

УДК 669.01(07)

INCREASING THE CORROSION RESISTANCE OF HOT-ROLLED STEEL PIPES BY DYNAMIC DEFORMATION OF THE SURFACE COMBINED WITH INHIBITORY TREATMENT**ПІДВИЩЕННЯ КОРОЗІЙНОЇ СТІЙКОСТІ СТАЛЬНИХ ГАРЯЧЕКАТАНИХ ТРУБ ДИНАМІЧНОЮ ПОВЕРХНЕВОЮ ДЕФОРМАЦІЄЮ, СУМІЩЕНОЮ З ІНГІБІТОРНОЮ ОБРОБКОЮ****Bohdan D.O. / Богдан Д.О.***head of technical management. / начальник технічного управління*

ORCID: 0000-0003-2954-3140

LLC "INTERPIPE NIKO TUBE", Dnipro, Kashtanova, 35, 49000
ТОВ «ІНТЕРПАЙП НІКО ТЬЮБ», Дніпро, Каштанова, 35, 49000**Balakin V.F. / Балакін В.Ф.***d.t.s., prof. / д.т.н., проф.*

ORCID: 0000-0003-0876-7516

Ukrainian State University of Science and Technology, Dnipro, Lazaryan, 2, 49000
Український державний університет науки і технологій, Дніпро, Лазаряна, 2, 49000**Kuznetsov Ye.V. / Кузнєцов Є.В.***s.t.s., as.prof. / к.т.н., доц.*

ORCID: 0000-0002-4326-8539

Nykolayenko Yu.M. / Николаєнко Ю.М.*senior lecturer/ старший викладач*

ORCID: 0000-0002-1559-9584

Solovyova I.A. / Соловійова І.А.*s.t.s., as.prof. / к.т.н., доц.*

ORCID: 0000-0003-1569-567X

Анотація. Представлені результати експериментальних досліджень поверхневої корозійної стійкості та металографічної структури труб 139x5 мм із сталі марки 20 при використанні трьох типів інгібіторів та різних режимів динамічної пластичної деформації. Встановлено, що застосування динамічної поверхневої деформації у комплексі з певним інгібітором дозволяє збільшити корозійну стійкість у 11 – 19 разів.

Ключові слова: гарячекатана труба, міжкристалітна корозія, ніттингова корозія, інгібітор, пластична деформація, канал проникнення, мікроструктура

Abstract. The results of experimental studies of the surface corrosion resistance and metallographic structure of 139x5 mm pipes made of steel grade 20 using three types of inhibitors and various modes of dynamic plastic deformation are presented.. It has been established that the use of dynamic surface deformation in combination with a certain inhibitor makes it possible to increase the corrosion resistance by 11–19 times.

Key words: hot-rolled pipe, general corrosion, inhibitor, plastic deformation, penetration channel, microstructure.

Вступ.

Зростання занепокоєння з приводу збитків навколишньому середовищу сильно вплинуло на цю область, оскільки захист від корозії повинен відповідати правилам поведінки з відходами в різних регіонах [1].

Показано [2], що розмір і просторовий розподіл фази цементиту є важливим аспектом корозії, оскільки благородніший цементит діє як катодні центри, тим самим впливаючи на корозійну стійкість матеріалу.

Більш низька корозійна стійкість холодно-катаної сталі в порівнянні з гарячекатаною сталлю пов'язана з високою поверхневою енергією в напрямку {100}, оскільки площа з низькою поверхневою енергією забезпечує повільну швидкість розчинення атомів через її закриту атомну упаковку і призводить до високої корозійної стійкості.

Інгібітори корозії можуть бути або однокомпонентними (органічними), або сумішшю розчинників і з'єднань (поверхнево-активних речовин розчинників) [2].

Істотно впливає швидкість поширення корозії хімічний склад сталі, у своїй відмінності простежувалися навіть за дослідження корозійної стійкості вуглецевих сталей близьких марок [3].

Оскільки використання інгібіторів для запобігання корозії вуглецевих сталей часто є найбільш економічним варіантом, для промисловості представляє значний інтерес визначення меж застосування плівкоутворюючих інгібіторів корозії. Комерційні складки інгібіторів практично ніколи не використовують одну молекулу через спостереження синергетичних ефектів, що підвищують їх ефективність.

