

## ЛИТЕРАТУРА

1. Suleiman M.I., Newman R.C., The use of very weak galvanostatic polarization to study localized corrosion stability in stainless steel. *Corrosion science* 1994, 1657-1665
2. Macdonald D.D., On the existence of our metals-based civilization: I. Phase space analysis, *J. Electrochem. Soc.* 153 (2006) B213-B224.
3. Baroux B., in: P. Marcus (Ed.), *Corrosion Mechanisms in Theory and Practice*, CRC Press, 2012, p. 422 (Chapter 9).
4. Jia, Z. Study on pitting process of 316L stainless steel by means of staircase potential electrochemical impedance spectroscopy / Z. Jia, C. Du, C. Li, Z. Yi, X. Li // *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*. – 2011. - V. 18. - № 1. - P. 48 - 54.
5. Soltis J., Passivity breakdown, pit initiation and propagation of pits in metallic materials– Review, *Corrosion Science*, 4-6 (2014).

УДК 620.197:620.194+66.013

С.Д. Цыбуля, проф., д-р техн. наук, В.Г. Старчак, проф, д-р техн. наук, К.Н. Иваненко, канд. техн. наук, И.А. Костенко, доц., канд. техн. наук, Н.П. Буяльская, доц., канд. техн. наук

Черниговский национальный технологический университет,  
Национальный университет «Черниговский коллегиум им. Т.Г. Шевченка»

## **ЗАЩИТА СТАЛИ ОТ КОРРОЗИИ ПРИ ДЕЙСТВИИ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ПОЛЯ**

Риск техногенных аварий и накопление тяжелых металлов в окружающей среде относится по оценке ООН к числу наиболее угрожающих экологических проблем глобального уровня. Техногенная опасность при этом во многом определяется надежностью сварных металлоконструкций технических сооружений. Ибо в 90% случаев катастрофические разрушения происходят по сварному шву (СШ) либо в зоне термического влияния (ЗТВ), как зонам сварных соединений (СС) с повышенной термодинамической неустойчивостью (по сравнению с основным металлом (ОМ)). Это связано с теплофизическим и химико-металлургическим воздействием процесса сварки на металл СС. Убытки от техногенных катастроф огромны (по Козьменко: от рядовой техногенной аварии –  $10^5$  \$, до глобальной экологической катастрофы –  $10^{12}$  \$). Наиболее опасны по своей внезапности коррозионно-механический разрушения (КМР) сварных соединений: коррозионное растрескивание (КР) – при статических нагрузках, и малоцикловая усталость (МЦУ) – при циклических. Малоцикловая выносливость одна из основных характеристик работоспособности металлоконструкций.

Несмотря на прогрессирующее техногенное влияние ингредиентного, энергетического загрязнения на техноприродные системы, вопрос воздействия ионизирующего излучения, электромагнитного поля (ЭМП) и его составляющих – электрического (ЭП), магнитного (МП), на коррозию и защиту сварных металлоконструкций остается ограниченно представленным в научно-технической литературе [1-3].

Цель работы – показать влияние ЭМП на коррозию и защиту СС стали 16ГФР, с учетом отдельных зон (СШ, ЗТВ, ОМ).

Коррозионную стойкость изучали по стандартным методикам – гравиметрией, переводя массовый показатель в глубинный ( $K_{\text{П}}$ , мм/год) и электрохимическими методами (потенциостат П5827М, П5848), на образцах стали 20, 16ГФР:  $d=14$  мм,  $h=20$  мм и пластинчатых ( $57 \times 12 \times 2.5$  мм, с выявлением зон СС – СШ, ЗТВ, ОМ). Малоцикловую усталость определяли на машине ИП-2 повторно-переменным чистым изгибом, с отнулевым (пульсирующим) циклом, при частоте нагружения 50 цикл/мин, в воздухе (в), коррозионно-наводороживающих (сн): HCl, H<sub>2</sub>S-среды, NACE и наводороживающих (н): 3% NaCl +  $i_{\text{к}}=0.05$  А/см<sup>2</sup>, по числу циклов до разрушения (N). Наводороживание ( $V_{\text{Н}}$ ) исследовали электрохимическим методом [1, 2]. Электрическое поле (ЭП) создавали между 2 квадратными металлическими пластинами ( $l=0.1$  м, с расстоянием между ними 0.025 м) подключенными к широкодиапазонному источнику сигнала радиочастоты, моделирующему ЭМП, его электрическую составляющую, с одинаковой напряженностью (E, В/м) в разных точках [1, 3]. Магнитное поле (МП) создавали в индукционной ячейке с соленоидом ( $d=0.025$  м,  $l=0.25$  м), подключенному к широкодиапазонному источнику сигнала ( $f=50$  Гц... $10^3$  кГц). Расчет H (А/м) проводили по методике, изложенной в физическом практикуме (электричество и магнетизм), издания МГУ. Измерения напряженностей ЭП, МП электромагнитного поля – E (В/м) и H (А/м), проводили также на ИЭМП-Т.

