

Є.І.Крижанівський, Г.М. Никифорчин

КОРОЗІЙНО- ВОДНЕВА ДЕГРАДАЦІЯ

НАФТОВИХ І ГАЗОВИХ
ТРУБОПРОВОДІВ ТА ЇЇ
ЗАПОБІГАННЯ

НАУКОВО-ТЕХНІЧНИЙ
ПОСІБНИК

ТОМ

1

Є.І. Крижанівський, Г.М. Никифорчин

ПЕРЕДМОВА

КОРОЗІЙНО-ВОДНЕВА ДЕГРАДАЦІЯ НАФТОВИХ І ГАЗОВИХ ТРУБОПРОВODІВ ТА ЇЇ ЗАПОБІГАННЯ

Науково-технічний посібник

У трьох томах

Том 1

ОСНОВИ ОЦІНЮВАННЯ ДЕГРАДАЦІЇ ТРУБОПРОВODІВ

Редактор

академік НАН України

В.В. Панасюк

Івано-Франківськ - Львів

2011

Крижанівський Є.І., Никифорчин Г.М. Корозійно-воднева деградація нафтових і газових трубопроводів та її запобігання: Науково-технічний посібник / Під ред. В. В. Панасюка. У 3-х т. – Т. 1: Основи оцінювання деградації трубопроводів. – Івано-Франківськ: xxxxxxxx, 2011. – 457 с.

Розглянуто основні відомості про корозію, корозійно-механічне руйнування, тріщиностійкість і водневу крихкість конструкційних сталей. Вивчено протикорозійні властивості захисних покриттів і описано методи та засоби обстеження і діагностування технічного стану трубопроводів. Подано методи розрахунку конструкційної міцності труб з корозійними дефектами.

Для науковців, інженерно-технічних спеціалістів, які працюють у галузі проектування, виготовлення та експлуатації промислових та магістральних нафтогазопроводів та резервуарів, для студентів та аспірантів відповідних спеціальностей.

Лл.: 222. Табл.: 42. Бібліогр.: 533 назв.

The main information about corrosion, corrosion-mechanical fracture, crack growth resistance and hydrogen embrittlement of structural steels are considered. Corrosion resistant properties of protective coatings and the methods and facilities of an inspection and diagnostics of pipelines technical state are given. The methods of structural strength calculation of pipe with corrosion defects are described.

For scientists, engineering specialists that work in the field of design, production and operation of oil and gas industrial and main pipelines, for students of according specialities.

Fig.: 222. Tabl.: 42. Bibliogr.: 533.

Рецензенти:

академік НАН України **В. І. Махненко**

член-кореспондент НАН України **В. І. Похмурський**

д-р техн. наук, професор **Б. В. Будзуляк**

Друкується за постановою вчених рад

Івано-Франківського національного технічного університету нафти і газу та Фізико-механічного інституту ім. Г. В. Карпенка НАН України

ISBN 978-966-694-076-9

ISBN 5-12-000300-1

©

ІФНТУНГ, 2011

© ФМІ ім. Г.В.Карпенка, 2011

ЗМІСТ

ПЕРЕДМОВА	5
ВІД АВТОРІВ	9
1. ЗАГАЛЬНІ ВІДОМОСТІ ПРО КОРОЗІЮ МЕТАЛІВ.....	13
1.1. Причини виникнення та види корозійних уражень.....	13
1.2. Характеристика та механізми корозійних процесів.....	20
1.3. Загальна характеристика методів дослідження корозійних процесів.....	27
1.4. Методи вимірювання швидкості корозії.....	36
1.5. Пришвидшення корозії механічними напруженнями.....	43
1.6. Особливості корозії сталей за дії локальних гальванопар.....	54
1.7. Особливості ґрунтової корозії.....	58
1.8. Корозія металів, спричинена блукальними струмами.....	66
1.9. Методи захисту від корозії та оцінка їх ефективності.....	70
Література до 1 розділу.....	79
2. ОСНОВИ КОРОЗІЙНОГО РОЗТРІСКУВАННЯ МЕТАЛІВ	84
2.1. Поняття корозійного розтріскування металів.....	84
2.2. Методики випроб металів на корозійне розтріскування.....	87
2.3. Загальні закономірності корозійного розтріскування сталей.....	94
2.4. Механізми корозійного розтріскування сталей.....	107
2.5. Особливості корозійного розтріскування зварних з'єднань конструкційних сталей.....	110
2.6. Способи підвищення опору корозійному розтріскуванню металів.....	113
Література до 2 розділу.....	119
3. ОСНОВИ КОРОЗІЙНОЇ ВТОМИ МЕТАЛІВ.....	121
3.1. Поняття втоми і корозійної втоми металів.....	121
3.2. Методики випроб металів на корозійну втому.....	128
3.3. Загальні закономірності корозійної втоми сталей.....	135
3.4. Механізми корозійної втоми сталей.....	142
3.5. Способи підвищення опору корозійній втомі металів.....	149
Література до 3 розділу.....	158
4. ОСНОВИ МЕХАНІКИ КОРОЗІЙНОГО РУЙНУВАННЯ..	163
4.1. Підходи лінійної механіки руйнування.....	163
4.2. Підходи нелінійної механіки руйнування.....	169
4.3. Особливості використання підходів механіки руйнування для.....	

оцінювання опору росту корозійних тріщин.....	174
4.4. Закономірності росту тріщин корозійного розтріскування сталей	189
4.5. Закономірності росту в сталях корозійно-втомних тріщин	195
4.6. Механізм впливу корозивних середовищ на корозійно-статичний ріст тріщин у сталях.....	200
4.7. Механізм впливу корозивних середовищ на корозійно-втомний ріст тріщин у сталях.....	205
4.8. Діаграми конструкційної міцності сталей за опірністю корозійному розтріскуванню	210
4.9. Діаграми конструкційної міцності сталей за опірністю корозійно- втомному росту тріщин	215
4.10. Способи підвищення корозійної тріщиностійкості сталей	221
Література до 4 розділу	228
5. ВОДНЕВА ДЕГРАДАЦІЯ МЕТАЛІВ.....	232
5.1. . Стан водню в металах.....	232
5.2. Механізми водневої крихкості.....	240
5.3. Загальні закономірності впливу водню на статичну міцність сталей	249
5.4. Загальні закономірності впливу водню на втомну міцність сталей	258
5.5. Вплив водню на статичну тріщиностійкість сталей	261
5.6. Вплив водню на циклічну тріщиностійкість сталей	269
5.7. Фрактографічні особливості водневої деградації сталей	280
Література до 5 розділу	290
6. ВЛАСТИВОСТІ ПРОТИКОРОЗІЙНИХ ПОКРИВІВ ТРУБОПРОВІДІВ	294
6.1. Навантаження труб в експлуатаційних умовах	294
6.2. Основні властивості захисних покриттів	302
6.3 Роботоздатність покриттів трубопроводів	306
6.4. Сучасні тенденції в розробленні вітчизняних захисних покриттів	322
Література до 6 розділу	330
7. МЕТОДИ ТА ЗАСОБИ ОЦІНЮВАННЯ ТЕХНІЧНОГО СТАНУ ТРУБОПРОВІДІВ.....	333
7.1. Загальна характеристика методів технічної діагностики	333
7.2. Основи обстеження і моніторингу стану трубопроводів	339
7.3 Внутрішньотрубна діагностика трубопроводів.....	343
7.4. Акустико-емісійне діагностування трубопроводів	356
7.5. Електрометричні контактні методи обстежень підземних трубопроводів.....	359
7.6. Безконтактні методи обстеження протикорозійного стану підземних трубопроводів.....	365
7.7. Електрохімічний моніторинг корозійного стану трубопроводів..	375
7.8. Діагностика деградації властивостей сталей трубопроводів	379
Література до 7 розділу	392
8. ОСНОВНІ ПОЛОЖЕННЯ РОЗРАХУНКУ КОНСТРУКЦІЙНОЇ МІЦНОСТІ ТРУБ З ДЕФЕКТАМИ	398
8.1. Навантаження труб в експлуатаційних умовах.....	398

8.2. Діагностування напруженого стану трубопроводів в околі зварних з'єднань	401
8.3 Характеристика дефектів у трубопроводах	405
8.4. Оцінювання дефектів трубопроводів за ступенем небезпеки	408
8.5. Розрахунок граничного навантаження в'язкого руйнування	422
8.6. Оцінювання локального руйнування трубопровідних сталей для транспортування сумішей водню і природного газу.....	431
8.7. Методики ризик-аналізу магістральних трубопроводів	439
Література до 8 розділу	447

ПЕРЕДМОВА

ВІД АВТОРІВ

1. ЗАГАЛЬНІ ВІДОМОСТІ ПРО МАГІСТРАЛЬНІ ТРУБОПРОВІДИ	
1.1 Причини виникнення та види корозійних уражень	1
1.2 Механізми виникнення та механізми корозійних уражень	1
1.3 Загальні закономірності механізму корозійних уражень	1
1.4 Методи діагностики корозійних уражень	1
1.5 Особливості корозійних уражень сталей	1
1.6 Особливості корозійних уражень сталей	1
1.7 Особливості корозійних уражень сталей	1
1.8 Корозія сталей, спричинена блуждаючими струмами	1
1.9 Методи захисту сталей від корозії	1
2. ОСНОВНІ ВИДИ ПОШКОДИННЯ ТА МЕТОДИ ДІАГНОСТИКИ	
2.1 Основні види пошкодження	1
2.2 Методи діагностики пошкодження	1
2.3 Особливості діагностики пошкодження	1
2.4 Механізми виникнення пошкодження	1
2.5 Особливості діагностики пошкодження	1
2.6 Способи підсилення корозійної стійкості сталей	1
3. ОСНОВНІ ВИДИ ПОШКОДИННЯ ТА МЕТОДИ ДІАГНОСТИКИ	
3.1 Основні види пошкодження	1
3.2 Методи діагностики пошкодження	1
3.3 Особливості діагностики пошкодження	1
3.4 Механізми виникнення пошкодження	1
3.5 Особливості діагностики пошкодження	1
3.6 Методи підсилення корозійної стійкості сталей	1
3.7 Особливості діагностики пошкодження	1
3.8 Методи підсилення корозійної стійкості сталей	1
4. ОСНОВНІ ВИДИ ПОШКОДИННЯ ТА МЕТОДИ ДІАГНОСТИКИ	
4.1 Підкожна лінійна механічна тріщина	1
4.2 Підкожна не лінійна механічна тріщина	1
4.3 Особливості використання підкожних механічних тріщин для	1
4.4 Навантаження труби в експлуатаційних умовах	1

Ye.I. Kryzhanivsky, H.M. Nykyforchyn

**CORROSION-HYDROGEN
DEGRADATION OF OIL AND
GAS PIPELINES AND ITS
PREVENTION**

**Engineering Handbook
in three volumes**

Volume 1

**BASES FOR AN EVALUATION OF
PIPELINES DEGRADATION**

Editor

**Academician of NAS of Ukraine
V.V. PANASYUK**

Ivano-Frankivsk – Lviv

2011

Наукове видання

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ, МОЛОДІ ТА СПОРТУ УКРАЇНИ
Івано-Франківський національний технічний університет нафти і газу

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка

КОРОЗІЙНО-ВОДНЕВА ДЕГРАДАЦІЯ НАФТОВИХ І ГАЗОВИХ ТРУБОПРОВОДІВ ТА ЇЇ ЗАПОБІГАННЯ

Науково-технічний посібник

Том 1

За редакцією академіка НАН України **В.В. Панасюка**

Крижанівський Є.І., Никифорчин Г.М.

ОСНОВИ ОЦІНЮВАННЯ ДЕГРАДАЦІЇ ТРУБОПРОВОДІВ

Редактор **Бриняк Д. С.**

Комп'ютерний набір і верстка **Греділь М. І.**

Видавництво Івано-Франківського національного технічного університету нафти і газу.

76019, Івано-Франківськ, Карпатська, 15

Друк фірми „ТАЛІЯ” тел.: (03474) 46-8-98, 46-4-38, e-mail: pp.talya@ukr.net

Корозійно-воднева деградація нафтових і газових трубопроводів та її запобігання: Науково-технічний посібник / Під ред. В. В. Панасюка. У 3-х т. – Т. 1: Основи оцінювання деградації трубопроводів. – Івано-Франківськ: видавництво Івано-Франківського національного технічного університету нафти і газу, 2011. – 457 с.

ISBN 978-966-694-076-9

Розглянуто основні відомості про корозію, корозійно-механічне руйнування, тріщиностійкість і водневу крихкість конструкційних сталей. Вивчено протикорозійні властивості захисних покриттів і описано методи та засоби обстеження і діагностування технічного стану трубопроводів. Подано методи розрахунку конструкційної міцності труб з корозійними дефектами.

Для науковців, інженерно-технічних спеціалістів, які працюють у галузі проектування, виготовлення та експлуатації промислових та магістральних нафтогазопроводів та резервуарів, для студентів та аспірантів відповідних спеціальностей.

ББК 39.77 – 08 + 39.76 - 08

УДК 539.4:656.56:620.191:620.194

РОЗДІЛ 3 ОСНОВИ КОРОЗІЙНОЇ ВТОМИ МЕТАЛІВ

3.1. Поняття втоми і корозійної втоми металів

Втома металів – процес накопичення пошкод за дії тривалого циклічного навантаження матеріалу, що приводить до зародження і субкритичного поширення тріщини аж до остаточного (спонтанного) руйнування, а опірність матеріалу втомі характеризує його витривалість. Це один з найпоширеніших видів руйнування, властивий всім конструкційним матеріалам, на відміну від заповільненого руйнування під тривалим статичним навантаженням, характерним тільки певному класу матеріалів певного структурного стану.

Базовою характеристикою опору втомному руйнуванню у широкому діапазоні кількості циклів навантаження N слугує діаграма втоми (крива Веллера, рис. 3.1) – залежність кількості циклів до руйнування зразка (виробу) від прикладеного напруження σ . Такі діаграми будують на основі випроб серії зразків однакової геометрії за ідентичних умов механічного навантаження стосовно його виду

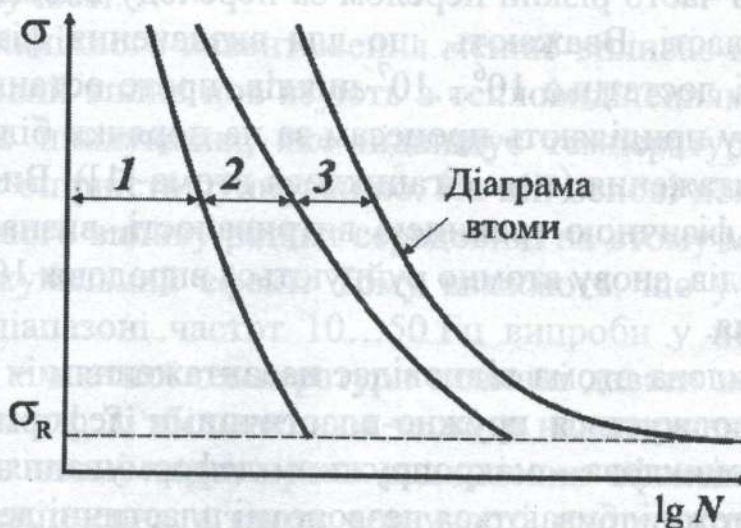


Рис. 3.1. Стадії втомного руйнування (схема): 1 – зміцнення-знеміцнення; 2 – зародження тріщини; 3 – її поширення.

(м'яке чи жорстке), типу (згин, розтяг-стиск, закрут, внутрішній гідростатичний тиск чи комбіноване навантаження), а також частоти f , форми циклу і коефіцієнта асиметрії R . Асимптотичний вихід кривої 3 завершується границею витривалості σ_R (для найуживанішої синусоїдальної форми циклу σ_{-1}). Таке позначення границі витривалості є свідченням визначального впливу асиметрії циклу навантаження на втомну витривалість матеріалів, тоді як вплив частоти зазвичай незначний.

На рис. 3.1 подано три стадії втоми конструкційних матеріалів. На першій стадії (обмежена кривою 1) відбуваються процеси мікропластичної деформації на субструктурному рівні, які визначаються станом металу та умовами навантаження. Залежно від того, чи матеріал є циклічно зміцнювальний чи знеміцнювальний, протікають відповідні процеси, які завершуються розсіяною нано- і мікропошкоджуваністю. Це інкубаційний період зміни стану металу. На другій стадії (область між кривими 1 і 2) утворюються мікротріщини, як правило, у приповерхневих шарах металу, які створюють суттєву концентрацію напружень і формують магістральну тріщину. Ці дві стадії визначають період до зародження втомної тріщини, як правило, з поверхні чи підповерхнево. Третя стадія (область між кривими 2 і 3) передбачає субкритичний ріст магістральної тріщини до катастрофічного руйнування.

Розрізняють мало- і багатоциклову область циклічного навантаження і, відповідно, малоциклову і багатоциклову втоми. Малоциклова втома обмежується $(2...5) \cdot 10^4$ циклами навантаження, їй властиві свої закономірності і механізми руйнування, а реальні діаграми втоми мають часто різкий перелом за переходу від мало- до багатоциклової області. Вважають, що для визначення фізичної границі витривалості достатньо $10^6...10^7$ циклів, проте останнім часом підвищену увагу приділяють процесам за на порядки більшої кількості циклів навантаження (т.зв. гігациклова втома [1]). Виявлено [2], що матеріали з фізичною границею витривалості, визначеною на базі $10^6...10^7$ циклів, знову втомно руйнуються впродовж $10^8...10^{10}$ циклів навантаження.

