УДК 621.875.5:620.193

ВПЛИВ ТРИВАЛОГО ЦИКЛІЧНОГО ДЕФОРМУВАННЯ НА ЕЛЕКТРОХІМІЧНУ ПОВЕДІНКУ СТАЛЕЙ МОРСЬКИХ ПОРТАЛЬНИХ КРАНІВ

В. М. ПУСТОВОЙ[1], *І. О. РЕЩЕНКО*[1], *О. І. ЗВІРКО*[2]

[1] *ТОВ "РЕМТЕХМОРПОРТ", Одеса;*

[2] *Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка НАН України, Львів*

Досліджено вплив тривалої експлуатації та багатоциклового навантаження в лабораторних умовах на електрохімічні характеристики низькоміцних вуглецевих сталей. Встановлено, що циклічне напрацювання, як і тривала експлуатація, знижує корозійну тривкість та істотно змінює електрохімічні характеристики сталей. Виявлено, що достатньо чутливим інформативним параметром для оцінювання експлуатаційної деградації сталей портальних кранів є поляризаційний опір. Встановлено кореляційну залежність між зміною ударної в'язкості як характеристики опору крихкому руйнуванню та поляризаційного опору, що може лягти в основу неруйнівного методу діагностування деградації сталей тривало експлуатованих портальних кранів.

Ключові слова: *портальний кран, сталь, експлуатаційна деградація, моделювання, електрохімічні методи, ударна в'язкість.*

Для прогнозування експлуатаційної деградації механічних властивостей конструкційних сталей важливо діагностувати їх стан. Встановлено, що тривала експлуатація матеріалів найінтенсивніше знижує характеристики опору крихкому руйнуванню [1–3], а корозивні середовища посилюють цей процес через наводнювання металу [4–6]. Ці особливості притаманні сталям морських вантажних конструкцій, ударна в'язкість яких суттєво знижується після 30 років експлуатації [7, 8]. Чинником наводнювання сталевих конструкцій [9], що сприяє деградації механічних властивостей [10], вважають також морську атмосферну корозію.

Оскільки вантажні морські портові конструкції експлуатуються в режимі інтенсивного циклічного навантаження, запропоновано [8] використовувати циклічне напрацювання як експрес-метод моделювання в лабораторних умовах деградації механічних властивостей, в першу чергу ударної в'язкості. Водночас, діагностуючи технічний стан конструкцій, важливо застосовувати неруйнівні методи контролю, в тому числі і для прогнозування експлуатаційної деградації властивостей матеріалів. Для цього недавно запропонували електрохімічні (ЕХ) підходи [11, 12], беручи до уваги, що ЕХ характеристики системи "метал–середовище" теж відтворюють зміну стану металу, як і механічні. Отже, побудовані кореляційні залежності між ними можуть стати основою методу неруйнівного контролю, оскільки ЕХ показники можна визначати в польових умовах з допомогою портативних потенціостатів. Нижче розвинуто такий підхід для оцінювання експлуатаційної деградації сталей морських портальних кранів.

Матеріали та методика. Досліджували портальні крани з листової сталі St38b-2 після тривалої експлуатації: "Сокіл" (Sl-1 та Sl-5 виготовлений у 1971 р. та 1974 р. відповідно) та "Альбрехт" (Al-1 виготовлений у 1963 р.). Результати, отримані під час випробувань експлуатованих сталей, порівнювали з характеристиками сталі Ст3сп у вихідному стані (вітчизняний аналог сталі St38b-2).

Контактна особа: В. М. ПУСТОВОЙ, e-mail: admin@dias-pc.odessa

Вивчали також сталі 17ГС та 09Г2С, з яких зазвичай виробляють вітчизняні морські портальні крани, у вихідному стані та після циклічного напрацювання у лабораторних умовах для моделювання деградації механічних властивостей. Балкові зразки перерізом 10×10 mm та довжиною 165 mm циклували розтягуванням з частотою 10 Hz та асиметрією циклу 0,1 до руйнування на установці УММ-1 зі жорсткою схемою навантаження. З них виготовляли зразки для ЕХ випробувань та зразки Шарпі для експериментів на ударну в'язкість.