Електрохімічна корозія відноситься до типу гетерогенної корозії, за участю двох фаз - рідкої (водної) та твердої; в якості твердої фази виступають поверхні елементів кристалічних структур усередині масиву матеріалу. В якості водного середовища може виступати лише один молекулярний шар вологи [4].

Основний текст

У практиці низки процесів отримало успішне застосування мастильно-охолоджуючих рідин (СОР) в осередках з екстремальними умовами. Так, наприклад, при обробці різанням тиск у осередку різання розвивається до 50 МПа, а температура локально може підвищуватися до кількох десятків тисяч градусів. Позитивний ефект пов'язується зі здатністю діючого активного початку СОР - поляризованих дипольних молекул поверхнево-активних речовин (ПАР) проникати в осередки з екстремальними умовами. У [5] відмічається факт виявлення зарядів на стінках мікротріщин усередині масиву матеріалу. Можна припустити, що це пов'язано з утворенням подвійних електричних шарів, що притаманно розриву будь-яких контактів. Виявлені деякі особливості застосування СОР – механізми переміщень «каналами проникнення» можуть бути прийняті за основу при розробці поставленої задачі.

Результат був отриманий в процесі обробки поверхні гідроабразивною струєю під напором з введенням інгібітору в складі гідроабразивної суспензії. Було виявлено, що антикорозійний ефект відсутній при окремій обробці інгібітором поверхні поза гідроабразивної обробки, з чого був зроблений висновок про зв'язок антикорозійного ефекту з поверхневою деформацією, що укріплює вплив гідроабразивної струї на поверхню. Одночасно відзначалася поява інтенсивного світіння у процесі обробки, що пояснювалося виникненням електростатичних розрядів від подвійних електричних шарів при розриві контакту абразивних частинок з матеріалом [6].

Застосування високочастотної деформаційної обробки та її вплив на корозійні властивості матеріалів найчастіше розглядають [7] у ключі впливу

вібрації на зварювальну ванну, що сприяє розвитку дрібнозернистої структури, придушення утворення дрібних дисперсних частинок, особливо на межах зерен кінцевої мікроструктури. Поліпшення корозійних характеристик зварних з'єднань, ймовірно, пов'язане з придушенням утворення інтерметалевих з'єднань за рахунок механічної вібрації під час затвердіння зварного шва [8].

У роботі [9] показано позитивний вплив застосування вібрації при загартуванні сталі 35ХМФ на її властивості, у тому числі й на опір корозії.

Висунуто припущення, що підвищений антикорозійний ефект пов'язаний із зовнішнім деформаційним впливом поверхневого шару, що призводить до подрібнення зерен структури.

Доцільним є застосування інгібіторів, що мають порівняно просту хімічну формулу та мінімальні розміри молекул. Так, наприклад, інгібітор NaNO_2 має молекулярну масу 68 г/моль, що можна порівняти з молекулярною масою води 18 г/моль. Порівнянні розміри створюють однакові умови за проникаючою здатністю. У той же час встановлено, що той самий інгібітор корозії може виявляти різний захисний ефект для різних марок трубних сталей, що може бути пов'язаний з високою чутливістю реагенту до природи металу [10].

Вони майже завжди групові [11], що спричиняє і можливість переміщень інгібіторів в іонній формі масиву матеріалу.

З урахуванням високої стислості процесів мікрорівня (10^{-6} - 10^{-11} с), час дроблення-подрібнення зерен, що відповідає безпосередньому впливу дробіння, незрівнянно велике (воно може бути прийнято, в першому наближенні, в межах $0,01^{-1}$ с). Це на кілька порядків перевищує тривалість процесів мікрорівня і означає, що за час деформаційного впливу на матеріал може відбутися безліч актів з проникнення іонів інгібітору в масив, їх транспортування по «каналах проникнення», утворення на елементах структури кристалів захисних пасивуючих плівок. Крім транспортування іонів інгібіторів «каналами проникнення» може бути здійснена зазначена раніше дифузійна провідність по межах зерен, де, через розорієнтування кристалічних решіток, по межах зерен утворюються прошарки 1-5 нм з високим вмістом дислокацій (див. вище). Ці прошарки, в умовах рухливості та вібраційних явищ широкого спектру коливань, можуть також сприяти вирішенню поставленої задачі. Надвищу дифузійну проникність наноматеріалів, що відзначається, слід пов'язувати з подрібненням зерна, що можна порівняти з поширеною практикою зміцнюючої обробки з дробленням зерен [12].

