

## Влияние характера деформирования поверхности элементов конструкции на коррозионный износ

Н. М. Якупов, Р. Р. Гиниятуллин, С. Н. Якупов

Институт механики и машиностроения Казанского научного центра РАН, Россия, Казань

*Согласно электрохимической теории коррозионного износа на поверхности металла, находящегося в агрессивной среде, образуется тонкая защитная пленка, разрушение которой приводит к интенсивному коррозионному износу. Одним из факторов, способствующих разрушению защитной пленки, является деформация. Для определения типа деформации и ее влияния на состояние защитной пленки выполнены три цикла исследований. Анализ результатов осуществлен экспериментально-теоретическим методом.*

**Ключевые слова:** коррозия, пассивирующий слой, элемент конструкции, деформированная поверхность, экспериментально-теоретический метод.

**Введение.** Защита от коррозионного разрушения элементов конструкций и сооружений, работающих в условиях интенсивных механических воздействий, является одной из важнейших задач современности. Коррозионный износ существенно снижает ресурс оборудования и сооружений, что приводит к техногенным и экологическим авариям и катастрофам. Для конструкций особенно опасны два и более источника разрушения [1–3], например значительные механические напряжения в сочетании с коррозией. При этом имеет место не простое сложение источников разрушения, а иногда многократное ухудшение ситуации. В частности, концентраторы напряжений активизируют и ускоряют коррозионный процесс.

В монографии [4] предложена экспоненциальная зависимость скорости коррозионного процесса от напряжения. При этом с ростом напряжения скорость коррозии увеличивается. В [5] проанализированы некоторые работы, в которых учитывается влияние на коррозионный износ таких параметров, как механические напряжения и поврежденность материала.

На базе электрохимической теории ранее [1] предложена модель, учитывающая изменение коррозионного износа при наличии механических деформаций. Согласно электрохимической теории коррозионного износа на поверхности металла, находящегося в агрессивной среде, образуется тонкая защитная пленка – пассивирующий слой [1–3]. В этом случае имеет место обратно пропорциональная зависимость напряженности электрического поля в пассивирующем слое  $E_c$  от толщины последнего  $\delta(\varphi)$ . По достижении определенного потенциала  $\varphi = \varphi_{п.п}$  пассивирующий слой разрушается, и начинается коррозионное разрушение. В элементах конструкций, воспринимающих нагрузки, состояние пассивирующего слоя становится нестабильным: защитная пленка может разрушиться при меньших значениях потенциала  $\varphi_{п.п}$  [1–3]. Иными словами, деформационное поле может способствовать более раннему разрушению пассивирующего слоя. Характерные поляриза-

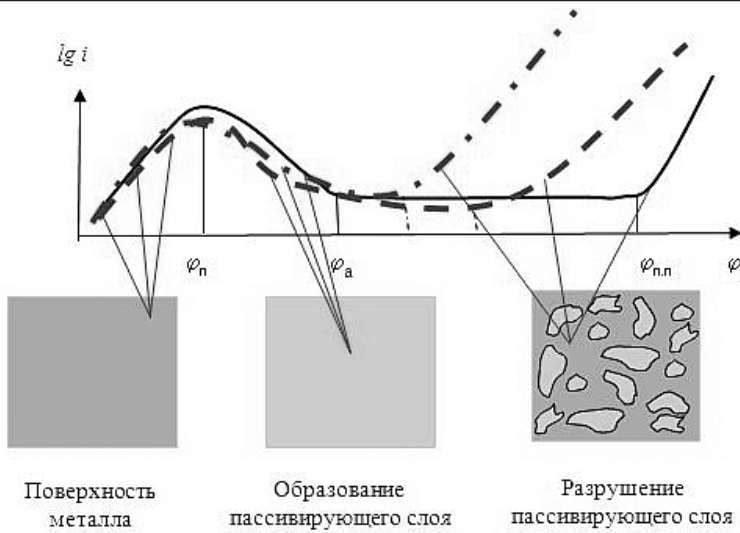


Рис. 1. Зависимость скорости анодного растворения от анодного потенциала: сплошная линия – деформация отсутствует; штриховая линия – статическое нагружение; штрихпунктирная линия – динамическое нагружение.

