

*Сергій ЦИБУЛЯ¹, Валентина СТАРЧАК², Костянтин ІВАНЕНКО¹,
Наталія БУЯЛЬСЬКА¹, Ігор КОСТЕНКО¹*

**ФУНДАМЕНТАЛЬНІ АСПЕКТИ ПРОТИКОРОЗІЙНОГО
ЗАХИСТУ МЕТАЛУРГІЙНИМИ МЕТОДАМИ**

¹*Чернігівський національний технологічний університет
вул. Шевченка, 95, м. Чернігів, 14027. E-mail: stcibula@gmail.com*
²*Національний університет “Чернігівський колегіум” ім. Т.Г. Шевченка
вул. Гетьмана Полуботка, 53, м. Чернігів, 14013*

*Serhii TSYBULIA¹, Valentina STARCHAK², Kostantin IVANENKO¹,
Nataliya BUYALSKA¹, Igor KOSTENKO¹*

**FUNDAMENTAL ASPECTS OF THE CORROSION PROTECTION BY
METALLURGICAL METHODS**

¹*Chernigiv National Technological University
95, Shevchenko Str., Chernihiv, 14027, Ukraine. E-mail: stcibula@gmail.com*
²*National University “Chernihiv Collegium” named T.G. Shevchenko
53, Getmana Polubotka Str., Chernihiv, 14013, Ukraine*

ABSTRACT

Fundamental aspects of the corrosion, corrosion-mechanical fractures of technical constructions have of importance for the further development of the scientific-technical progress contemporary economics. Just these destructive processes cause the technogenous accidents with the great damages. This requires, above all, an increase in the metallurgical quality of steels, taking into account the chemical nature of non-metallic inclusions (NMI), especially for the hydrogenating mediums. Therefore, the purity of steel – the contamination of the NMI, gases – becomes importance. A complex research of the behavior of steel with different NMI in corrosion-hydrogenating technological and natural mediums has been carried out in this work, from the positions electrochemical kinetics and physico-chemical mechanics of materials. It is shown that the refining of steel from hazardous NMI can ensure environmental safety of the metallconstructions exploitation, reduce the risk of technogenic accidents in technological and natural mediums contaminated with heavy metals.

KEY WORDS: *steel, non-metallic inclusions, hydrogen, heavy metals, natural, technological mediums, ecological safety.*

ВСТУП

На суттєвий вплив металургійних факторів на експлуатаційні властивості сталі звертали увагу багато дослідників [1–7]. Металургійна спадковість зумовлює певну чистоту (забрудненість) сталі за неметалевими включеннями (НМВ). Підвищення чистоти сталі за НМВ – основний напрямок підвищення якості матеріалів та забезпечення екологічної безпеки металоконструкцій. Ця характеристика визначає комплекс фізико-хімічних властивостей, корозійну тривкість сталі, витривалість металоконструкцій у технологічних і природних середовищах [8, 9]. В околі НМВ зароджуються тріщини в металі. Вони відіграють ініціюючу роль у втомних явищах, розтріскуванні, водневій крихкості, утворенні пітингів на сталі. Незважаючи на малий сумарний об’єм НМВ (на 3...4 порядки менше металеві матриці) і невеликі розміри, вони локалізують в околі енергію деформації, є пастками водню і ініціюють руйнування. Тому, забезпечення мінімальної забрудненості сталі за НМВ, газами, створює можливості щодо енергозбереження, економії металоресурсів і підвищення рівня екологічної безпеки. Разом з тим, вплив металургійних факторів на екологічну безпеку експлуатації металоконструкцій в умовах техногенного забруднення середовища достатньо обмежено висвітлено в науковій літературі і потребує подальшого вивчення цієї актуальної проблеми.

Мета і задачі роботи: встановити основні закономірності негативного впливу НМВ на корозійно-механічне руйнування металоконструкцій в умовах техногенного забруднення середовища важкими металами і показати можливість його попередження металургійним рафінуванням.

МЕТОДИ ТА МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕНЬ

Рішення поставлених задач було б неможливим на сталі промислових плавок із-за багатьох змінних величин, що характеризують НМВ (склад, розмір, форма, кількість). Тому в роботі використані модельні сталі програмного забруднення (ПЗ), технологія шихтування, виплавлення, розкислення і розливу яких зумовила вміст заданого типу НМВ. Дослідження, здійснені на маловуглецевій сталі 20 та неіржавній 12Х18Н10Т. Всі плавки сталі 20 виконували у відкритих індукційних печах, ємністю 100 kg, під глиноземистими шлаками. Металографічний, петрографічний і хімічний аналіз показав переважний вміст НМВ певної хімічної природи: О – глиноземисті шпінелі (85% Al_2O_3), С – сульфіди (FeS, MnS), Н – нітриди (TiN), ПС – пластичні силікати ($MnSiO_3, FeSiO_3$) – табл. 1. Сталь 12Х18Н10Т характеризувалась наявністю (>85%) – О, С, Н (табл. 2). Для корозійно-електрохімічних, фізико-механічних випробувань використовували зразки з однаковим балом забрудненості. Зразки програмно забруднених сталей надані для випробувань Фізико-механічним інститутом ім. Г.В. Карпенка НАН України.