ЕХ характеристики сталей (стаціонарний потенціал E_{st}, густину струму корозії i_{corr}, константи Тафеля анодної b_a та катодної b_c реакцій) визначали за поляризаційними потенціодинамічними кривими, знятими на потенціостаті IPC-Pro за швидкості розгортки потенціалу 1 mV/s. Використовували стандартну триелектродну термостатовану ЕХ комірку з насиченим хлоридсрібним електродом порівняння та допоміжним платиновим. За корозивне середовище слугували розчини 0,3% NaCl з pH 6,5 та підкислений HCl до pH 2 за природної аерації. Температура середовища 289±1 K. Поляризаційний опір R_p розраховували графо-аналітичним методом за рівнянням Стерна–Гірі [13]: $\Delta E/\Delta i = R_p = K/i_{corr}$, де $K = b_a \cdot b_c$ / [2,3·(b_a + b_c)] – константа. Ударну в'язкість *KCV* сталей визначали на зразках Шарпі з V-подібним концентратором.

Результати та їх обговорення. ***Вплив тривалої експлуатації на ЕХ характеристики досліджуваних сталей.*** Виявили, що сталі St38b-2 та Ст3сп кородують в активному стані (рис. 1). Після експлуатації вони мають нижчий опір корозії, ніж неексплуатовані: від'ємніше значення E_{st} та вищі густини i_{corr} (табл. 1). Анодні та катодні реакції на деградованих сталях інтенсивніші, ніж на сталі Ст3сп.

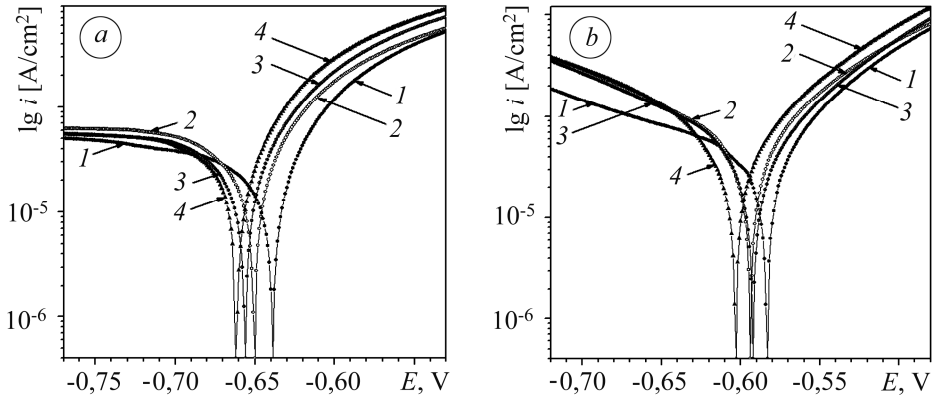

Рис. 1. Поляризаційні криві сталей у 0,3%-му розчині NaCl з pH 6,5 (*a*) та 2 (*b*):
1 – сталь Ст3сп; *2* – Al-1; *3* – Sl-1; *4* – Sl-5.

Fig. 1. Polarization curves of steels in 0.3% NaCl solution with pH 6.5 (*a*) and 2 (*b*):
1 – Ст3сп; *2* – Al-1; *3* – Sl-1; *4* – Sl-5.

Таблиця 1. Вплив тривалої експлуатації на ЕХ властивості та ударну в'язкість сталей у 0,3%-му розчині NaCl з pH 6,5 (чисельник) та 2 (знаменник)

Сталь	E_{st}, V	$i_{corr}\cdot 10^5$, A/cm^2	R_p, Ω·cm^2	*KCV*, J/cm^2
Ст3сп	–0,64 / –0,58	1,48 / 1,90	925,6 / 780,0	109
Al-1	–0,65 / –0,59	1,67 / 2,49	817,7 / 595,2	86
Sl-1	–0,66 / –0,59	1,61 / 2,22	848,1 / 667,6	97
Sl-5	–0,66 / –0,60	1,75 / 2,37	780,3 / 625,3	80

Підкислення корозивного середовища сприяє усуненню екранувальних плівок на поверхні кородівного металу, тому у 0,3%-му розчині NaCl з pH 2 корозійна тривкість сталей нижча, ніж у розчині з pH 6,5 (рис. 1 і 2). Крім того, у цьому середовищі посилюється чутливість ЕХ властивостей до експлуатаційної деградації. Отже, маємо чітку тенденцію зниження корозійної тривкості сталей портальних кранів внаслідок тривалої експлуатації, а густина струму корозії i_{corr} та поляризаційний опір R_p достатньо чутливі до експлуатаційної деградації.