ционные кривые, описывающие зависимости скорости  $i$  анодного растворения от величины анодного потенциала  $\varphi$ , представлены на рис. 1.

Деформация поверхности металла при статических и особенно волновых и ударных нагрузках вследствие локальных утонений и разрывов сплошности пассивирующего слоя существенно влияет на энергетическую неоднородность поверхности. Из-за неоднородности поверхности ионный ток, проходящий через различные участки окисла, неодинаков, следствием чего является локальность всех свойств пассивирующего слоя, т.е. их зависимость от координат исследуемого участка на поверхности. На площадках с повышенной активностью генерируется значительная плотность тока. На соответствующих им участках структура пассивирующего слоя ослаблена в большей мере, т.е. при меньшем значении потенциала  $\varphi$  достигается предельная дефектность. Все это способствует ускорению коррозионного процесса. Наиболее активные площадки становятся местами зарождения питтингов. Энергетическая неоднородность поверхности способствует локальной коррозии металлов.

Очевидно, что пассивирующий слой при деформации элемента конструкции также подвергается деформации. Этот фактор в электрохимической теории коррозионного износа обычно не учитывается.

Ранее [1] было сделано предположение, что толщина пассивирующего слоя определяется по формуле

$$\delta_e(\varphi) = \delta(\varphi)(1 \mp \nu e_i \mp k_e e_i^2)(1 - k_y), \quad (1)$$

где  $\delta(\varphi)$  – толщина пассивирующего слоя без учета механических деформаций;  $e_i$  – интенсивность деформации;  $\nu$  – коэффициент Пуассона;  $k_e$  – коэффициент динамичности, учитывающий волновые процессы и ударные

явления;  $k_y$  – коэффициент, учитывающий степень упругости пассивирующего слоя,  $0 \leq k_y \leq 1$ ,  $k_y = 0$  соответствует образованию упругого налета,  $k_y = 1$  – хрупкого слоя; при растягивающих усилиях перед  $\nu$  и  $k_e$  используется знак “–”, при сжимающих – “+”.

Ранее [6–11] проведены исследования коррозионного износа на растянутых поверхностях тонких образцов без дефектов и с дефектами в виде царапин и вмятин. При этом для оценки степени коррозионного износа и определения механических характеристик образцов, выдержанных заданное время в агрессивной среде, использовали экспериментально-теоретический подход [11]. На этапе эксперимента из исследуемого тонкостенного элемента вырезали круглые образцы, которые закрепляли по контуру на установке и затем нагружали равномерным давлением  $P$ . В процессе увеличения давления  $P$  осуществляли мониторинг за формой образуемого купола, в частности для вершины купола снимали данные для построения зависимости давление  $P$  – прогиб  $H$ . В [11] для определения модуля упругости (при упругих деформациях) или условного модуля упругости (при пластических деформациях) экспериментальные результаты обрабатывали с использованием соотношений, полученных из нелинейной теории оболочек.

В [12] отмечается, что для кристаллической пластины из KCl размером  $10 \times 5 \times 1$  мм с относительным прогибом  $f/L > 0,06$  ( $f$  – стрела подъема,  $L$  – характерный размер пластины), находящейся в потоке слабонеонасыщенного раствора KCl, скорость растворения вогнутой стороны в течение всего опыта больше, чем выпуклой.

Представляет интерес вопрос, какие деформации и как влияют на состояние пассивирующего слоя. В частности, на каких поверхностях интенсивнее происходит процесс коррозионного износа: на растянутых или сжатых. С одной стороны, соотношение (1) дает однозначный ответ на поставленный вопрос. Однако результаты работы [12] свидетельствуют о другом и остаются открытыми вопросы: сохраняется ли указанная закономерность при коррозионном износе металлических элементов, например для традиционного конструкционного материала – стали, и равнозначны ли такие явления, как растворение кристаллической пластины и коррозионный износ.

Эти вопросы интересны не только для теоретического толкования явления, но и очень важны для практики. Определение закономерностей коррозионного износа позволит проектировать конструкции и сооружения, правильно их эксплуатировать, а также разработать способы защиты от коррозионного износа, в том числе правильно подобрать защитные покрытия. С этой целью выполнены три цикла исследований.