Малоциклова втома відповідає навантаженням $\sim (0,8...1,2) \sigma_{0,2}$, тому супроводжується пружно-пластичними деформаціями, в той час як багатоциклова – макропружним деформуванням. В останньому випадку теж відбуваються незворотні пластичні деформації, проте на мікрорівні, що загалом дає можливість розглядати втоми як накопичення циклічної деформації. За малоциклової втоми це нако-

пичення чітко фіксується петлею гістерезису на залежності “напруження–деформація”, яка є характеристикою розсіювання енергії під час циклування і часто використовується для оцінювання опору матеріалу втомному руйнуванню.

Оскільки зародження втомної тріщини визначається накопиченням мікропластичних деформацій, ця стадія контролюється рівнем дотичних напружень і приповерхнева мікротріщина утворюється у напрямі максимальних зсувових деформацій. У той же час її подальше поширення пов’язане з переорієнтацією перпендикулярно дії максимальних нормальних напружень. Таким чином, можна розділяти втому на стадії зародження і поширення тріщини.

До головних чинників, які характеризують умови циклічного навантаження, відносять асиметрію, частоту і температуру випроб, а також вплив корозивно-наводнювальних середовищ. Зміни асиметрії циклу досягають зміною статичної компоненти, при цьому з підвищенням R понижується опірність втомному руйнуванню. Відповідно стискальна статична компонента має позитивний вплив і це використовують для створення різними поверхневими зміцнювальними обробками залишкових стискальних напружень, що разом із робочим циклічним навантаженням понижує реальну асиметрію напружень у приповерхневих шарах, де зазвичай зароджується втомна тріщина.

Суттєво понижує опірність руйнуванню накладання незначної циклічної компоненти на тривале статичне навантаження ($R = 0,95 \dots 0,97$). Така схема навантаження сприяє розблокуванню бар’єрів для мікропластичної деформації та інтенсифікації процесів циклічної повзучості.

Частота циклічного навантаження менше впливає на втому металів, а можливий вплив пов’язують з тепловиділенням під час високочастотного циклування, яке підвищує температуру металу, а отже, понижує опірність руйнуванню. На цій основі пояснюють випадки позитивного впливу рідких середовищ на втому матеріалу через їх охолоджувальний ефект. Тому вважають, що у звичайному (технічному) діапазоні частот 10...50 Гц випробування у нейтральному середовищі за кімнатної температури повинні давати незалежні від частоти результати. Зі збільшенням частоти навантаження підвищується опірність втомі через прояв швидкісних ефектів циклічного зміцнення і знеміцнення, а також повзучості, проте витривалість через саморозігрів металу може і знижуватись.

Вплив температури випроб нижче і вище кімнатної має свої особливості. Оскільки опірність втомному руйнуванню визначається опірністю мікропластичній деформації (зсуву), зі зниженням температури підвищується втомна витривалість металів. Разом з тим за наявності концентраторів напружень ефект зниження температури важко передбачити, так як може проявитися низькотемпературна крихкість і в результаті опірність втомі зменшиться.

Температури вище кімнатної, як правило, зменшують довговічність металів, проте тут слід враховувати можливі процеси деформаційного старіння, які інтенсивніші за вищих температур. Оскільки деформаційне старіння супроводжується зміцненням металу і підвищенням опірності мікропластичній деформації, це може позитивно вплинути і на витривалість, а температурні залежності втомної витривалості можуть бути немонотонними. Зазначимо, що роль газоподібних середовищ у процесах втоми, які можна загалом вважати неагресивними, зростає з підвищенням температури циклічного навантаження.

Втомне руйнування найвірогідніше у місцях концентрації напружень, конструктивних чи технологічних, яким, крім того, властивий складний напружений стан. Особливості механічної ситуації порівняно з напруженнями на гладкій поверхні описують низкою коефіцієнтів. Зокрема, теоретичний коефіцієнт концентрації напружень α_σ визначається як відношення максимального нормального напруження σ_{\max} до середнього номінального σ_n

$$\alpha_\sigma = \sigma_{\max} / \sigma_n \quad (3.1)$$

і для поширених випадків його можна визначити з номограм Г. Нейбера [3] і Р. Петерсона [4].

Чутливість металів до концентрації напружень за циклічного навантаження визначають ефективним коефіцієнтом концентрації напружень K_σ , наприклад, для границі витривалості при $R = -1$

$$K_\sigma = \sigma_{-1} / \sigma_{-1c}, \quad (3.2)$$

де σ_{-1c} – номінальна границя витривалості для зразків із заданим концентратором. Коефіцієнт K_σ звичайно нижчий за α_σ , що пояснюють нижчими реальними напруженнями порівняно з обчисленими за співвідношеннями теорії пружності через пластичну деформацію матеріалів в околі концентратора. Тому відмінності у коефіцієнтах K_σ і α_σ зростають зі збільшенням циклічного навантаження і зменшуються з ростом міцності матеріалу.

Чутливість матеріалу до концентрації напружень можна визначити і коефіцієнтом q_σ [5]

$$q_{\sigma} = (K_{\sigma} - 1) / (\alpha_{\sigma} - 1), \quad (3.3)$$

який якраз і відбиває відмінності між K_{σ} та α_{σ} і дає можливість порівнювати різні матеріали і їх стани за чутливістю до концентрації напружень.

Можливі випадки незначної чутливості до концентрації напружень крихких матеріалів. Для прикладу, у чавунах зі структурою пластинчастого графіту, який створює у матриці високу концентрацію напружень, виготовлення конструктивних надрізів, гострота яких поступається тонким пластинкам графіту, практично не впливає на механічні умови деформування такого матеріалу.

Оскільки втомні тріщини зароджуються зазвичай від поверхневого шару металу, його стан важливий у формуванні опірності втомному руйнуванню, особливо в умовах багаточислової втоми. На втомну міцність впливає низка чинників, які пов'язані з умовами поверхневого оброблення металів [6]: шорсткість поверхні; наклеп поверхневого шару; залишкові напруження; структурно-фазові зміни, зумовлені нагрівом поверхні під час її оброблення.

З підвищенням чистоти поверхні різними фінішними операціями суттєво збільшується границя витривалості металів, особливо у високоміцному стані, коли дефекти поверхні слугують ефективними концентраторами напружень. Вплив стану поверхні зменшується з ростом амплітуди навантаження.

Наклеп поверхневого шару супроводжується, як правило, створенням у ньому залишкових напружень, тому інколи важко виділити роль кожного з цих чинників окремо, хоч вважають, що роль залишкових напружень визначальна. Оскільки вони сумуються з робочими, то суттєво впливають на втомну міцність лише за умови сумірності цих напружень. Технологічно стараються формувати на поверхні стискальні залишкові напруження, а до числа найефективніших і широкоживаних способів їх створення відносяться різні види поверхневого пластичного деформування (ППД). Позитивний вплив ППД зростає з інтенсифікацією пластичної деформації, проте до певної міри (ефект перенаклепу), що пов'язано, очевидно, з недопустимим вичерпуванням пластичності і розвитком пошкод.

Через сумісну дію циклічного навантаження і корозивно-агресивного середовища суттєво знижується опірність металічних матеріалів руйнуванню (корозійна втома). Загалом проблема охоплює широке коло матеріалів і їх станів [7–9], проте вона особливо гостра для високоміцних матеріалів та після поверхневого зміцнення для забезпечення високої міцності і зносотривкості. Оскільки су-

часні тенденції у матеріалознавстві спрямовані на розроблення високоміцних матеріалів, а робочі умови для відповідальних конструкцій практично завжди передбачають дію корозивно-наводнювальних середовищ (для високоміцних сплавів навіть вологе повітря розглядають як агресивне середовище), то цей аспект необхідно враховувати, обґрунтовуючи роботоздатність конструкцій. Адже часто певні металознавчі, технологічні і інші заходи, які підвищують опір втоми на повітрі, виявляються неефективними, а то і шкідливими в умовах дії корозивних середовищ.

Агресивна дія корозивного середовища проявляється як на стадії зародження, так і на стадії поширення втомної тріщини. Разом з тим середовище настільки інтенсифікує зародження тріщини, що може принципово змінити співвідношення між довговічностями на цих стадіях у бік збільшення частки стадії поширення тріщини. Якщо порівнювати роль середовища на стадії зародження тріщини в умовах КР і корозійної втоми, то в останньому випадку реалізуються сприятливіші умови для прояву електрохімічної мікрогетерогенності як рушійної сили корозійно-механічного руйнування. По-перше, реверсивна пластична деформація матеріалу під час циклічного навантаження забезпечує суттєвіші відмінності на мікрорівні в ступені деформації, ніж за статичного навантаження, а локальні ділянки деформованішого матеріалу мають вищу енергію і, відповідно, схильніші до анодного розчинення. По-друге, різна інтенсивність пластичної деформації на мікрорівні зумовлює локальне руйнування бар'єрних поверхневих плівок і локальний доступ середовища до свіжоутворених поверхонь. Тобто до структурної додається ще деформаційна і зумовлена поверхневими плівками мікрогетерогенності, які сукупно і визначають електрохімічну мікрогетерогенність. Це робить активнішими на циклічно деформованій поверхні локальну електрохімічну корозію і наводнювання металу.

З іншого боку, втомне руйнування завжди досягається і без дії корозивних середовищ, на відміну від КР, проте діапазон напружень, за яких проявляється їх агресивна дія для цих двох видів корозійно-механічного руйнування, як правило, непорівняльний: для корозійної втоми він набагато більший внаслідок нижчих рівнів напружень. До того ж ширший і діапазон структурних станів (рівнів міцності), чутливих до корозійної втоми.

З підвищенням асиметрії циклу навантаження корозійна втома інтенсифікується не тільки з огляду суто механічного руйнування, але і прояву корозійного розтріскування внаслідок значного статич-

ного складника. Цей ефект властивий і матеріалам, не схильним до корозійного розтріскування, тобто циклічне навантаження активує механізми руйнування, властиві тривалому статичному навантаженню. Під впливом асиметрії навантаження можна розглядати і різкий негативний ефект низькоамплітудного, проте з високим R , навантаження, яке різко інтенсифікує втомне руйнування у наводнювальному середовищі [10].

Інша особливість корозійної втоми, якщо її порівнювати зі втомою в неактивному середовищі, – суттєва роль часового чинника. Тому, оцінюючи вплив корозивних середовищ на втомну міцність металів, важливо враховувати частоту та форму циклу навантаження. Що стосується проявів циклічної повзучості, то вони можуть бути інтенсивніші в корозивних середовищах.

Частотний чинник проявляється у відмінностях впливу корозивних середовищ за випроб на мало- і багатоциклово втому, оскільки зазвичай у першому випадку використовують низьку, а в другому – високу частоту навантаження f . Проте відмінності у впливі середовищ для двох видів втоми не обмежуються різними f , слід брати до уваги і різну відносну тривалість стадій зародження і поширення тріщин за високих та низьких навантажень і відповідні їм механізми впливу середовищ. Особливо це стосується водневомісних середовищ.

Корозивне середовище створює за циклічного навантаження можливості для множинного та багатоплощинного тріщиноутворення, що, з одного боку, призводить до часткової релаксації напружень, а з іншого – до полегшеної появи глибокої чи сприятливо орієнтованої до прикладених напружень тріщини, яка стане магістральною. Тобто, згідно зі статистичною теорією, множинне розтріскування повинно понижувати опір корозійно-втомному руйнуванню. Мікрофрактографічний аналіз поверхонь зламів виявляє зниження енергоємності руйнування порівняно зі втомою на повітрі через появу чи посилення ознак окрихчення матеріалу.

Випроби на втому зразків з концентраторами напружень можуть зумовлювати неоднозначні результати, оскільки вплив середовища може послабляти механічний ефект концентратора [11]. За гострих конструктивних надрізів можна і не виявити негативного впливу середовищ через корозійне затуплення їх дна, яке слугує анодом і активно розчиняється. Такий благотворний вплив властивий, у першу чергу, пластичним сталям, нечутливим до водневої крихкості, коли втрата вихідної концентрації напружень не компенсується

зниженням опору втомному руйнуванню в результаті наводнювання матеріалу в околі надрізу. Зі збільшенням радіуса його вершини втрачається ефект можливого затуплення загальною корозією дна концентратора і зростає можливість його загострення локальною корозією, подібно, як на гладкій поверхні, і тоді проявляється негативний вплив середовища.

3.2. Методики випроб металів на корозійну втому

Основу експериментального обладнання для випроб металів на корозійну втому складають установки і пристрої, призначені для дослідження втомної витривалості на повітрі, значна частина яких серійно випускається. Обов'язковою умовою є оснащення установок робочими камерами для подачі в них корозивних середовищ. Іноді механічну частину такого устаткування модифікують можливостями випроб у широкому діапазоні частот циклічного навантаження включно з дуже низькими (0,1 Гц і менше). Часто конструкція робочої камери передбачає не тільки циркуляцію середовища, контроль його складу (наприклад, барботуванням киснем чи інертним газом або пропусканням через спеціальні сорбенти), можливості введення інгібітору, підтримування певних температури і тиску середовища тощо, але і електрохімічні дослідження. Спеціальні методики розроблені для випроб у вологій атмосфері і за періодичного змочування [7, 8].

Вплив корозивних середовищ на опірність матеріалів втомі визначають на основі порівняльних оцінок на повітрі і в середовищі, при цьому намагаються зберегти однаковими всі інші особливості методики експерименту, зокрема, геометрію і розмір зразків, параметри циклічного навантаження, температуру середовища тощо. За низькочастотних випроб у середовищі допускається навантажувати зразки на повітрі за високої частоти з ігноруванням можливих незначних відмінностей в опорі руйнуванню. База випроб у середовищі більша, ніж на повітрі, якщо відсутня фізична границя втоми. Для сталей база в діапазоні $2 \cdot 10^7 \dots 5 \cdot 10^7$ достатня для встановлення основних закономірностей корозійної витривалості під час дослідження впливу структурно-металургійного чинника, складу і температури середовища і інших чинників, проте її слід збільшити, вивчаючи вплив поверхнево-зміцнювальних обробок, які різко підвищують опір корозійній втомі металу [12]. Це необхідно для виявлення можливості втрати захисних властивостей поверхнево захищеного шару, оскільки після цього опірність корозійній втомі може різко погіршитися

через відмінності в електрохімічній поведінці обробленого і необробленого матеріалів.

Важливою ознакою корозійної втоми конструкційних сталей є відсутність фізичної границі втоми, а крива на діаграмі довговічності асимптотично наближається до осі абсцис. Тому визначають умовну границю втоми як максимальне значення напруження циклу, за якого зразок не руйнується в межах бази випроб.

Для випроб на корозійну втому найчастіше використовують зразки для звичайних досліджень втоми на повітрі [13–15]. Разом з тим не завжди вдається виготовити з реальних виробів зразки рекомендованої геометрії і розмірів. Крім того, для досліджень корозійної втоми важливими є випроби зразків з концентраторами різної геометрії, а також вивчення масштабного фактора, а для цього стандартизовані зразки непридатні.

Методики експериментальних досліджень передбачають циклічне навантаження за контролем деформації (жорстке) або сили (м'яке) і, відповідно, устаткування поділяють на ці дві схеми навантаження. Для малоциклової втоми поширеніше жорстке, а для багатоциклової – м'яке навантаження. Серійні машини для циклічного розтягування придатні для цього, проте, враховуючи велику тривалість випроб серії зразків для побудови діаграми втомного руйнування, доцільно використовувати парк порівняно нескладного устаткування. Зокрема, малоциклову втому часто досліджують на плоских зразках чистим згином частотою 0,1...1 Гц, а багатоциклову – на циліндричних чистим згином з обертанням частотою 0,5...50 Гц.

Оскільки корозивне середовище впливає на деформівність металу, що важливо оцінювати з огляду на зміну ним опірності втоми, такий вплив можна визначати періодичною реєстрацією діаграми навантаження "напруження – деформація" під час циклічного навантаження на повітрі і в середовищі (рис. 3.2) [8]. Перетин пружної ділянки статичного навантаження (крива 1) з непружними циклічного навантаження на повітрі і в середовищі (криві 2 і 3 відповідно) визначає циклічні границі пропорційності σ_{pr}^f і σ_{pr}^{cf} . Крім того, з порівняльного аналізу кривих 2 і 3 можна оцінити вплив середовища і на коефіцієнт циклічного зміцнення $n^f = \text{tg } \alpha$, що теж є важливою характеристикою механічної поведінки металу за циклічного навантаження.

