

УДК 504.75:681.2.543

ДОСЛІДЖЕННЯ РУЙНУВАННЯ СТАЛІ В СІРКОВОДНЕВИХ СЕРЕДОВИЩАХ

О Джала Роман, Юзевич Володимир, 2012

Фізико-механічний інститут ім. Г.В. Карпенка НАН України, вул. Наукова, 5, 79060, Львів, Україна

Запропоновано систему параметрів стану і критерії міцності для дослідження умов руйнування сталі в сірководневих середовищах з урахуванням характеристик міжфазного шару.

Предложена система параметров состояния и критерии прочности для исследования условий разрушения стали в сероводородных средах с учетом характеристик межфазного слоя.

The parameters of the state and criteria of strength for research of terms of steel destruction in sulphuretted hydrogen environments taking into account characteristics of interface layer are presented.

Освоєння потужних покладів газу на великих глибинах утруднене через наявність у воді Чорного моря сірководню і відсутність даних про міцність такого важливого конструкційного матеріалу, як сталь, в умовах сумісної дії статичних та циклічних навантажень [1]. Для прогнозування корозійної поведінки трубопроводів та металевих платформ зі сталі в морській воді необхідний комплексний аналіз фізико-хімічних факторів, що характеризують швидкість корозії матеріалу труб у хлоридно-сульфідних середовищах, які містять сірководень, вуглекислий газ, кисень та інші агресивні хімічні компоненти. Зокрема, потрібно вимірювати корозійні струми, електричні потенціали, механічні напруження, коефіцієнти інтенсивності напружень, деформації, розміри і швидкості поширення тріщин.

Зв'язок проблеми з науковими та практичними завданнями

Практичне завдання: доповнити критерії міцності конструкційних матеріалів інформацією про вплив сірководню на корозійне руйнування сталі в хлоридно-сульфідних середовищах, зокрема, в процесі експлуатації трубопроводів і резервуарів у морській воді Чорного моря.

Наукове завдання: з використанням критеріїв міцності оцінити параметри конструкційних матеріалів (різних марок сталі), які містяться в хлоридно-сульфідних середовищах, з урахуванням енергетичних характеристик міжфазних шарів, а також технологічних факторів.

Аналіз останніх досліджень і публікацій з цієї проблеми. Елементи методології оцінювання змін параметрів термодинамічного стану поблизу вершини тріщини у деформованому металі, заповненої корозій-

ним середовищем, розглянуто у праці [2]. У [2] запропоновано низку фізико-хімічних параметрів і відповідні співвідношення імітаційної моделі, які описують розвиток тріщини механічно навантаженого металу з позиції механохімії з урахуванням енергетичних характеристик поверхневих шарів. Основна увага зосереджена на потоках дислокацій та корозійних струмах, від яких залежить зміна форми тріщини та швидкість її просування у разі дії механічного навантаження. У праці [3] розглянуто вплив поляризації на тріщиностійкість сталі 28Х2МФБД (відпуск при 680 °С), яка перебуває в 3,5 % розчині морської солі і містить 15 мг/л H₂S. Виявлено, що для сталі 28Х2МФБД катодна поляризація в діапазоні потенціалів $E = -0,7 \div -0,4$ В є захисною, а анодна поляризація стимулює розвиток корозійних тріщин, активуючи локальне розчинення металу [3].

Виділення не вирішених раніше частин загальної проблеми, котрим присвячена стаття. Не розроблено достатньо обґрунтованих критеріїв міцності для конструкційних матеріалів (сталей), які містяться у хлоридно-сульфідних середовищах при дії механічних напружень за умов катодного захисту. Тому основним завданням є застосування низки теоретичних положень фізики поверхневих явищ для опису явищ, які характеризують корозійну ситуацію поблизу заповненої морською водою із сірководнем вершини тріщини в зразках сталі.

Об'єкт досліджень – приповерхневі шари металу (сталі) в області, близькій до вершини тріщини, в яку проникає морська вода з домішкою сірководню (H₂S). Середовище моделюємо водним розчином (електролітом), в якому розчинено кисень, водень, NaCl і сірководень.

Предмет досліджень – електричні та механічні параметри, що характеризують метал (сталь) і корозійне середовище (розчин електроліту) біля вершини тріщини.