**Методика исследования и обсуждение результатов.** В первом цикле исследований растягивающие и сжимающие деформации на поверхностях образцов создавались путем приложения магнитного поля (рис. 2).

Исследуемые узлы, включающие образцы с надстройкой для заливки их рабочей части агрессивной жидкостью, закрепляли в трех точках. Под воздействием магнитного поля образовывался вогнутый или выпуклый купол (оболочка двоякой кривизны): на верхней поверхности образцов создавались сжимающие (на рис. 2 образец 1) или растягивающие (образец 2) деформации. Верхние поверхности деформированных образцов при этом подвер-

гались одностороннему коррозионному износу в течение определенного времени. Для сравнения недеформированные образцы (на рис. 2 образец 3) также подвергались коррозионному износу в агрессивной среде (10%-ная хлорная известь). Испытывали две группы образцов. Результаты испытаний одного образца из каждой группы представлены ниже.

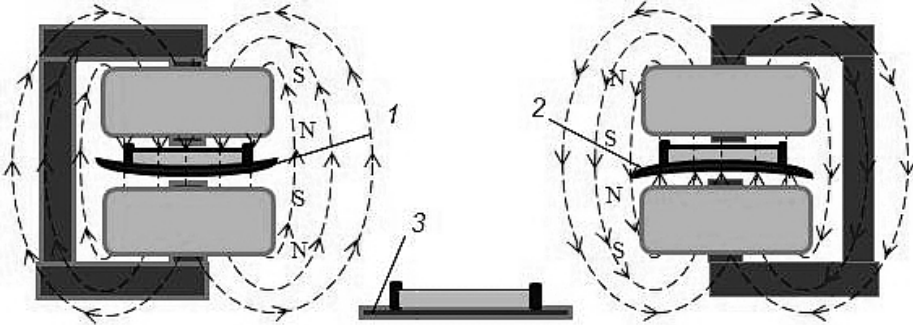


Рис. 2. Схема первого цикла испытаний.

*Коррозионный износ на сжатой поверхности.* Параметры образца из первой группы: радиус рабочей части  $r = 55$  мм, время испытания в среде  $T = 840$  ч, в том числе время воздействия магнитным полем  $T_{\text{магн}} = 166$  ч, исходная толщина  $t_0 = 0,75$  мм, толщина после выдержки в агрессивной среде  $t_1 = 0,61$  мм. Толщина недеформированного образца 3 после выдержки в идентичных условиях в агрессивной среде  $t_3 = 0,6$  мм. По экспериментальным данным построены кривые прогиб  $H$  – давление  $P$  для образцов 1 и 3 (рис. 3).

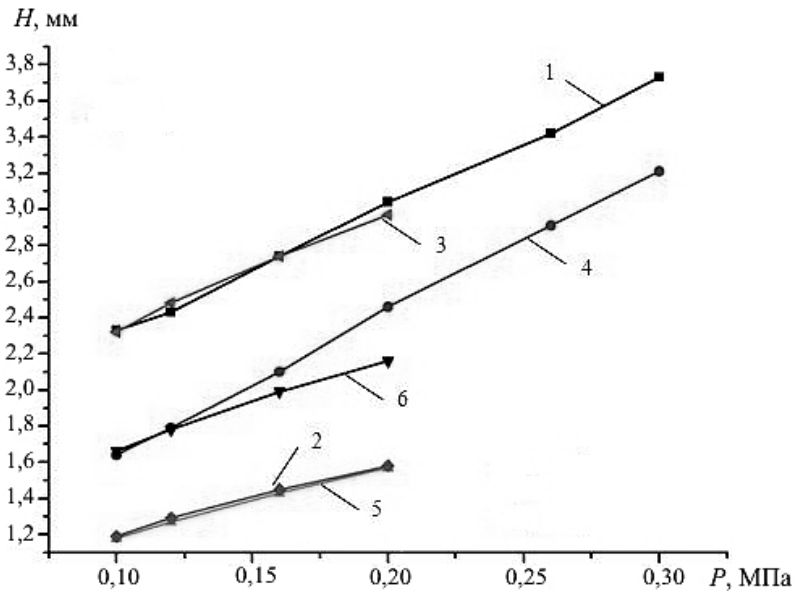


Рис. 3. Зависимость прогиба  $H$  от давления  $P$ : 1 – образец недеформированный; 2, 3 – расчет при  $E_{\text{исх}} = 2,1 \cdot 10^5$  МПа и  $E_{\text{прибл}} = 3,756 \cdot 10^4$  МПа; 4 – образец предварительно деформированный; 5, 6 – расчет при  $E_{\text{исх}} = 2,1 \cdot 10^5$  МПа и  $E_{\text{прибл}} = 8,981 \cdot 10^4$  МПа.

