
УДК 620.191.33

Канд. техн. наук А. М. Сиротюк

Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка НАН України, м. Львів

ОСОБЛИВОСТІ КОРОЗІЙНОГО ПІТИНГООУТВОРЕННЯ НА МЕТАЛЕВИХ ПОВЕРХНЯХ ЗА ЦИКЛІЧНОГО НАВАНТАЖЕННЯ

Методом сканувального електрохімічного зонда досліджено особливості корозійного пітингоутворення на циклічно деформованій поверхні неіржавіючої сталі 08X18H12T. Показано можливість ініціювання пітингоутворення циклічними напруженнями на поверхні, що інтегрально перебуває в пасивному стані, тобто тоді коли відсутні умови реалізації цього процесу за класичним електрохімічним механізмом.

Ключові слова: неіржавіюча сталь, циклічне навантаження, електрохімічне розчинення металу, локальні корозійні пошкодження, пітинг, густина струму корозії.

Постановка проблеми

Актуальність роботи визначається сучасним станом енергетичного потенціалу України, основу якого становлять теплові електростанції з енергоблоками закритичного тиску одиничної потужності 300 та 800 МВт. В останні роки для цих енергоблоків є характерним зростання відсотка (до 55...70 %) відмов у роботі та позапланових простоїв, зумовлених корозійним пошкодженням металу пароводяного тракту зі сторони робочого середовища, що стає реальною проблемою галузевого масштабу.

У сучасній літературі наведені експертні оцінки руйнувань та пошкоджень елементів пароводяного тракту енергоблоків, а також корозійного стану матеріалів [1]. Зокрема відзначається, що в одних випадках спостерігаються корозійні виразки різної форми, які в часі трансформуються в корозійно-механічні тріщини. В інших випадках руйнування відбувається в результаті розвитку на внутрішній поверхні труб міжзеренних тріщин. Відзначено також і принципову важливість чинника робочого середовища в процесах корозійно-механічної пошкоджуваності [2]. Тут особливо звертається увага

на агресивність органічних домішок, які є результатом екологічного забруднення водозабору.

Все це вказує на складність та специфічність механізмів утворення корозійно-механічних пошкоджень елементів пароводяного тракту енергоблоків ТЕС. Однак на сьогоднішній день у літературі відсутні систематичні дослідження, що присвячені вирішенню цієї проблеми сучасними науковими методами. Відомі дані носять описовий і констатуючий характер без належних спроб встановлення фізико-хімічних та фізико-механічних механізмів процесів корозійної пошкоджуваності та тріщиноутворення, що унеможливує їх прогнозування та достовірну оцінку довговічності енергетичних матеріалів в умовах довготривалої експлуатації.

У зв'язку з цим дослідження процесів локальної корозії під напруженням з урахуванням локальних чинників концентрації напружень та фізико-хімічних процесів у зоні корозійних пошкоджень типу виразок та пітингів є актуальною та важливою науково-технічною проблемою.

Аналіз останніх досліджень і публікацій

На сьогоднішній день незаперечним фактом є те, що корозійна втома конструкційних металів та сплавів – це багатостадійний процес [3–5], який складається із таких основних стадій: руйнування пасивної плівки на деформованій поверхні металу; розвиток початкових поверхневих пошкоджень типу пітингів та корозійних виразок; стадія переходу «пітинг-тріщина»; розвиток тріщини до критичних розмірів.

Вклад і важливість кожної зі стадій у загальну оцінку процесу корозійної втоми зразка чи елемента конструкції може бути різним і залежить від фізико-хімічних особливостей системи «матеріал-середовище», умов навантаження та геометричних розмірів об'єкту [3, 4]. Іншими словами, для кожного розглянутого випадку існує своя «лімітуюча стадія», яка визначає процес корозійно-втомного руйнування і є базовою для оцінки довговічності елемента конструкції в заданих умовах роботи.