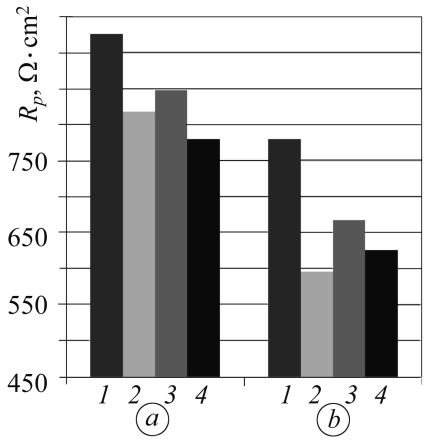

Рис. 2. Поляризаційний опір сталей у 0,3%-му розчині NaCl з pH 6,5 (*a*) та 2 (*b*):
1 – Ст3сп; *2* – Al-1; *3* – Sl-1; *4* – Sl-5.

Fig. 2. Polarization resistance of steels in 0.3% NaCl with pH 6.5 (*a*) and 2 (*b*):
1 – Ст3сп; *2* – Al-1; *3* – Sl-1; *4* – Sl-5.

Вплив циклічного напрацювання на ЕХ характеристики сталей. Аналізуючи залежності *E–i*, виявили (рис. 3; табл. 2), що попереднє циклічне навантаження знижує опір корозії сталей, що підтверджує негативний вплив механічних напружень на їх корозійну тривкість. Інтенсивність анодної реакції розчинення заліза тут суттєво вища, ніж на сталях у вихідному стані. Густина струму корозії i_{corr} зростає на 20…30%. Отже, попереднє циклічне напрацювання, як і тривала експлуатація, знижує корозійну тривкість низькоміцних вуглецевих сталей. Тобто запропонована методика моделювання експлуатаційної деградації [8] задовільно відтворює зміни в металі, які проявляються у погіршенні не тільки механічних, а й ЕХ властивостей.

Таблиця 2. Вплив циклічного напрацювання на ЕХ властивості та ударну в'язкість сталей у 0,3%-му розчині NaCl (pH 6,5)

Сталь	Стан	E_{st}, V	$i_{corr}\cdot10^5$, A/cm^2	R_p, Ω·cm^2	*KCV*, J/cm^2
17ГС	Вихідний	–0,67	1,41	881,0	340
17ГС	Після циклічного напрацювання	–0,67	1,66	748,3	262
09Г2С	Вихідний	–0,68	1,74	713,9	266
09Г2С	Після циклічного напрацювання	–0,69	2,22	559,6	173

Перспективи прогнозування експлуатаційної деградації сталей портальних кранів неруйнівним методом. ЕХ дослідженнями виявили характеристики, чутливі до експлуатаційних змін сталей. Зокрема, тенденція зниження поляризаційного опору R_p внаслідок тривалої експлуатації чи після циклічного напрацювання подібна до впливу цих чинників на механічні властивості сталей. Між відносними змінами механічних (відношення значень ударної в'язкості деградованого KCV^e і вихідного KCV^0 матеріалу) та ЕХ (відношення значень поляризаційного опору деградованого R_p^e і вихідного R_p^0 матеріалу) характеристик експлуатованих сталей портальних кранів та сталей 17Г1С та 09Г2С після їх циклічного напрацювання встановили кореляційну залежність (рис. 4), яка вказує на перспективу застосування її для оцінювання неруйнівним методом стану сталей портальних кранів за характеристиками опору крихкому руйнуванню.

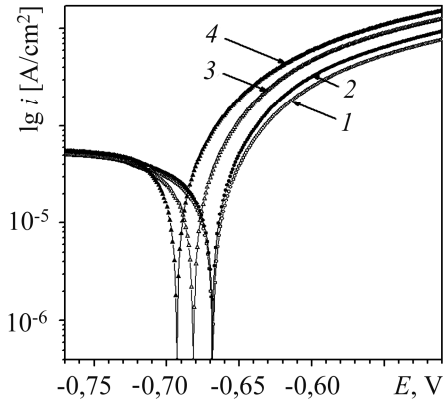

Рис. 3. Fig. 3.