В табл. 1 приведены расчетные значения прогиба  $H_{1p}$  для пластины толщиной  $t_1 = 0,61$  мм (соответствует толщине образца 1 на рис. 2 после выдержки в агрессивной среде). Расчеты выполнены при давлениях упругого деформирования для модулей упругости  $E_{исх} = 2,1 \cdot 10^5$  МПа (на рис. 3 кривая 5) и  $E_{прибл} = 8,981 \cdot 10^4$  МПа (кривая 6), что соответствует модулю упругости образца 1. Кривая 6 на рис. 3 максимально приближается к экспериментальной кривой давление  $P$  – прогиб  $H$  образца (на рис. 3 кривая 4).

Т а б л и ц а 1

**Изменение прогибов образцов 1 и 3 в зависимости от давления**

$P$ , МПа	$H_{1p}$ , мм, при $E_{исх} = 2,1 \cdot 10^5$ МПа	$H_{1p}$ , мм, при $E_{прибл} = 8,981 \cdot 10^4$ МПа	$H_{3p}$ , мм, при $E_{исх} = 2,1 \cdot 10^5$ МПа	$H_{3p}$ , мм, при $E_{прибл} = 3,756 \cdot 10^4$ МПа
0,10	1,180	1,648	1,190	2,320
0,12	1,270	1,777	1,290	2,480
0,16	1,430	2,048	1,450	2,740
0,20	1,570	2,370	1,580	2,970

**Примечание.** Для образца 1 –  $t_1 = 0,61$  мм, для образца 3 –  $t_3 = 0,6$  мм.

Там же даны расчетные значения прогиба  $H_{3p}$  для пластины толщиной  $t_3 = 0,6$  мм (соответствует толщине образца 3 на рис. 2 после выдержки в агрессивной среде). Расчеты выполнены при давлениях упругого деформирования для модулей упругости  $E_{исх} = 2,1 \cdot 10^5$  МПа (на рис. 3 кривая 2) и  $E_{прибл} = 3,756 \cdot 10^4$  МПа (кривая 3), что соответствует модулю упругости образца 3. Кривая 3 на рис. 3 максимально приближается к экспериментальной кривой давление  $P$  – прогиб  $H$  образца (на рис. 3 кривая 1). Соответствующие изменения прогибов от давления, приведенные в табл. 1, представлены также на рис. 3.

Из данных табл. 1 и рис. 3 видно, что прогибы деформированных образцов меньше, чем недеформированных, т.е. коррозионный износ на сжатых поверхностях происходит медленнее, чем на недеформированных. Об этом свидетельствует также изменение толщины образцов после выдержки в коррозионной среде: для образца 1 (коррозия на сжатых поверхностях) имеем  $t_1 = 0,61$  мм, для недеформированного –  $t_3 = 0,6$  мм, значит, соотношение (1) выполняется. Можно отметить, что при коррозионном износе происходит не только утонение образца, но и изменение его модуля упругости: в рассмотренном примере для образца 1 – от  $E_{исх} = 2,1 \cdot 10^5$  МПа до  $E_{прибл} = 8,981 \cdot 10^4$  МПа, для образца 3 – от  $E_{исх} = 2,1 \cdot 10^5$  МПа до  $E_{прибл} = 3,756 \cdot 10^4$  МПа.

*Коррозионный износ на растянутой поверхности.* Параметры образца из второй группы: радиус рабочей части  $r = 55$  мм, общее время испытания  $T = 600$  ч, в том числе время воздействия магнитным полем  $T_{магн} = 153$  ч, исходная толщина  $t_0 = 0,75$  мм, толщина после выдержки в агрессивной

среде  $t_2 = 0,61$  мм. Толщина образца 3 (рис. 2) после выдержки в идентичных условиях в агрессивной среде  $t_3 = 0,62$  мм. По экспериментальным данным построены кривые давление  $P$  – прогиб  $H$  для образцов 2 и 3 (рис. 4).

