

*Сергій ЦИБУЛЯ<sup>1</sup>, Валентина СТАРЧАК<sup>2</sup>, Костянтин ІВАНЕНКО<sup>1</sup>,  
Наталія БУЯЛЬСЬКА<sup>1</sup>, Григорій МАЧУЛЬСЬКИЙ<sup>2</sup>, Ігор КОСТЕНКО<sup>1</sup>*

## **ІННОВАЦІЙНА ТЕХНОЛОГІЯ ПОВЕРХНЕВОГО ЗМІЦНЕННЯ З ЕКОЛОГІЧНО БЕЗПЕЧНИМ ПРОТИКОРОЗІЙНИМ ЗАХИСТОМ СТАЛІ**

<sup>1</sup>*Національний університет «Чернігівська політехніка»  
вул. Шевченка, 95, м. Чернігів, 14035, Україна. E-mail: stcibula@gmail.com*

<sup>2</sup>*Національний університет «Чернігівський колегіум ім. Т.Г. Шевченка»  
вул. Гетьмана Полуботка, 53, м. Чернігів, 14013, Україна*

*Serhii TSYBULIA<sup>1</sup>, Valentina STARCHAK<sup>2</sup>, Kostantin IVANENKO<sup>1</sup>,  
Nataliya BUJALSKA<sup>1</sup>, Grigorii MACHULSKIY<sup>2</sup>, Igor KOSTENKO<sup>1</sup>*

## **INNOVATING TECHNOLOGY OF THE SURFACE HARDENING WITH THE ECOLOGICAL SAFETY STEEL CORROSION PROTECTION**

<sup>1</sup>*National University «Chernihiv polytechnica»  
95, Shevchenko Str., Chernihiv, 14035, Ukraine. E-mail: stcibula@gmail.com*

<sup>2</sup>*National University «Chernihiv collegium» named T.G. Shevchenko  
53, Getmana Polubotka Str., Chernihiv, 14013, Ukraine*

### **ABSTRACT**

This work is devoted to the providing of steel corrosion protection, ecology safety by the surface hardening – treatment (T) on “white layer” (WL), by special regimes turning (MT), mechanical – super sound (MST) and laser (LT) – development of Karpenko PMI under guidance d.t.s., prof. Ju.I. Babeja. It is shown that white layers on carbonic steel 45, low-alloy steel 40Kh and high-alloy steel Kh12M have been ensured high technological efficiency of corrosion protection, in different technological and natural mediums, contaminated by heavy metals (drainage and river waters, soil) and radioactivity (Cs-137, Sr-90) as a consequence of Chernobyl catastrophe. The coefficients of technological efficiency are reached 6.5...7.3 and increase to 9...17 with complex protection at the additional treatment of the aggressive mediums by metalochelating synergist protecting composition.

**KEY WORDS:** *surface hardening on “white layer”, corrosion protection, natural and technological mediums.*

### **ВСТУП**

Відомо, що корозійні ураження обумовлюють щорічні втрати 9-10% металофонду України та економічні втрати (до 4% валового національного продукту) [1]. Разом з тим, проблема забезпечення виробництва надійними засобами захисту від корозійно-механічного руйнування відповідальних металоконструкцій все ще залишається дуже актуальною [1-6]. Серед методів забезпечення ефективного протикорозійного захисту особливе місце займають методи поверхневого зміцнення сталі, зокрема її обробка на «білий шар» [7]. Інноваційна технологія одержання «білих шарів» (БШ) розроблена у ФМІ АН УРСР ім. Г.В. Карпенка, під керівництвом д.т.н., проф. Ю.І. Бабея [2, 3, 7].

«Білі шари», які одержують особливими режимами імпульсної технології: механічною обробкою (МО), механо-ультразвуковою (МУО) та лазерною (ЛО), позитивно впливають на протикорозійний захист сталі, як при статичному, так і циклічному навантаженні, в т.ч. в умовах малоциклової втоми в корозійних, корозійно-наводнюючих та наводнюючих робочих середовищах [2, 3, 7-13]. Але в умовах прогресуючого техногенного забруднення природних (річкові води, ґрунти) та технологічних середовищ (стічні води та ін.), особливо важкими

металами, як супертоксикантами XXI ст. [14-19] та радіоактивністю (як наслідок Чорнобильської катастрофи), питання його впливу на забезпечення екологічної безпеки протикорозійного захисту достатньо обмежено висвітлено в науково-технічній літературі і потребує вирішення цієї актуальної проблеми.