Збагачення експериментальних методик електрохімічними засобами розкриває широкі можливості для виявлення стадійності та механізму корозійно-втомного руйнування, прогнозування його

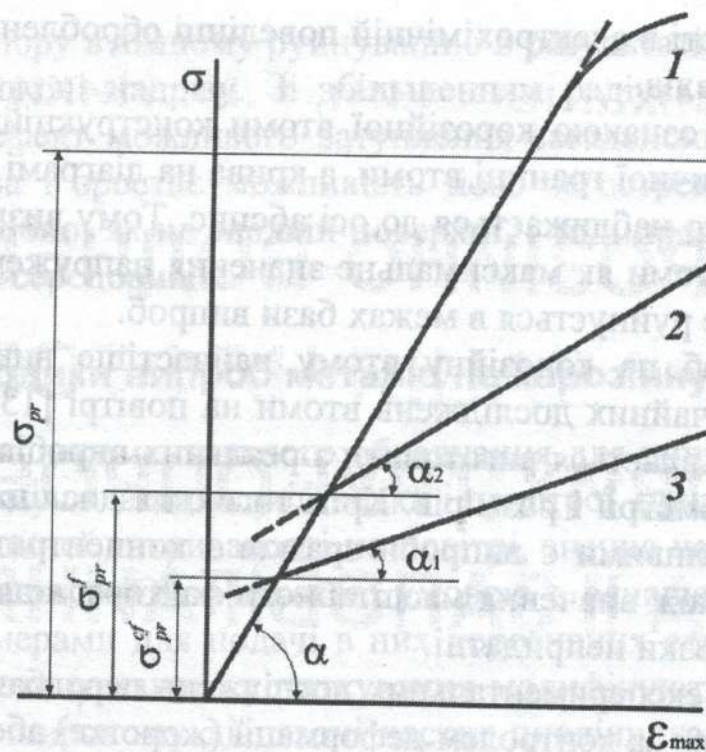


Рис. 3.2. Схематичне зображення частин діаграм статичного (1) і циклічного на повітрі (2), а також в корозивному середовищі (3) навантаження.

опірності, а також розроблення методів протикорозійного захисту [7, 8, 16]. Електрохімічні процедури і вимірювання, які супроводжують випробування металів на корозійну втому з реєстрацією механічних показників, різнопланові: накладання зовнішньої поляризації, вимірювання електродного потенціалу, підтримування певних електрохімічних умов, зокрема, вимірювання струму за підтримування сталим потенціалу тощо.

Оцінювання механічних і електрохімічних показників взаємодії циклічно деформованої поверхні металу з корозивним середовищем в сукупності дає можливість розглядати корозійну втому у взаємозв'язку цих чинників. На рис. 3.3 схематично показано зміну електродного потенціалу поверхні впродовж циклування гладкого зразка до його руйнування (крива 1). З метою порівняльності кривих для навантаженого і ненавантаженого зразка зміну E подано в часі τ .

Характерні ділянки кривої $E - \tau$ відповідають окремим стадіям корозійно-втомного руйнування. Ділянка I свідчить про різке зміщення потенціалу після навантаження зразка, в першу чергу, внаслідок руйнування захисних поверхневих плівок і оголення свіжих поверхонь. Подальший його зсув у від'ємний бік сповільнюється через їх репасивацію з частковим відновленням бар'єрних плівок, що відповідає стадії II. Вона супроводжується субмікроскопічними

зсувовими деформаціями на локальних ділянках. Ця стадія завершується зародженням і розвитком корозійних дефектів, в тому числі мікротріщин (коротких тріщин), вздовж площин ковзання, а відтворює цей процес на кривій $E - \tau$ ділянка III інтенсивнішого зміщення потенціалу. Його подальша стабілізація (ділянка IV) свідчить про припинення утворення нових мікротріщин, а формування з них магистральної довгої тріщини, стан поверхонь якої під час її росту мало впливає на реестрований електродний потенціал. А різкий зсув E на ділянці V ілюструє остаточне руйнування зразка з утворенням ювенільних поверхонь великої площі, які з часом запасивовуються, тому спостерігається реверсивна зміна потенціалу (ділянка VI).

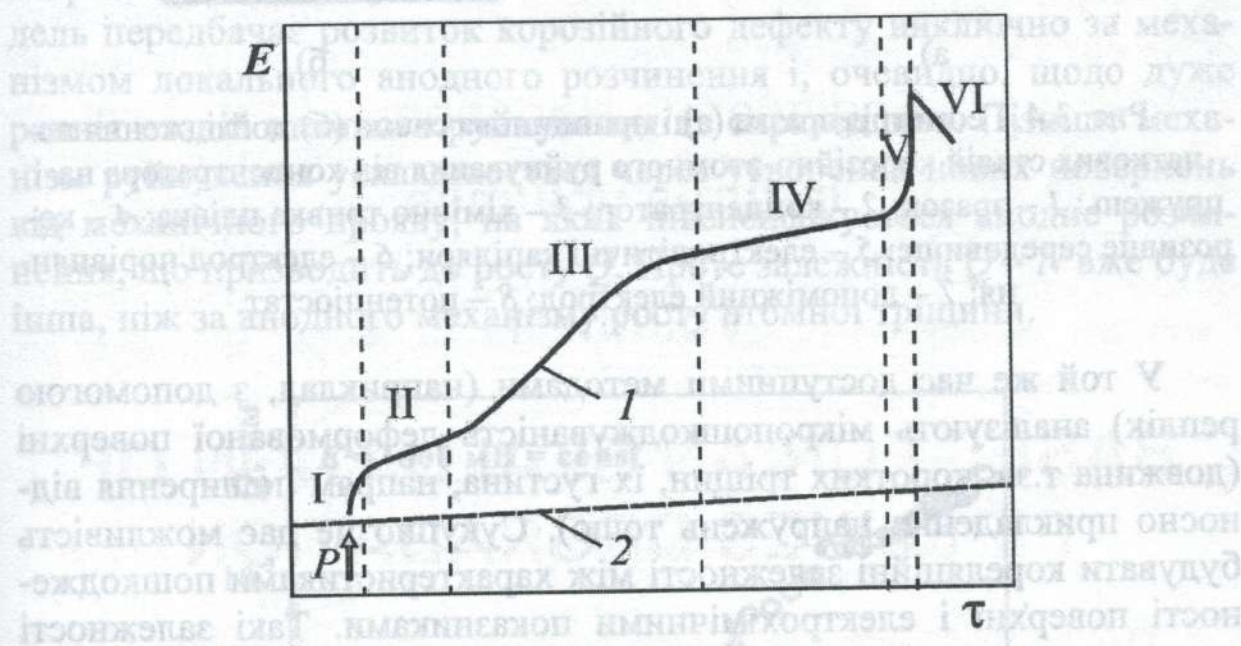


Рис. 3.3. Схематичне зображення зміни електродного потенціалу (у від'ємний бік) вуглецевих сталей за (1) і без (2) циклічного навантаження [8].

З огляду на формування циклічними напруженнями деформаційної мікрогетерогенності ефективні підходи з використанням мікроелектродів з капілярним зондом [17] з внутрішнім діаметром ~ 1 мкм. Часто вимірюють не у заповненій середовищем робочій камері, а у краплі електроліту. Методичні особливості таких експериментів розкрито в праці [18].

Розроблена методика вивчення початкових стадій корозійно-втомного руйнування металів від концентраторів напружень [16]. Використовують балковий зразок з напівколовим концентратором напружень (рис. 3.4, а), який одночасно слугує і мінікамерою, заповненою досліджуванним середовищем. Передбачені електрохімічні

дослідження поверхні концентратора впродовж циклічного навантаження (рис. 3.4, б).

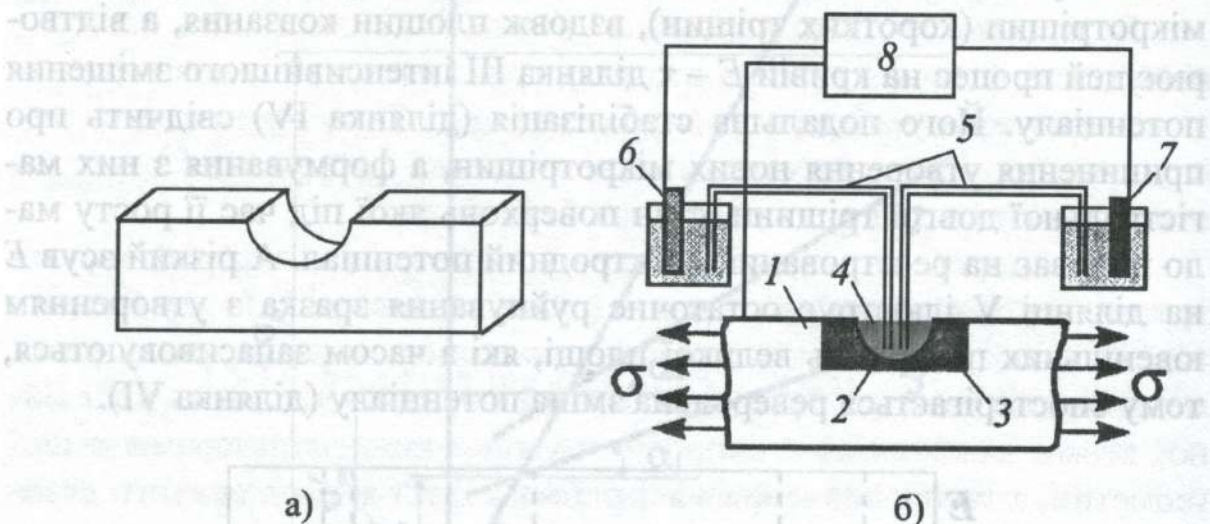


Рис. 3.4. Геометрія зразка (а) і принципова схема (б) дослідження початкових стадій корозійно-втомного руйнування від концентратора напружень: 1 – зразок; 2 – концентратор; 3 – хімічно тривка плівка; 4 – корозивне середовище; 5 – електролітичні капіляри; 6 – електрод порівняння; 7 – допоміжний електрод; 8 – потенціостат.

У той же час доступними методами (наприклад, з допомогою реплік) аналізують мікропошкодженість деформованої поверхні (довжина т.зв. коротких тріщин, їх густина, напрям поширення відносно прикладених напружень тощо). Сукупно це дає можливість будувати кореляційні залежності між характеристиками пошкодженості поверхні і електрохімічними показниками. Такі залежності можуть мати і практичне значення під час діагностування технічного стану тривало експлуатованих конструкцій.

На основі реєстрації густини струму i за постійного потенціалу E визначають параметр Q як об'єм розчиненого з одиниці поверхні металу залежно від кількості циклів навантаження N [16]:

$$Q = \frac{M}{zF\rho} \cdot \left(\frac{1}{\omega} \right) \cdot \int_{N_0}^N i(N) dN, \quad (3.4)$$

де M – молекулярна вага металу; ρ – густина металу; z – кількість електронів у анодних реакціях; стала Фарадея; N_0 – кількість циклів навантаження від початку анодного розчинення металу.

Параметр Q розглядають як інтегральну характеристику пошкодженості поверхні. Загалом це можуть бути пітинги, мікротріщини тощо, але якщо домінує один вид корозійного ураження, то за зміною показника Q впродовж циклування можна судити про кінетику корозійного дефекту на різних стадіях його розвитку. Як приклад на

рис. 3.5 подано залежність $Q - N$, побудовану за результатами механічних і електрохімічних випроб циклічним закрутом циліндричних зразків зі сталі 20 у синтетичній морській воді за $R = -1$, $f = 2$ Гц і електродного потенціалу $E = -600$ мВ.

З іншого боку, вивчення стану циклічно деформованої поверхні вказувало на наявність коротких втомних тріщин, розвиток яких був нерегулярним, а сповільнення відповідало платоподібним ділянкам відсутності приросту Q на рис. 3.5. Такий аналіз дає можливість кількісно визначати характеристичні значення цього параметру, які відповідають певним критичним ситуаціям у розвитку мікроскопічного дефекту. Разом з тим зазначимо, що наведена модель передбачає розвиток корозійного дефекту виключно за механізмом локального анодного розчинення і, очевидно, щодо дуже ранніх стадій втомного руйнування це справедливо. Пізніше механізм руйнування ускладнюється через утворення нових поверхонь від механічного прояву, на яких інтенсифікується анодне розчинення, що призводить до росту Q . Проте залежність $Q - N$ вже буде інша, ніж за анодного механізму росту втомної тріщини.

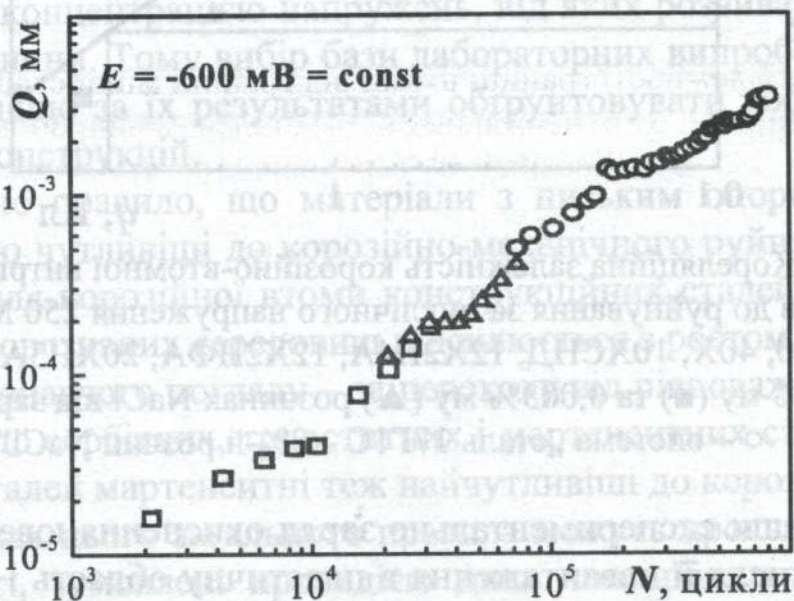


Рис. 3.5. Залежність $Q - N$, для різної амплітуди навантаження закрутом [16]: \square – 180 МПа, Δ – 140, \circ – 100.

На принципі вимірювання електричного заряду g , витраченого на репасивацію свіжоутвореної поверхні, запропоновано експрес-метод оцінювання опору корозійній втомі металів [19]. Особливість випроб полягає у підтримуванні сталим електродного потенціалу на рівні потенціалу корозії в ненапруженому стані, а стадію розванта-

ження здійснюють імпульсно впродовж $2...4 \cdot 10^{-2}$ с, після чого йде витримка впродовж 10 с із реєстрацією зміни густини струму поляризації. Тоді розрахунок заряду окиснення свіжоутвореної поверхні за площею під кривою „струм поляризації – час” кількісно характеризує опір сталі корозійній втомі.

Встановлено чітку кореляцію між електричним зарядом окиснення ювенільної поверхні сталі, який кількісно характеризує інтенсивність на ній електрохімічних реакцій, і опором сталі корозійно-втомному руйнуванню – витривалістю N_f за певного циклічного навантаження (рис. 3.6).

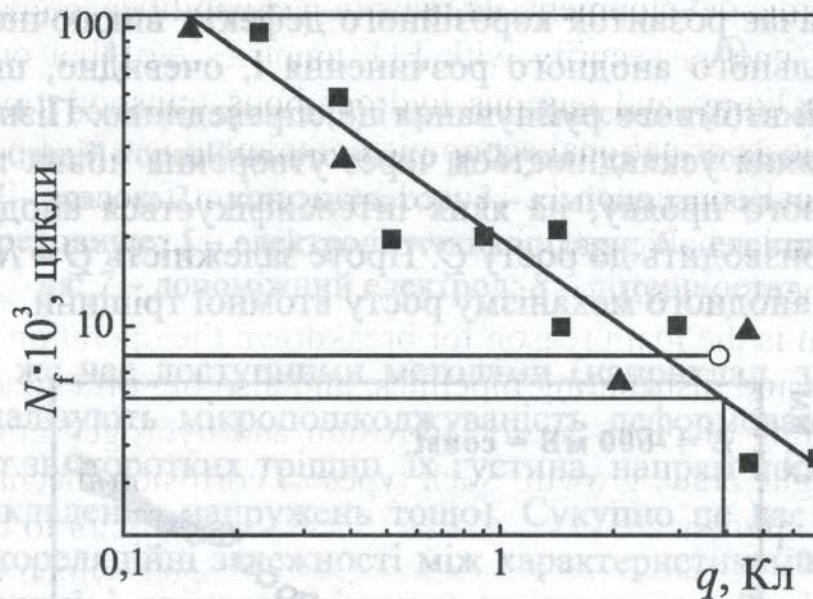


Рис. 3.6. Кореляційна залежність корозійно-втомної витривалості (кількості циклів до руйнування за циклічного напруження 250 МПа) N_f сталей Ст.3сп, 20, 40Х, 10ХСНД, 12Х2Н4А, 12Х2НФА, 20ХН3А, 20Х2Н2М у 3%-му (■) та 0,003%-му (▲) розчинах NaCl від заряду q ; ○ – система „сталь 17Г1С – 3%-й розчин NaCl”.

Визначивши експериментально заряд окиснення ювенільної поверхні сталі після її навантаження в пластичну область і імпульсного розвантаження, можна на основі базової кореляційної залежності „корозійно-втомна витривалість – електричний заряд окиснення” прогнозувати її корозійно-втомну витривалість.

Розроблено методи пришвидшеного оцінювання границі корозійної втоми металів, що пасивуються у корозивних середовищах, в тому числі нержавних сталей [20], які ґрунтуються на закономірностях зміни електрохімічних властивостей впродовж корозійно-втомного руйнування. В основу одного з них використано явище зміни знаку густини струму поляризації за навантажень, що відпо-

відають границі втоми і неперервного зростання струму за вищих. За іншим будують аналітичну залежність між схильністю нержавних сталей до корозійної втоми і додатковим розчиненням металу внаслідок циклічного деформування, а границю корозійної втоми вираховують за відомою границею втоми на повітрі.