Слід зазначити, що у типі впливу зволікання є спільні риси з типом впливу при гідроабразивній обробці, де спостерігаються інтенсивні електричні явища.

Результати випробувань під час періодичної конденсації вологи протягом 24 годин представлені на рисунках 1-4.

Результат, представлений на рисунку 4 свідчить про певний оптимум ступеня подачі щіток, тобто. їх притискання до поверхні труби. Збільшення подачі призводить до збільшення глибини поверхневих дефектів і, як наслідок, погіршення корозійних властивостей поверхні.

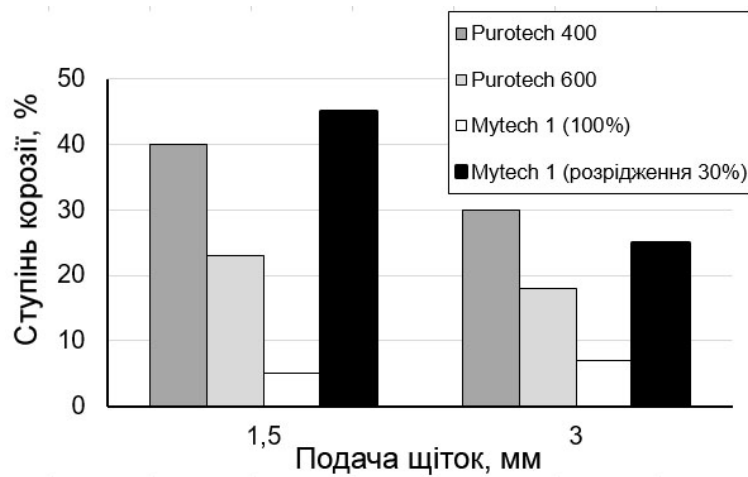


Рисунок 1 - Вплив типу інгібітору та подачі щіток на ступінь ураження корозією

Авторська розробка

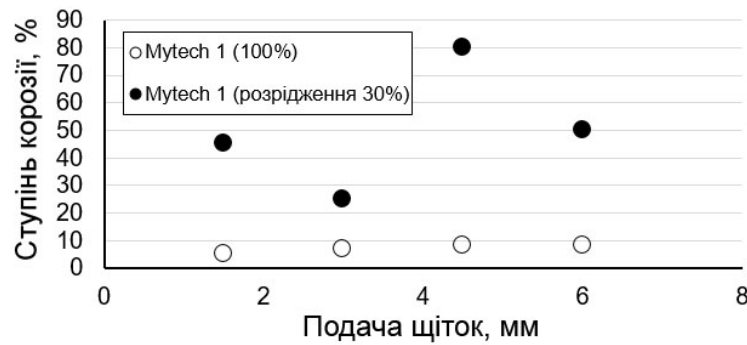


Рисунок 2 - Залежність ступеня ураження корозії від подачі щіток та ступеня розведення інгібітору