Мета і задачі роботи: встановити ефективність протикорозійного захисту сталі «білими шарами» в умовах дії техногенного забруднення природних та технологічних середовищ.

### МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

Експериментальні дані опрацьовували методами математичної статистики, з використанням стандартної помилки  $S$  (при  $n=6$ ,  $t=2.75$ , і довірчій імовірності 0.95, вона складала:  $S=\pm 5...10\%$ ). Визначали також коефіцієнт кореляції  $r$  регресійним аналізом (метод найменших квадратів). Малоімовірні дані відкидали з врахуванням  $Q$ -критерію [20].

Дослідження проведені на сталях 45, 40X, X12M (табл. 1).

Таблиця 1. Характеристика хімічного складу сталі (mass.%) [7]  
Table 1. Characteristics of steel chemical composition (mass.%) [7]

Хімічний склад (mass. %)								
Марки сталі	C	Si	Mn	Cr	Ni	Cu	P	S
45	0.47	0.27	0.62	0.16	0.17	–	0.038	0.024
40X	0.39	0.20	0.59	0.86	0.21	0.20	0.017	0.024
X12M	1.7	0.22	0.25	12.2	0.21	0.12	0.017	0.005

Для одержання «білих шарів» точінням (МО), за особливими режимами, використовувався токарно-гвинторізний верстат 1К62. Для МУО – 1К62, з генератором і концентратором УЗВ-коливач, для ЛО – випромінювання оптичного квантового генератора, з високою густиною потоку енергії.

Циліндричні зразки з «білими шарами» ( $d=14$  mm,  $h=20$  mm) отримали для експериментів від ФМІ НАНУ.

«Білі шари» – це специфічні структури, які слабо травляться, що виникають під впливом імпульсного нагріву та охолодження приповерхневих шарів, при високих питомих тисках.

Вивчали структуру, хімічний, фазовий склад, залишкові напруження, мікротвердість, мікрогеометрію поверхні, тривкість та наводнювання сталі в різних агресивних середовищах [7, 11, 18, 19, 21, 22]: технологічних (стічні води – СВ, робочі розчини –  $H_2SO_4$ ,  $HCl$ ,  $NaCl$  та ін.), природні – річкова вода (РВ), ґрунт, забруднені важкими металами та радіоактивністю, з питомою активністю  $0.3...0.9$  Ci/km<sup>2</sup> за Cs-137 і  $0.06...0.14$  за Sr-90. Забрудненість СВ і РВ виражали індексом забруднення води, по Хільчевському [16], ґрунту – сумарним показником забруднення ґрунту  $Z_c$  [17-19]. Ефективність інноваційної технології оцінювали коефіцієнтом технологічної ефективності –  $\gamma_t$  (відношенням показника захисту з «білим шаром» та без нього). Тривкість сталі визначали за глибинним показником  $K_{\Pi}$  (mm/year), наводнювання – електрохімічним методом [18, 19].

### РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Металографічні дослідження показали, що в приповерхневих шарах зразків створюються суцільні «білі шари»: МО – 15...35, МУО – 30...40, ЛО – 40...60 мкм. Мікроструктура – дрібнопластинчатий мартенсит та залишковий аустеніт (5%), з дрібнодисперсними карбідами. Після МУО аустеніту більше проти МО. Максимальна дисперсність – після МУО, мінімальна – після ЛО [7]. Комплексним дослідженням (кінетичні методи, фотометрія, полярографія, потенціометрія, локальний пошаровий спектральний (ІСП-28) та мікрорентгеноспектральний САМЕСА, аналізи) було встановлено [7-10], що «білі шари» збагачуються Cr (рис. 1), а також C, Mn та ін.