Формулювання задачі. Розглядаємо двовимірну задачу. Область металу ($x > x_0$) контактує з електролітом. В околі межі розділу середовищ (при $x = x_0$) розподілені електричні заряди і механічні напруження [2], які створюють подвійний електричний шар..

Кінетика перенесення активних частинок контролюється електрохімічними окисно-відновлювальними реакціями типу $Ox \Rightarrow Red$ в області електроліту [2]:



де Ox , Red – початковий реагент і кінцевий продукт реакції; $q_0 = 1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл – елементарний заряд (електрона); n_e – кількість електронів, які беруть участь в одиничному акті реакції.

В основу досліджень системи «метал–електроліт» покладено макроскопічний підхід, якому відповідають співвідношення нерівноважної термодинаміки та фізики поверхні твердого тіла [2]. Для опису змін енергетичних та міжфазних параметрів використаємо інформацію про умови руйнування тіл з тріщинами в корозійних середовищах [2]. Надалі вважаємо, що в площині xOy (в металі) є еліптичний отвір, заповнений електролітом [2]. Отвір у першому наближенні моделюємо тріщиною.

Основна частина. Енергетичний баланс у процесі поширення корозійної мікротріщини можна подати аналогічно, як у ситуації корозійного розтріскування: робота пластичної деформації – P_{PL} , зміна початкового запасу енергії W_{zp} , виділення енергії в процесі електрохімічної реакції W_{ec} [2]:

$$P_{PL} = W_{zp} + W_{ec} = \frac{K_1^2 (1-n^2)}{E} + z_{si} F r z \cdot \frac{d}{M},$$

$$K_{1SCC} = \sqrt{\frac{E}{1-n^2} \cdot \left(P_{PL} - z_{si} F r d \frac{z}{M} \right)} \quad (2)$$

де K_1 – коефіцієнт інтенсивності напружень, Па $\cdot\sqrt{m}$; r – густина матеріалу, кг/м³; E – модуль Юнга, Па; n – коефіцієнт Пуассона; z_{si} – формальний заряд сольватованих іонів; $F = 96500$ Кл/моль – стала Фарадея; δ – висота фронту мікротріщини, що насувається, м; M – молекулярна маса металу, г/моль; z – перенапруження анодної реакції, В; K_{1SCC} – порогове значення коефіцієнта інтенсивності напружень, тобто мінімальне значення K_1 , що відповідає початку поширення корозійної тріщини. Вели-

чиною поверхневої енергії в (2) нехтують, оскільки вона мала порівняно з роботою пластичної деформації P_{PL} [2]. K_{1SCC} – важливий параметр системи матеріал – середовище і дає змогу розрахувати допустимі напруження в конструкції, що містить тріщиноподібні дефекти певних розмірів і зазнає сумісної дії довготривалих статичних навантажень та корозійних середовищ [4]. Якщо значення коефіцієнта інтенсивності напружень менші за K_{1SCC} , докритичний ріст тріщин відсутній.

Параметр P_{PL} входить у відому формулу (критерій міцності) Гріфітса–Орована [4]:

$$s_* = \sqrt{\frac{4E \cdot P_{PL}}{p \cdot L(1-n^2)}}, \quad s_* = \sqrt{\frac{4E \cdot P_{PL}}{p \cdot L}}, \quad (3)$$

Тут перша формула записана для плоскої деформації, друга – для плоского напруженого стану; s_* – критичне напруження ($s_* = s_T$, s_T – границя текучості; $s_* = s_\sigma$, s_σ – границя міцності); L – довжина тріщини.

Запишемо критерій міцності КРТ (критичного розкриття тріщини), який визначає гранично рівноважний стан пружно-пластичного тіла з тріщиною на момент досягнення розкриття δ_1 тріщини значення:

$$d_1(L, s_T) = d_{1C}, \quad d_{1C} = \frac{K_{1C}^2}{E \cdot s_T}. \quad (4)$$

Розглянемо дані щодо залежності параметрів K_{1SCC} , K_{1C} (критичного значення коефіцієнта інтенсивності напружень (КІН) для нормального відриву) від границі текучості s_T сталі 40 під час випробувань в морській воді [4, с. 329]: $K_{1C} = 90$ МПа \cdot м^{1/2}; $K_{1SCC} = 60$ МПа \cdot м^{1/2}; $s_T = 1000$ МПа. Вершина тріщини є анодною областю [4], а для анодної області при густині корозійного струму 500 А/м² перенапруження анодної реакції розчинення заліза становить $z = 0,275$ В [5].