Авторська розробка

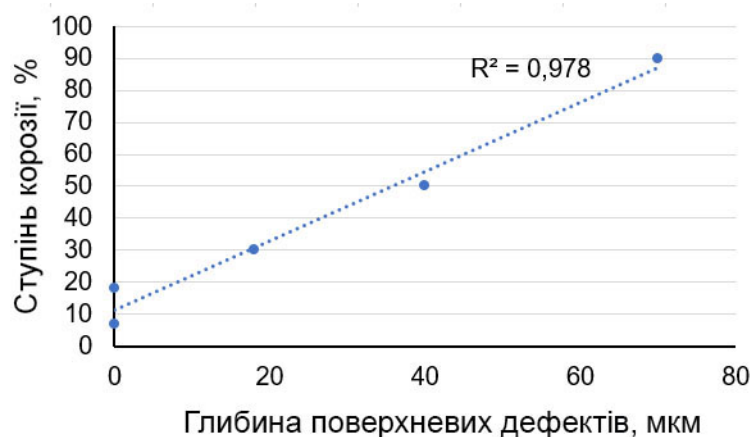


Рисунок 3 - Залежність ступеня ураження корозії від глибини поверхневих дефектів

Авторська розробка

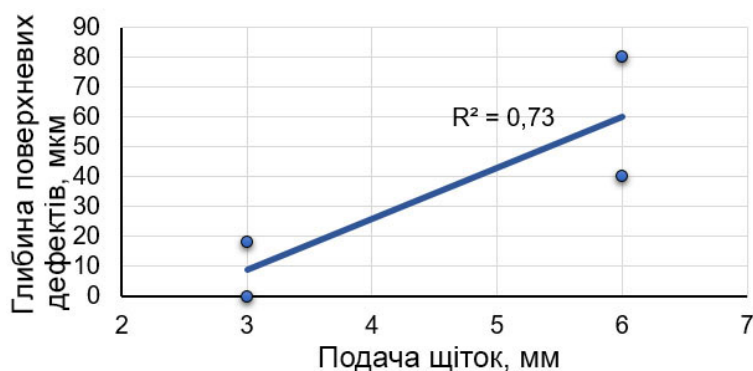


Рисунок 4 - Залежність глибини дефектів від подачі щіток та часу обробки (дія 15 с)

Авторська розробка

Представлене поле розсіювання середнього розміру зерен фериту на поверхні свідчить про відсутність взаємозв'язку зі ступенем корозії. У той же час лінія тренду дозволяє припустити можливе зменшення корозійної ураженості із зменшенням розміру зерен.

Дослідження структури труб, що піддаються поверхневій пластичній деформації з інгібіторами. На підставі результатів корозійних випробувань було відібрано 6 зразків гарячекатаних труб за результатами кожного типу інгібіторів.

Структура всіх представлених зразків ідентична і характеризується витягнутою ферито-перлітною структурою. Зерна фериту при цьому є рівноосними, а зерна перліта витягнуті (бал смужкості з внутрішньої сторони труб 4 згідно з ГОСТ 5640). При цьому спостерігається зниження смужкості структури з наближенням до зовнішньої поверхні труби. Ближче до зовнішньої поверхні ступінь деформації перлітних зерен знижується і вже на $\frac{1}{2}$ товщини стінки спостерігається рівноосна ферито-перлітна структура.

Зовнішня поверхня труби дещо обезуглерожена і складається з дрібних зерен фериту.

Можна припустити, що після охолодження безпосередньо після гарячої деформації труби, або фрагменти труб зазнавали термічного впливу із зовнішнього боку, що призвело до розвитку первинної і збиральної рекристалізації.

Типова структура перерізу зразків наведена на рисунку 5.

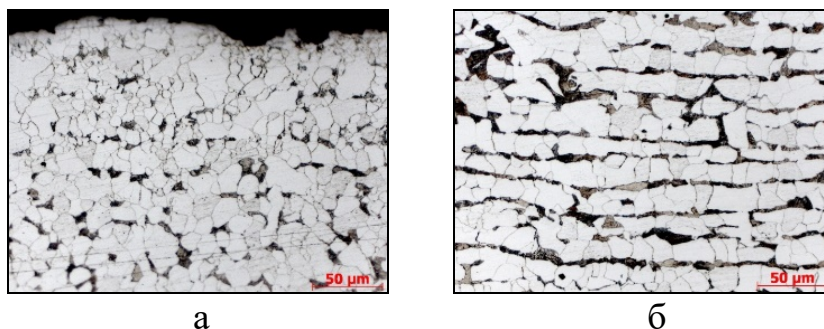


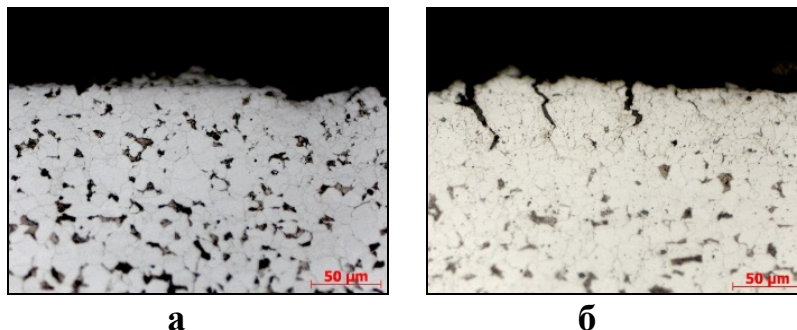
Рисунок 5 - Структура гарячекатаних труб: а – зовнішня поверхня; б – структура перерізу, наближена до внутрішньої поверхні

Авторська розробка

Глибина дефектів на зовнішній поверхні труби сягає 65-75 мкм. Середній розмір зерна на поверхні (безвуглецевий шар) становить 5,4 мкм (рисунок 6).

Результати випробувань на корозійну стійкість та дослідження металографічної структури зразків труб представлені у таблиці 1.