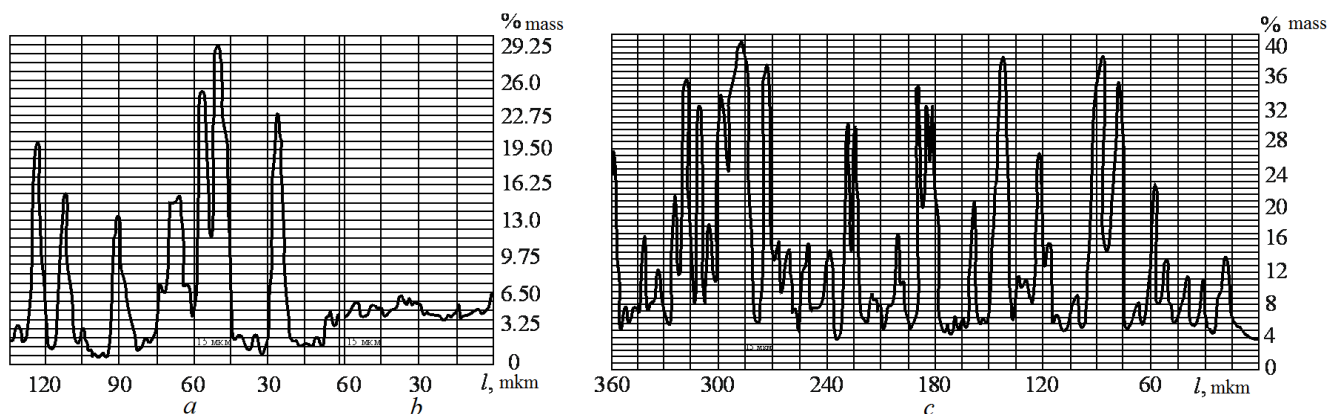


Рис. 1. Зміна вмісту Cr в сталі X12M  
*a* – ЛО, по поверхні, *b* – без обробки, *c* – МУО, за глибиною.  
 Fig. 1. Contents change Cr on steel Kh12M  
*a* – LT, along surface, *b* – without treatment, *c* – MST, on sample depth.

Перерозподіл відбувається до 150...200 мкм і глибше. Піки інтенсивності на рис. 1 вказують на значне збільшення вмісту Cr (в 2...3 рази) в «білому шарі» сталі. В результаті цього збагачення підвищується тривала міцність (МО, МУО – в 1.1...1.2 рази), корозійна стійкість та знижується наводнювання (табл. 2-4, рис. 2).

Таблиця 2. Коефіцієнт технологічної ефективності БШ (МУО) –  $\gamma_T$  за корозійною стійкістю сталі 40X

Table 2. Coefficient of technological efficiency WL (MST) on corrosion resistance steel 40Kh

Середовища	1	2	3	4
$\gamma_T$	6.3	6.0	6.4	7.3
1 – H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 0.1 M; 2 – стічні води ЧХВ, ІЗВ=7.5; 3 – річкова вода р. Білоус, ІЗВ=5.8; 4 – ґрунт, Z <sub>c</sub> =61. 1-3 – за $i_a$ , 4 – за K <sub>п</sub> (mm/year).				

Таблиця 3. Коефіцієнт технологічної ефективності ( $\gamma_T$ ) сталі 40X (МУО, МО) за наводнюванням  
 Table 3. Coefficient of technological efficiency ( $\gamma_T$ ) on hydrogenation steel 40Kh (MST, MT)

Обробка	Середовища		
	1	2	3
БШ, МО	3.1	2.9	3.3
БШ, МУО	2.5	2.2	2.8
1 – H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +H <sub>2</sub> S, 2 – HCl+H <sub>2</sub> S, 3% NaCl+i <sub>к</sub> . H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , HCl – 1M, H <sub>2</sub> S – 1.7 г/дм <sup>3</sup> , i <sub>к</sub> =0.05 A/cm <sup>2</sup> .			

Таблиця 4. Коефіцієнт технологічної ефективності ( $\gamma_T$ ) сталі (МО) за корозійною стійкістю (K<sub>п</sub>, mm/year) у ґрунті

Table 4. Coefficient of technological efficiency ( $\gamma_T$ ) (MT) on corrosion resistance (K<sub>a</sub>, mm/year) in soil

1	2	3	4	5
7.9	9.2	8.4	10.9	17.2
1, 2 – сталь 40 X, Z <sub>c</sub> =56; 2-5 – з добавкою СЗК (2, 3 – 5 г/дм <sup>3</sup> в емульсії, при точінні); 3-5 – сталь 45, Z <sub>c</sub> =35, в умовах радіаційного забруднення, A=0.36 Ки/км <sup>2</sup> ; 3 – БШ, 4 – з СЗК, 3-5 г/kg, без БШ, 5 – БШ+СЗК, [21, 22].				

Як видно з табл. 2-4, рис. 2 коефіцієнти технологічної ефективності БШ на сталі 40X щодо захисту від наводнюючого середовища складають 3.3 (МО) і 2.8 (МУО), а за корозійною стійкістю – 6.0 (стічна вода) та 6.4 (річкова). Глибинний показник K<sub>п</sub> (mm/year) знижується в ґрунті за МУО – в 7.3 і в 7.9 раз (МО). Добавка синергічної захисної композиції (СЗК) в емульсію при точінні (МО) збільшує  $\gamma_T$  в ґрунті в 1.2 рази за рахунок ефекту післядії,  $\gamma_T$  досягає 9.2.