Підставимо у співвідношення (2), (3) наведені вище значення параметрів, а також відомі значення констант [6]: $z_{si} = 1$; $M = 0,0558$ Кл/моль; $r = 7834$ кг/м³; $E = 215$ ГПа.

В результаті отримано: $P_{PL1} = 34,8$ кДж/м²; $\delta_{1C1} = 37,7$ мкм (зразки сталі 40 в повітрі).

Для зразків сталі 40 в розчині морської солі:

$$P_{PL2} = 15,5 \text{ кДж/м}^2; \quad \Delta P_{PL} = P_{PL1} - P_{PL2} = 19,3 \text{ кДж/м}^2;$$

$$\delta_{1C2} = 16,7 \text{ мкм};$$

$$\delta = 5,2 \text{ мкм}; \quad \Delta_\delta = \delta_{1C1} - \delta_{1C2} = 20,9 \text{ мкм};$$

$$z_\delta = \Delta_\delta / \delta_2 = 4,03; \quad L = L_1 = 4,24 \text{ мм}. \quad (5)$$

Тут критична довжина тріщини $L_1 = 4,24$ мм встановлена на основі другого співвідношення (3) для

плоского напруженого стану з урахуванням границі текучості; для δ_{1C2} записано КРТ критерій, аналогічно як для δ_{1C1} [4]:

$$d_1(L, s_T) = d_{1C2}, \quad d_{1C2} = \frac{K_{1SCC}^2}{E \cdot s_T} \quad (6)$$

Підставимо у співвідношення (2), (3) значення характеристик тріщиностійкості й границі текучості для трубної сталі підвищеної міцності 28Х2МФБД (0,3% С; 0,63 Мп; 0,17 Si; 1,45 Ст; 0,38 Мо; 0,12 V; 0,06 Nb; 0,44% Cu) (гартування з 910 °С у воду; відпуск при 680 °С; час відпуску 1,5 год; охолодження у повітрі); ($s_8 = 970$ МПа; $s_T = 900$ МПа; $K_{1C} = 107$ МПа·м^{1/2}). Випробувальні середовища – 3,5 % розчин морської солі Сакського хімічного заводу з таким середнім іонним складом (^{0/00}): Na⁺ – 10,7; K⁺ – 0,39; Ca²⁺ – 0,45; Mg²⁺ – 1,32; Cl⁻ – 19,3; Br⁻ – 0,07; SO₄²⁻ – 2,67; HCO₃⁻ – 0,1; CO₃²⁻ – 0,01 і той самий розчин з додатком 15 мг/л H₂S [3].

Характеристики тріщиностійкості:

$K_{1SCC} = 97$ МПа·м^{1/2} – в розчині морської солі;

$K_{1SCC} = 83$ МПа·м^{1/2} – в розчині морської солі з додатком 15 мг/л H₂S [3].

В результаті отримано: $P_{PL1} = 49,2$ кДж/м²; $\delta_{1C1} = 59,2$ мкм (зразки сталі 28Х2МФБД в повітрі).

Для зразків сталі 28Х2МФБД в розчині морської солі:

$$\begin{aligned} P_{PL2} &= 40,4 \text{ кДж/м}^2; \quad \Delta P_{PL} = P_{PL1} - P_{PL2} = 8,8 \text{ кДж/м}^2; \\ \delta_{1C2} &= 48,6 \text{ мкм}; \quad \delta = \delta_2 = 2,35 \text{ мкм}; \\ \Delta\delta &= \delta_{1C1} - \delta_{1C2} = 10,54 \text{ мкм}; \quad z_\delta = \Delta\delta/\delta_2 = 4,48; \\ L &= L_1 = 13,68 \text{ мм}; \quad L_2 = 11,78 \text{ мм}. \end{aligned} \quad (7)$$

Тут критична довжина тріщини $L_1 = 13,68$ мм встановлена на основі другого співвідношення (3) для плоского напруженого стану з урахуванням границі текучості, а $L_2 = 11,78$ мм – на основі другого співвідношення (3) для плоского напруженого стану з урахуванням границі міцності.