Слід зауважити, що для елементів конструкцій пароводяного тракту енергоблоків є характерним початковий корозійно-пасивний стан металевих поверхонь, що контактують з робочим середовищем. Це забезпечено відповідним підбором матеріалів та вимогами до водно-хімічного режиму ТЕС. Однак у процесі тривалої роботи, а також у випадках відхилення від експлуатаційних режимів, ситуація принципово змінюється – метал зазнає численних локалізованих пошкоджень [1], які є потенційними джерелами утворення тріщиноподібних дефектів.

Проблема пітингової корозії відома давно [6], і її дослідження, в основному, сконцентровані на електрохімічних аспектах системи «матеріал-середовище», тобто на встановленні потенціалу пітингоутворення залежно від чинників середовища (хімічний склад, рН, концентрація кисню тощо).

Нижче розглядається принципово відмінний випадок,

а саме – ініціювання пітингу циклічними напруженнями на металевій поверхні за постійного потенціалу поляризації, який відповідає її пасивному, з електрохімічної точки зору, стану. На можливість існування вказаного явища опосередковано вказують відомі результати [4, 7] про вплив статичної деформації та циклічного напруження на корозійну активність пітингів, які первинно були ініційовані класичним електрохімічним шляхом, тобто прикладенням до поверхні потенціалу поляризації рівного потенціалу пітингоутворення [6].

Мета роботи

Визначення особливостей процесів корозійного пітингоутворення на металевих поверхнях в умовах прикладення циклічного навантаження.

Методи дослідження – експериментальні методи електрохімічних досліджень.

Методика досліджень та матеріали. У сучасній практиці експериментальних досліджень процесів локалізованої корозії металів найбільш перспективними вважаються методи, що побудовані на використанні сканувальних електрохімічних зондів [8]. Для досліджень було використано одну з модифікацій такого устаткування [9], а саме Scanning Reference Electrode Technique (SRET).

У модифікованому варіанті [10–12] ця методика дозволяє вивчати локалізовані процеси корозійного пітингоутворення на циклічно деформованій поверхні металу. Установка складається (рис. 1) із циліндричного зразка 1, який обертається у процесі випробувань, а поверхня якого сканується спеціальним платиновим електрохімічним зондом 2. Зразок 1 та зонд 2 розміщені в робочій камері з корозійним середовищем 3. На станині 4 змонтовано систему гідроприводу 5, за допомогою якої робоча поверхня зразка 1 зазнає циклічних навантажень у процесі випробувань. Це реалізується шляхом циклічної зміни тиску масла у внутрішній порожнині зразка. Взаємне розташування платинового скануючого зонда показано на рис. 2.

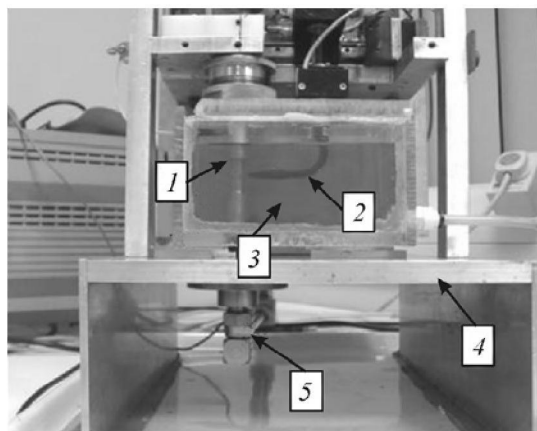


Рис. 1. Загальний вигляд установки для електрохімічного сканування циклічно деформованої поверхні за методикою SRET [11, 12]

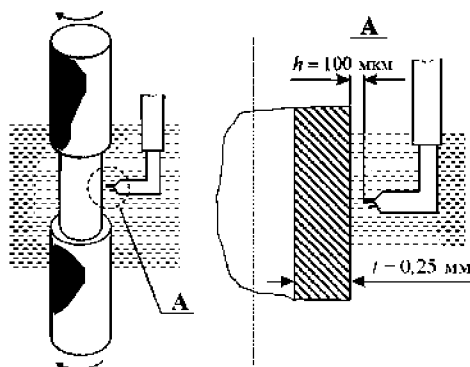


Рис. 2. Взаємне розташування зразка та платинового зонда для електрохімічного сканування циклічно деформованої поверхні

Установка дозволяє фіксувати в часі процеси пітингоутворення на циклічно деформованій поверхні зразка, шляхом реєстрації на ній карт розподілу корозійних струмів.