Сталь 20 не є корозійностійким матеріалом, тому вплив застосування інгібітору корозії можна спостерігати найбільш наочно.



**Рисунок 6 - Структура зовнішньої поверхні гарячекатаних труб:
а – зразок 4; б - зразок 5**

Авторська розробка

Таблиця 1 - Корозійна стійкість та середній розмір зерен залежно від типу інгібітору та режиму обробки

№ зразка	Тип інгібітору	Подача, мм/ час обробки, сек	Глибина поверхневих дефектів, мкм	Середній розмір зерна, мкм	Ступінь ураження корозією, %
1	Без інгібітору	2/30	65 ÷ 75	5,4	95
2	Purotech 400	3/15		7,2	30
3	Purotech 600	3/15		7,8	18
4	M1	3/15		4,3	5
5	M1	6/15		3,8	8
6	M1(30%)	6/15		5,2	50

Авторська розробка

Застосування щіткової деформації у зазначених діапазонах, очевидно, не впливатиме на мікроструктуру матеріалу. Дана обробка створює залишкові стискаючі напруги на поверхні, які покращують потенціал руйнування. Як показали результати, наведені в таблиці, застосування щіток сприяло більш глибокому проникненню інгібуючого реактиву до ювенільної поверхні сталі. Інтенсивна щіткова обробка може мати зворотний дефект - швидкість корозії, а також глибина ураження матеріалу може зростати. Імовірно це пов'язано з тим, що, маючи досить низьку міцність, відбувається деформація сталі, з утворенням найдрібніших дефектів поверхні. Ці невеликі ділянки і виявилися якраз із високим рівнем напруги та дефектів будови. Як відомо висока щільність дислокацій і рівень напруги сприяє розвитку процесів окислення в окислювальних корозійних середовищах.

Однак застосування щіткової обробки поверхні у деяких силовому та часовому інтервалах сприяють підвищенню корозійної стійкості. Особливо помітно ефект щіткової обробки виявлятиметься при обробці гарячекатаного матеріалу. Оскільки гарячекатана сталь завжди покрита невеликим шаром окалини (товщина та склад окалини варіюється в залежності від температури деформації, вихідного матеріалу, швидкості та ступеня деформації, подальшої обробки). Нанесення інгібуючого шару на ділянки з окалиною без застосування додаткової обробки або впливу інгібітору, що збільшує проникнення на поверхню металу, по суті залишає т.н. «білі плями», тобто такі мікродільниці окалини, які при попаданні матеріалу в корозійне середовище в першу чергу є каналами проникнення руйнівного середовища вглиб матеріалу до ювенільної поверхні, що є прямим наслідком початку піттингової корозії.

Застосування щіткової обробки матеріалу не повністю знімає мікрослойокалини, виходить свого роду «набивання» інгібітору на поверхню матеріалу. Це дозволяє наповнити всі порожнечі шару окалини інгібітором, оскільки окалина є досить пухким продуктом за своєю природою.

Слід звернути увагу на негативний результат щіткової обробки. Зниження позитивного впливу можна розглядати і в ключі зниження шорсткості поверхні. Зниження шорсткості поверхні підвищує не тільки механічні властивості, наприклад, втомні характеристики, але і згідно з [13] підвищує корозійну стійкість.

І в той же час пізніші дослідження [14] показали, що якість поверхні щодо її корозійної стійкості не стабільна. Усунення шорсткості дійсно підвищує корозійну стійкість, проте поліровані зразки, як правило, показують нижчі результати стійкості порівняно з вихідним станом. Тому надалі необхідно провести додаткові дослідження залежності тривалості, частоти та інтенсивності щіткової обробки, враховуючи при цьому природу матеріалу, механічні властивості, якість поверхні та інші фактори, ступеня старіння сталі.

На підставі дослідження можна припустити, що застосування щітково-набивочного нанесення інгібітору на чисту, холоднокатану поверхню металу може не мати таких яскраво виражених результатів, оскільки відсутня окалина.

Дослідження показало наявність перспектив подальших досліджень цього напрямку.

Застосування щіткової обробки дозволяє здійснювати обробку поверхні одночасно з нанесенням інгібітору.