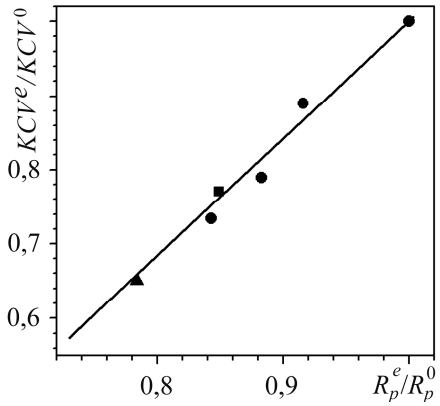

Рис. 4. Fig. 4.

Рис. 3. Поляризаційні криві сталей 17Г1С (*1*, *2*) та 09Г2С (*3*, *4*) у вихідному стані (*1*, *3*) та після циклічного напрацювання (*2*, *4*) у 0,3%-му розчині NaCl.

Fig. 3. Polarization curves of 17Г1С (*1*, *2*) and 09Г2С (*3*, *4*) steels in the initial state (*1*, *3*) and after cycling (*2*, *4*) in 0.3% NaCl.

Рис. 4. Кореляційна залежність між відносними змінами ударної в'язкості *KCV* та поляризаційного опору R_p тривало експлуатованих сталей St38b-2 портальних кранів (●), а також 17Г1С (■) та 09Г2С (▲) після циклічного напрацювання.

Fig. 4. Correlation dependence between the relative changes of impact toughness *KCV* and polarization resistance R_p of long-term exploited gantry cranes St38b-2 steels (●) as well as 17Г1С (■) and 09Г2С (▲) steels after cycling.

ВИСНОВКИ

Попереднє циклічне напрацювання, як і тривала експлуатація, спричиняє зниження корозійної тривкості та істотно змінює ЕХ характеристики сталей портальних кранів. Виявлено, що зміна опору крихкому руйнуванню (ударна в'язкість) корелює зі зміною поляризаційного опору, що може слугувати основою для неруйнівного методу діагностування деградації сталей тривало експлуатованих портальних кранів.

РЕЗЮМЕ. Исследовано влияние длительной эксплуатации и многоциклового нагружения в лабораторных условиях на электрохимические характеристики низкопрочных углеродистых сталей. Установлено, что циклическая наработка, как и длительная эксплуатация, приводит к снижению коррозионной стойкости и существенному изменению электрохимических характеристик сталей. Выявлено, что достаточно чувствительным информативным параметром для оценки эксплуатационной деградации сталей портальных кранов служит поляризационное сопротивление. Обнаружена корреляционная зависимость между изменением ударной вязкости как характеристики сопротивления хрупкому разрушению и поляризационного сопротивления, что может служить основой для неразрушающего метода диагностики деградации сталей длительно эксплуатируемых портальных кранов.

SUMMARY. The influence of long-term operation and high-cycle loading in the laboratory conditions on the electrochemical characteristics of low-strength carbon steels was investigated. It was established that cycling as well as long-term operation, caused a decrease in the corrosion resistance and a significant change in the electrochemical characteristics of steels. It was shown that polarization resistance was a rather sensitive informative parameter for evaluation of in-service degradation of gantry cranes steels. The correlation between the change in impact toughness as a characteristic of brittle fracture resistance and the change in polarization resistance was revealed, and that can be a basis for non-destructive degradation diagnostic method of long-term operated gantry cranes steels.