3.3. Загальні закономірності корозійної втоми сталей

Загальні закономірності впливу корозивних середовищ на втомне руйнування як вуглецевих і низьколегованих, так і нержавних конструкційних сталей достатньо вивчені [7–9, 11, 12, 21, 22] Як і під час корозійного розтріскування, корозійна втома відтворює процеси як зародження, так і подальшого поширення тріщини. Разом з тим втомне, тим більше корозійно-втомне, руйнування можливе за набагато менших напружень, ніж за тривалого статичного навантаження.

Важливою особливістю корозійної втоми конструкційних сталей є відсутність фізичної границі втоми, на відміну від випроб на повітрі. Це означає, що за зниженого навантаження просто необхідне триваліше циклування (час) для утворення корозійних дефектів з потрібною концентрацією напружень, від яких розвиватимуться механічні тріщини. Тому вибір бази лабораторних випроб має важливе значення, якщо за їх результатами обґрунтовувати роботоздатність реальних конструкцій.

Загальне правило, що матеріали з низьким опором крихкому руйнуванню чутливіші до корозійно-механічного руйнування, справедливе і для корозійної втоми конструкційних сталей. Це означає, що вплив корозивних середовищ підсилюється з ростом їх міцності, а з матеріалознавчого погляду – за переходу від рівноважних феритно-перлітних до сорбітних, трооститних і мартенситних структур. З нержавних сталей мартенситні теж найчутливіші до корозійної втоми.

У рамках цього загального правила можуть проявлятися і певні особливості, зумовлені протидією двох чинників: з підвищенням міцності зростає втомна витривалість на повітрі, а корозивне середовище інтенсивніше її понижує зі збільшенням міцності. Зокрема [22], границя корозійної втоми вуглецевих відпалених сталей з високим запасом пластичності (високим опором крихкому руйнуванню) зростала зі збільшенням вмісту в них вуглецю, тобто домінував чинник росту опору втоми на повітрі. З іншого боку, феритно-перлітні структури можуть мати перевагу над сорбітними через вищу чутливість останніх до дії корозивного середовища, тобто вже домінує інтенсивність впливу середовища.

Протидія згаданих чинників зумовлює слабку структурну чутливість втомної міцності сталей, яка на рис. 3.7. представлена опосередковано границею міцності. Незначні переваги і нержавних сталей проти вуглецевих і низьколегованих.

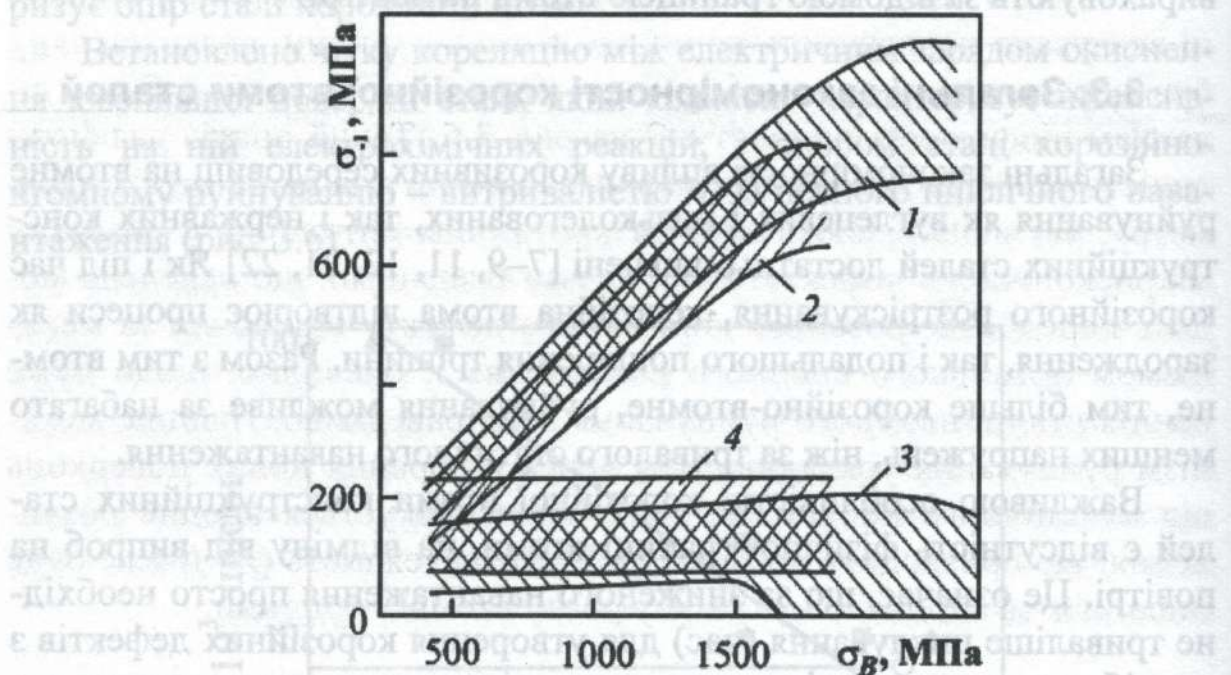


Рис. 3.7. Залежності границі втоми від границі міцності вуглецевих і низьколегованих (1, 3) та нержавних (2, 4) сталей за випроб на повітрі (1, 2) і корозивному середовищі (3, 4).

Вплив легувальних елементів на втомну міцність низьколегованих сталей теж незначний, на противагу їх ролі у формуванні опору втомному руйнуванню на повітрі. Загалом корозійна втома сталей мало залежить від їх хімічного складу, статичної і циклічної міцності на повітрі [12].

Особливістю корозійної втоми вуглецевих і низьколегованих сталей є інверсія впливу масштабного фактора по товщині (діаметру) зразка на границю витривалості порівняно з випробами на повітрі (рис. 3.8 [23]). Для повітря спостерігається звичайна закономірність зниження опору втомі зі збільшенням розмірів зразків, тоді як для корозивного середовища вона протилежна. Таку закономірність неодноразово підтверджували учні Г.В. Карпенка [10, 23], і пов'язували її з проявом електрохімічного чинника. Проте вона не справджується для нержавних сталей типу X18H10. Зауважено, що максимальний вплив властивий діапазону діаметрів зразків 5...50 мм, а за подальшого збільшення розміру ефект зникає.

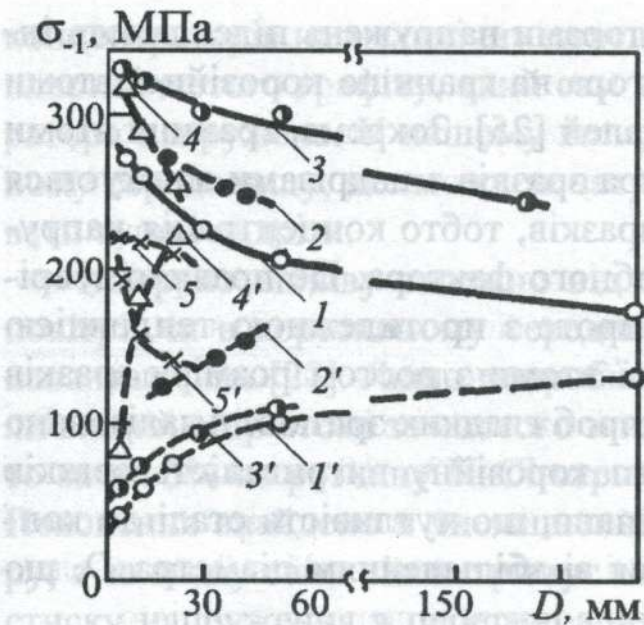


Рис. 3.8. Залежності гра-
ниці втоми зразків від їх діаме-
тра D за випроб на повітрі (су-
цільні лінії) і в 3%-му розчині
NaCl (штрихові):
1, 1' – сталь 35; 2, 2' – 20X;
3, 3' – 38X2H2MA; 4, 4' –
09X14H12M; 5, 5' –
12X18H10T.

Інверсія масштабного фактора властива тільки низькоамплітуд-
ному навантаженню, в той час як високоамплітудній області прита-
манні звичайні закономірності. Тобто за умов домінування механіч-
ного чинника зберігається традиційна для механічних випроб влас-
тивість зниження опору руйнуванню зі збільшенням розмірів зраз-
ків, яку пояснює статистична теорія. Це слугує підтвердженням від-
повідальності саме корозійного (електрохімічного) чинника за прояв
масштабного фактора в низькоамплітудній області навантаження.

Зазначимо, що інверсії впливу масштабного чинника по довжи-
ні зразка, коли його діаметр сталий, не виявлено, тобто тут статис-
тична теорія справедлива для корозійної втоми. Отже, вона не спра-
вджується тільки за зміни діаметра зразків і причину слід шукати в
особливостях зародження і розвитку коротких тріщин [24]. Заува-
жено, що кількість поверхневих тріщин на одиницю довжини зразка
за випроб сталі 40X у 3%-му розчині NaCl у 1,5–2 рази більша для
зразків діаметром 5 мм, ніж 20 мм. Чіткого пояснення цього ефекту
немає, проте природу інверсії масштабного фактора слід шукати,
очевидно, у властивому саме корозійній втомі множинному розтріс-
куванні, що не супроводжує втомне руйнування сталей на повітрі.
Це зрозуміло, оскільки границя витривалості в середовищі нижча,
ніж на повітрі, а за нижчих навантажень та дії корозивного середо-
вища створюються умови для зародження втомних тріщин у бага-
тьох місцях. З іншого боку, більша густина множинного розтріску-
вання для зразків меншого діаметра є чинником пониження втомної
витривалості металу, тобто статистична теорія і тут справедлива,
тільки її треба застосовувати до густини множинного розтріскування.

Випроби зразків з концентраторами напружень підсилюють інверсію впливу масштабного фактора на границю корозійної втоми вуглецевих і низьколегованих сталей [25]. Зокрема, границя втоми на повітрі зі збільшенням діаметра зразків з надрізами знижується різкіше, ніж за випроб гладких зразків, тобто концентрація напружень інтенсифікує прояв масштабного фактора. Це правило зберігається і для корозійної втоми, проте з протилежною тенденцією впливу, тобто границя корозійної втоми з ростом розміру зразків підвищується сильніше проти випроб гладких зразків. Аналізовано вплив гостроти концентратора на корозійну витривалість зразків різного діаметра (рис. 3.9) і показано, що чутливість сталі до концентрації напружень зменшується зі збільшенням діаметра D , що протилежне випробам на повітрі.

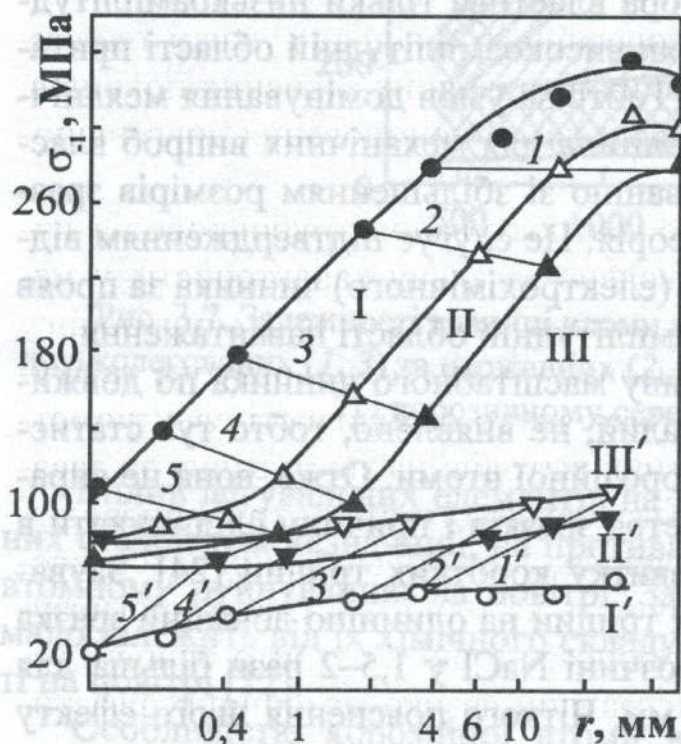


Рис. 3.9. Границя втоми сталі 40X залежно від радіуса заокруглення надрізу r на зразках діаметром 5 мм (I, I'), 20 мм (II, II') і 40 мм (III, III'): 1-5 – випроби на повітрі; 1'-5' – у 3%-му розчині NaCl; відношення $2r/R$ відповідно 1,5; 0,64; 0,16; 0,08; 0,04.

Що стосується впливу глибини надрізу на опір втоми і корозійній втомі, то і тут виявлені протилежні закономірності [26]: якщо за випроб на повітрі за невеликої зміни глибини надрізу різко знижувалась границя втоми, що відповідало різкому росту концентрації напружень, то опір сталі корозійній втомі був практично незмінним для глибини надрізу 0,2...8 мм за сталого діаметра робочого перетину зразка 20 мм. Крім того, опір корозійній втомі мало змінився зі зміною радіуса зразка R в діапазоні 0,1...15 мм. Така закономірність нівелювання ролі концентрації напружень від конструктивних надрізів за дії корозивних середовищ нагадує відому відсутність впливу

концентраторів на механічну поведінку сірого чавуну зі структурою пластинчастого графіту, який сам виконує роль надрізу як концентратора напружень. У нашому випадку така роль належить корозивному середовищу, яке може як затуплювати гострий, так і загострювати тупий надрізи.

Інверсію впливу залежно від того, чи випробування виконували на повітрі, чи в корозивному середовищі, зауважено і для циклічного навантаження [27]. Якщо випробування на повітрі сталі 12X17H2 показали вищий опір втомі за чистого згину порівняно з розтягом-стиском, то за дії 3%-го розчину NaCl отримано протилежну закономірність. Пояснення знайдено в знеміцненні середовищем поверхневого шару, а за згину саме він витримує основне навантаження. За розтяг-стиску напруження в перетині зразка однакові, тому роль середовища тут не проявляється.

Специфічна і роль чистоти поверхні у корозійній тривкості сталей. За втомі на повітрі вона принципово важлива, особливо за низьких амплітуд навантаження. У той же час корозивне середовище часто нівелює роль шорсткості поверхні у формуванні витривалості металів і саме у низькоамплітудній області навантаження [27]. Очевидно, що за дії корозивного середовища роль дефектів поверхні як ефективних концентраторів напружень меншає через можливість розвитку таких дефектів корозійної природи.

Що стосується частоти циклічного навантаження, то з її зменшенням знижується втомна витривалість сталей, оскільки проявляється часовий чинник, важливий під час взаємодії деформованого металу з середовищем. Разом із тим часто доводиться брати до уваги т.зв. охолоджувальний ефект, якщо порівнювати результати випробувань на повітрі і в корозивному середовищі за різних частот навантаження. Зі збільшенням f підвищується тепловиділення і, відповідно, температура металу за випробувань на повітрі, через що понижується його втомна витривалість. Водночас рідке середовище усуває дію цього чинника і опір втомі зростає.

Окремо розглядають малоциклову корозійну втому сталей, коли значна роль механічного чинника, а показником втомної міцності виступає обмежена довговічність. Залишаються проблемними спроби встановити загальні закономірності, щоб оптимізувати структуру сталей з високою корозійно-втомною міцністю. Оскільки роль середовища в зародженні тріщини не така суттєва, як за багатоциклової втомі, то вважають, що вона проявляється головню на стадії поширення тріщини. З іншого боку, відповідальність за суттєве пришви-

дшення росту втомної тріщини покладають на механізм водневого окрихчення, тому його вважають домінуючим і в процесах малоциклової корозійної втоми. На це вказують часто подібні закономірності, що і за випроб у газоподібному водні чи накладання катодної поляризації [28].

Агресивність корозивного середовища для втомного руйнування сталей значною мірою залежить від його складу. Для водних середовищ важливим показником є їх кислотність за загальної закономірності зниження опору корозійній втомі зі зниженням рН. Разом із тим вважають [7], що в діапазоні рН 3...10 зміна кислотності впливає незначно, хоч у деяких випадках ця закономірність може і порушуватися. Особливо агресивні середовища з рН < 3, коли електрохімічний процес протікає з явно водневою деполяризацією.

Кисень, розчинений у водному, близькому до нейтрального, середовищі, посилює його агресивність, оскільки корозійний процес визначає киснева деполяризація. Тому деаерація такого середовища (води і розчину хлориду) може повністю відновити опір корозійній втомі до рівня, властивого випробам на повітрі [7]. Проте знекиснення середовища може не впливати на корозійну втому високоміцної сталі [29], очевидно, через прояв, поряд із механізмом локального анодного розчинення, і водневого чинника. Не спостерігався також вплив деаерації на корозійну втому високоміцної сталі і в умовах циклічного закруту.

Виходячи з позицій агресивного впливу кисню, пояснюють і зниження втомної міцності конструкційних сталей у вологому повітрі, особливо за наявності хлоридів, що вказує на її корозивну природу [30].

Окремий аспект корозійної втоми конструкційних сталей — вплив контактуючих елементів [12, 31]. Ефект залежить значною мірою від їх природи (рис. 3.10), при цьому навіть фторопластові накладки знижують корозійну витривалість сталі.