Таблиця 1. Характеристика сталі 20 модельної плавки
Table 1. Characteristics of steel 20 of model melting

Хімічний склад, mass. %													
НМВ	C	Si	Mn	Cr	Ni	Cu	Al	Ti	P, $\times 10^2$	S, $\times 10^2$	Гази, $\times 10^4$		
							$\times 10^2$				O	N	H
Пластичні силікати (ПС)	0.19	0.18	0.36	0.10	0.17	0.17	0.062	–	0.010	0.013	220	80	1.5
Оксиди (О)	0.20	0.20	0.41	0.10	0.16	0.18	0.564	–	0.015	0.011	107	80	2.0
Нітриди (Н)	0.19	0.22	0.49	0.10	0.15	0.17	0.030	0.744	0.008	0.013	43	200	1.1
Сульфіди (С)	0.18	0.21	0.42	0.10	0.17	0.17	0.064	0.059	0.010	0.025	40	80	3.4
Забрудненість сталі НМВ													
НМВ	Вміст, vol. % $\times 10^4$	В тому числі											
		ПС	О	Н	С								
ПС	170	105	40	–	25								
О	138	4	110	–	24								
Н	136	7	28	76	25								
С	170	18	36	10	106								
Аналіз НМВ					Фізико-механічні властивості				Термо-обробка				
НМВ	Вміст, mass. % $\times 10^4$	Макс. % до заг. вмісту	Al_2O_3 , % в ГШ	FeS:MnS, % в С	σ_B	σ_T	δ	ψ					
					МПа		%						
ПС	182	Розчинні силікати, 81.7	98.5	96.4	505	280	34	64					
О	114	Глиноземисто шпінельні (ГШ), 88.5	98.1	98.1	520	320	32	63					
Н	111	Нітриди титану, 86.5	94.5	97.2	510	255	33	64					
С	150	Сульфіди, 80.9	98.7	96.4	490	230	36	65					

Екодеструктивний вплив техногенного інгредієнтного (6...10 інгредієнтів) забруднення важкими металами – супертоксикантами ХХІ ст. [10–13] на екологічну безпеку металоконструкцій вивчали в природних: поверхневі води – рр. м. Чернігова: Десна, Стрижень, Білоус; і технологічних середовищах (робочі середовища), у сертифікованій лабораторії Державної екологічної інспекції м. Чернігова. Рівень техногенного забруднення середовища характеризували за комплексною системою сумарними показниками: ІЗВ – поверхневі води [14]; корозійну тривкість – за струмом корозії i_c (A/m^2) і балом; витривалість – за показниками малоциклової втоми (МЦВ) у циклах N до руйнування (на машині ИП-2) пластинчастих зразків ($57 \times 12 \times 2.5$ mm), на повітрі (п),

у поверхневих і стічних водах (с, н), із визначенням коефіцієнта впливу середовища – β_c^N , β_n^N , [15–17]. Вплив НМВ на корозійну тривкість, витривалість, розтріскування сталі характеризували показниками наводнювання – β_v ; відносним коефіцієнтом концентрації залишкових внутрішніх механічних (K_E) і термічних (мозаїчних) напружень – σ_{tang} [2, 18, 19].

Таблиця 2. Характеристика сталі X18H10T модельної плавки

Table 2. Characteristics of steel 12X18H10T of model melting

Хімічний склад, mass. %													
НМВ	C	Si	Mn	Cr	Ni	Ti	Cu	Al	P, $\times 10^2$	S, $\times 10^2$	Гази, $\times 10^3$		
											O	N	H
O	0.11	0.48	1.50	17.8	9.5	0.3	0.27	0.21	0.9	1.0	56	9	0.2
H	0.11	0.47	1.52	17.9	9.7	0.5	0.24	0.10	1.0	1.1	11	56	0.1
C	0.10	0.44	1.45	17.6	9.8	0.3	0.24	0.10	1.1	4.5	14	2	0.3
Забрудненість сталі НМВ													
НМВ	Загальний вміст, vol. % $\times 10^4$		В тому числі										
			O	H	C								
O	159.9		146.4 (91.5 %)		6.8	6.7							
H	161.0		9.2		144.9 (90.0 %)								
C	160.5		4.9		9.7	145.9 (90.9 %)							
Фізико-механічні властивості													
НМВ	σ_B , МПа		σ_T , МПа		δ , %	Термообробка							
O	515		210		42	Загартування, 1233 К, відпуск, 933 К							
H	520		215		41								
C	510		210		43								

Розрахунок вказаних показників проводили за формулами:

$$IЗВ = \left[\sum_{i=1}^{n \geq 6} (C_i / ГДК_i) \right] / n \quad (1)$$

C_i , $ГДК_i$ – фактична і гранично допустима концентрація інгредієнта, mg/dm^3 . В розрахунок ІЗВ, як обов'язкові величини [14] введені БПК₅ і $O_{2розч.}$.

$\beta_c^N = N_{II} / N_c$ (2), $\beta_n^N = N_{II} / N_n$ (3); п, с, н – повітря, корозивне, наводнювальне середовище,

$\beta_v = V_{НМВ} / V_{2ВДП}$ (4), $V_{НМВ}$, $V_{2ВДП}$ – наводнювання сталі 20 ПЗ з НМВ і сталі подвійного вакумно-дугового переплаву, $cm^3/100 g$;

$K_E = K_{\alpha, НМВ} / K_{\alpha, min}$ (5) $K_{\alpha, НМВ}$ – коефіцієнт концентрації залишкових внутрішніх механічних напружень на границі Ме-НМВ,

$K_{\alpha} = 3E_m / (E_m + 2E_v)$ (6), E – модуль Юнга, МПа (м – метал, в – НМВ).

