

Академик АН УССР Г. В. КАРПЕНКО, Н. Н. ТКАЧЕНКО,
Л. Н. ПЕТРОВ, Э. С. АБРАМЯН

О ВОЗМОЖНОСТИ ИНГИБИТОРНОЙ ЗАЩИТЫ СТАЛИ ОТ КОРРОЗИОННО-УСТАЛОСТНОГО РАЗРУШЕНИЯ ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ И ДАВЛЕНИЯХ

Одним из наиболее перспективных методов защиты деталей от коррозионно-механического разрушения, особенно в энергетике, химической промышленности и других отраслях народного хозяйства, может стать ингибирование агрессивных сред. Однако сложность условий, в которых работают детали (одновременное воздействие статических и циклических нагрузок и деформаций, повышенных температур, давлений и других факторов) ⁽¹⁻⁸⁾, до последнего времени затрудняло использование различных ингибиторов для этих целей. В этих условиях разрушение деталей наступает обычно по причине возникновения коррозионно-усталостной трещины. Следовательно, для обеспечения защиты ингибиторы должны не столько тормозить общую коррозию, сколько препятствовать зарождению и развитию коррозионно-усталостной трещины. Возможность применения ингибиторной защиты для повышения долговечности стали при малоцикловой коррозионной усталости в условиях повышенных температур и давлений еще не исследована.

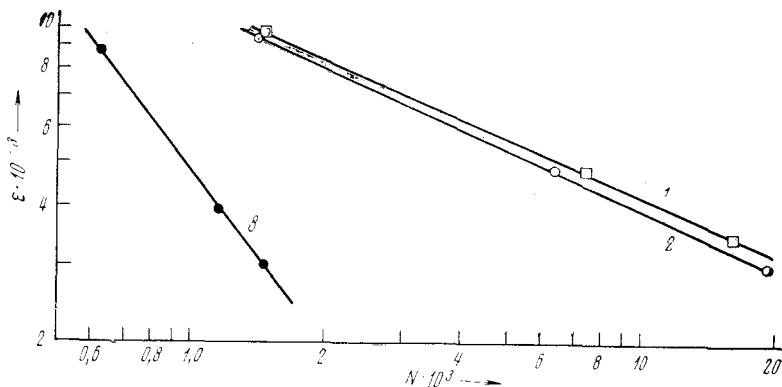


Рис. 1. Зависимость долговечности образцов стали 1X18H9T от уровня циклической упруго-пластической деформации при опытах на воздухе (1), в 30% растворе $MgCl_2$ (2, 3) с ингибитором (2) ($P = 40$ атм., $T = 160^\circ C$). Точками обозначены среднеарифметические данные испытаний пяти образцов

Исследования проводили на аустенитной стали 1X18H9T при ее циклическом упруго-пластическом кручении. Образцы для испытаний в виде трубок (внутренний диаметр 12 мм, наружный 14,5 мм, длина рабочей части 20 мм) изготавливали из прутков.

Испытания на усталость при циклическом упруго-пластическом кручении проводили на установке МЦК-20 с частотой 2 мин^{-1} ($^\circ$). Нагрев образцов осуществлялся снаружи при помощи электрической печи сопротивления. Температуру измеряли термопарами, закрепленными на рабочей части образца; среду заливали внутрь образца. Давление рабочей среды

создавалось сжатым воздухом, подводимым внутрь герметически уплотненного образца. Опыты проведены на воздухе и в горячем (160°С) 30% растворе $MgCl_2$ (ингибированном и неингибированном), приготовляемом на дистиллированной воде с исходным содержанием кислорода 8 мг/л.

Испытания проводили при жестком нагружении образцов на трех уровнях деформации, определяемых амплитудой закручивания по формуле (16)

$$\varepsilon = \frac{\varphi d}{4l} - 1 + \sqrt{1 + \left(\frac{\varphi d}{4l}\right)^2},$$

где ε — относительное удлинение наружного волокна по линии главных растягивающих напряжений, φ — угол закручивания в радианах; d — наружный диаметр рабочей части образца, l — длина рабочей части образца d, l — в мм.

В качестве ингибитора был использован иодистый бензилхинолиний, концентрация его в растворе составляла 2 г/л. Наши исследования показали, что данное вещество достаточно эффективно тормозит общую коррозию сталей в кислотах и в 30% растворах $MgCl_2$ (рН 4,5) сохраняет защитное действие при повышенных температурах и не утрачивает его в течение длительного времени.

Адсорбционные свойства ингибитора изучались нами методом измерения дифференциальной емкости двойного электрического слоя и методом поляризационных гальваностатических кривых. Емкость измерялась при помощи моста для электрохимических исследований $P=568$ в специальной электрохимической ячейке, частота сигнала при измерениях составляла 10 000 гц. Образец для емкостных и поляризационных измерений представлял стержень из исследуемой стали диаметром 1,2 мм, запрессованный в оправку из фторопласта.