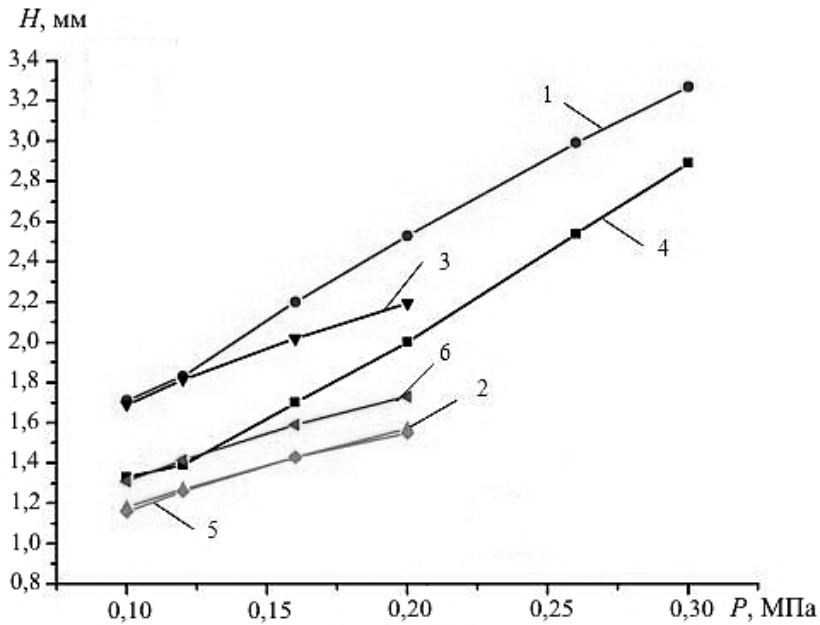


Рис. 4. Зависимость прогиба  $H$  от давления  $P$ : 1 – образец предварительно деформированный; 2, 3 – расчет при  $E_{исх} = 2,1 \cdot 10^5$  МПа и  $E_{прибл} = 8,577 \cdot 10^4$  МПа; 4 – недеформированный образец; 5, 6 – расчет при  $E_{исх} = 2,1 \cdot 10^5$  МПа и  $E_{прибл} = 1,573 \cdot 10^5$  МПа.

В табл. 2 приведены расчетные значения прогиба  $H_{2p}$  для пластины толщиной  $t_2 = 0,61$  мм (соответствует толщине образца 2 на рис. 2 после выдержки в агрессивной среде). Расчеты выполнены при давлениях упругого деформирования для модулей упругости  $E_{исх} = 2,1 \cdot 10^5$  МПа (на рис. 4 кривая 2) и  $E_{прибл} = 8,577 \cdot 10^4$  МПа (кривая 3), что соответствует модулю упругости образца 2. Кривая 3 на рис. 4 максимально приближается к экспериментальной кривой давление  $P$  – прогиб  $H$  образца (на рис. 4 кривая 1). Там же представлены расчетные значения прогиба  $H_{3p}$  для пластины толщиной  $t_3 = 0,62$  мм (соответствует толщине образца 3 на рис. 2 после выдержки в агрессивной среде). Расчеты выполнены при давлениях упругого деформирования для модулей упругости  $E_{исх} = 2,1 \cdot 10^5$  МПа (на рис. 4 кривая 5) и  $E_{прибл} = 1,573 \cdot 10^5$  МПа (кривая 6), что соответствует модулю упругости образца 3. Кривая 6 по рис. 4 максимально приближается к экспериментальной кривой давление  $P$  – прогиб  $H$  образца (на рис. 4 кривая 4). Соответствующие изменения прогибов от давления, приведенные в табл. 2, представлены также на рис. 4.

