda destylowana nasycona siarkowodorem, 4 - to samo + 1,5 g/l inhibitora

Fig. 7. Kinetic diagrams of corrosive - fatigue destruction of steel 40X
 1 - air, 2 - distilled water, 3 - distilled water saturated with hydrogen sulfide, 4 - the same + 1,5 g/l of inhibitor

Дело в том, что в некоторых случаях ещё наблюдается неоднозначность кинетических диаграмм коррозионного разрушения в некоторых системах "металл-среда" в связи с историей нагружения. В этой связи проблема инвариантности диаграмм имеет принципиальное методическое значение. В этом плане необходимо дальнейшее их уточнение с целью использования при конструировании изделий и расчётах их долговечности;

- не совсем полно изучено влияние электрохимической защиты, особенно анодной поляризации и различного рода протекторов на скорость распространения коррозионных трещин;
- не раскрыт механизм различных видов ингибирования среды в вершине трещины и его влияние на коррозионную трещиностойкость в целом;
- не совсем ясна роль макро- и микроветвления трещин в коррозионно-механическом разрушении стали.

Отмеченные выше и другие аналогичные задачи фундаментального и прикладного характера могут быть успешно решены при надлежащей консолидации научных сил многих коллективов, в частности, в рамках сотрудничества стран СЭВ. Важным в этом плане было бы создание необходимых регламентирующих документов (стандартов) для оценки работоспособности конструкционных материалов в коррозионных средах. Этот вопрос особенно актуален. По этому поводу в СССР уже имеются определённые результаты:

- создан и утверждён Стандарт СССР по определению характеристик статической (кратковременной) трещиностойкости конструкционных материалов. Он регламентирует методы и приёмы определения сопротивления конструкционного материала распространению в нём трещин при квазистатическом нагружении — его статической трещиностойкости. Это свойство малых объёмов конструкционного материала (на уровне элемента структуры). Сведения об этих свойствах наряду с обычными физико-механическими характеристиками дают возможность более аргументированно осуществить оценку его прочности по допустимой дефектности, вычислить остаточную долговечность;
- в СССР имеется ряд готовых разработок для создания стандартов на определение циклической, динамической и коррозионной трещиностойкости конструкционных материалов (АН СССР, АН УССР и др. ведомств);
- в Советском Союзе создан уже весомый научный задел, необходимый для формирования физически аргументированных критериев и методов определения (оценки) надёжности и ресурса работы ответственных машин и конструкций;
- к настоящему времени уже разработаны основы методологии и технические средства испытаний материалов с целью определения трещиностойкости материала в различных условиях (вакууме, сухом воздухе, инертном газе и др.). Анализ и синтез таких методов опубликован в 1980–1985 гг. на страницах журнала "Физико-химическая механика материалов", издаваемом Физико-химическим институтом им. Г.В. Карпенко АН УССР. Здесь уместно отметить, что как было обнаружено в конце 70-х годов и начале 80-х рядом исследователей [1, 7, 8], в некоторых случаях можно получить инвариантные кинетические диаграммы трещиностойкости материалов, если не учесть, например, уровень начального коэффициента интенсивности напряжений, с которого начинают строить диаграммы $V(K)$, не принять во внимание начальную длину трещины и электрохимические условия в вершине трещины системы "металл-среда".

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Панасюк В.В., Ратыч Л.В., Дмитрах И.Н., О некоторых задачах исследования циклической трещиностойкости материалов в жидких средах. — Физико-химическая механика материалов, 1982, № 6, с. 42–49.
2. Панасюк В.В., Романив О.Н., Механика коррозионно-усталостного разрушения. В кн.: Коррозионная усталость металлов. Тр. I-го советско-английского семинара. Киев: Наукова думка, 1982, с. 39–66.