Дослідження проводили у 3 % розчині NaCl (рН 6,5) за частоти циклічного навантаження $f = 0,27$ Гц та асиметрії циклу $R = 0$.

Досліджували неіржавіючу сталь 08X18H12T (структура – аустеніт), що застосовують для виготовлення трубопровідних систем ТЕС.

Результати досліджень

На першій стадії досліджень було одержано потенціодинамічні поляризаційні криві, тобто залежності електрохімічного струму I від потенціалу поляризації E за різних значень розмаху прикладених циклічних напружень $\Delta\sigma$. Останні вибирали, враховуючи значення границі текучості матеріалу $\sigma_{0,2}$, а саме: $\Delta\sigma/\sigma_{0,2} = 0; 0,3; 0,7; 1,0$.

Одержані результати показали відчутний вплив значення $\Delta\sigma$ на електрохімічну поведінку циклічно деформованої поверхні (рис. 3). Також на основі поляризаційних кривих, одержаних за різних значень $\Delta\sigma$, було визначено наступні базові параметри, що характеризують процес корозійного пітингоутворення на циклічно деформованій поверхні: E_{corr} – потенціал корозії; E_p – потенціал пітингоутворення; E_{rp} – потенціал репасивації; $E_p - E_{rp}$ – величина пасивної області.

Для всіх розглянутих випадків властива схожа тенденція зміни цих параметрів зі зростанням величини

$\Delta\sigma$ (табл. 1): значення потенціалів E_{corr} та E_p зміщаються в додатну сторону, тобто стають більш позитивними. Водночас зміна потенціалу репасивації E_{rp} є незначною.

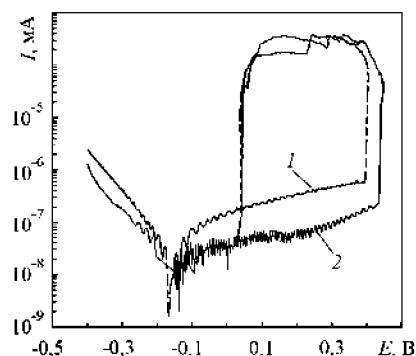


Рис. 3. Вплив розмаху циклічних напружень на поляризаційні криві сталі 08X18H12T:

1 – $\Delta\sigma/\sigma_{0,2} = 0$; 2 – $\Delta\sigma/\sigma_{0,2} = 1$

Окрім цього, процес пітингоутворення на циклічно деформованій поверхні був оцінений за допомогою такого параметра:

$$W = \int_{E_p}^{E_{rp}} I(E) dE, \quad (1)$$

де E_p – потенціал пітингоутворення; E_{rp} – потенціал репасивації.

Параметр W можна інтерпретувати як величину електрохімічної енергії, яка необхідна для відновлення пасивного стану поверхні після утворення пітингу, тобто як енергію репасивації поверхні [12].

Розраховані значення W для поляризаційних кривих, одержаних за різних значень розмаху циклічних напружень $\Delta\sigma$, показали потенційне зростання енерговитрат на відновлення пасивного стану поверхні зі зростанням рівня циклічного навантаження (рис. 4).

Для дослідженого випадку цю тенденцію можна описати таким співвідношенням:

$$W = W_0 \cdot \exp[A \cdot (\Delta\sigma/\sigma_{0,2})], \quad (2)$$

де $W_0 = 6 \cdot 10^{-8}$ Вт – електрохімічна енергія для відновлення пасивного стану ненавантаженої поверхні після утворення на ній пітингу; $A = 0,606$ – певна стала.