В умовах радіаційного забруднення (P3) ґрунту (A<sub>Σ</sub>=0.36 Ci/км<sup>2</sup>, по Cs-137, Sr-90), при Z<sub>c</sub>=35,  $\gamma_T$  сталі 45 з БШ (МО) складає 8.4, в той же час обробка ґрунту (3-5 г/kg) СЗК (без БШ)

забезпечує  $\gamma_T=10.9$ . Застосування комплексного захисту (СЗК+БШ) збільшує  $\gamma_T$  в 1.6 раз ( $\gamma_T=17.2$ ).

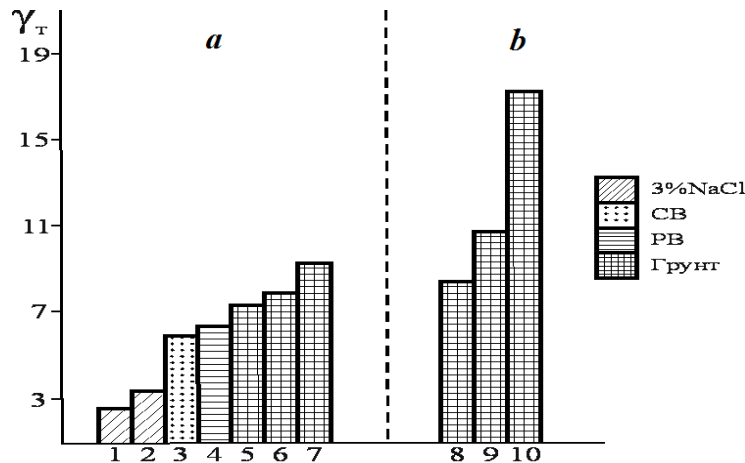


Рис. 2. Коефіцієнт технологічної ефективності ( $\gamma_T$ ) МО, МУО в різних середовищах:  
*a* – без РЗ, *b* – з РЗ,  $A_Z=0.36 \text{ Ci/km}^2$ , 1-7 – сталь 40X; 8-10 – сталь 45;  
 1,3-5 – МУО; 2, 6-8, 10 – МО

1, 2 – за наводнюванням, 3, 4 – за корозійною стійкістю (за  $i_a$ ), 5-10, за  $K_p$ , mm/year;  
 7-10 – з добавкою СЗК; 8-10 – в умовах радіаційного забруднення ґрунту.

Fig. 2. Coefficient of technological efficiency ( $\gamma_T$ ) MT, MST in different mediums:  
*a* – without radiation contamination (RC), *b* – with RC,  $A_Z=0.36 \text{ Ci/km}^2$ , 1-7 – steel 40Kh,  
 8-10 – steel 45, 1,3-5 – MST, 2, 6-8, 10 – MT

1, 2 – on hydrogenation, 3, 4 – on corrosion resistance (on  $i_a$ ), 5-10 – on  $K_d$ , mm/year;  
 7-10 – with addition SPC; 8-10 – in conditions RC.

СЗК розроблена на вторинній сировині (відход першої дистиляції капролактаму на Чернігівському підприємстві «Хімволокно»), з синергічною поліфункціональною добавкою (СД) – похідне імідазолу, з декількома реакційними центрами, що здатні реагувати з поверхневими атомами металів, з утворенням металохелатних комплексів [23, 24]. Механізм дії СЗК, насамперед пов'язаний з тим, що СД можуть гальмувати як катодні, так і анодні процеси. Важливу роль відіграє полідентатність лігандів СД. Підвищення  $\gamma_T$  від радіаційного забруднення обумовлено внутрішньомолекулярним синергізмом за рахунок активізації утворення як  $\pi$ -донорно-акцепторних, так і  $\pi$ -дативних зв'язків, що активізує металохелатування на поверхні сталі. Міжмолекулярний синергізм пов'язано з наявністю активних складових відходу – поліамідних зв'язків (-NH-CO-), де атоми N, C, O мають  $sp^2$ -гібридацію і проявляють негативний індукційний і мезомерний ефекти. Це сприяє утворенню на поверхні сталі нерозчинних металохелатних комплексів ( $K_{st}=10^{10} \dots 10^{15}$ ) з важкими металами (Fe, Cr, Ni, Cu, та ін.), в т.ч. з радіонуклідами РЗ: Nb-95, Ce-141, Co-60 та ін. Крім того, Cs, Sr притаманна  $sd$ -гібридація, що обумовлює більш імовірний внесок  $d$ -станів в утворення  $\sigma$ - і  $\pi$ -зв'язків [18-24]. До того ж, активність металохелатування підсилюється за теорією HSAB [25], за рахунок взаємодії м'якого акцептора (поверхневі атоми металу) з м'яким донором –  $Im$ -кільцями.