Защиту от коррозии осуществляли 2 прямыми технологическими методами: усовершенствованием режима технологического процесса сварки – автоматическая дуговая сварка (АДС) под слоем флюса (в 2х режимах – с объёмным термоупрочнением (2) и без него (1)), взамен ручной дуговой сварки (РДС), и усовершенствованием универсального метода противокоррозионной защиты – синергичными защитными композициями (СЗК), на вторичном сырье, с утилизацией региональных отходов (К – отход ЧХВ, при регенерации ε-Капролактама), с оптимальной полидентатной синергичной добавкой (СД, производное имидазола), по MNDO-PM3, с учетом электронных

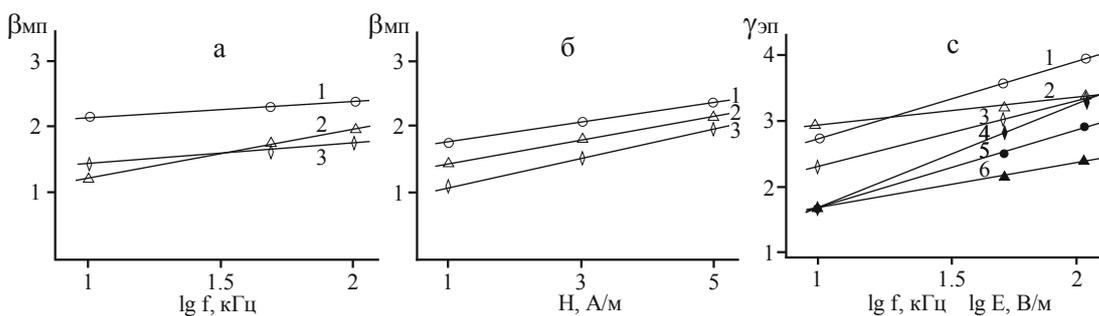
и термодинамических характеристик и их корреляции с парциальными коэффициентами противокоррозионной защиты.

Экспериментальные данные обрабатывали методами математической статистики (по Гордону, Форду), с использованием стандартной ошибки  $S$  (при  $n=6$ ,  $t=2.75$ , и доверительной вероятности  $0.95$ , она составляла:  $S=\pm 5\dots 10\%$ ). Определяли также коэффициент корреляции  $r$  регрессионным анализом (метод наименьших квадратов). Маловероятные данные отбрасывали с использованием  $Q$ -критерия Стьюдента.

Результаты экспериментов представлены в табл. 1-3, на рис. 1, 2. Технологичность сварки с ОТУ обеспечивается во всех зонах СС: ОМ, ЗТВ, СШ, как по саморастворению, так и по катодной, анодной реакциям (табл. 1).

С повышением агрессивности рабочих сред  $\gamma_T$  возрастает от 1.8 (воздух) до коррозионно-наводороживающей (2.4) и наводороживающей средах (2.5) – табл. 2. Технологичность режима ОТУ еще более заметна при использовании коэффициента влияния водорода –  $\beta_H^1=(N_B-N_H)\cdot(V_H/N_H)$ :  $\gamma_T=2.7$  и  $5.3$ , для IV и V сред.

Таблица 1 – Коэффициенты технологической эффективности ( $\gamma_T$ ) режим сварки стали 16ГФР ОТУ, по данным электрохимических измерений в HCl, pH1				Таблица 2 – $\gamma_T$ режима сварки стали 16ГФР ОТУ по данным малоциклового выносливости в различных агрессивных средах ( $\epsilon=0.2\%$ )				
Зоны СС	$\gamma_T^C$	$\gamma_T^K$	$\gamma_T^a$	Среды				
ОМ	2.3	3.4	2.5	I	II	III	IV	V
ЗТВ	2.6	1.9	2.3	1.8	2.0	2.2	2.4	2.5
СШ	1.6	2.0	2.1	I – воздух, II – 3% NaCl, III – 0.1н HCl, IV – NACE, V – 3% NaCl + $i_K=0.1$ A/cm <sup>2</sup> ;				
*/ $\gamma_T^C=i_C^1/i_C^2$ , $\gamma_T^K$ , $\gamma_T^a$ – аналогично.				$\gamma_T=N_2/N_1$				



**Рисунок 1 – Корреляционные зависимости (по  $i_C$  в HCl, pH 1)**  
**а:**  $\beta_{МП}=f(\lg f)$ ; 1, 3 – сталь 20, 2 – 16ГФР; 1, 2 – 5 А/м, 3 – 1 А/м;  
**б:**  $\beta_{МП}=f(H)$ ; 1, 2 – сталь 20, 3 – 16ГФР; 1, 3 –  $f=10^2$  кГц, 2 –  $f=10$  кГц;  
**с:**  $\gamma_{ЭП}=f(\lg f)$ ; 2, 3, 5, 6 – сталь 20, 1, 4 – 16ГФР; 2, 4, 6 –  $\gamma_{ЭП}=f(\lg f)$ ; 1, 3, 5 –  $\gamma_{ЭП}=f(E)$