Таблиця 1 – Вплив розмаху циклічних напружень на електрохімічні параметри E_{corr} , E_p та E_{rp}

$\Delta\sigma/\sigma_{0,2}$	E_{corr} , В	E_p , В	E_{rp} , В	$E_p - E_{rp}$, В
0	-0,165	0,395	0,043	560
0,3	-0,158	0,407	0,039	565
0,7	-0,141	0,424	0,034	565
1	-0,138	0,434	0,034	572

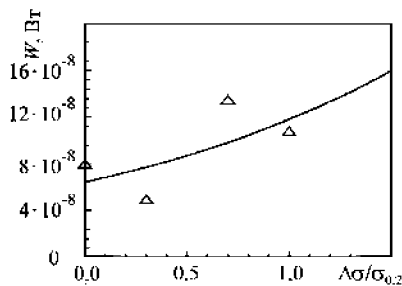


Рис. 4. Залежність параметра W від відношення $\Delta\sigma/\sigma_{0,2}$

Друга стадія полягала в одночасному проведенні досліджень локальної корозії (пітингоутворення) в умовах корозійної втоми зразка при $\Delta\sigma/\sigma_{0,2}$, коли до його поверхні був прикладений постійний потенціал поляризації $E = +0,1 \text{ В} = \text{const}$, що відповідав пасивній ділянці поляризаційної кривої. Тобто тут були відсутні умови для реалізації процесу пітингоутворення за класичним електрохімічним механізмом.

Результати цих досліджень показали неочевидний результат, а саме ініціювання пітингоутворення циклічними напруженнями на поверхні, що інтегрально перебуває в пасивному стані. При цьому спочатку виникає поодинокий пітинг (рис. 5, а), навколо якого густина корозійного струму перевищує аналогічні значення на непошкодженій поверхні металу на порядок і більше (рис. 5, б).

У подальшому, зі зростанням числа циклів навантаження, інтенсивність пітингоутворення зростає, що призводить до суттєвого зростання корозійної активності циклічно деформованої поверхні (рис. 6).

На завершення слід зауважити, що застосування методології сканувального електрохімічного зонда SRET дозволяє одержати 3D-зображення (рис. 7) корозійної активності циклічно деформованої поверхні і кількісно оцінити локальні електрохімічні струми на будь-якій

її ділянці, а також встановити інші важливі чинники, наприклад співвідношення площ анодних і катодних ділянок.

Висновки

1. Встановлено базові електрохімічні параметри процесів пасивації, пітингоутворення та репасивації поверхні неіржавіючої сталі 08X18H12T за умов циклічного навантаження. Показано, що зростання розмаху циклічних напружень призводить до відчутного зміщення у додатну сторону потенціалів корозії та пітингоутворення.

2. На основі потенціодинамічних поляризаційних кривих, одержаних для циклічно деформованої поверхні, розраховано значення електрохімічної енергії, яка необхідна для відновлення пасивного стану поверхні після утворення пітингу – енергія репасивації поверхні. Показано зростання значення цього параметру з ростом розмаху амплітуди циклічних напружень.

3. Методом сканувального електрохімічного зонда (SRET) одержано карти розподілу локальних корозійних струмів навколо пітингів на циклічно деформованій поверхні. На цій основі показано, що максимальний струм локального електрохімічного розчинення металу в пітингу на порядок і більше перевищує інтегральний корозійний струм на поверхні.

Вперше показано можливість ініціювання пітингоутворення циклічними напруженнями на поверхні, що інтегрально перебуває в пасивному стані, тобто тоді коли відсутні умови реалізації цього процесу за класичним електрохімічним механізмом.

Список літератури

1. Механіка руйнування та міцність матеріалів [Текст] : довідн. посіб. / За заг. ред. В. В. Панасюка. – К. : ВД «Академперіодика», 2005. [Т. 7] : Надійність та довговічність елементів конструкцій теплоенергетичного устаткування / І. М. Дмитрах, А. Б. Вайнман, М. Г. Стащук, Л. Тот : [за ред. І. М. Дмитраха]. – К. : ВД «Академперіодика», 2005. – 378 с.