Накладки незалежно від їх природи руйнують захисні плівки і усувають продукти корозії в зоні контакту, сприяючи прояву корозійного чинника в процесах корозійної втоми. Металеві накладки створюють значні контактні навантаження, що інтенсифікує утворення ювенільних поверхонь, а їх електродний потенціал відносно сталі визначає характер поляризаційного впливу на матеріал під циклічним навантаженням. Зокрема, дюралеві, особливо цинкові, накладки підвищують втомну витривалість сталі, тобто протекторний захист цих матеріалів переважає негативний вплив контактного на-

вантаження від накладок. З іншого боку, латунна накладка суттєво понижує втомну міцність пластичної сталі з феритно-перлітною структурою. Зазначимо, що протекторний захист від анодного розчинення супроводжується інтенсифікацією спряженого процесу катодної деполяризації і під час наводнювання високоміцних сталей на їх опірність корозійній втомі може впливати воднева крихкість.

Порівняння результатів на рис. 3.10, а та б вказує на підвищення опору корозійній втомі зі збільшенням діаметра зразків, при цьому слабшає вплив як самого контактування, так і природи контактуючих накладок. Це свідчить про універсальність прояву масштабного фактора для корозійної втоми вуглецевих і низьколегованих сталей.

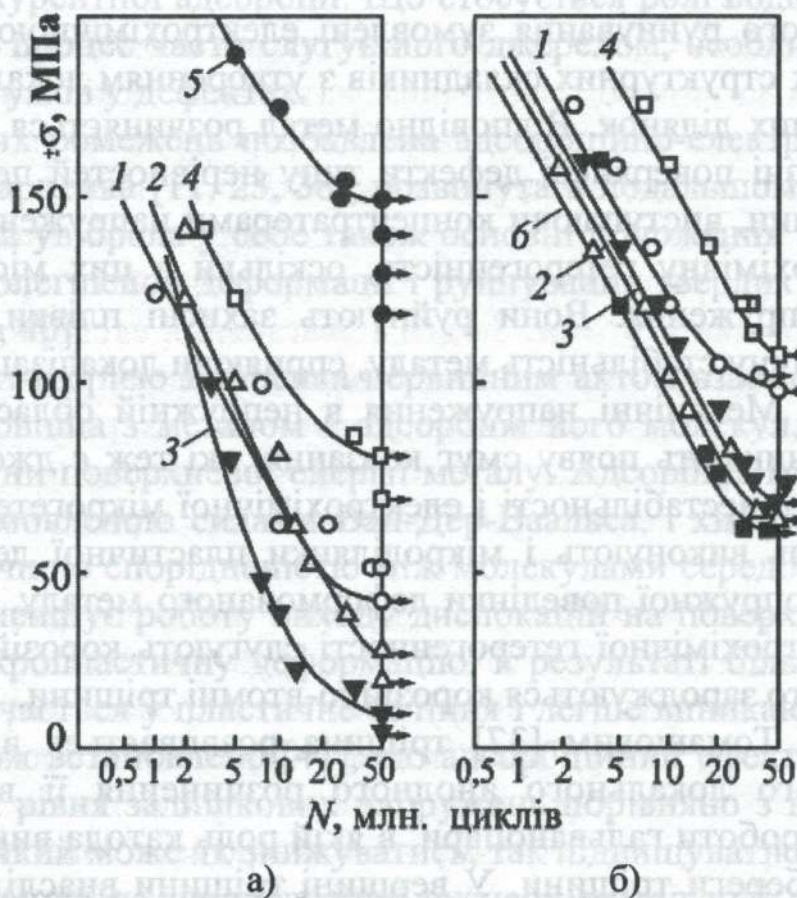


Рис. 3.10. Криві корозійної втоми зразків зі сталі 35 діаметром 5 мм (а) і 27 мм (б) в 3%-му розчині NaCl: 1 – без накладки; 2 – стальна наклад-ка; 3 – латунна; 4 – дюралева; 5 – цинкова; 6 – фторопластова.

Окрема проблема – корозійна втома зварних з'єднань. Більшість літератури стосується оцінок росту втомних тріщин із залученням підходів механіки руйнування, що, очевидно, зумовлене полегше-ним зародженням тріщини у матеріалі зварного з'єднання [32]. Спе-цифіка лабораторних випроб і закономірностей корозійної втоми (роль залишкових напружень, хімічної і структурної неоднорідності,

взаємної поляризації тощо), яка пов'язана з дослідженнями зварних з'єднань, загалом подібна до випроб на корозійне розтріскування. Що стосується кількісних оцінок впливу корозивного середовища на довговічність гладких зразків за циклічного навантаження, то середовище типу морської води їх понижує у 2–3 рази [33–35].

3.4. Механізми корозійної втоми сталей

Механізм корозійної втоми конструкційних металів і сплавів у загальному описано повно [8], враховано стадії як зародження, так і поширення тріщини. Першою, що набула поширення, була електрохімічна гіпотеза Еванса [36], згідно з якою початкові стадії корозійно-механічного руйнування зумовлені електрохімічною гетерогенністю різних структурних складників з утворенням локальних анодних і катодних ділянок. Відповідно метал розчиняється на анодних ділянках. Різні поверхневі дефекти типу нерівностей поверхні, рисок і подряпин, виступаючи концентраторами напружень, підсилюють електрохімічну гетерогенність, оскільки в цих місцях більші локальні напруження. Вони руйнують захисні плівки, знижують термодинамічну стабільність металу, сприяючи локалізації анодного розчинення. Механічні напруження в непружній області навантаження спричиняють появу смуг ковзання, які теж є джерелом термодинамічної нестабільності і електрохімічної мікрогетерогенності. Подібну роль виконують і мікроділянки пластичної деформації у межах макропружної поведінки деформованого металу. Прикладом прояву електрохімічної гетерогенності слугують корозійні пітинги, від яких часто зароджуються корозійно-втомні тріщини.

За Н.Д. Томашовим [37] тріщина розвивається в результаті безперервного локального анодного розчинення її вершини за принципом роботи гальванопари, в якій роль катода виконують пасивовані береги тріщини. У вершині тріщини внаслідок циклічного навантаження, підсиленого все зростаючою концентрацією напружень, постійно утворюються ювенільні поверхні, що зсуває потенціал анода у бік від'ємних значень. Береться до уваги також, що площа берегів тріщини (катодної ділянки) набагато перевищує площу поверхні вершини тріщини, тому анодне розчинення може відбуватися з великою швидкістю, достатньою, щоби обґрунтувати за цим механізмом реальні швидкості росту тріщини. Вважають, що в середовищі достатньо кисню для реалізації механізму кисневої деполяризації.

Незважаючи на здатність теорії Еванса охопити більшість систем “метал – середовище”, вона не стала універсальною, оскільки неспроможна пояснити у ряді випадків зниження корозивним середовищем втомної міцності металів. До них належить агресивний прояв середовища за відсутності пітингоутворення (в кислих розчинах) чи, навпаки, незмінність втомної міцності за його наявності (в лужних розчинах).

Принципова обмеженість теорії Еванса полягала в ігноруванні адсорбційного впливу середовища і водневого чинника. Про роль першого говорить сам факт можливості повного інгібіторного захисту від корозійної втоми сталей додатками, які діють лише за принципом конкурентної адсорбції. Що стосується ролі водню, то електрохімічний процес часто слугує його джерелом, особливо за електрохімічних умов у дефектах.

Згаданих обмежень позбавлена адсорбційно-електрохімічна теорія Г.В. Карпенка [11, 23, 38], розвинута в подальшому його учнями [9]. Вона увібрала у себе також основні положення теорії адсорбційного полегшення деформації і руйнування твердих тіл П.О. Ребіндера [39, 40].

Згідно з теорією Карпенка первинним актом взаємодії корозивного середовища з металом є адсорбція його молекул, що призводить до зміни поверхневої енергії металу. Адсорбція може бути фізичною, зумовленою силами Ван-Дер-Ваальса, і хімічною, спричиною хімічною спорідненістю між молекулами середовища і металу. Вона зменшує роботу виходу дислокацій на поверхню та інтенсифікує мікропластичну деформацію, в результаті більша кількість зерен включається у пластичне течіння і легше виникають лінії ковзання. Також встановлено [41], що адсорбційний ефект проявляється і в зміні рівня залишкових напружень порівняно з циклуванням на повітрі, який може як знижуватись, так підвищуватись.

Незважаючи на незаперечний експериментальний факт адсорбційного зниження поверхневої енергії і полегшення деформації, на перших етапах становлення фізико-хімічної механіки руйнування матеріалів не раз загострювалося питання, чи тільки адсорбція достатня, щоб проявився агресивний вплив середовища на механічну поведінку матеріалу. Зниження втомної міцності лише адсорбцією рідкого середовища (явище адсорбційної втоми) вперше постулював Г. В. Карпенко. Підкреслимо тут встановлене загальне правило: адсорбційний ефект як автономний механізм впливу середовища на міцність металів властивий передусім високоміцним матеріалам,

оскільки в цьому випадку частка поверхневої енергії в загальній енергії руйнування вища, ніж у низькоміцних сплавах.

Цей новий підхід до ролі адсорбції як автономного механізму, відповідального за погіршення механічних властивостей металів, часто не сприймався науковцями [42–44]. Головний їхній аргумент – зниження міцності сталей в органічних середовищах типу спиртів чи олив, які вважали лише поверхнево-активними середовищами, зумовлене не адсорбційним ефектом, а додатками в них води, яка впливає на метал за корозійним чи водневим механізмами. Тому послідовники адсорбційної теорії спрямовували зусилля на максимально можливе очищення модельних поверхнево-активних середовищ від вологи.

Адсорбційний ефект суттєвіший для високоміцних сталей і не проявляється за випроб пластичних матеріалів, оскільки тут частка поверхневої енергії у загальній енергії деформування суттєво нижча.

Зазначимо, що адсорбційно-електрохімічна теорія Карпенка не заперечує, а використовує у своєму арсеналі основні положення теорії Еванса про роль локальної електрохімічної гетерогенності у процесах корозійної втоми. Звідси і збагачення експериментальних методик визначення опірності корозійно-втомному руйнуванню різного виду електрохімічними вимірюваннями. Їх результати дають можливість інтерпретувати стадії корозійної втоми під час циклування залежно від параметрів навантаження, агресивності середовища щодо.

Важлива роль механізму локального анодного розчинення на початкових стадіях корозійно-втомного руйнування від гладкої поверхні чи концентраторів напружень незаперечна. Переконливим аргументом цьому слугує збільшення у переважній більшості випадків тривалості стадії зародження тріщини у сталях за накладання катодної поляризації, яка гальмує анодне розчинення. На рис. 3.11 наведено приклад такого ефекту [16]. Потенціал -600 мВ відповідав потенціалу корозії сталі, а інші E – зміщення у анодний (-400 мВ) чи катодний (-800 мВ) бік. Простежується чітка закономірність зростання кількості циклів до зародження втомної тріщини з ростом E , що гальмує корозійний процес, збільшуючи тривалість стадії зародження тріщини.

Разом з тим відсутній однозначний вплив потенціалу на стадію росту тріщини, коли її довжина a перевищувала $0,2$ мм. За нахилом прямих на рис. 3.11 можна дійти висновку, що найменша швидкість росту тріщини відповідає потенціалу корозії, а його зміщення при-

швидшує кінетику руйнування. Накладання $E = -800$ мВ супроводжується виділенням водню, тому пришвидшений ріст тріщини порівняно з випробами за потенціалу корозії пов'язаний з реалізацією механізму водневого окрихчення. Що стосується анодної поляризації -400 мВ, то на залежності $a - N$ спостерігається зміна нахилу при $a = 1 \dots 2$ мм у бік різкого зниження швидкості росту тріщини, що, очевидно, можна пояснити зміною механізму впливу середовища з локального анодного розчинення на водневе окрихчення.

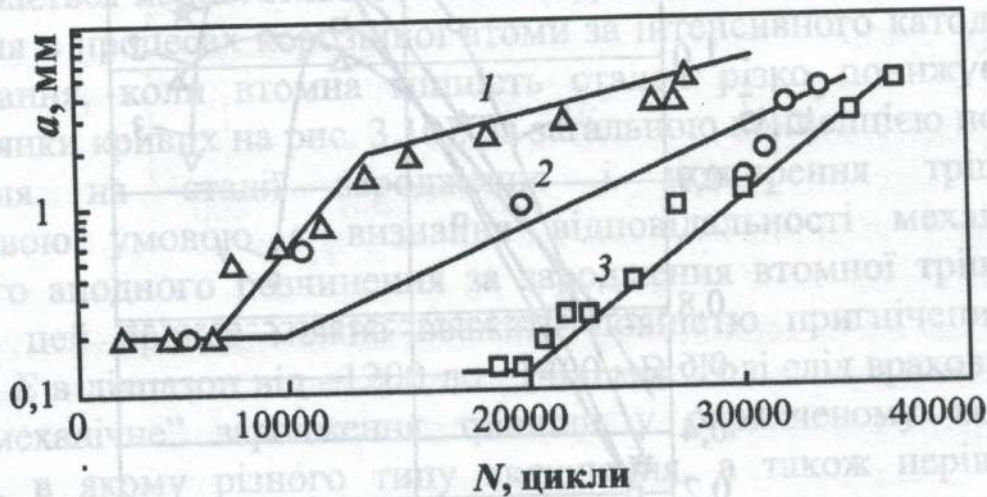


Рис. 3.11. Зміна довжини тріщини від концентратора напружень під час циклування балкового зразка зі сталі 20 у 3%-му розчині NaCl амплітудою напружень 159,8 МПа при $R = 0, f = 0,1$ і різних значеннях електродного потенціалу E : 1 - -400 мВ; 2 - -600 мВ; 3 - -800 мВ.

Таким чином, локальне анодне розчинення здебільш є необхідна умова для утворення дефектів такої концентрації напружень, яка би спричиняла механічне субкритичне руйнування. Вже навіть корозійні пітинги є концентраторами напружень, достатніми для зміни механічної поведінки матеріалу. На це вказують результати порівняльних досліджень опору втомі на повітрі зразків, попередньо витриманих у корозивному середовищі, і без такої обробки [45].

При цьому середовище може як полегшувати, такі утруднювати цей процес, залежно від механізму впливу середовища і механізму руйнування матеріалу. Зокрема, локальне анодне розчинення просуватиме тріщину, проте зумовлюватиме релаксацію напружень через корозійне затуплення і галуження тріщини чи утворення множини тріщин. У свою чергу, наводнювання сталі полегшує руйнування за крихким відривним механізмом, проте може підвищувати опірність зсувовим процесам.

Випробами гладких зразків важко встановити роль водню у корозійній втомі, оскільки її опір відбиває стадії як зародження, так і поширення тріщини. На рис. 3.12 наведено приклад впливу катодної поляризації у широкому діапазоні потенціалів на відносну зміну границі корозійної втоми (σ_{c1}) проти границі втоми на повітрі (σ_{c0}) сталей різної міцності.

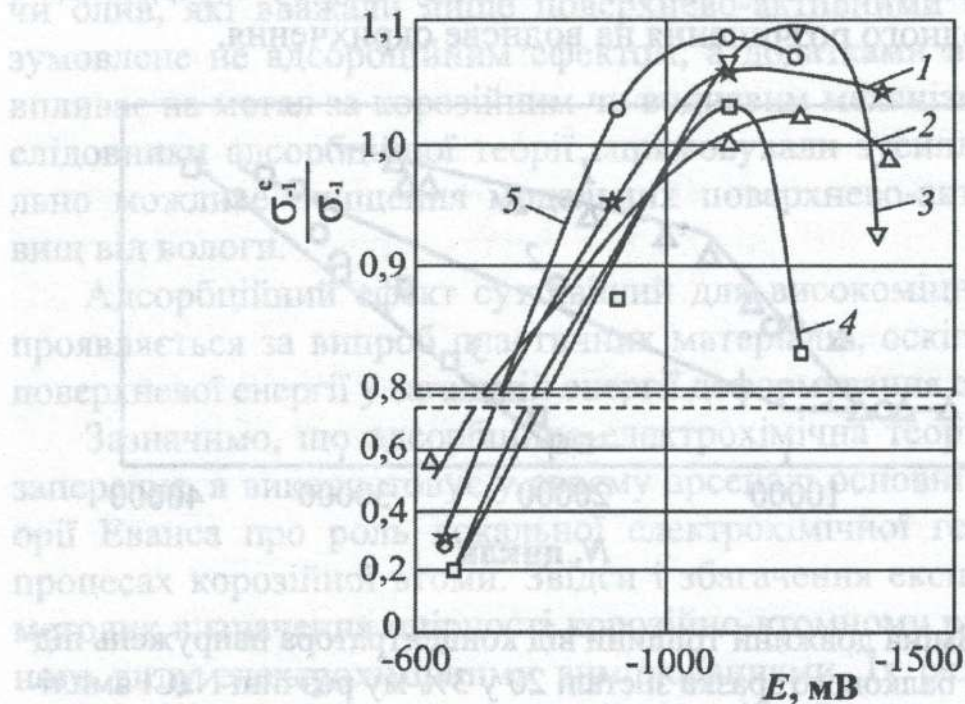


Рис. 3.12. Вплив катодної поляризації на відносну зміну морською водою границі втоми сталей 40 (1-4) і 30ХГСА (5) за частоти навантаження 50 Гц: 1 - $\sigma_B = 620$ МПа; 2 - 1130; 3 - 1210; 4 - 1140; 5 - 1360 МПа.