Для зразків сталі 28Х2МФБД в розчині морської солі з додатком H₂S:

$$\begin{aligned} P_{PL3} &= 29,6 \text{ кДж/м}^2; \quad \Delta P_{PL} = P_{PL1} - P_{PL3} = 19,6 \text{ кДж/м}^2; \\ \delta_{1C3} &= 35,6 \text{ мкм}; \quad \delta = \delta_3 = 5,26 \text{ мкм}; \\ \Delta\delta &= \delta_{1C1} - \delta_{1C3} = 23,6 \text{ мкм}; \quad z_\delta = \Delta\delta/\delta_3 = 4,48; \\ L &= L_1 = 10,0 \text{ мм}; \quad L_2 = 8,62 \text{ мм}. \end{aligned} \quad (8)$$

На основі отриманих даних (5), (7), (8) встановлено, що характеристики поверхневого шару ΔP_{PL} , δ і $\Delta\delta$ близькі за числовими значеннями для сталі 40 в морській воді й сталі 28Х2МФБД в розчині морської солі з додатком H₂S. Наявність в розчині морської солі

сірководню (H₂S) змінює параметри ΔP_{PL} , δ і $\Delta\delta$ для сталі 28Х2МФБД майже в два рази, тобто значно погіршує параметри, які характеризують тріщиностійкість зразків.

Результати і висновки. Для аналізу міцності зразків сталі з дефектами запропоновано використовувати систему трьох критеріїв, які доповнюють один одного: критерій, в основі якого балансові енергетичні співвідношення, що характеризує процес поширення корозійної мікротріщини та критерій міцності Гріфітса-Орована, а також КРТ критерій (критичного розкриття тріщини). В балансове співвідношення першого критерію входять робота пластичної деформації P_{PL} , яка характеризує необоротне утворення одиниці поверхні під час поширення тріщини, і аналітичний вираз, що описує виділення енергії в процесі електрохімічної реакції на границі між металом і корозійним середовищем. Вказані три критерії застосовано для аналізу граничного стану зразків сталі 40 і сталі 28Х2МФБД у водних корозійних середовищах, які містять NaCl і сірководень.

У результаті розрахунків для трьох варіантів даних встановлено, що енергетичні характеристики поверхневого шару ΔP_{PL} і параметри δ , $\Delta\delta$, які входять у вираз критичного розкриття тріщини, та критерій міцності близькі за числовими значеннями для сталі 40 в морській воді і сталі 28Х2МФБД в розчині морської солі з додатком H₂S. Наявність у розчині морської солі сірководню (H₂S) змінює параметри ΔP_{PL} , δ і $\Delta\delta$ для сталі 28Х2МФБД (сталі підвищеної міцності) майже вдвічі, тобто істотно погіршує параметри, які характеризують тріщиностійкість відповідних зразків. У результаті параметри ΔP_{PL} , δ і $\Delta\delta$ для сталі 28Х2МФБД, які в розчині морської солі відповідали підвищеній стійкості зразків до дії корозійного середовища, завдяки впливу сірководню зменшені і, отже, відповідають аналогічній стійкості до дії корозійного середовища, як і зразки сталі 40.

Наявність сірководню приводить до зменшення критичних розмірів тріщин L_1 , L_2 , визначених на основі критерію Гріфітса-Орована для сталі 28Х2МФБД, приблизно на 37 %, а от відношення критичних розмірів тріщин L_1 (сталь 28Х2МФБД) і L_{1*} (сталь 40) за цим самим критерієм перевищує 3,2 ($L_1/L_{1*} = 3,22$). Значення висоти фронту мікротріщини δ , що насувається, збільшується під дією сірководню в 2,2 раза для зразків сталі 28Х2МФБД.

У перспективі з використанням накопичених на основі експериментальних досліджень даних можна оцінити зміни параметрів, які входять у критерій

міцності для металів з урахуванням фізичних характеристик поблизу вершини корозійної тріщини, в процесі електрохімічної реакції на границі між металом і ґрунтовим електролітом для трубопроводів, резервуарів та інших металевих конструкцій.