1. *Деградація* властивостей металу зварного з'єднання експлуатованого магістрального газопроводу / О. Т. Цирульник, В. А. Волошин, Д. Ю. Петрина та ін. // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2010. – **46**, № 5. – С. 55–58.
(*Degradation* of properties of the metal of welded joints in operating gas mains / O. T. Tsyrul'nyk, V. A. Voloshyn, D. Yu. Petryna et al. // Materials Science. – 2011. – **46**, № 5. – P. 628–632.)
2. *Оцінювання* експлуатаційної деградації сталі газопроводу руйнівними і неруйнівними методами / Ю. В. Мільман, Г. М. Никифорчин, К. Е. Грінкевич та ін. // Там же. – 2011. – **47**, № 5. – С. 13–18.
(*Assessment* of the in-service degradation of pipeline steel by destructive and nondestructive methods / Yu. V. Mil'man, H. M. Nykyforchyn, K. E. Hrinkevych et al. // Materials Science. – 2012. – **47**, № 5. – P. 583–589.)
3. *Деградація* властивостей сталей магістральних газопроводів упродовж їх сорокарічної експлуатації / Г. М. Никифорчин, О. Т. Цирульник, Д. Ю. Петрина, М. І. Греділь // Проблемы прочности. – 2009. – **41**, № 5 (401). – С. 66–72.
4. *Крижанівський Є. І., Никифорчин Г. М.* Особливості корозійно-водневої деградації сталей нафтогазопроводів і резервуарів зберігання нафти // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2011. – **47**, № 2. – С. 11–20.
(*Kryzhanivs'kyi E. I. and Nykyforchyn H. M.* Specific features of hydrogen-induced corrosion degradation of steels of gas and oil pipelines and oil storage reservoirs // Materials Science. – 2011. – **47**, № 2. – P. 127–136.)
5. *Вплив* експлуатації сталі Х52 на корозійні процеси у модельному розчині газового конденсату / О. Т. Цирульник, З. В. Слободян, О. І. Звірко та ін. // Там же. – 2008. – **44**, № 5. – С. 29–37.
(*Influence* of operation of Kh52 steel on corrosion processes in a model solution of gas condensate / O. T. Tsyrulnyk, Z. V. Slobodyan, O. I. Zvirko et al. // Materials Science. – 2008. – **44**, № 5. – P. 619–629.)
6. *Никифорчин Г. М., Цирульник О. Т.* Особливості експлуатаційної деградації конструкційних сталей "в об'ємі" за дії агресивних середовищ // Проблемы прочности. – 2009. – **41**, № 6 (402). – С. 79–94.
7. *Рещенко І. О., Фуртатов Ю. В.* Вплив попереднього деформування сталей вантажних портових конструкцій на їх експлуатаційні властивості // Наук. нотатки. – 2011. – № 32. – С. 339–343.
8. *Пустовой В. М., Рещенко І. О.* Моделювання експлуатаційної деградації сталей вантажних морських портових конструкцій у лабораторних умовах // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2012. – **48**, № 5. – С. 7–14.
(*Pustovoi V. M. and Reshchenko I. O.* Modeling of the in-service degradation of steels of cargo seaport structures under the laboratory conditions // Materials Science. – 2013. – **48**, № 5. – P. 561–568.)
9. *Omura T., Kudo T., and Fujimoto S.* Environmental factors affecting hydrogen entry into high strength steel due to atmospheric corrosion // Mat. Transactions. – 2006. – **47**, № 12. – P. 2956–2962.
10. *Воднева* деградація тривало експлуатованих сталей магістральних газопроводів / О. Т. Цирульник, Г. М. Никифорчин, Д. Ю. Петрина та ін. // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2007. – **43**, № 5. – С. 97–104.
(*Hydrogen* degradation of steels in gas mains after long periods of operation / O. T. Tsyrul'nyk, H. M. Nykyforchyn, D. Yu. Petryna et al. // Materials Science. – 2007. – **43**, № 5. – P. 708–717.)
11. *Електрохімічні* показники експлуатаційної деградації сталей нафто- і газогонів / О. Цирульник, Г. Никифорчин, З. Слободян та ін. // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2006. – Спецвип. № 5, т. 1. – С. 284–289.
12. *Цирульник О. Т.* Використання методів електрохімії в діагностуванні технічного стану конструкційних матеріалів // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2013. – **49**, № 4. – С. 29–39.
(*Tsyrul'nyk O. T.* Application of the electrochemical methods in the diagnostics of the engineering state of structural materials // Materials Science. – 2014. – **49**, № 4. – P. 449–460.)
13. *Коррозия*: Справ. / Под ред. Л. Л. Шрайера: Пер. с англ. – М.: Металлургия, 1981. – 632 с.

Одержано 26.12.2014