Література:

1. Khan M. A. A., Irfan O. M., Djavanroodi F., Asad M. Development of Sustainable Inhibitors for Corrosion Control // Sustainability. - 2022. - Vol. 14, Iss. 15. - p. 1 - 17. DOI: <https://doi.org/10.3390/su14159502>.
2. Dwiledi. D., Lepková K., Becker Th. Carbon Steel Corrosion: A Review of Key Surface Properties and Characterization Methods // The Royal Society of Chemistry Advances. - 2017. - Iss. 8. - P. 4580 - 4610. DOI: 10.1039/C6RA25094G.
3. Белостоцкий М. А., Короленок А. М. Экспериментальное обоснование скорости коррозии трубной стали // Наука и технологии трубопроводного

транспорта нефти и нефтепродуктов. - 2021. - № 4. - С. 407 - 411. DOI: 10.28999/2541-9595-2021-11-4-407-411.

4. Пинчунк С.И., Чигиринец Е.Э. (2018). Химия твёрдого тела. – К.: Изд. дом АртЕк, 2018. - 124 с.

5. Buckley D. H. Surface Effects in Adhesion, Friction, Wear and Lubrication // Tribology Series, 5. - Amsterdam - Oxford - New York: Elsevier Scientific Publishing Company, 1981. - 630 p. (Перевод: Бакли Д. Поверхностные явления при адгезии и фрикционном взаимодействии / Под ред. А. И. Свириденка. - М.: Машиностроение, 1986. - 360 с.).

6. Кузнецов Е. В., Кузнецов В. Е., Витовтов К. М. О поверхностных явлениях при гидроабразивной обработке. // Материалы 14-й международной научно-практической конференции "Технологии упрочнения, нанесения покрытий и ремонта: теория и практика", Санкт-Петербург, 17 - 20 апреля 2012 г. - Часть 2. - С.-Пб.: Изд-во С.-Пб. политехнического ун-та, 2012. - С. 212 - 219.

7. Bai, D., Liu, F., Zhang, H., & Liu, J. (2022). Study on corrosion behavior of high nitrogen steel welded joint assisted by ultrasonic vibration. *Materials Letters*, 317, 132101. doi.org/10.1016/j.matlet.2022.132101

8. Ilman M. N., Widodo A., Triwibowo N. A. Metallurgical, Mechanical and Corrosion Characteristics of Vibration Assisted Gas Metal Arc AA6061-T6 Welded Joints // *Journal of Advanced Joining Processes*. - 2022. - Vol. 6, 100129. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jajp.2022.100129> .

9. Jiang X., Zhou Y. Effects of Ultrasonic Vibrations during Quenching on Corrosion of 35crmov Steel in Different Environments // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, Volume 452, Issue 2, 022126. DOI: 10.1088/1757-899X/452/2/022126.

10. Хайдарова Г. Р., Тюсенков А. С., Бугай Д. Е. Механизм защитного действия ингибиторов на основе четвертичных аммониевых соединений // *Башкирский химический журнал*. - 2017. - № 24 (3). - С. 85 - 88.

11. Курзина И. А., Козлов Э. В., Шаркеев Ю. П., Фортуна С. В., Конева Н. А., Божко Н. А., Калашников М. П. Нанокристаллические интерметаллидные и нитридные структуры, формирующиеся при ионно-лучевом воздействии / под ред. Н. Н. Ковалю. - Рос. акад. наук, Сиб. отд-ние. Ин-т физики прочности и материаловедения; Томский гос. архитектурно-строит. ун-т. - Томск: Изд-во НТЛ, 2008. - 322 с.

12. Богдан, Д.А., Балакин, В.Ф., Штода, М.М., Николаенко Ю.М. (2021). Математична модель силової та деформаційної взаємодії смуги і валків при прокатці з інтенсивною пластичною деформацією // *Системні технології*, 6(137), 72-84. DOI: 10.34185/1562-9945-6-137-2021-08

13. Brytan Z. The Passivation Treatment of Stainless Steel Surface Studied by Electrochemical Impedance Spectroscopy // *The 2016 World Congress on Advances in Civil, Environmental and Materials Research (ACEM16) Proceedings*, Jeju Island, Korea. http://www.i-asem.org/publication_conf/acem16/6.ICAM16/M4F.2.MR358_1162F1.pdf

14. Prochaska S., Hildreth O. Effect of Chemically Accelerated Vibratory Finishing on the Corrosion Behavior of Laser Powder Bed Fusion 316L Stainless Steel // Journal of Materials Processing Technology. - 2022. - Vol. 305, 117596. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2022.117596>

Стаття відправлена: 19.01.2023 г.

© Николаєнко Ю.М.