Досліджувані сталі виявились чутливими до дії корозивного середовища, границя корозійної втоми становить 0,2...0,5 від границі втоми на повітрі. Загалом характер впливу катодної поляризації однаковий для всіх досліджуваних станів сталей, потенціали корозії яких (крайні ліві позначення на кривих) відрізняються незначно. Спочатку, в діапазоні $-620 \dots -1200$ мВ катодна поляризація підвищує опір втомі, незважаючи на те, що за $E > 800$ мВ слід очікувати наводнювання сталі. Усунення катодною поляризацією негативного впливу корозивного середовища на опір втомі можна пояснити пригніченням корозійного процесу, проте виявили хоч незначний (на 10%), але чіткий позитивний вплив середовища порівняно з повітрям у середній області досліджуваного діапазону E . Це можна пов'язати з охолоджувальним ефектом (частота навантаження 50 Гц), тоді з його урахуванням слід

очікувати ще вищої чутливості сталей до дії середовища, десь на рівні 0,1...0,4 від границі втоми на повітрі. Проте позитивний вплив середовища саме в діапазоні потенціалів, у якому метал вже інтенсивно наводнюється, можна віднести і до зміцнювальної дії водню, який утруднює мікропластичну деформацію матеріалу. Разом з тим позитивна дія водню призводить до окрихчення металу, тому за ще вищого E втомна міцність падає, оскільки прояв водневої крихкості домінує над водневим зміцненням.

Залишається недостатньо з'ясованою роль локального анодного розчинення в процесах корозійної втоми за інтенсивного катодного наводнювання, коли втомна міцність сталей різко знижується (праві ділянки кривих на рис. 3.10). За загальною концепцією поділу руйнування на стадії зародження і поширення тріщини обов'язковою умовою є визнання відповідальності механізму локального анодного розчинення за зародження втомної тріщини. Водночас цей процес можна вважати повністю пригніченим за зміщення E в діапазон від -1200 до -1400 мВ. Тоді слід враховувати тільки "механічне" зародження тріщини у окрихченому воднем матеріалі, в якому різного типу включення, а також нерівності поверхні слугуватимуть ефективними концентраторами напружень.

За поміркованіших, менш негативних потенціалів, можливе поєднання механізмів локального анодного розчинення і водневого окрихчення. Інтенсивність корозійного процесу повинна бути достатньою для утворення корозійних зародків тріщин, наприклад, пітингів. Середовище на їх дні має нижчі рН, ніж в об'ємі, що уможливорює електрохімічний процес з водневою деполаризацією, а це створює умови для наводнювання металу дна дефекту. У сталі підвищеної міцності воно може спричинити подальший ріст тріщини за механізмом водневої крихкості.

Якщо метал слабочутливий до дії водню, конкурентнішим стає механізм локального анодного розчинення. Зокрема, порівняли опір корозійній втомі високовуглецевої сталі ШХ15 у широкому діапазоні температур відпуску до 700°C в аерованій і деаерованій воді (рис. 3.13) [45].

Випробу в аерованій воді виявили чутливість сталі до дії середовища для всіх температур відпуску, проте вищу для низьких температур. Деаерація, яка пригнічує корозію з кисневою деполаризацією, практично не вплинула на втомну міцність сталі у

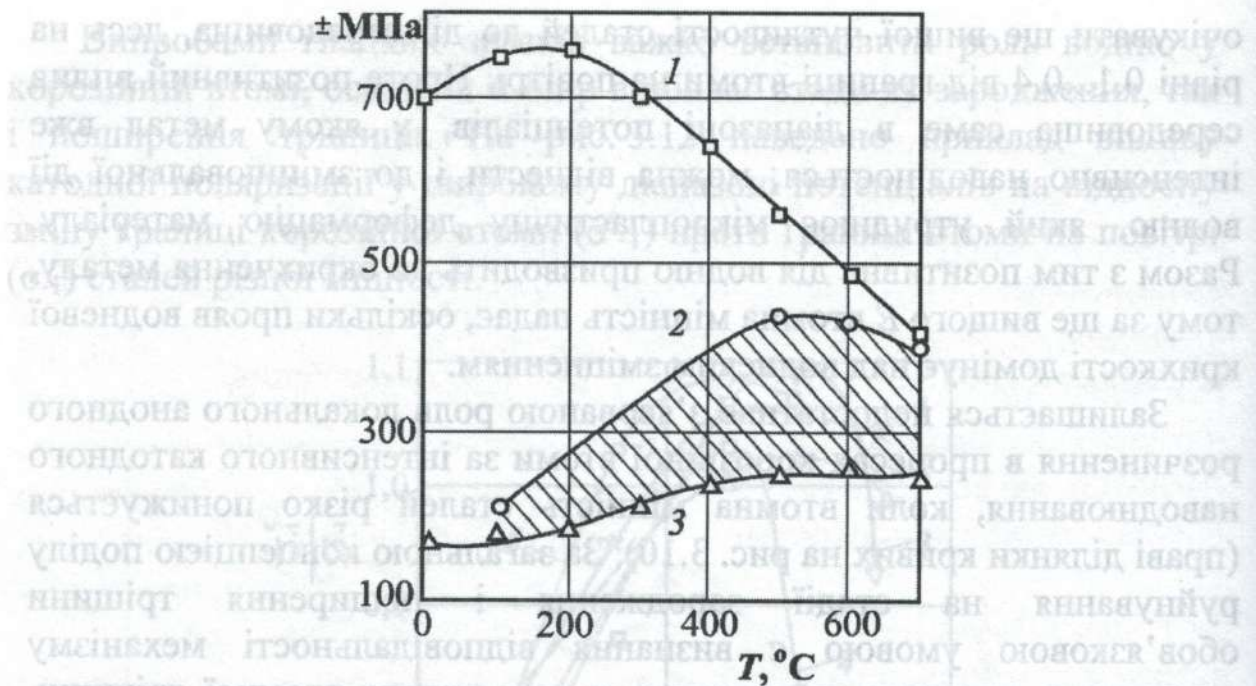


Рис. 3.13. Вплив температури відпуску на границю втоми зразків із загартованої сталі 3X15 за випроб на повітрі (1), у деаерованій (2) і аерованій (3) воді.

крихкому стані (відпуск при 100°C), а це означає відповідальність за вплив середовища у двох випадках адсорбційного і водневого чинників. У той же час корозійно-втомна міцність високовідпущеної сталі (відпуск при 700°C) залежить від наявності кисню у воді, що свідчить про важливу роль механізму локального анодного розчинення за випроб у аерованому середовищі. Крім того, за відсутності кисню у воді втомна міцність наблизилась до значень, отриманих за випроб на повітрі, оскільки не діють не тільки корозійний, але і адсорбційний та водневий чинники через високовідпущену структуру сталі.

Розглядаючи взаємозв'язок прояву адсорбційного, корозійного і водневого чинників, необхідно брати також до уваги і аспекти їх взаємодії. По-перше, лише адсорбція водню на поверхні високоміцної сталі може виявитися достатньою для її полегшеного руйнування. По-друге, наводнена сталь кородує інтенсивніше, а диференціація локальних ділянок за ступенем наводнювання формує специфічну водневу гальванопару як додатковий чинник електрохімічної мікрогетерогенності [46–48]. За реальних експлуатаційних умов наводнювання сталей не безперервне, тому слід враховувати не тільки періодичне наводнювання металу, але і десорбцію водню, який відновлює захисні оксидні плівки, і поверхня стає вразливішою як до наступного наводнювання, так і електрохімічної ко-

розії. Все це ускладнює виділення ролі адсорбційного, корозійного і водневого чинників у процесах корозійної втоми.

3.5. Способи підвищення опору корозійній втомі металів

Структурно-металургійні способи підвищення корозійно-втомної міцності конструкційних сталей обмежені через слабку структурну чутливість відповідних характеристик опору руйнуванню (див. рис. 3.7). При цьому висока корозійна тривкість металу ще не означає переваги у корозійно-втомній міцності. Зокрема, границя корозійної втоми нержавних сталей незначно вища, якщо порівнювати з вуглецевими і низьколегованими сталями. І не завжди низьколеговані сталі кращі за вуглецеві. Тому ефективніші такі способи протикорозійного захисту, які зменшують агресивність корозивного середовища (інгібіторний і електрохімічний захисти), усувають його доступ до металу (використання покривів) чи зменшують рівень розтягувальних напружень (поверхневе пластичне деформування для мінімізації залишкових розтягувальних та стискальних напружень).

Інгібіторний захист. Оскільки адсорбційно-електрохімічні процеси відіграють помітну роль у корозійно-втомному руйнуванні металу, можна очікувати, що речовини, здатні впливати на поверхневу енергію шляхом адсорбції, зможуть підвищувати опір металу корозійно-втомному руйнуванню. Дуже актуальним є підбір інгібіторів корозійної втоми в нафтовидобувній, нафтопереробній, хімічній, теплоенергетичній промисловостях. Але інгібіторний захист від корозійної втоми, а особливо принципи спрямованого синтезу інгібіторів з прогнозованими властивостями, є недостатньо вивчені.

Найбільше даних про підвищення з допомогою інгібіторів опору корозійній втомі отримано в кислих середовищах. Ще в 80-х роках минулого століття було показано, що відомі інгібітори ЧМ та КС у 4–5 разів підвищують опір сталі 50 втомному руйнуванню в 1%-му розчині H_2SO_4 , ефект яких посилюється за одночасної дії катодної поляризації [49]. У циклі робіт, виконаних у Фізико-механічному інституті ім. Г.В. Карпенка НАН України, показано, що інгібітори кислих середовищ АГМІБ, І-1-А, КПІ-2, ФМІ підвищують опір малоциклової корозійній втомі (МЦКВ) сталі 20 в 3,5 М H_2SO_4 , причому інгібітор ФМІ забезпечує повний захист від МЦКВ [50].

У табл. 3.1 подано результати дослідження впливу низки промислових інгібіторів на МЦКВ сталі 40Х у розчинах сірчаної, соляної та фосфорної кислот. У розчині сірчаної кислоти найефективнішими інгібіторами МЦКВ є модифікації ХОСП, а найменший захист спостерігається у присутності інгібітору КП.

Т а б л и ц я 3.1. Кількість циклів до руйнування N та коефіцієнт гальмування γ МЦКВ сталі 40Х у розчинах кислот з додатками 1,5 г/л інгібіторів, температура випроб 20⁰С

Інгібітор \ Кислота	3М H ₂ SO ₄		5М HCl		2М H ₃ PO ₄	
	N	γ	N	γ	N	γ
Кислота	2374	—	3535	—	7392	—
ХОСП-10	11812	5,0	6359	1,8	22829	3,1
ХОСП-А	19519	8,2	10146	2,9	31173	4,2
ХОСП-Н	14795	6,2	8775	2,5	22680	3,1
КІ -1	13228	5,6	9771	2,8	10890	1,5
БА-6	15072	6,4	12202	3,5	12426	1,7
С-5	5344	2,3	2982	0,8	12692	1,7
КП -3	4708	2,0	4141	1,2	11318	1,5
ПКУ-М	8747	3,7	5326	1,5	11324	1,5
ПБ-5	6226	2,6	6704	1,9	11997	1,6

Очевидно, галоїдні солі бензилхінолінію (основа інгібіторів ХОСП), які утворюють хемосорбційні плівки на поверхні сталі, є ефективніші за діючий складник КП. Властивість інгібіторів підвищувати опір втомному руйнуванню сталі пов'язують [51] із їх здатністю гальмувати наводнювання металу.

У 5М HCl ефективність гальмування втомного руйнування знижується в ряду: БА-6 > ХОСП-А > КІ-1 > ХОСП-Н > ПБ-5 > ХОСП-10 > ПКУ -М > КП-3. В ортофосфорній кислоті найвищі захисні характеристики виявляють інгібітори серії ХОСП, ефективність яких посилюється з введенням галоїд-іонів.

Встановлено [52], що галогеніди алкілзаміщених піридилію, хінолінію та ізохінолінію забезпечують практично повний захист сталі 12Х18Н9Т від МЦКВ у розчинах 35%-го хлористого магнію за підвищених тисків та температур. У деяких випадках спостерігали навіть зміцнювальні ефекти (опір руйнуванню вищий, ніж на повітрі) у присутності інгібіторів ХОСП та БА-6 (за високих концентрацій 4...6 г/л) [53]. А.Б. Шеїн Г.В.Халдєєв та ін. [54] виявили, що попередня обробка низьковуглецевих сталей розчином сірчаної кислоти

з додатками катапіну–А, ПКУ та ін., збільшує довговічність матеріалу за циклічного навантаження на повітрі. Зміцнювальну дію інгібіторів вони пов'язують з утворенням на ювенільних поверхнях плівок з продуктів взаємодії хімічних сполук з металом.

Помітні захисні ефекти в сірководневих середовищах виявляють створені у ФМІ інгібітори серії КХО. В.П. Коваль [55] показав, що такі інгібітори за концентрації 1,5 г/л підвищують умовну границю втоми в 2–3 рази. В.І. Похмурський із співробітниками [56] встановили, що після додавання інгібіторів ЩОД та СГ у бурильні розчини умовна границя втоми сплаву Д16Т підвищується з 15 до 35 МПа в лужному розчині та з 25 до 35 МПа – у соленасиченому. Зіставлення ефективності інгібіторів корозійної втоми в кислих середовищах із їх здатністю гальмувати наводнювання дає можливість стверджувати, що помітну інгібувальну дію виявляють лише ті речовини, які впливають принаймні на одну із стадій водневої деполяризації.

У нейтральних середовищах перші випадки підвищення втомної довговічності сталі під впливом інгібіторів спостерігали О.А. Балезін із співробітниками [57], зокрема, гексаметафосфат удвічі підвищує кількість циклів до руйнування сталі 08кп в оборотній воді. Він уперше сформулював вимоги до інгібіторів корозійно-втомного руйнування сталей [58]: інгібітори повинні володіти високою поверхневою активністю на межі метал – розчин, добрими адсорбційними властивостями, легко проникати в тріщину і сповільнювати її ріст. На його думку, такими властивостями володіють нонадецилбензилдиметиламоній хлорид, силікат натрію, гексаметафосфат, суміш гексаметафосфату з бензотриазолом тощо. Однак ці результати не узгоджуються із твердженням цих авторів про неефективність плівкоутворювальних інгібіторів, захисна дія яких наростає в часі експозиції (наприклад, поліфосфат). Більше того, саме для інгібіторів на основі поліфосфатів (серія КОРСОЛ) спостерігали підвищення умовної границі корозійної втоми у воді на 40...50%. В.І. Михайлов, В.В. Романов та ін. [59] показали, що у 3%-му розчині NaCl у присутності тетраборату амонію (10 г/л) умовна границя корозійної втоми сталі 20 підвищується на 50 МПа.

Розроблені у ФМІ інгібітори комплексної дії – координаційні сполуки перехідних металів з органічними лігандами – підвищують опір корозійній втомі середньовуглецевих сталей у нейтральних середовищах на всіх рівнях заданих напружень [60]. Зокрема, в присутності координаційної сполуки ванадію з бензотриазолом умовна

границя корозійної втоми підвищується втричі порівняно з неінгібованим середовищем.

Координаційні сполуки молібдену з амінопохідними як ліганди (10^{-3} М) забезпечують 90...93% захисту сталі 40Х від МЦКВ (рис. 3.14). Ступінь захисту розраховували за формулою

$$K = N_{\text{інг}} - N_c / N_{\text{пов}} - N_c \cdot 100\%; \quad (3.5)$$

де $N_{\text{пов}}$, N_c , $N_{\text{інг}}$ – кількість циклів до руйнування зразків відповідно на повітрі, в корозивному та в корозивному інгібованому середовищах.

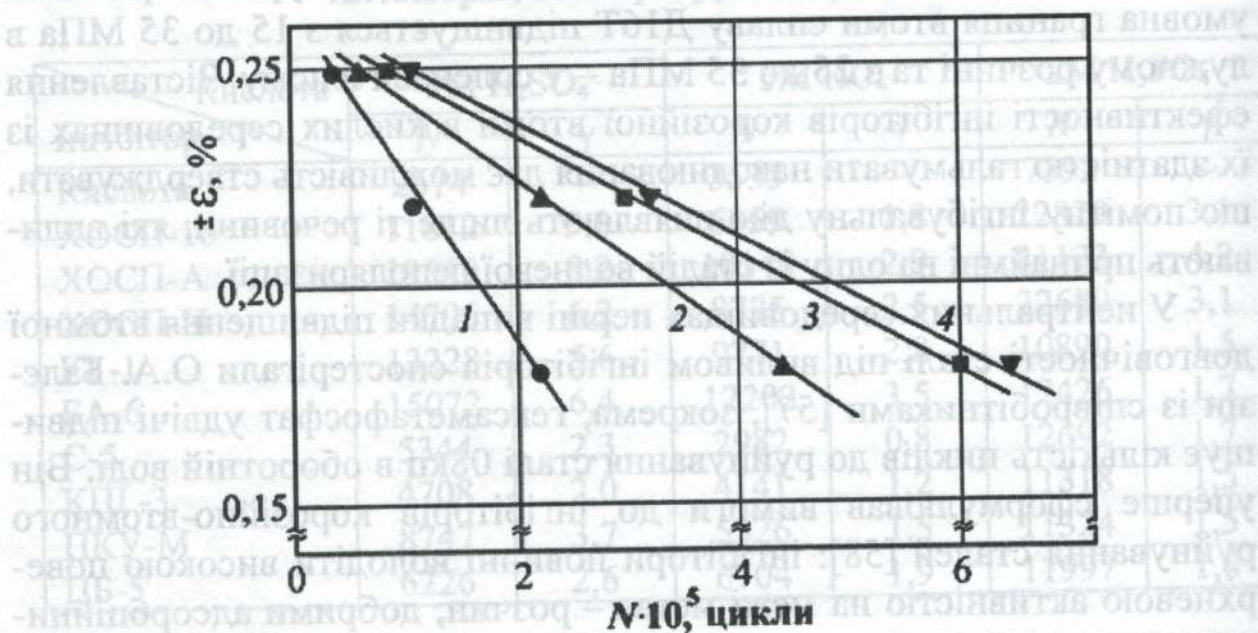


Рис. 3.14 Криві малоциклової корозійної втоми сталі 40Х: 1 – 3%-й розчин NaCl ; 2 – $5 \cdot 10^{-4}$ М $K_4[Mo(CN)_4(C_2H_5)_2NH]$; 3 – 10^{-3} М $K_4[Mo(CN)_4(C_2H_5)_2NH]$; 4 – повітря.