Из данных табл. 2 и рис. 4 видно, что прогибы деформированных образцов больше, чем недеформированных, т.е. коррозионный износ на растянутых поверхностях происходит быстрее, чем на недеформированных. Об

этом свидетельствует также изменение толщины образцов после выдержки в коррозионной среде: для образцов второй группы имеем  $t_2 = 0,61$  мм, для образцов 3 –  $t_3 = 0,62$  мм, значит, соотношение (1) выполняется. Можно также отметить, что при коррозионном износе происходит не только утонение образца, но и изменение его модуля упругости: в рассмотренном примере для образца 2 – от  $E_{исх} = 2,1 \cdot 10^5$  МПа до  $E_{прибл} = 8,577 \cdot 10^4$  МПа, для образца 3 – от  $E_{исх} = 2,1 \cdot 10^5$  МПа до  $E_{прибл} = 1,573 \cdot 10^5$  МПа.

Т а б л и ц а 2

**Изменение прогибов образцов 2 и 3 в зависимости от давления**

$P$ , МПа	$H_{2p}$ , мм, при $E_{исх} =$ $= 2,1 \cdot 10^5$ МПа	$H_{2p}$ , мм, при $E_{прибл} =$ $= 8,577 \cdot 10^4$ МПа	$H_{3p}$ , мм, при $E_{исх} =$ $= 2,1 \cdot 10^5$ МПа	$H_{3p}$ , мм, при $E_{прибл} =$ $= 1,573 \cdot 10^5$ МПа
0,10	1,180	1,648	1,190	2,320
0,12	1,270	1,777	1,290	2,480
0,16	1,430	2,048	1,450	2,740
0,20	1,570	2,370	1,580	2,970

**Примечание.** Для образца 2 –  $t_2 = 0,61$  мм, для образца 3 –  $t_3 = 0,62$  мм.

Во втором цикле исследований для исключения влияния магнитного поля на процесс коррозионного износа деформации растяжения или сжатия на поверхностях исследуемых металлических образцов толщиной  $t_0 = 0,6$  мм создавались механическим изгибом путем стягивания через уголки противоположных кромок (рис. 5).

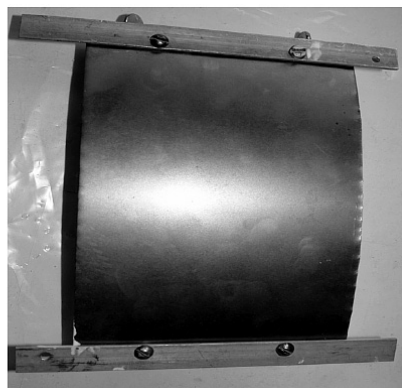


Рис. 5. Образцы до испытания.

Стягивание производили в пределах упругих деформаций. Относительный прогиб деформированных образцов составляет около  $f/L = 0,043$ . При этом верхние (выпуклые) поверхности первой группы образцов и нижние (вогнутые) поверхности второй группы были покрашены краской, не растворяющейся в агрессивной среде, т.е. коррозии подвергались нижние (упруго сжатые) поверхности первой группы образцов и верхние (упруго растянутые)

поверхности второй группы. Образцы выдерживали определенное время (около 7 сут) в емкости, заполненной раствором гипохлорита натрия (отбеливатель).

Образцы, выдержанные в коррозионной среде, исследовали с помощью экспериментально-теоретического подхода. После воздействия агрессивной жидкости толщина образца из первой группы составляет  $t_1 = 0,51$  мм, толщина образца из второй группы –  $t_2 = 0,477$  мм. Экспериментальные данные об изменении прогиба образцов из первой и второй групп приведены в табл. 3.

Т а б л и ц а 3

**Изменение прогиба образцов, исследуемых во втором цикле, от давления**

$P$ , МПа	$H_1$ , мм (коррозия на сжатой поверхности)	$H_2$ , мм (коррозия на растянутой поверхности)
0,04	0,780	0,810
0,08	0,900	0,930
0,12	1,020	1,030
0,16	1,140	1,140
0,22	1,340	1,380
0,26	1,510	1,650
0,30	1,700	1,980

В третьем цикле исследовали две группы образцов толщиной  $t_0 = 0,5$  мм, аналогичных образцам второго цикла. Относительный прогиб образцов из первой группы  $f/L = 0,075$ , из второй –  $f/L = 0,101$ . Образцы выдерживали в течение 8 сут в растворе гипохлорита натрия (отбеливатель). Экспериментальные данные об изменении прогиба этих образцов приведены в табл. 4.