1. Похмурський В. Вплив умов навантаження на опірність конструкційних сталей корозійно-механічному руйнуванню в сірководнево-місних розчинах / В. Похмурський, М. Хома, Г. Круцан, М. Чучман // *Механіка руйнування матеріалів і міцність конструкцій: під заг. ред. В. В. Панасюка*. – Львів: Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка НАН України, 2009. – С. 765–770. 2. Джала Р. Система збалансованих показників для дослідження корозійних дефектів / Р. Джала, В. Юзевич, М. Мельник, О. Семенюк // *Вимірвальна техніка та метрологія*. – 2011. – № 72. – Р. 130–134. 3. Чучман М. Корозійна та корозійно-

механічна тривкість низьколегованої трубної сталі підвищеної міцності в морській воді / М. Чучман, Г. Круцан, М. Хома, А. Дячук // *Проблеми корозії та протикорозійного захисту матеріалів: У 2-х т. / Спецвипуск журналу “Фізико-хімічна механіка матеріалів”*. – № 7. – Львів: ФМІ НАНУ, 2008. – Т. 2. – С. 819–823. 4. Панасюк В. В. Основы механики разрушения / В. В. Панасюк, А. Е. Андрейкив, В. З. Партон. – К.: Наук. думка, 1988. – 488 с. 5. Зарецкий С. А. Электрохимическая технология неорганических веществ и химические источники тока: учебник для учащихся техникумов / С. А. Зарецкий, В. Н. Сучков, П. Б. Животинский. – М.: Высшая школа, 1980. – С. 16. 6. Юзевич В. М. Диагностика матеріалів і середовищ. Енергетичні характеристики поверхневих шарів / В. М. Юзевич, П. М. Сопрунюк. – Львів: ФМІ ім. Г. В. Карпенка НАН України, вид-во “СПОЛОМ”, 2005. – 292 с.

УДК 621.317.39:578.087

ДОСЛІДЖЕННЯ ПОЛЯРИЗАЦІЙНИХ ЕФЕКТІВ І ДІЕЛЕКТРИЧНИХ ВТРАТ У ЗЕРНІ

© Куцевол Олег, Куцевол Микола, Кучерук Володимир, 2012

Вінницький національний аграрний університет

Проаналізовано складові діелектричних втрат у зерні як діелектричному матеріалі й одержано аналітичні вирази, що пов'язують їх із інформаційними параметрами первинного перетворювача на базі ємнісного чутливого елемента.

Проведен анализ составляющих диэлектрических потерь в зерне как диэлектрическом материале и получены аналитические выражения, связывающие их с информационными параметрами первичного преобразователя на базе емкостного чувствительного элемента.

The analysis of making dielectric losses in grain as a dielectric material is carried out and analytical expressions which connect them with information parameters of the primary converter on the basis of a capacitor sensitive element are received.

Вступ. Контроль вологості зерна і зернопродуктів супроводжується значними похибками, викликаними наявністю нестабільних діелектричних втрат, які є наслідком поляризаційних ефектів від дії електричного поля.

Відомо [1], що електрична схема заміщення діелектричного матеріалу в ємнісному давачі передбачає складові від дії різного роду поляризаційних ефектів (рис. 1).

На схемі рис. 1 виділяють такі складові: R_{np} – опір наскрізної провідності; C_0 – ємність давача без діелектричного матеріалу; C_e , C_i – елементи, відповідно електронної та іонної пружної поляризації, які не призводять до діелектричних втрат і з'являються на

надвисоких частотах; $R_{d,p}$, $C_{d,p}$ – відповідно, опір діелектричних втрат і ємність дипольно-релаксаційної поляризації; $R_{i,p}$, $C_{i,p}$ – відповідно, опір діелектричних втрат і ємність іонно-релаксаційної поляризації; $R_{e,p}$, $C_{e,p}$ – відповідно, опір діелектричних втрат і ємність електронно-релаксаційної поляризації; R_M , C_M – відповідно, опір діелектричних втрат і ємність міграційної поляризації.

Глибина поляризації пропорційна до діелектричної проникності матеріалу, модуль якої:

$$e = \frac{C}{C_0}, \quad (1)$$