Природне старіння розчинів інгібіторів (витримка чотири тижні за природної аерації) практично не погіршує їх захисних властивостей [61]. Подібні ефекти спостерігали і для амінопохідних гексаціанофератів [62]. Зокрема, за $\pm \varepsilon = 0,27\%$ кількість циклів до руйнування в присутності гексаціаноферата 2-амінопіридина становила 69000 супроти 26000 у 3%-му розчині NaCl.

Врахування зміни електрохімічних умов в околі вершини тріщини дало можливість висловити припущення, що ефективним інгібітором корозійної втоми в нейтральних середовищах буде така сполука або композиція, яка поряд із загальною задачею впливу на анодне розчинення чи кисневу деполяризацію здатна в тріщині збільшувати водневе перенапруження, зв'язувати атом водню або ж пришвидшувати реакцію рекомбінації водню [63], зменшуючи окрихнення металу.

Композиція ТЖ, зменшуючи в 1,7–4 рази вміст водню в сталі 40Х та втричі її окрихчування (табл. 3.2), підвищує опір сталей втоми в дистильованій воді до рівня їх опору на повітрі (рис. 3.15) [64]. У 3%-му розчині NaCl ефективність інгібітора знижується, що пов'язане, очевидно, з пітингоутворювальною дією Cl-іона.

Таблиця 3.2. Вплив інгібітора ТЖ на окрихчування та вміст оклюдованого водню в сталі 40Х

Середовище	Окрихчування, %	Вміст водню, см ³ /г
Вихідний матеріал	0	0,7
Вода	3	1,2
Вода + 2г/л ТЖ	1	0,7
Вода + H ₂ S	70	55
Вода+H ₂ S+2г/л ТЖ	23	12,3

У присутності інгібіторів поліпшується мікрогетерогенність поверхні зразків, відсутні пітинги та виразки, які є додатковими концентраторами напружень. Відзначимо, що прямого зв'язку між будовою молекул інгібіторів та їх впливом на корозійну втому в середовищах з різним рН не виявлено. У більшості випадків результати корозійних та корозійно-втомних випроб добре корелюють між собою.

Ю.І. Бабей запропонував застосовувати для захисту від корозійної втоми низьколегованих вуглецевих сталей комбіновані методи:

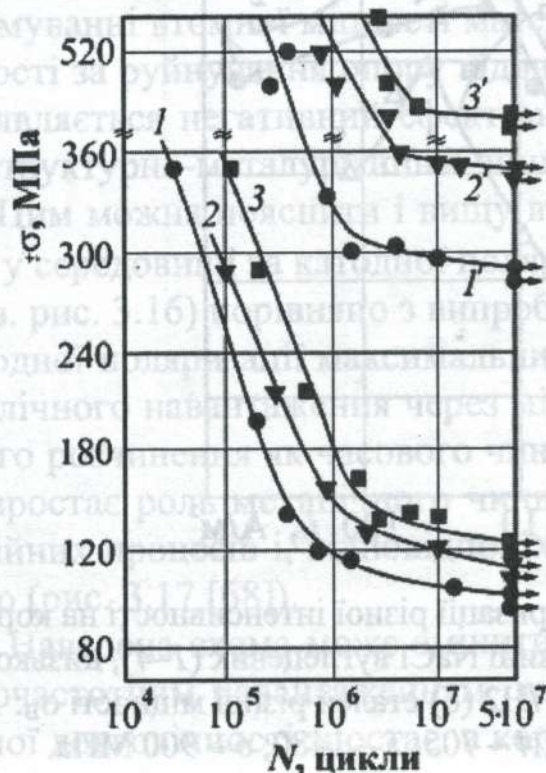


Рис.3.15. Криві корозійної втоми середньовуглецевих сталей у дистильованій воді (1, 2, 3) та з додатком 2,5 г/л інгібітора ТЖ (1', 2', 3') :
1 – сталь 20; 2 – сталь 45; 3 – сталь 40Х.

створення на поверхні сталі зміцнених, т.зв. білих шарів та інгібування корозивного середовища [65]. При цьому спостерігали суттєвіше підвищення опору корозійній втомі в кислих середовищах, ніж у присутності лише інгібіторів, наприклад, ХОСП-10.

Електрохімічний захист від корозійно-втомного руйнування базується на відомих видах захисту від корозії, обмежуючись катодним і протекторним. Анодний захист від корозії, який поширюється на пасивувальні метали, неефективний для усунення впливу корозивного середовища на втомну міцність сталей. Це пов'язано, очевидно, з руйнуванням захисних плівок за циклічного навантаження.

У лабораторних умовах ефективність електрохімічного захисту від корозійної втоми досліджують накладанням катодної поляризації, що пов'язано з певними методичними особливостями, оскільки метал інтенсивно наводнюється на обмежену глибину від поверхні (тому часто випробовують зразки невеликої товщини).

Ефект катодної поляризації залежить від рівня циклічного навантаження. На рис. 3.16 подано узагальнені результати про вплив густини струму катодної поляризації i_c на зміну границі корозійної втоми (коефіцієнт $\beta_H = \sigma_{-1}^c / \sigma_{-1} \cdot 100\%$) вуглецевих, низьколегованих і нержавних сталей [66].

Хімічний склад сталей: 1 - $\text{C} = 0,35\%$; 2 - $\text{C} = 0,45\%$; 3 - $\text{C} = 0,55\%$; 4 - $\text{C} = 0,65\%$; 5 - $\text{C} = 0,75\%$; 6 - $\text{C} = 0,85\%$.

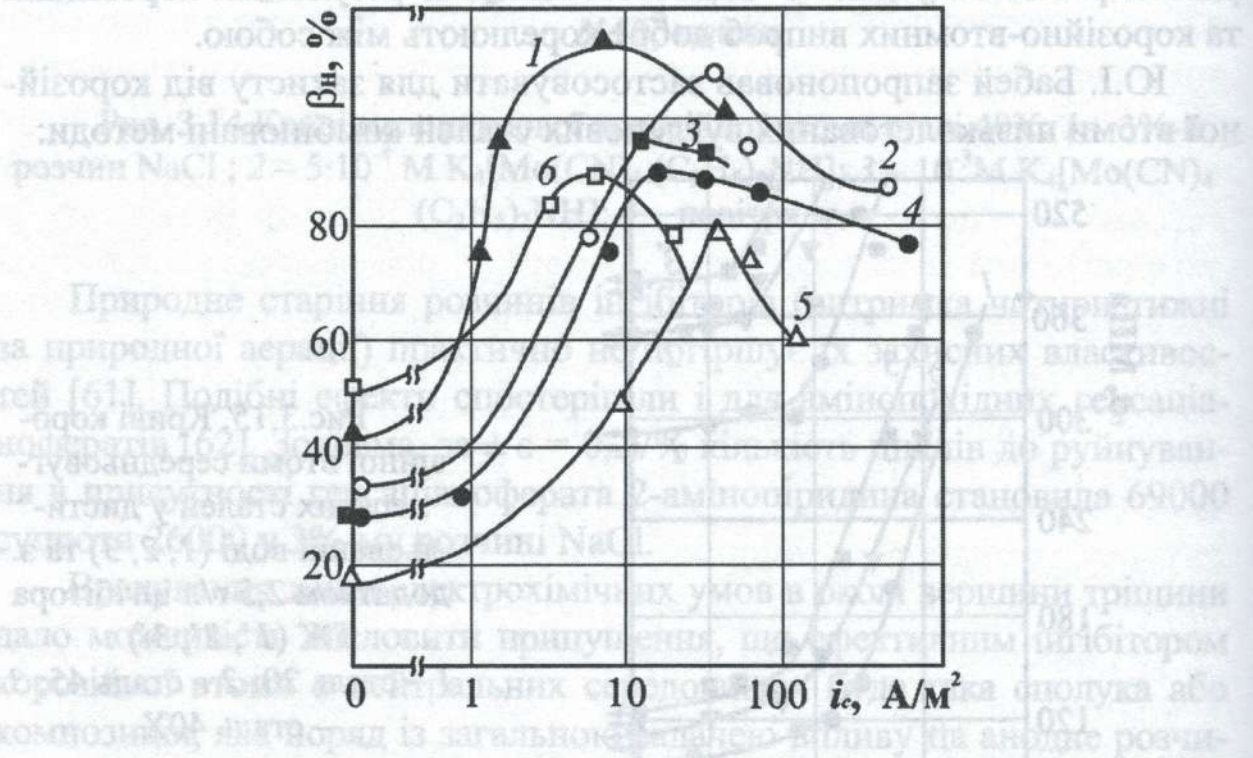


Рис. 3.16. Вплив катодної поляризації різної інтенсивності на корозійно-втомне руйнування у 3%-му розчині NaCl вуглецевих (1-4), низьколегованої 45ХНМФА (5) і нержавної Х17Н2 (6) сталей різної міцності σ_b : 1 - $\sigma_b = 365$ МПа; 2 - 485; 3 - 578; 4 - 705; 5 - 1480; 6 - 900 МПа.

В умовах вільної корозії агресивний вплив середовища зростає з підвищенням міцності сталей і для максимального $\sigma_B = 1480$ МПа границя корозійної втоми складає менше 20% від границі втоми на повітрі. Виняток склала нержавна сталь, які найменш чутлива до дії середовища – її границя втоми зменшилась лише вдвічі. Накладання катодної поляризації густиною до 10 А/м^2 різко підвищує опірність корозійній втомі низькоміцних сталей повністю усуваючи негативний вплив середовища. Якщо $i_c > 10 \text{ А/м}^2$, агресивність середовища збільшується (і для нержавної сталі мартенситного класу), що пов'язано з проявом водневої крихкості. Цей негативний ефект зростає з підвищенням міцності вуглецевих і низьколегованої сталей.

Таким чином, використовуючи електрохімічний захист для підвищення корозійно-втомної міцності конструкційних сталей, необхідно враховувати можливість наводнювання металу, яке його окричує. Тут проявляється ефект, подібний до ролі міцності сталей у їх втомній міцності. Загалом вона зростає з підвищенням границі міцності матеріалу, проте за особливо високих рівнів вже падає через надто низький опір крихкому руйнуванню.

Під час наводнювання сталей їх пластичність знижується подібно, як з підвищенням міцності, але це ще не означає негативного впливу на корозійно-втомну міцність, оскільки вона визначається можливістю зародження тріщини за механізмом локального анодного розчинення. Позитивний вплив катодної поляризації пояснюють також з позиції підвищення воднем опору зсуву [67], що визначальне при формуванні втомної міцності матеріалу. І тільки за умови відповідальності за руйнування опору відриву (опору крихкому руйнуванню) проявляється негативний ефект високої крихкості сталі, досягнутої як структурно-металургійним чинником, так і наводнюванням металу. Цим можна пояснити і вищу втомну міцність низькоміцних сталей у середовищі за катодної поляризації густиною струму $\sim 10 \text{ А/м}^2$ (див. рис. 3.16) порівняно з випробами на повітрі. Позитивний ефект катодної поляризації максимальний за низьких припорогових рівнів циклічного навантаження через мінімізацію впливу локального анодного розчинення як часового чинника. З підвищенням навантаження зростає роль механічного чинника, тому зменшується вплив корозійних процесів і, відповідно, їх пригнічення катодною поляризацією (рис. 3.17 [68]).

Наведена схема може змінитися за малоциклової втоми під низькочастотним навантаженням, коли роль водню у зниженні обмеженої довговічності зростає, а корозійний і водневий чинники під

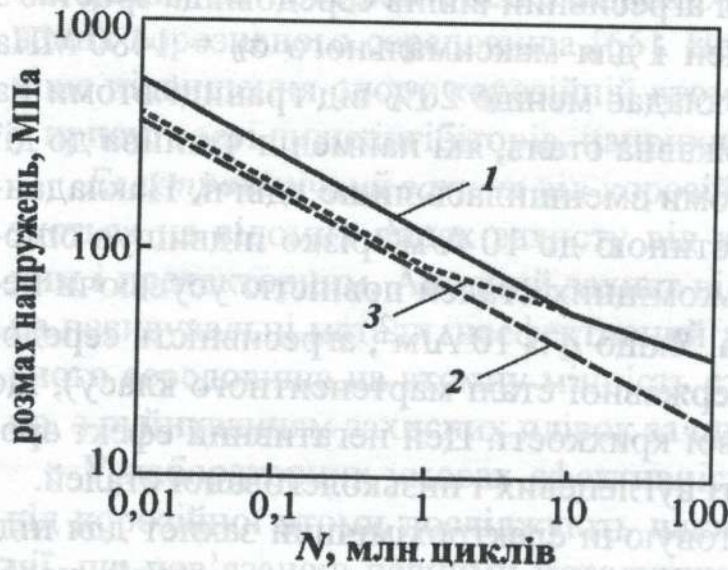


Рис. 3.17. Схематичне зображення типового впливу катодної поляризації на втомну довговічність сталей: 1 – на повітрі; 2, 3 – у морській воді за потенціалу корозії (2) та катодної поляризації (3).

впливом катодної поляризації діють протилежно. На рис. 3.18 наведено результати випроб низьколегованої сталі на корозійну малоциклову втому за анодної і катодної поляризації і двох рівнів пластичної деформації в циклі навантаження ε [8, 69].

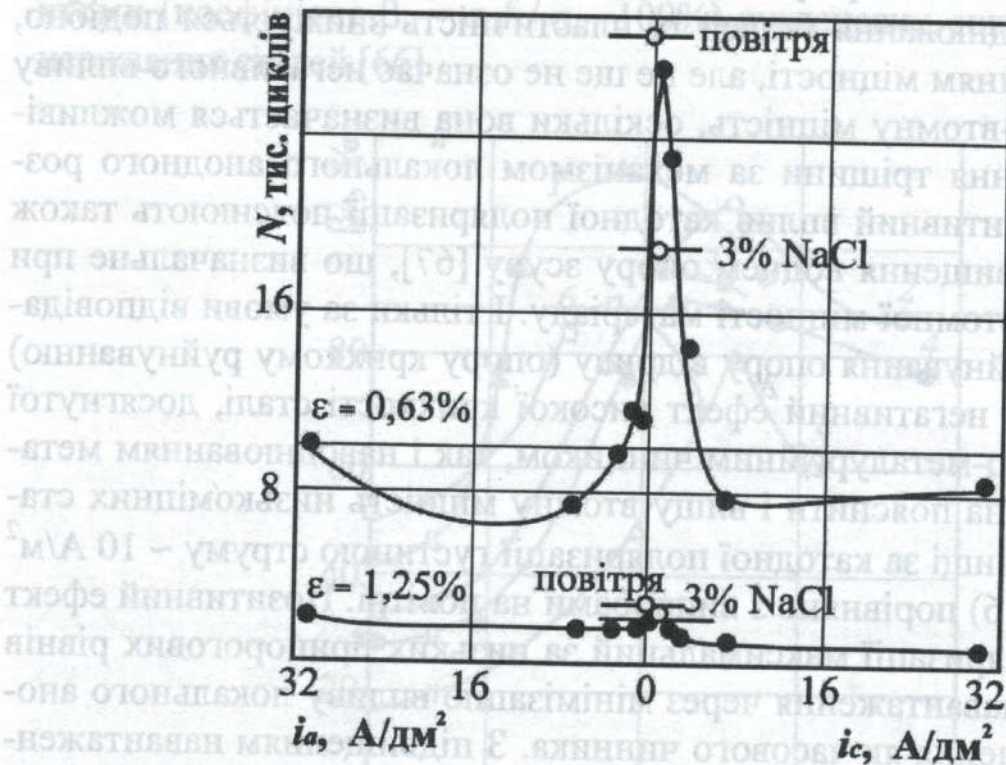


Рис. 3.18. Вплив анодної і катодної поляризації густиною відповідно i_a і i_c на довговічність N плоских зразків товщиною 2,5 мм, навантажених віднульовим згином частотою 50 Гц у 3%-му розчині NaCl: для порівняння наведені дані для випроб на повітрі.

Поміркована катодна поляризація підвищує опір малоциклової втоми, а її подальша інтенсифікація різко її понижує. Тобто за переваги дії водневого чинника можливий негативний ефект катодної поляризації в діапазоні навантажень, що відповідають малоциклової втоми.