Влияние МП, ЭП на коррозионную стойкость стали 20, 16ГФР показано на рис. 1, 2. Магнитное поле с увеличением  $f$  ( $50 \dots 10^6$  Гц) и напряженности МП ( $H=1 \dots 10$  А/м) снижает коррозионную стойкость, увеличивая токи саморастворения  $i_c$ , коэффициент влияния МП –  $\beta_{МП}$  1.5...2.4 при  $H=1 \dots 5$  А/м и  $f=10^3 \dots 10^5$  Гц (рис. 1 а, б). Сталь 16ГФР проявила большую стойкость в этих условиях,  $\beta_{МП}=1.2 \dots 2.0$  ( $H=5$  А/м). Электрическое поле (рис. 1с) повышает коррозионную стойкость, снижая  $i_c$ , с увеличением  $f$   $10^3 \dots 10^5$  Гц и напряженности ЭП ( $E=1 \dots 10^3$  В/м), в рамках тех же частот ( $f=10 \dots 10^2$  Гц) и  $E=10 \dots 10^2$  В/м ( $\gamma_T^C=1.7 \dots 3.4$ , на стали 20 и 1.8...3.8 на 16ГФР). Повышение анодных токов в 2...3.2 раза (сталь 20) и положительный знак магнитострикции (напряжения растяжения) объясняет снижение коррозионной стойкости стали в магнитном поле. Повышение коррозионной стойкости стали в ЭП связано, прежде всего с значительным (в 2.8...5.6 раз), уменьшением анодных токов и, возможно, со «скин-эффектом» (рост плотности электронного газа в приповерхностном слое), что обуславливает эффект, аналогичный катодной защите стали – снижению скорости коррозии за счет уменьшения катодных токов (в 1.9...3.2 раза).

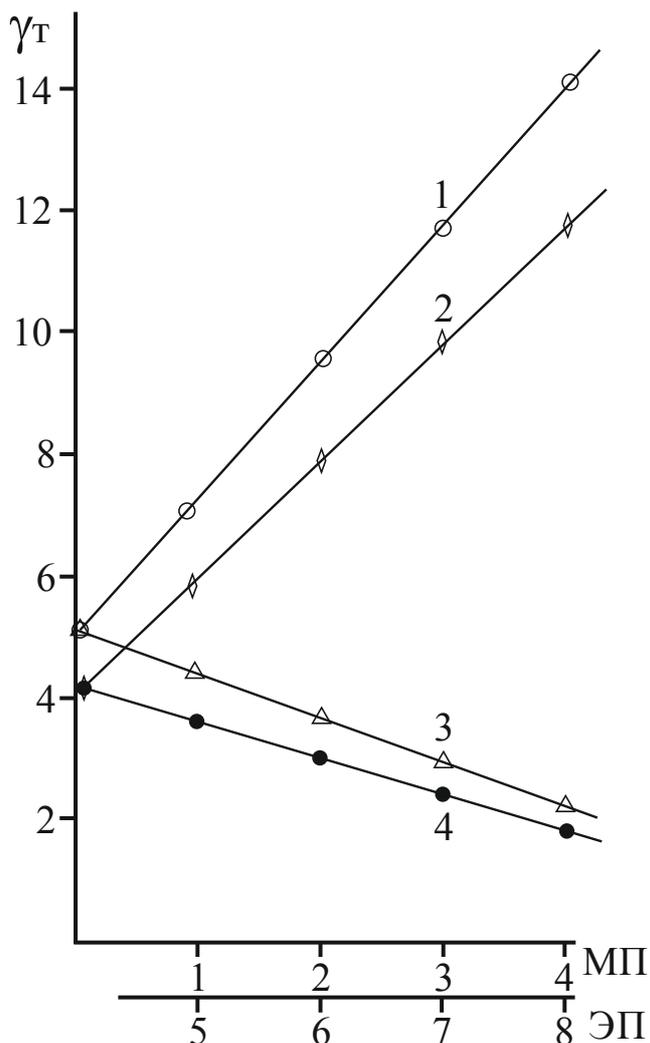


Рисунок – 2 Влияние ЭП (1, 2) и МП (3, 4) на  $\gamma_T$  (по гравиметрии с СЗК в НСІ, рН 1): 1, 3 – 16ГФР, 2, 4 – сталь 20;

по абсциссе:

МП: 1, 2 –  $H=1$  А/м,  $f=10$  и 100 кГц;

3, 4 –  $H=5$  А/м,  $f=10$  и 100 кГц;

ЭП: 5, 6 –  $E=10$  В/м,  $f=10$  и 100 кГц;

7, 8 –  $E=100$  В/м,  $f=10$  и 100 кГц.