Опыты на малоцикловую усталость показали, что долговечность стали в неингибированном растворе $MgCl_2$ при самом высоком уровне деформации понижается (в сравнении с долговечностью на воздухе) примерно в 2,5 раза, а при самом низком в 19 раз, что объясняется большим временем контакта образца с агрессивной средой. Данные испытаний в ингибированном растворе $MgCl_2$ свидетельствуют (рис. 1), что в этом случае долговечность весьма существенно увеличивается и практически не отличается от долговечности образцов, испытанных в воздухе. Эти данные показывают, что ингибитор иодистый бензилхинолиний практически полностью устраняет агрессивное воздействие среды. Характерно, что кроме указанного ингибитора, аналогичный защитный эффект при малоцикловой коррозионной усталости получен нами и с другими ингибиторами такого же класса. Приведенные результаты указывают на возможность эффективной ингибиторной защиты стали не только от коррозии, но и от коррозионно-усталостного разрушения.

При испытаниях на малоцикловую усталость на воздухе разрушение образцов происходит в результате возникновения единичных транскристаллитных трещин, которые зарождаются как на внутренней, так и на внешней поверхностях образца. При испытаниях в неингибированном растворе $MgCl_2$ коррозионно-механическое разрушение происходит без заметных признаков общей коррозии или питтингообразования. Разрушение образца в этом случае обусловлено возникновением и развитием многочисленных коррозионно-усталостных трещин, зарождающихся на внутренней поверхности, находящейся в непосредственном контакте со средой. Трещины эти

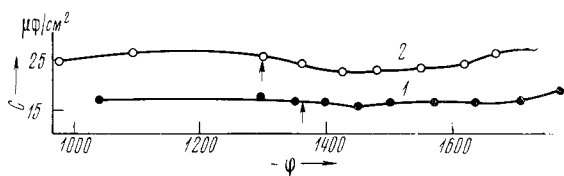


Рис. 2. Зависимость емкости двойного электрического слоя на пержавающей стали 1Х18Н9Т от величины электродного потенциала. 1 — 30% раствор $MgCl_2$, 2 — то же + иодистый бензилхинолиний (2 г/л)

по мере роста разветвляются и заканчиваются пучками, напоминающими корни. На образцах, испытанных в ингибированном растворе $MgCl_2$, трещины единичные, прямолинейные, без ответвлений, т. е. характер разрушения стали аналогичен разрушению при испытаниях на воздухе.

Результаты исследований дают возможность полагать, что защитное действие ингибитора при коррозионно-усталостном нагружении заключается в торможении зарождения, и развитие трещин обусловлено его адсорбцией на стали из раствора $MgCl_2$. Из приведенных на рис. 2 данных следует, что подистый бензилхинолиний увеличивает емкость двойного слоя в широком диапазоне потенциалов, что указывает на его адсорбцию на нержавеющей стали. Известно, что при адсорбции органических соединений емкость двойного электрического слоя обычно уменьшается, что объясняется внедрением в двойной электрический слой больших органических молекул. Однако, по мнению авторов (¹¹), некоторые эффективные ингибиторы, адсорбируясь, не уменьшают, а, наоборот, увеличивают емкость двойного электрического слоя.

Из емкостных зависимостей следует, что ингибитор подистый бензилхинолиний при введении его в раствор $MgCl_2$ обуславливает сдвиг стационарного потенциала (на кривых обозначен стрелками) в положительную сторону почти на 15 мВ, что свидетельствует о преимущественном торможении анодного процесса, т. е. процесса ионизации металла. Последнее является, по-видимому, одной из основных причин эффективного торможения процесса зарождения и развития коррозионно-усталостной трещины.

Физико-механический институт
Академии наук СССР
Львов

Поступило
12 I 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Сборн. Водный режим тепловых электростанций, М., 1965. ² Г. В. Карпенко, Н. Н. Ткаченко и др., Физ.-хим. мех. матер., 7, 1, 51 (1971). ³ Г. В. Карпенко, Н. Н. Ткаченко и др., Там же, 8, 2, 105 (1972). ⁴ Н. Н. Ткаченко и др., Там же, 8, 1, 29 (1972). ⁵ В. Н. Кузнецов, Теплоэнергетика, 4, 12, 70 (1957). ⁶ R. L. Coble, W. D. Kingery, J. Am. Ceram. Soc., 38, 1 (1955). ⁷ E. M. Baroody et al., J. Am. Ceram. Soc., 38, 1 (1955). ⁸ W. R. Buessem, E. A. Bush, J. Am. Ceram. Soc., 38, 1 (1955). ⁹ И. Ю. Лискевич, Н. Н. Ткаченко и др., Физ.-хим. мех. матер., 4, 6, 749 (1968). ¹⁰ В. Г. Осипов, Зав. лаб., 15, 11, 1339 (1949). ¹¹ Б. Б. Дамаскин, О. А. Петрий, В. В. Батраков, Адсорбция органических соединений на электродах, «Наука», 1968.