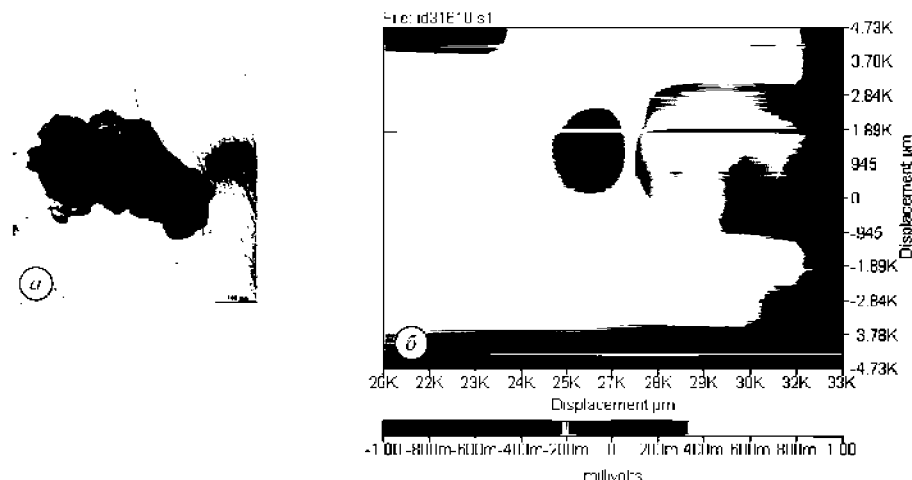


Рис. 5. Корозійно-втомне пошкодження типу пітингу в сталі 08X18H12T (а) у середовищі з рН6,5 та карта розподілу локальних корозійних струмів навколо нього (б)

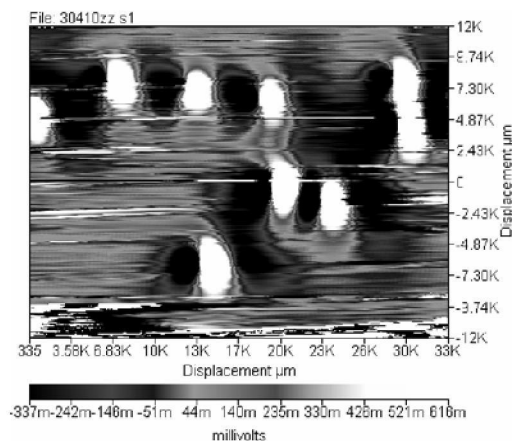


Рис. 6. Карта розподілу локальних корозійних струмів в умовах інтенсивного пітингоутворення на циклічно деформованій поверхні сталі 08X18H12T у середовищі pH6,5

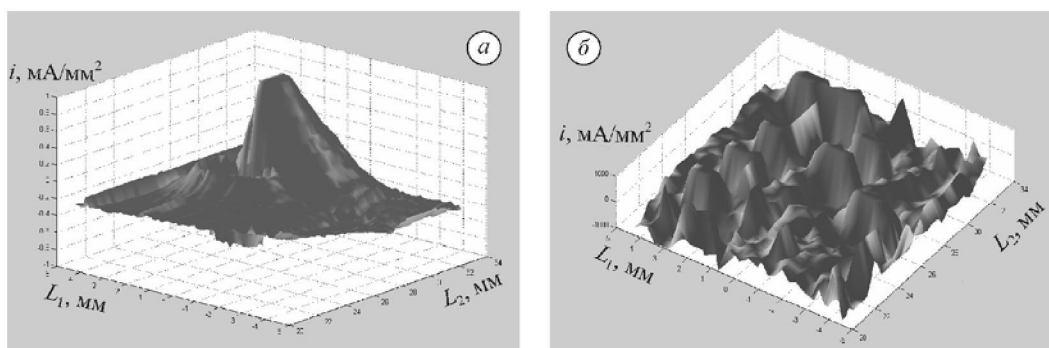


Рис. 7. Трьохмірний розподіл локальних корозійних струмів для випадку поодинокого пітингу (а) та інтенсивного пітингоутворення (б) на циклічно деформованій поверхні сталі 08X18H12T у середовищі pH6,5