Під час розрахунку τ_{tang} враховуються різні значення коефіцієнтів Пуассона μ , модуля пружності, коефіцієнтів термічного розширення α металу і НМВ [2].

Оцінку нерівномірності розподілу водню в сталі визначали з врахуванням співвідношення основних форм його стану: атомарного і молекулярного. Наводнювання визначали електрохімічним методом [20]. Використовували такі показники: K_{np} – коефіцієнт нерівномірності розподілу водню в сталі; $\beta_{M/A}$ – коефіцієнт локалізації молекулярного водню в околі НМВ. K_{np} визначали відношенням V_n , що припадає на 1 μm товщини зразка в першому поверхневому шарі сталі (25 μm) і у другому (50 μm). Атомарний водень V_a визначали при його взаємодії з R-1-активним радикалом; V_m (молекулярний водень) – за різницею: $V_m = V_a' - V_a$ (7), V_a' – атомарний водень під час аналізу з Pt-каталізатором, що забезпечує дисоціативну адсорбцію молекулярного водню, який виділяється під час розкриття колекторів (пасток водню) у процесі анодного розчинення сталі. $\beta_{M/A}$ визначали відношенням V_m до V_a . Ефективність технології рафінування оцінювали коефіцієнтом технологічної ефективності γ_t .

РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТІВ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Експериментальні дані оброблювали методами математичної статистики, з використанням стандартної помилки S (при $n=6$, $t=2.75$, і довірчій імовірності 0.95, вона складала: $S=\pm 5\dots 10\%$). Визначали також коефіцієнт кореляції r регресійним аналізом (метод найменших квадратів). Малоімовірні дані відкидали з врахуванням Q-критерію [21].

Результати експериментів представлені на рис. 1–7 і в табл. 3–5. На рис. 1 показана залежність струму обміну за воднем i_{H}^0 від забрудненості (Zn^{2+} , Ni^{2+} , Cr^{3+} , Cr^{VI} , Cl^-) поверхневих вод (рр. Десна, Стрижень, Білоус, з рН 5.2...4.8) для сталі 20 з О, С. Видно, що i_{H}^0 зростає із збільшенням техногенного забруднення води важкими металами: від ІЗВ=2.5 (р. Десна) до ІЗВ=6 (р. Білоус) – в 1.6 (С) і в 2.2 рази (О). Небезпека О зростає в найбільш забрудненій воді в порівнянні з С. Враховуючи, що порядок катодної реакції «п» за воднем на сталі з С наближується до $n=0.5$ (рекомбінаційний механізм водневої перенапруги), виникає небезпека підсилення наводнювання. Корозійна тривкість сталі 20 ПЗ з Н залежно від рівня техногенного забруднення річкової води подана на рис. 2. Вона знижується у 2 рази зі збільшенням техногенного забруднення середовища. На рис. 3 показана залежність струму корозії i_{c} (A/m^2) від агресивності технологічних середовищ і хімічної природи НМВ на недеформованій сталі ($\epsilon=0$). У 3%-му розчині NaCl сталь 12Х18Н10Т з Н більш корозійнотривка, по відношенню до сталі 20 з Н (в 1.6 рази), а корозійна тривкість сталі 20 з ПС в 2.2 рази менша, ніж з Н. У найагресивнішому H_2S -вмісному середовищі (6, рис. 3) корозійна тривкість сталі 20 з ПС майже в 20 разів нижча, ніж у 3%-му розчині NaCl (3). Мінімальну корозійну тривкість показала сталь 20 з О (7).

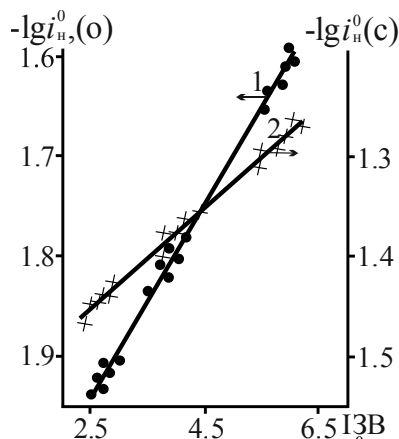


Рис. 1. Функціональна залежність $i_{\text{H}}^0=f(\text{I3B})$, i_{H}^0 , A/m^2 , $\epsilon=0.2\%$ на сталі 20 ПЗ з О (1); С (2) в річковій воді
 $1 - \lg i_{\text{H}}^0 = 0.110 \cdot \text{I3B} - 2.220$, $r=0.92$;
 $2 - \lg i_{\text{H}}^0 = 0.047 \cdot \text{I3B} - 1.967$, $r=0.90$.

Fig. 1. Functional dependence $i_{\text{H}}^0=f(\text{ICW})$, i_{H}^0 , A/m^2 , $\epsilon=0.2\%$ on steel 20 PC with O (1); S (2) in river water
 $1 - \lg i_{\text{H}}^0 = 0.110 \cdot \text{ICW} - 2.220$, $r=0.92$;
 $2 - \lg i_{\text{H}}^0 = 0.047 \cdot \text{ICW} - 1.967$, $r=0.90$.