Електрохімічний захист від корозійної втоми нержавних сталей має особливості, пов'язані зі зміщенням циклічним навантаженням потенціалів репасивації у від'ємний бік [70], а де відсутнє пітингоутворення як чинник зародження корозійно-втомних тріщин [8]. Це вимагає негативнішого захисного потенціалу катодної поляризації порівняно зі звичайним захистом від корозії, що підвищує небезпеку наводнювання сталей. Побудовані на рис. 3.19 залежності границі корозійної втоми від прикладеного катодного потенціалу до $-1,3$ В не виявили негативного впливу катодної поляризації у досліджуваному діапазоні потенціалів, а максимальний позитивний ефект досягається вже при $E = 0,9$ В (практично усувається негативний вплив середовища). Тобто $E \sim 1$ В можна рекомендувати для електрохімічного захисту від корозійної втоми сталей такого класу.

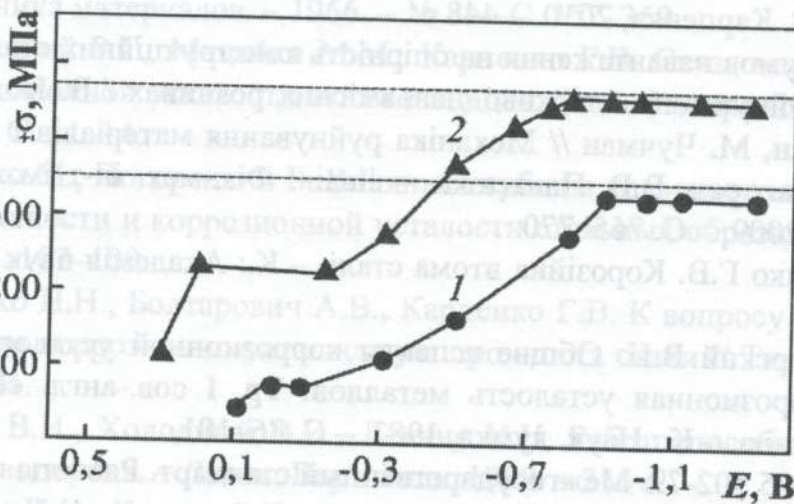


Рис. 3.19. Залежність від потенціалу поляризації E границі корозійної втоми у 3%-му розчині NaCl нержавних сталей 20X13 (1) і 08X17H6T (2).

Протекторний захист (для сталей протекторами слугують алюмінієві, цинкові і магнієві сплави) не міняє принципово закономірності його впливу на корозійну втому порівняно з катодною поляризацією, включаючи і небезпеку катодного наводнювання сталей. Однак тут є особливість: механічні напруження інтенсифікують корозійний процес, а це вимагає додаткових затрат матеріалу протектора під час захисту від корозії [71]. За умов корозійної втоми роль циклічного навантаження в інтенсифікації корозійного процесу особлива, тому швидкість розчинення протектора суттєво вища (на порядок [21]).

Література до 3 розділу

1. Ботвина Л.Г. Гигацикловая усталость – новая проблема физики и механики разрушения // Зав. лаб. диагн. материалов. – 2004. – № 4. – С. 41–51.
2. Терентьев В.Ф. Усталостная прочность металлов и сплавов. – М.: Интермет Инжиниринг, 2002. – 288 с.
3. Нейбер Г. Концентрация напряжений. – М.: Гостехиздат, 1947. – 204 с.
4. Петерсон Р. Коэффициенты концентрации напряжений. – М.: Мир, 1977. – 302 с.
5. Школьник Л.М. Методика усталостных испытаний. – М.: Metallurgy, 1979. – 210 с.
6. Механика разрушения и прочность материалов: Справ. пос. в 4-х т. / Под общ. ред. В. В. Панасюка. – Т. 4: Усталость и циклическая трещиностойкость конструкционных материалов / О. Н. Романив, С. Я. Ярема, Г. Н. Никифорчин и др. – К.: Наук. думка, 1990. – 680 с.
7. Похмурский В.И. Коррозионная усталость металлов. – М.: Metallurgy, 1985. – 206 с.
8. Похмурський В.І., Хома.М.С. Корозійна втома металів і сплавів. – Львів: СПОЛОМ, 2008. – 304 с.
9. Фізико-хімічна механіка матеріалів / Під ред. В.В. Панасюка. – Львів: Фіз.-мех. ін-т ім. Г.В. Карпенка, 2010. – 448 с.
10. Вплив умов навантаження на опірність конструкційних сталей корозійно-механічному руйнуванню в сірководневовомісних розчинах / В. Похмурський, М. Хома, Г. Круцан, М. Чучман // Механіка руйнування матеріалів і міцність конструкцій / Під заг. ред. В.В. Панасюка. – Львів: Фіз.-мех. ін-т ім. Г.В. Карпенка НАН України, 2009. – С. 765–770.
11. Карпенко Г.В. Коррозійна втома сталі. – К.: Академія наук УРСР, 1959. – 177 с.
12. Похмурский В.И. Общие аспекты коррозионной усталости металлов и сплавов // Коррозионная усталость металлов: Тр. I сов.-англ. сем. / Под ред. Я.М. Колотыркина. – К.: Наук. думка, 1982. – С. 86–101.
13. ГОСТ 25.502-79. Межгосударственный стандарт. Расчеты и испытания на прочность в машиностроении. Методы механических испытаний металлов. Методы испытаний на усталость (Издание с Изменением №1, утвержденным в декабре 1986 г.). – М.: ИУС, 1986. – 50 с.
14. Standard Practice for Strain-Controlled Fatigue Testing E 606 – 92 (Reapproved 1998). – Annual Book of ASTM Standards. – West Conshohocken: ASTM International, 1993. – 15 p.
15. Standard Practice for Conducting Force Controlled Constant Amplitude Axial Fatigue Tests of Metallic Materials E 466 – 96 (Reapproved 2002). – Annual Book of ASTM Standards. – West Conshohocken: ASTM International, 2002. – 5 p.
16. Дмитрах І.М., Панасюк В.В. Вплив корозійних середовищ на локальне руйнування металів біля концентраторів напружень. – Львів: Фіз.-мех. ін-т ім. Г.В. Карпенка, 1999. – 343 с.

17. Исследование микроэлектрохимической гетерогенности структуры металла / Г.В. Карпенко, Э.М. Гутман, И.Е. Замостяник и др. // Физ.-хим. механика материалов. – 1969. – № 3. – С. 280–286.
18. Аналіз різних підходів до вивчення мікроелектрохімічної гетерогенності матеріалів / М.С. Хома, М.Р. Чучман, Г.М. Олійник, Л.І. Личковський // Там же. – 2008. – № 3. – С. 126–129.
19. Патент України 29083, G01N 17/00. Спосіб визначення опору сталей корозійно-механічному руйнуванню / О.Т. Цирульник, Г.М. Никифорчин, Н.В. Крет – Бюл. № 1, 2008.
20. Похмурський В.І., Хома М.С. Методика прискореного визначення корозійної витривалості нержавіючих сталей і сплавів // Физ.-хим. механика материалов. Спец. вып. – 2008. – № 7, 2. – С. 661–666.
21. Рябченков А.В. Коррозионно-усталостная прочность сталей. – М.: Машгиз, 1953. – 179 с.
22. Гликман Л.А. Коррозионно-механическая прочность материалов. – М.: Машгиз, 1955. – 175 с.
23. Карпенко Г.В. Прочность стали в коррозионной среде. – М.: Машгиз, 1963. – 188 с.
24. К вопросу об инверсии масштабного фактора при коррозионной усталости стали / Р.Г. Погорецкий, Н.П. Табинский, Н.Н. Ткаченко, Г.В. Карпенко // Физ.-хим. механика материалов. – 1966. – № 3. – С. 357–359.
25. Погорецкий Р.Г., Мацейко М.М., Карпенко Г.В. Связь масштабного эффекта при коррозионной усталости стали с концентрацией напряжений // Там же. – 1971. – № 3. – С. 11–14.
26. Мацейко М., Погорецкий Р. Влияние глубины кольцевого надреза на сопротивление усталости и коррозионной усталости стальных образцов // Там же. – 1973. – № 4. – С. 107–109.
27. Ткаченко Н.Н., Болтарович А.В., Карпенко Г.В. К вопросу о влиянии вида напряжения на коррозионно-усталостную прочность стали // Там же. – 1965. – № 5. – С. 620–621.
28. Ткачев В.И., Холодный В.И., Левина И.Н. Работоспособность сталей и сплавов в среде водорода. – Львов: Вертикаль, 1999. – 256 с.
29. Ткаченко Н.Н., Култан Б.И., Свистун Р.П. К вопросу о механизме воздействия среды на циклическую прочность сталей // Физ.-хим. механика материалов. – 1976. – № 1. – С. 74–81.
30. Похмурский В.И. Коррозионно-усталостная прочность сталей и методы ее повышения. – К.: Наук. думка, 1974. – 186 с.
31. Сирак Я.М. Роль материала контактирующих деталей в сопротивлении коррозионно-усталостному разрушению // Физ.-хим. механика материалов. – 1969. – № 2. – С. 161–164.
32. Сварные конструкции. Механика разрушения и критерии работоспособности / Под ред. Б. Е. Патона. – М.: Машиностроение, 1996. – 576 с.
33. Radaj D., Sonsino C. M. Fatigue assessment of welded joints by local approaches. – Sawston: Woodhead Publishing, 1998 – 461 p.
34. Бабей Ю.И., Сопрунчук Н.Г. Защита стали от коррозионно-механического разрушения. – К.: Наук. думка, 1974. – 188 с.

34. Mochizuki M. Control of welding residual stress for ensuring integrity against fatigue and stress-corrosion cracking // Nuclear Eng. and Design. – 2007. – №2. – P. 107–123.
35. Власов В.А., Пачурин Г.В. Влияние условий эксплуатации на долговечность сталей // Современные наукоемкие технологии. Материалы конференций. – 2010. – № 1. – С. 49–50.
36. Эванс Ю.Р. Коррозия и окисление металлов. – М.: Машгиз, 1962. – 856 с.
37. Томашов Н.Д. Теория коррозии и защиты металлов. – М.: Изд-во АН СССР, 1959. – 502 с.
38. Карпенко Г.В. Роль наводороживания при коррозионной усталости стали // Докл. АН СССР. – 1957. – № 4. – С. 850–857.
39. Ребиндер П.А. О влиянии изменений поверхностной энергии на спайность, твердость и другие свойства кристаллов // Материалы VI съезда русских физиков. – М.: ГИЗ, 1928. – С. 3–14.
40. Лихтман В.И., Щукин В.Д., Ребиндер П.А. Физико-химическая механика материалов. – М.: Изд-во АН СССР, 1962. – 299 с.
41. Похмурский В.И., Дидошак В.И., Гнып И.П. Структурные изменения железа при адсорбционной усталости // Физ.-хим. механика материалов. – 1971. – № 6. – С. 18–20.
42. Чаевский М.И. Некоторые особенности разрушения металла в области концентрации напряжений под воздействием агрессивной среды // Там же. – 1969. – № 5. – С. 631–632.
43. Степуренко В.Т., Проскураков Г.Т., Сахаров М.Г. К вопросу о влиянии воды в минеральных смазочных маслах на выносливость стали // Защита металлов. – 1975. – № 2. – С. 155–158.
44. Никольс Х., Ростокер У. Хрупкое разрушение стали в присутствии органических жидкостей // Чувствительность механических свойств к действию среды. – М.: Мир, 1969. – С. 234–254.
45. Василенко И.И., Капинос В.И. Роль адсорбционного понижения прочности, растворения и водородного охрупчивания в процессе усталостного разрушения сталей в средах // Коррозионная усталость металлов: Тр. I сов.-англ. сем. / Под ред. Я.М. Колотыркина. – К.: Наук. думка, 1982. – С. 147–174.
46. Петров Л.Н. Коррозия под напряжением. – К.: Вищ. шк., 1986. – 142 с.
47. Захарчук В.Г., Цирульник О.Т., Никифорчин Г.М. Електрохімічні властивості сталей модельної водневої гальванопари // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2005. – № 2. – С. 76–82.
48. Захарчук В.Г., Цирульник О.Т., Никифорчин Г.М. Електрохімічні та корозійні властивості наводнених сталей 45 і 12Х18Н10Т // Там же. – 2005. – № 4. – С. 66–76.
49. Иванов Е.С. Ингибиторы коррозии металлов в кислых средах. Справочник. – М.: Металлургия, 1986. – 173 с.
50. Защита стальных деталей от малоциклового коррозионной усталости с помощью ингибиторов / Н.Н. Ткаченко, Л.Н. Петров, И.Ю. Лискевич, Н.Г. Сопрунюк // Защита металлов. – 1974. – 10, № 1. – С. 91–92.

51. Бабей Ю.И., Сопрунюк Н.Г. Повышение сопротивления коррозионно-усталостному разрушению сталей с помощью ингибитора ХОСП-10 // Теория и практика ингибирования коррозии металлов. – 1982. – С. 54–58.
52. Ингибиторная защита стали от коррозионно-усталостного разрушения в растворах хлорида магния с помощью четвертичных пиридиновых солей / Н.Н. Ткаченко, Б.Г. Клымкив, И.В. Куркурина, А.К. Шейкман // Физ.-хим. механика материалов. – 1977. – № 2. – С. 79–84.
53. Бабей Ю.И., Максимишин М.Д. Защитная способность ингибитора ХОСП-10 при малоцикловой коррозионной усталости стали // Там же. – 1976. – № 5. – С. 82–85.
54. Шеин А.Б., Халдеев Г.В., Кузнецов В.В. Коррозия высокоуглеродистой стали под напряжением в ингибированной кислоте // Защита металлов. – 1982. – № 3. – С. 420–422.
55. Ингибиторы сульфидного растрескивания и коррозионной усталости сталей / В.П. Коваль, В.Я. Жуковский, Б.И. Култан, Е.А. Бурмистров // Физ.-хим. механика материалов. – 1980. – № 3. – С. 29–33.
56. Похмурский В.И., Пришляк А.М., Пелех В.Г. Исследование сопротивления усталости резьбовых соединений легкосплавных бурильных труб в некоторых буровых растворах // Там же. – 1974. – № 5. – С. 40–42.
57. Влияние некоторых нейтральных сред на физико-химические свойства металлов / С.А. Балезин, В.В. Минкин, И.А. Подольный, В.С. Уткин // Ингибиторы коррозии металлов. – М.: МГПИ, 1979. – 128 с.
58. Балезин С.А. Требования, предъявляемые к ингибиторам коррозии металлов // Ингибиторы коррозии металлов. – М.: МГПИ, 1974. – С. 3–7.
59. Влияние тетрабората аммония на коррозионную усталость стали 10 / В.И. Михайлов, В.Г. Скворцов, Ш.В. Садетдинов, В.В. Романов // Защита металлов. – 1979. – № 6. – С. 606–607.
60. Бабей Ю.И., Слободян З.В. Семенишин Д.И. Влияние соединений переходных металлов с бензотриазолом на коррозию и коррозионно-усталостное разрушение среднеуглеродистой хромистой стали // Там же. – 1983. – № 4. – С. 617–620.
61. Слободян З.В. Коррозионная усталость стали в средах, ингибированных координационными соединениями молибдена // Тез. докл. VIII Всесоюз. конф. по коллоидной и физ.-хим. механике материалов. – Ташкент: ТашПИ., – 1982. – С. 137.
62. А.с. 1198930 СССР. МКИ С07 15/02, С23F 11/08. Гексацианоферрат (II) – 2 – аминопиридина в качестве ингибитора коррозионно-усталостного разрушения стали в нейтральной среде / З.В. Слободян., М.Д. Клапкив, Н.Г. Сопрунюк и др. – Оpubл. 15.06.85.
63. Дмытрах И.Н., Слободян З.В. Ингибирование роста усталостной трещины в стали 40Х в нейтральных средах // Межвуз. сб. “Ингибиторы коррозии”. – Ижевск: Изд.-во Удмурт. гос. ун.-та. – 1983. – С. 109–113.
64. Повышение долговечности металлоконструкций с помощью ингибитора комплексного действия / Ю.И. Бабей, Л.В. Ратыч, З.В. Слободян, И.Н. Дмытрах // Физ.-хим. механика материалов. – 1985. – № 6. – С. 51–56.
65. Бабей Ю.И. Сопрунюк Н.Г. Защита стали от коррозионно-механического разрушения. – К.: Наук. думка, 1974. – 188 с.

66. Бабей Ю.И., Миндюк А.К. Некоторые методы защиты сталей от коррозионной усталости // Коррозионная усталость металлов: Тр. I сов.-англ. сем. / Под ред. Я.М. Колотыркина. – К.: Наук. думка, 1982. – С. 292–310.

67. Швед М.М. Изменение эксплуатационных свойств железа и стали под влиянием водорода. – К.: Наук. думка, 1985. – 120 с.

68. Bachter D.P., Maddox S.J., Pargeter R.J. Corrosion fatigue behaviour of welded risers and pipelines // In Proc. of 26th International Conference on Offshore Mechanics and Arctic Engineering, OMAE 2007. – San Diego, California. – Paper no. 29360.

69. Карпенко Г.В., Пистун И.П., Литвин А.К. Влияние анодных и катодных процессов на малоцикловую усталость высокопрочной стали при воздействии коррозионной среды // Физ.-хим. механика материалов. – 1977. – № 6. – С. 101–102.

70. Крохмальний А.М., Хома М.С., Похмурский В.И. Особенности коррозионно-усталостного разрушения и защиты нержавеющей сталей. – Львов, 1991. – 52 с. – Физико-механический институт им. Г.В. Карпенко (Препр.).

71. Генега Б.Я. Оцінка ефективності протекторного захисту від корозії механічно навантажених низьколегованих сталей: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. – Львів, 2003. – 20 с.