- Вайнман А. Б. О влиянии среды на металл пароводяного тракта энергетических блоков сверхкритического давления / А. Б. Вайнман, О. И. Мартынова, О. Д. Смиян // Фізико-хімічна механіка матеріалів. – 1995. – Т. 31. – № 5. – С. 95–104.
- Дмитрах І. М. Вплив корозійних середовищ на локальне руйнування металів біля концентраторів напружень / І. М. Дмитрах, В. В. Панасюк. – Львів : Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка, 1999. – 341 с.
- Міллер К. Дж. Застосування підходів мікроструктурної механіки руйнування до металів із різним станом поверхні / К. Дж. Міллер, Р. Аکید // Фізико-хімічна механіка матеріалів. – 1997. – Т. 33. – № 1. – С. 9–32.
- Panasjuk V. V. Strength and fracture of solids with cracks / V. V. Panasjuk. – Львів : Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка, 2002. – 468 с.
- Rosenfeld I. L. Electrochemical Aspects of Pitting Corrosion / I. L. Rosenfeld, I. S. Danilov // Corrosion Science. – 1967. – Vol. 7, Is. 3. – P. 129–132.
- Akid R. The role of Stress-Assisted Localised Corrosion in the Development of Short Fatigue Cracks / R. Akid // Effects of the environment on the initiation of crack growth / Ed. by W.A. Van Der Sluys, R.S. Piascik and R. Zawierucha. – American Society for Testing and Materials: Philadelphia, 1997. – STP 1298. – P. 3–17.
- Isaacs H. Scanning Reference Electrode Techniques in Localised Corrosion // Electrochemical Corrosion testing / H. S. Isaacs and Brijesh Vyas // Ed. by F. Mansfeld and U. Bertocci. – American Society for Testing and Materials: Philadelphia, 1981. – STP 727. – P. 3–33.
- SRET Model SR100. Operators manual version 1.71 – EG&G Instruments.
- Akid R. Localised corrosion a new evaluation approach / R. Akid // Materials World. – 1995. – Vol. 3, № 11. – P. 522–525.
- Akid R. Evaluation of the corrosion pit-fatigue crack transition using an electrochemical scanning probe technique / R. Akid and J. Gonzalez // Механіка руйнування матеріалів і міцність конструкцій : 3-я міжнар. наук-техн. конф., 22–26 черв. 2004 р. : зб. праць під заг. ред. В.В. Панасюка. – Львів : Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка, 2004. – С. 599–608.
- Dmytrakh I. On pitting corrosion of stainless steels induced by cyclic stress / Ihor Dmytrakh, Robert Akid and Andriy Syrotyuk // Проблеми корозії та протикорозійного захисту матеріалів (Корозія-2006) : у 2-х т. // Фізико-хімічна механіка матеріалів. – 2006. – Спец. вип. № 5. – Т. 1. – С. 39–42.

Одержано 22.10.2013

Сыротюк А.М. Особенности коррозионного питтингообразования на металлических поверхностях при циклическом нагружении

Методом сканирующего электрохимического зонда исследованы особенности коррозионного питтингообразования на циклически деформированной поверхности нержавеющей стали 08X18H12T. Показана возможность инициирования питтингообразования циклическими напряжениями на поверхности, которая интегрально находится в пассивном состоянии, то есть тогда когда отсутствуют условия реализации этого процесса за классическим электрохимическим механизмом.

Ключевые слова: нержавеющая сталь, циклическое нагружение, электрохимическое растворение металла, локальные коррозионные повреждения, питтинг, плотность тока коррозии.

Syrotiuk A. Specificity of pitting corrosion on metal surfaces under cyclic loading

The specificity of pitting corrosion on cyclically deformed surface of stainless steel 08X18H12T was studied by the scanning electrochemical probe technique. It has been shown that the cyclic stresses can induce the pits nucleating process on electrochemically passive surface, i.e. under conditions when this process cannot be realised according to classical electrochemical mechanism.

Key words: stainless steel, cyclic loading, electrochemical dissolution of metal, local corrosion damages, pit, corrosion current density.

УДК 621.372.6.01:621.372.6.01