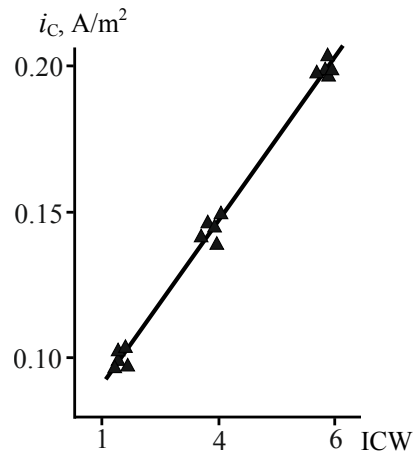


Рис. 2. Функціональна залежність $i_{\text{c}}=f(\text{I3B})$, на сталі 20 ПЗ з Н в річковій воді
 $i_{\text{c}}=0.023 \cdot \text{I3B} + 0.062$, $r=0.94$.

Fig. 2. Functional dependence $i_{\text{c}}=f(\text{ICW})$, on steel 20 PC with N in river water
 $i_{\text{c}}=0.023 \cdot \text{ICW} + 0.062$, $r=0.94$.

Вплив залишкових внутрішніх механічних і термічних напружень у сталі ПЗ на струм корозії i_{c} , анодний струм i_{a} , показано на рис. 4 а, б.

Із підвищенням відносного коефіцієнта концентрації залишкових внутрішніх напружень від 1 (Н) до 2 (С) на міжфазовій границі Ме-НМВ сталі 12Х18Н10Т ($\epsilon=0.4\%$) анодний струм i_{a} збільшується в 2.8 рази, а збільшення σ_{tang} більш ніж у 3 рази на міжфазовій границі Ме-НМВ сталі 20 (ліній) з О проти Н зменшує корозійну тривкість у H_2S -вмісному середовищі (рН0) за i_{c} в 3.3 рази.

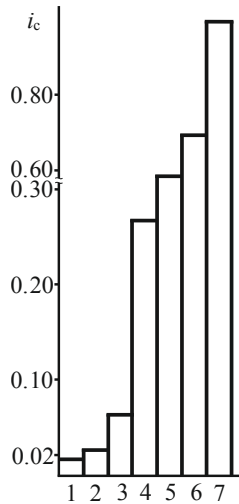


Рис. 3. Залежність струму корозії i_c від агресивності технологічних середовищ і хімічної природи НМВ на сталі 20 ПЗ (2–7) і 12Х18Н10Т (1):
1–3 – в 3% NaCl; 1, 2 – з Н; 3 – з ПС;
4, 5 – в 0.1н HCl; 4 – з Н; 5 – з С;
6, 7 – в HCl, pH0, насичений H₂S; 6 – з ПС; 7 – з О.

Fig. 3. Dependence of the corrosion current i_c on the aggressiveness of technological environments and the chemical nature of NMI on steel 20 PC (2–7) and 12X18H10T (1):

1–3 – in 3% NaCl; 1, 2 – with N; 3 – with PS;
4, 5 – in 0.1n HCl; 4 – with N; 5 – with S;
6, 7 – in HCl, pH=0, saturated H₂S; 6 – with PS;
7 – with O.

Для глобулярних включень σ_{tang} знижується у оксидів, нітридів в 2.2, а у ПС – в 2.4 рази. Це викликає зменшення i_c в 2.5 (О), 2.8 (ПС) і 3.1 (Н) рази. В річковій воді (рис. 4в) р. Білоус (ІЗВ=6) зі збільшенням σ_{tang} в сталі 20 від Н до О корозійна тривкість знижується в 2 рази.

У табл. 3 показано вплив НМВ на наводнювання сталі 20 ПЗ (β_V), ступінь деформації сталі $\epsilon=0.4\%$.

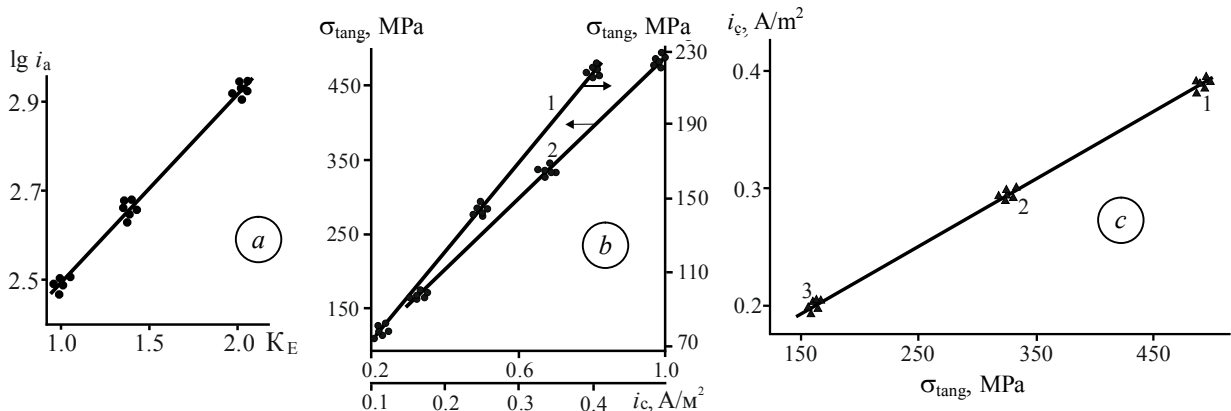


Рис. 4. Вплив залишкових внутрішніх напружень на кінетичні параметри корозії:
а – $\lg i_a = f(K_E)$ на сталі 12Х18Н10Т ($\epsilon=0.4\%$) в двофазному модельному середовищі НГК (3% NaCl+H₂S+C₆H₁₄+CH₃OH), $\lg i_a = 0.4 \cdot K_E + 2.1$, $r=0.88$, i_a в A/m²;