Т а б л и ц а 4

**Изменение прогиба образцов, исследуемых в третьем цикле, от давления**

$P$ , МПа	$H_{сж}$ , мм / $H_{раст}$ , мм	
	$f/L = 0,075$	$f/L = 0,101$
0,02	0,850/0,900	0,860/0,930
0,04	0,930/1,000	0,950/1,030
0,06	1,000/1,100	1,040/1,140
0,08	1,080/1,220	1,120/1,230
0,10	1,150/1,320	1,200/1,320
0,12	1,220/1,430	1,290/1,420

Анализ данных, представленных в табл. 3 и 4, показывает, что прогибы образцов, которые подвергались коррозии на растянутых поверхностях, больше, чем на сжатых. Об этом свидетельствует также изменение толщины образцов, т.е. коррозионный износ растянутых поверхностей происходит быстрее, чем сжатых, или, другими словами, соотношение (1) выполняется.



## Резюме

Згідно з електрохімічною теорією корозійного зносу на поверхні металу, що знаходиться в агресивному середовищі, з'являється тонка захисна плівка, руйнування якої призводить до інтенсивного корозійного зносу. Одним із факторів, що зумовлюють руйнування захисної плівки, є деформація. Для визначення типу деформації та її впливу на стан захисної плівки проведено три цикли випробувань. Результати проаналізовано експериментально-теоретичним методом.

1. Сидоренко С. Н., Якупов Н. М. Коррозия – союзник аварий и катастроф. Монография. – М.: Изд-во РУДН, 2002. – 93 с.
2. Низамов Х. Н., Сидоренко С. Н., Якупов Н. М. Прогнозирование и предупреждение коррозионного разрушения конструкций. – М.: Изд-во РУДН, 2006. – 355 с.
3. Якупов Н. М. Лаборатория нелинейной механики оболочек: история и разработка последних лет. – Казань: ИММ КазНЦ РАН, 2006. – 98 с.
4. Гутман Э. М. Механохимия металлов и защита от коррозии. – М.: Металлургия, 1981. – 271 с.
5. Локощенко А. М. Методы моделирования влияния окружающей среды на ползучесть и длительную прочность металлов // Усп. механики. – 2002. – № 4. – С. 90 – 120.
6. Патент № 2296976. МПК G01N 17/00. Способ испытаний образцов металлических мембран под напряжением и устройство для его осуществления / Н. М. Якупов, Р. Г. Нуруллин, А. Р. Нургалиев, С. Н. Якупов. – Опубл. 10.04.2007. Бюл. № 10.
7. Якупов Н. М., Нургалиев А. Р. Исследование механических характеристик тонкостенных элементов конструкций, подверженных коррозионному износу и находящихся под воздействием нагрузки // Актуальные проблемы механики сплошной среды. К 15-летию ИММ КазНЦ РАН. – Казань: Изд-во Казан. гос. ун-та, 2006. – С. 244 – 254.
8. Якупов Н. М., Галявиев Ш. Ш., Нургалиев А. Р., Якупов С. Н. Состояние конструкций градилен и предотвращение их разрушения // Изв. вузов. Сер. Пробл. энергетики. – 2006. – № 7-8. – С. 36 – 42.
9. Якупов Н. М., Нургалиев А. Р. О влиянии дефектов на механические характеристики мембран, работающих в агрессивной среде // Изв. Казан. гос. архит.-строит. ун-та. – 2007. – № 1 (7). – С. 56 – 59.
10. Якупов Н. М., Нургалиев А. Р. Влияние механических дефектов на свойства нагруженных тонкостенных элементов конструкций в агрессивной среде // Строит. механика инж. конструкций и сооружений. – 2008. – № 3. – С. 14 – 18.
11. Якупов Н. М., Нургалиев А. Р., Якупов С. Н. Методика испытания пленок и мембран в условиях равномерного распределенного поверхностного давления // Завод. лаб. – 2008. – 74, № 11. – С. 54 – 56.
12. Беренштейн Г. В., Дьяченко А. М., Русанова А. И. Механохимический эффект растворения // Докл. АН СССР. – 1988. – 298, № 6. – С. 1402 – 1404.

Поступила 06. 09. 2010