3. Бабей Ю.И., Сопрунюк Н.Г., Защита стали от коррозионно-механического разрушения. - Киев: Техника, 1981, 126 с.
4. Левицкий М.О., Жовнирчук В.М., Скрыпник Ю.Г., Бабей Ю.И., Влияние гетероциклических азотистых оснований, содержащихся в сероводородной среде, на кинетику коррозионно-усталостного разрушения стали 40X. - Физико-химическая механика материалов, 1980, № 2, с. 70-73.
5. Бабей Ю.И., Полутранко И.Б., Зима М.Н. Влияние комплексной защиты на циклическую трещиностойкость среднеуглеродистой стали в коррозионной среде. - Там же, 1982, № 5, с. 16-22.
6. Панасюк В.В., Ратыч Л.В., Слободян И.М., Методика оценки эффективности ингибиторной защиты сталей от коррозионно-механического разрушения. - Там же, 1986, № 3, с. 3-15.
7. Панасюк В.В., Ратыч Л.В., Дмытрах И.Н., К вопросу определения электрохимического состояния в развивающейся трещине при исследовании трещиностойкости материала в коррозионной среде. - Там же, 1982, № 3, с. 42-49
8. Panasyuk V.V., Ratysh L.V., Dmytrakh I.N., Fatigue crack growth in corrosive environments. - Fatigue Eng. Mater. Struct., 1984, 7, N 1, p. 1-11.

KIERUNKI BADAŃ PODSTAWOWYCH W ZAKRESIE ODPORNOŚCI
NA PĘKANIE KOROZYJNE MATERIAŁÓW KONSTRUKCYJNYCH

S t r e s z z e n i e

W pracy omówiono m.in. mechanizmy зароdkowania pęknięć i propagacji szczelin korozyjnych, analizowane w oparciu o liniową mechanikę pękania, z uwzględnieniem czynnika elektrochemicznego. Stwierdzono, że analiza fraktograficzna szczeliny korozyjnej jest niezwykle przydatna dla badania propagacji pęknięcia korozyjnego. Zwrócono też uwagę na rolę inhibitorów w spowalnianiu procesów korozyjnych. Na bazie badań własnych opracowano nowe gatunki inhibitorów korozji.

Efektem badań prowadzonych w dziedzinie problematyki korozyjnej jest m.in. obowiązująca w ZSRR norma w zakresie badań odporności na pękanie korozyjne w warunkach korozji naprężeniowej dla stali konstrukcyjnych. Są też odpowiednie opracowania w zakresie korozji zmęczeniowej, pozwalające na ustanowienie odpowiednich norm w tym zakresie. Jest też opracowana w ZSRR metodyka badawcza i odpowiednia aparatura w zakresie badań odporności na pękanie korozyjne - m.in. poz lit. [1, 7, 8] - wg spisu literatury w opracowaniu.

Zdaniem autorów opracowania, wyniki dotychczasowych badań z zakresu korozji prowadzone w ZSRR pozwalają już na sporządzenie w niektórych przypadkach wykresów odporności na pękanie korozyjne dla określonych parametrów procesu korozyjnego.

DIRECTIONS OF BASIC RESEARCH ON CORROSION CRACK
RESISTANCE OF CONSTRUCTION MATERIALS

S u m m a r y

Mechanisms of the cracks nucleation and corrosion gap propagation analysed on the basis of linear mechanics of cracking with regard to electrochemical factor have been discussed (among others) in the work.

It has been stated that fractographic analysis of the corrosion gap is extremely usefull for examination of the corrosion crack propagation.

An attention has also been paid to the inhibitors part in slowing down the corrosion processes. The new grades of the corrosion inhibitors have been developed on the basis of the authors' investigations.

The result of the investigations carried out in a field of the corrosion problems is among others the standard on testing corrosion cracking resistance in conditions of stress corrosion for constructional steels which is valid in the USSR.

There are suitable studies on fatigue corrosion allowing to set up adequate standards within this range.

There are also research methodology and appropriate testing equipment within the range of corrosion cracking resistance - among others bibliography items N° 1, 7, 8 - according to the reference list in the study.

In the authors' opinion the results of previous research on corrosion carried out in the USSR allows already in some cases to draw diagrams of the corrosion cracking resistance for specified parameters of the corrosion process.