б – $i_a = f(\sigma_{\text{tang}})$ на сталі 20 ПЗ ($\epsilon=0$) в HCl, pH=0, нас. H₂S

1 – глобули ($i_c = 0.004 \cdot \sigma_{\text{tang}} - 0.025$),

2 – лінії ($i_c = 0.001 \cdot \sigma_{\text{tang}}$), $r=0.86$, σ_{tang} в МПа;

с – $i_a = f(\sigma_{\text{tang}})$ на сталі 20 ПЗ (НМВ – лінії) в річковій воді р. Білоус ($\epsilon=0$):

1 – О; 2 – ПС; 3 – Н; $i_c = 0.0006 \cdot \sigma_{\text{tang}} + 0.113$, $r=0.92$.

Fig. 4. The effect of residual internal stresses on the kinetic parameters of corrosion.

а – $\lg i_a = f(K_E)$ on steel 12X18H10T ($\epsilon=0.4\%$) in a two-phase OGC model environment.

(3% NaCl+H₂S+C₆H₁₄+CH₃OH), $\lg i_a = 0.4 \cdot K_E + 2.1$, $r=0.88$, i_a in A/m²;

б – $i_a = f(\sigma_{\text{tang}})$ on steel 20 PC ($\epsilon=0$) in HCl, pH0, H₂S

1 – globules ($i_c = 0.004 \cdot \sigma_{\text{tang}} - 0.025$),

2 – lines ($i_c = 0.001 \cdot \sigma_{\text{tang}}$), $r=0.86$, σ_{tang} in MPa;

с – $i_a = f(\sigma_{\text{tang}})$ on steel 20 PC (NMI – lines) in river water of Bilous ($\epsilon=0$):

1 – O; 2 – PS; 3 – N; $i_c = 0.0006 \cdot \sigma_{\text{tang}} + 0.113$, $r=0.92$.

Максимальні коефіцієнти β_V , які характеризують наводнювання сталі 20 ПЗ ($\epsilon=0.4\%$), спостерігали з С-НМВ в НАСЕ, мінімальні – з Н – у всіх середовищах, що в 1.6 рази менше відносно С в НАСЕ і в 1.4 рази – у річковій воді (з катодною поляризацією, $i_k=0.1$ A/cm²) р. Білоус. Коефіцієнт нерівномірності розподілу водню ($K_{\text{НР}}$) в сталі 20 ПЗ з С, в НАСЕ ($i_k=0.05$ A/cm²) зростає в 2 рази, у порівнянні з вихідними значеннями, тоді як з О він збільшується в 1.4 рази. Максимальні значення

$\beta_{M/A}$ – коефіцієнта локалізації молекулярного водню на міжфазовій границі Ме-НМВ, спостерігались з С і перевищували вихідне значення в 1.6 рази (табл. 4).

Таблиця 3. Вплив НМВ на наводнювання сталі 20 ПЗ (β_V)
Table 3. Influence of the NMI on the hydrogenation of steel 20 PC (β_V)

Середовище	НМВ			
	С	О	ПС	Н
HCl, pH = 1	21.4	19.1	16.3	14.2
H ₂ SO ₄ , pH = 1	24.5	21.2	18.7	16.8
NACE	29.5	28.2	22.7	18.7
Річкова вода р. Білоус, $i_k=0.1 \text{ A/cm}^2$	19.0	16.3	15.2	13.7

Таблиця 4. $\beta_{M/A}$ в NACE ($i_k=0.05 \text{ A/cm}^2$)
Table 4. $\beta_{M/A}$ in NACE ($i_k=0.05 \text{ A/cm}^2$)

Середовище	НМВ	
	О	С
–	1.36/1.40	1.41/1.54
NACE, $\varepsilon=0$	1.39/1.52	1.56/1.62
NACE, $\varepsilon=0.4\%$	1.59/1.81	2.22/2.54
Чисельник – сталь 20, знаменник – 12X18H10T		

На рис. 5 показана залежність коефіцієнта впливу водню β_H^1 (який відображає наводнювання і малоциклову витривалість сталі ПЗ в NACE) від показника локалізації молекулярного водню на границі Ме-НМВ залежно від хімічної природи НМВ (С, О) і ступеня деформації сталі $\varepsilon=0.2\dots0.4\%$.