поверхности стали [6].

Таблица 3 –  $\gamma_T$  комбинированной защиты СС стали 16ГФР в ЭМП ( $f=10^5$  Гц,  $H=5$  А/м,  $E=10^2$  В/м)

$\gamma_T$	ОМ				ЗТВ				СШ			
	-	1	2	3	-	1	2	3	-	1	2	3
$\gamma_T^C$	2.3	5.0	10.9	2.5	2.6	6.2	11.6	3.0	1.6	6.5	12.3	3.9
$\gamma_T^K$	3.4	6.4	12.8	3.1	1.9	5.7	10.5	2.8	2.0	6.1	11.8	4.1
$\gamma_T^a$	2.5	5.6	13.1	2.8	2.3	6.9	12.7	3.3	2.1	8.2	13.9	3.7

\*/ 1 – СЗК, 2 – СЗК+ЭП, 3 – СЗК+МП (- без СЗК, ЭМП), 1-3 – на СС (2)

Магнитное поле снижает, а электрическое повышает  $\gamma_T$  (табл. 2): на ОМ  $\gamma_T$  повышается с СЗК в ЭП в 2.0...2.3 раза, на ЗТВ увеличение  $\gamma_T$  – в 1.8...1.9 раз, а на СШ – в 1.7...1.9 раз. МП уменьшает  $\gamma_T$  в 2...2.1 (ОМ и ЗТВ) и в 1.5...2.2 раза – на СШ.

С учетом наводороживания ( $V_H$ )  $\gamma_T$  по повышению малоциклового выносливости с СЗК по  $\beta_n^1$  составляет для СС (2) в средах IV и V, соответственно: 6.1 и 8.2, т.е.  $\gamma_T$  ингибиторной защитой (с СЗК) увеличивается в 2.3...2.5 раза, по сравнению с  $\gamma_T$  СС стали с ОТУ.

Высокий уровень противокоррозионной защиты обусловлен внутримолекулярным синергизмом (полидентатностью лигандов – атомов N, O, S), что способствует активизации образования  $\pi$ -донорно-акцепторных и  $\pi$ -дативных связей. Это усиливает металлохелатирование [4, 5]

Важную роль играет и межмолекулярный синергизм, связанный с наличием активных составляющих отхода К – полиамидных связей, где атомы N, C, O имеют  $sp^2$ -гибридизацию и проявляют негативный индукционный и мезомерный эффекты. Это способствует образованию на поверхности металла наномасштабных защитных металлохелатных пленок, что подтверждено ИК- и ОЖЕ-спектрами [6].

1. Показано, что составляющие ЭМП – электрическое поле (ЭП) повышает коррозионную стойкость всех зон СС стали 16ГФР (ОМ, ЗТВ, СШ) и коэффициент технологической эффективности противокоррозионной защиты ( $\gamma_T$ ), увеличивающийся при росте  $f$ ,  $E$ .

2. Магнитное поле снижает коррозионную стойкость и  $\gamma_T$ . Эти эффекты усиливаются при повышении  $f$ ,  $H$ .

3. СЗК обеспечивает наномасштабное металлохелатирование поверхности стали и повышает уровень малоциклового выносивости, со снижением риска техногенных аварий.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Старчак В.Г. Влияние энергетического загрязнения на эффективность противокоррозионных материалов /В.Г. Старчак, И.А. Костенко, С.Д. Цыбуля, А.Г. Мартинюк, О.А. Вервейко //Экотехнологии и ресурсосбережение. 2001. № 3. С. 19-24.

2. Effect of radioactive contamination of the medium on the durability of steel 20 /Tsybylya S.D., Starchak V. G., Ivanenko K. N., a. o. //Radiochemistry, 2017, Vol. 59, №5, pp. 535-540.

3. Штофа Ян. Электротехнические материалы. М.: Энергоатомиздат, 1989. 200 с.

4. Кузнецов Ю. И. Ингибирование коррозии металлов гетероциклическими хелатореагентами / Ю. И. Кузнецов, Л. М. Подгорнова // Итоги науки и техники. Коррозия и защита. М.: ВИНТИ, 1989. Т. 15. С. 132-185.

5. Решетников С. М. Механизм ингибирования коррозионного процесса: содержание понятия и пути определения / С. М. Решетников //Защита металлов. 1993. Т. 29, №4. С. 542-548.

6. Старчак В.Г., Алексеенко С.А., Буяльская Н.П. Роль гетероатомов в образовании металлохелатных наноструктур при поверхностной модификации материалов //Наноструктурное материаловедение. 2008. №2-4. С. 70-84.