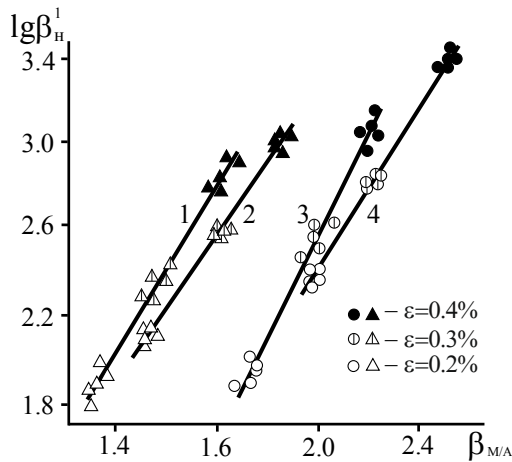


Рис. 5. Функціональна залежність $\lg \beta_H^1 = f(\beta_{M/A})$,

$$\beta_H^1 = (N_p - N_n) / (V / N_n)$$

- 1, 2 – О ($1 - \lg \beta_H^1 = 2 \cdot \beta_{M/A} - 0.35$; $2 - \lg \beta_H^1 = 2.57 \cdot \beta_{M/A} - 1.63$);
3, 4 – С ($3 - \lg \beta_H^1 = 2.5 \cdot \beta_{M/A} - 2.4$; $4 - \lg \beta_H^1 = 2.17 \cdot \beta_{M/A} - 1.90$).

Fig. 5. Functional dependence $\lg \beta_H^1 = f(\beta_{M/A})$,

$$\beta_H^1 = (N_a - N_n) / (V / N_n)$$

- 1, 2 – О ($1 - \lg \beta_H^1 = 2 \cdot \beta_{M/A} - 0.35$; $2 - \lg \beta_H^1 = 2.57 \cdot \beta_{M/A} - 1.63$);
3, 4 – S ($3 - \lg \beta_H^1 = 2.5 \cdot \beta_{M/A} - 2.4$; $4 - \lg \beta_H^1 = 2.17 \cdot \beta_{M/A} - 1.90$).

Функціональна залежність коефіцієнтів впливу середовища на малоциклову корозійну (β_c^N) і водневу (β_H^N) втому показана на сталі 20 ПЗ з С, О, ПС, Н (рис. 6, табл. 5).

У корозивному середовищі найнебезпечнішими є НМВ – ПС. Це корелює з відносним коефіцієнтом концентрації залишкових внутрішніх механічних напружень K_E : для ПС $K_{E,max}=2.5$. У наводнювальному середовищі максимальне значення β_H^N з С в NACE. β_H^N корелює з σ_{tang} . Мінімальне значення β_c^N , β_H^N – на сталі 20 ПЗ з Н.

Використання ефективних методів рафінування сталі, що очищує її від небезпечних НМВ (сульфідів, оксидів) забезпечує підвищення рівня техногенної безпеки експлуатації металоконструкцій. Так, рафінування мартенівської сталі 10Г2ФР шляхом кінцевого розкислення FeSe суттєво знижує малоциклову втому: коефіцієнти технологічної ефективності $\gamma_T=1.22, 1.31, 2.26$ (повітря, 3% NaCl; 3% NaCl, с $i_k=0.1 \text{ A/cm}^2$), у річковій воді (рис. 7) γ_T зростає зі збільшенням ІЗВ (1.40...1.70).

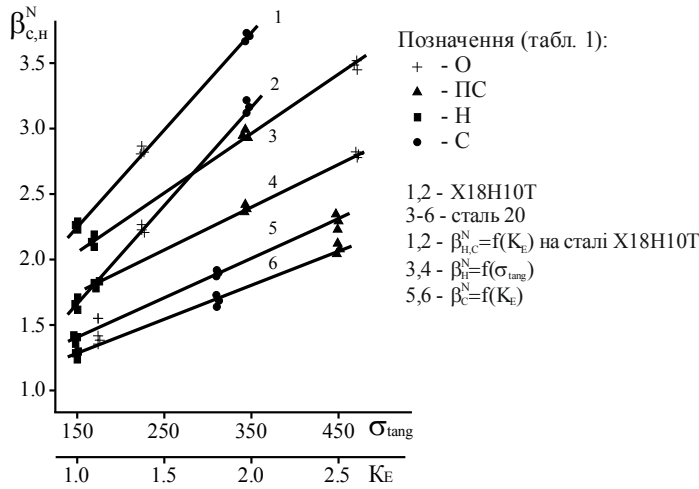


Рис. 6. Функціональна залежність $\beta_{c,h}^N = f(K_E) - 1, 2; \beta_c^N = f(\sigma_{tang}) - 3, 4$ (σ_{tang} , МПа) и $\beta_c^N = f(K_E) - 5, 6$, на сталі 20 ПЗ в NACE (1), 2, 3 – річкова вода (р. Десна, ІЗВ=2.5), 1, 2 – с $i_k=0.1$ А/см², 6 – 3% NaCl.

1) $\beta_H^N = 1.4K_E + 0.8$; 2) $\beta_H^N = 1.55K_E - 0.05$;
 3) $\beta_H^N = 0.004 \cdot \sigma_{tang} + 1.485$;
 4) $\beta_H^N = 0.003 \cdot \sigma_{tang} + 1.327$;
 5) $\beta_c^N = 0.57K_E + 0.78$; 6) $\beta_c^N = 0.53K_E + 0.88$.

Fig. 6. Functional dependence $\beta_{c,h}^N = f(K_E) - 1, 2, \beta_c^N = f(\sigma_{tang}) - 3, 4$ (σ_{tang} , МПа($\times 10^{-2}$)) and $\beta_c^N = f(K_E) - 5, 6$, on steel 20 PC in NACE (1), 2, 3 – river water (Desna river, ICW=2.5); 2, 3 – with $i_k=0.1$ A/cm², 6 – 3% NaCl.

Таблиця 5. β_c^N, β_H^N на сталі 20 ПЗ

Table 5. β_c^N, β_H^N on steel 20 PC

Показник впливу, середовище	НМВ			
	С	О	ПС	Н
β_H^N (NACE)	4.50	3.40	3.00	2.10
β_H^N (вода, р. Десна)	3.2	2.80	2.40	1.80
β_c^N (-/-, без катодної поляризації)	1.91	1.55	2.21	1.35
β_c^N (3% NaCl)	1.63	1.49	2.10	1.31

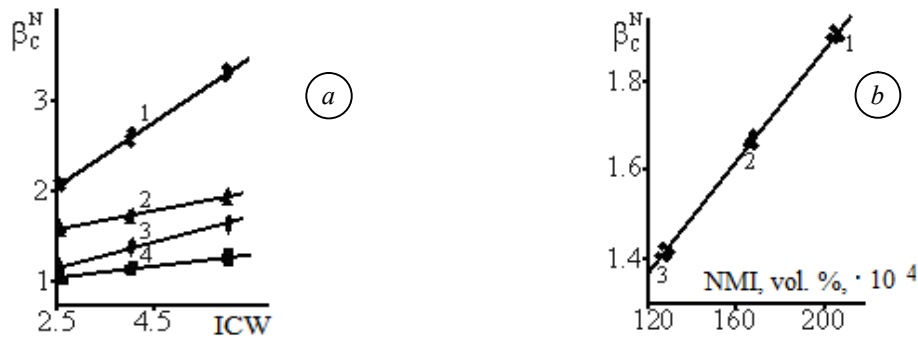


Рис. 7. Функціональні залежності

- a) $\beta_c^N = f(ICW)$: 1, 2 – сталь 40X(I) ЕД ($1 - \beta_c^N = 0.37ICW + 1.12$; $2 - \beta_c^N = 0.1ICW + 1.35$); 3, 4 – сталь 10Г2ФР; 3 – М ($\beta_c^N = 0.11ICW + 0.97$); 4 – М+FeCe ($\beta_c^N = 0.04ICW + 1.06$); 1 – н.в.; 2-4 – в.в., $r=0.93$;
 b) $\beta_c^N = f(NMI, \text{vol. } \%)$; в річковій воді (р. Білоус): 1 – 40X (I), ЕД (в.в.); 2, 3 – 10Г2ФР (в.в.); 2 – М, 3 – М+FeCe, ($\beta_c^N = 0.006NMI + 0.615$, $r=0.91$).

Fig. 7. Functional dependences

- a) $\beta_c^N = f(ICW)$; 1, 2 – steel 40KH(I) EA ($1 - \beta_c^N = 0.37ICW + 1.12$, $2 - \beta_c^N = 0.1ICW + 1.35$); 3, 4 – steel 10G2FR; 3 – M ($\beta_c^N = 0.11ICW + 0.97$); 4 – M+FeCe ($\beta_c^N = 0.04ICW + 1.06$); 1 – h.l., 2-4 – h.l., $r=0.93$;
 b) $\beta_c^N = f(NMI, \text{vol. } \%)$; in river water (Belous river): 1 – 40KH (I), EA (h.l.), 2, 3 – 10G2FR (h.l.), 2 – M; 3 – M+FeCe, ($\beta_c^N = 0.006NMI + 0.615$, $r=0.91$).

Рафінування мартенівської сталі 10ХСНД електрошлаковим переплавом (ЕШП) забезпечує $\gamma_T=1.3\dots 1.7$ (від наводнювання) і $1.4\dots 2.10$ за корозійною тривкістю (середовище – H_2SO_4 , 1н). Використання рафінуючої технології для сталі електродугового переплаву (ЕД) 30ХГСНА підвищує малоциклову витривалість: $\gamma_T=2.25$ (ВДП); 2.40 (ЕШП), 3.25 (ЕПП). Відповідні γ_T за зменшенням наводнювання складають: 1.40; 1.51; 1.82. Залежність β_c^N на вихідній ЕД-сталі 40Х, рафінованій ВДП, і мартенівській сталі 10Г2ФР, з рафінуванням FeSe, від рівня забрудненості річкової води (ІЗВ) і кількості НМВ показана на рис. 7 (а, б).

ВИСНОВКИ

1. З позицій електрохімічної кінетики та фізико-хімічної механіки матеріалів встановлені основні закономірності негативного впливу неметалевих включень на екологічну безпеку експлуатації металлоконструкцій, їх корозійно-механічне руйнування, зумовлене малоцикловою втомою, наводнюванням, в умовах техногенного забруднення середовища важкими металами.

2. Показано, що екодеструктивний вплив НМВ, що часто призводить до аварій і значних екологічних збитків (втрати енергетичної сировини, недоотриманий продукт, компенсаційні витрати на ліквідацію наслідків аварій: забруднення навколишнього середовища, капітальний ремонт) пов'язано з їх роллю, як концентраторів внутрішніх залишкових механічних і термічних напружень у металевій матриці, відповідальних за утворення тріщин на сталі, цьому сприяє локалізація молекулярного водню на границі Ме-НМВ.

3. Встановлені найнебезпечніші НМВ для роботи металлоконструкцій у корозивних і наводнювальних технологічних і природних середовищах (поверхневі води – річки м. Чернігова: Десна, Стрижень, Білоус). У корозивних середовищах це – пластичні силікати, у наводнювальних – сульфіди, оксиди, що потребує технологій рафінування для їх видалення.

4. Встановлені функціональні залежності характеристик корозійно-наводнювальної поведінки сталі (i_n^0 , i_c , i_a , β_v , β_c^N , β_n^N , β_n^1 і ін.) від індексу забруднення річкової води важкими металами: Zn, Cu, Ni, Cr і ін. (багато з яких є стимуляторами корозійно-механічних руйнувань металлоконструкцій), від відносного коефіцієнта концентрації внутрішніх, залишкових механічних (K_E) і термічних (мозаїчних) напружень – σ_{tang} .

5. Запропонований новий критерій, який характеризує працездатність металлоконструкцій – β_n^1 (коефіцієнт впливу водню), який враховує безпеку малоциклової втоми і наводнювання залежно від локалізації молекулярного водню на міжфазній границі Ме-НМВ.

6. Показано, що використання рафінуючої технології для очистки сталі від небезпечних НМВ забезпечує підвищення рівня малоциклової витривалості, тривкості сталі до корозії і наводнювання.

7. Рациональний вибір рафінуючої технології для видалення особливо небезпечних НМВ дозволяє зменшити матеріалоемкість, енергоємність, забезпечити економію металоресурсів, енергетичної сировини, екологічну безпеку експлуатації металлоконструкцій в агресивних технологічних і природних середовищах, з техногенним забрудненням важкими металами, що має тенденцію, в останній час, до збільшення.

ЛІТЕРАТУРА

1. Thornton P.A. The influence of non-metallic inclusions on the mechanical properties of steel: a review // J. Mater. Sci. – 1971. – № 4. – Р. 347.
2. Куслицкий А.Б. Неметаллические включения и усталость стали. – К.: Техника, 1976. – 126 с.
3. Явойский В.И. Включения и газы в сталях / В. И. Явойский. – М.: Металлургия, 1979. – 272 с.
4. Качество металлопродукции из конструкционной стали / Ю.А. Шульте, Э.И. Цивирко, А.Н. Улитенко [и др.]. – К.: Техника, 1990. – 176 с.
5. Губенко С.И., Яценко Ю.В. Влияние неметаллических включений на эксплуатационные характеристики поверхности стали // МиТОМ. – 1982. – Т. 16, № 8. – С. 41–44.
6. Ткачев В.И., Холодный В.И., Левина И.Н. Работоспособность сталей и сплавов в среде водовода. – Львов: НАНУ ФМИ им. Г.В Карпенко, 1999. – 255 с.
7. Джафаров А.К. Влияние металлургических факторов на стресс-коррозионное разрушение сталей магистральных газопроводов: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.02.01. / А. К. Джафаров. – М., 2002. – 19 с.

8. Сучасне матеріалознавство ХХІ ст. / відп. редактор акад. НАНУ І. К. Походня – К.: Наук. думка, 1998. – 658 с.
9. Механіка руйнування матеріалів і міцність конструкцій / під ред. акад. Панасюка В.В. – Львів: Каменярь, 1999. – Т. 1. – 352 с.
10. Давыдова С.Л., Тагасов В.И. Тяжелые металлы как супертоксиканты ХХІ века. – М.: РУДН, 2002. – 140 с.
11. Мельник Л. Г. Екологічна економіка. – Суми: Університет. книга, 2002. – 346 с.
12. Небезпека впливу неметалевих включень на водневу деградацію сталі / В.Г. Старчак, С.О. Олексієнко, С.Д. Цибуля [та ін.] // Вісник Українського матеріалознавчого товариства. – 2008. – № 1. – С. 122–141.
13. Комплексне забезпечення якості захисту від корозії / С.Д. Цибуля, В.Г. Старчак, Н.П. Буяльська [та ін.] // Вісник Чернігівського державного технологічного університету. Серія: Технічні науки. – 2011. – № 4 (53). – С. 151–154.
14. Хільчевський В.К. Водопостачання і водовідведення. Гідроекологічні аспекти: підруч. для студ. геогр. і геол. ф-тів ун-тів та гідрометеорол. вузів / В. К. Хільчевський; Київ. ун-т ім. Т.Шевченка. – К.: Вид. центр “Київ. ун-т”, 1999. – 320 с.
15. Бабей Ю.И., Сопрунюк Н.Г. Защита стали от коррозионно-механических раз рушений. – К.: Техника, 1991. – 126 с.
16. Корозійно-механічне руйнування зварних конструкцій / В.І. Похмурський, Р.К. Мелехов, Г.М. Круцан [та ін.]. – К.: Наук. думка, 1995. – 261 с.
17. Старчак В.Г. Комплексная система контроля и оценки эффективности защиты стали от коррозионно-механических разрушений в наводороживающих средах. – Чернигов: ВСНТО, 1983. – 69 с.
18. Кислинг Р., Ланге Н. Неметаллические включения в стали. – М.: Металлургия, 1978. – 125 с.
19. Brooksbank D. Tessellated stresses associated with some inclusions in steel / D.Brooksbank, K. W. Andrews // JISI. – 1979. – V. 207, № 4. – P. 474.
20. Клячко Ю.А., Гвазава В.А. Дифференцированное определение различных форм водорода в стали // ЖВХО им. Д.И. Менделеева. – 1980. – № 6. – С. 710–711.
21. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. – М.: Мир, 1986. – 543 с.