## ВИСНОВКИ

1. «Білі шари» (БШ) на сталі, одержані МО, МУО, ЛО, забезпечують протикорозійний захист в робочих технологічних середовищах ( $H_2SO_4$ ,  $HCl$ , з  $H_2S$  і без нього), з коефіцієнтами технологічної ефективності  $\gamma_T=6.3$  (за  $i_a$ ) і 2.2...3.3 (за наводнюванням). В технологічних середовищах (стічні води – СВ) та природних (річкова вода – РВ, ґрунт) забруднених важкими металами (Fe, Cr, Ni, Mn, Cu, Zn та ін.), з ІЗВ=7.5 і 5.8, відповідно, та  $Z_c=61$ , БШ проявили також достатню активність у протикорозійному захисті сталі,  $\gamma_T$ : 6.0 (СВ), 6.4 (РВ) і 7.3...7.9 (ґрунт). Добавка СЗК (3 г/дм<sup>3</sup>) в емульсію при точінні (МО) збільшує  $\gamma_T$  в 1.2 рази (до  $\gamma_T=9.2$ ).

2. В умовах радіаційного забруднення ( $A_Z=0.36 \text{ Ci/km}^2$ , по Cs-137, Sr-90) ґрунту БШ (МО), забезпечує протикорозійний захист сталі 45 з  $\gamma_T=8.4$ . Обробка ґрунту ( $Z_c=35$ ) СЗК

(3...5 g/kg) обумовила протикорозійний захист, з  $\gamma_T=10.9$  (без БШ). Комплексний захист (СЗК+БШ) забезпечив підвищення  $\gamma_T$  в 1.6 разів (проти дії СЗК), і в 2 рази проти БШ без СЗК.

3. Механізм дії СЗК пов'язано з модифікацією металевої поверхні стійкою захисною металохелатною плівкою, утворення якої обумовлено як внутрішньомолекулярним, так і міжмолекулярним синергізмом. СЗК відповідає вимогам екологічної безпеки: сумарний індекс токсичності  $K_{\Sigma}>10$  (мало небезпечні матеріали).

## ЛІТЕРАТУРА

1. Похмурський В.І. Про стан захисту металопонду України від корозії. – Зб. наук. праць Українського ін-ту сталевих конструкцій ім. В.М. Шимановського. – Вип. 7. – 2011. – С. 64-69.
2. Механіка руйнування матеріалів і міцність конструкцій /Під ред. акад. НАНУ В.В. Панасюка. – Львів: Каменяр, 1999. – Т.1. – 352 с., Т.2. – 346 с., Т.3. – 286 с.
3. Сучасне матеріалознавство ХХІ ст. /Відп. редактор акад. НАНУ І.К. Походня – К.: Наук. думка, 1998. – 658 с.
4. Романив О.Н., Никифорчин Г.Н. Механика коррозионного разрушения конструкционных сплавов. – М.: Металлургия, 1986. – 294 с.
5. Хома М.С., Похмурський В.І. Корозійна витривалість корозійно-твирких сталей зі зварними з'єднаннями //Фіз.-хім. механіка матер. – 2000. – Т. 36, №4. – С. 99-102.
6. Технічна діагностика матеріалів і конструкцій: довід. посіб.: у 8 т./за заг. ред. акад. НАН України З.Т. Назарчука. – Львів : Простір-М, 2016. Т. 6 : Електрохімічні методи моніторингу деградації матеріалу конструкцій /за ред. чл.-кор. НАН України В. І. Похмурського. – 2017. – 298 с.
7. Бабей Ю.И. Физические основы импульсного упрочнения стали и чугуна. – К.: Наук. думка, 1988. – 240 с.
8. Клячко Ю.А., Старчак В.Г., Бабей Ю.И. Исследование химической природы белого слоя стали // Ж. ВХО им. Д.И. Менделеева. – 1971. – Т. 16, №5. – С. 596-597.
9. О химическом составе белого слоя стали / Ю.А. Клячко, В.Г. Старчак, И.Я. Дзыкович, Т.А. Струина., Ю.И. Бабей //Украинский химический журнал. – 1972. – № 5. – С. 1058-1062.
10. Малоцикловая усталость стали в рабочих средах /Г.В. Карпенко, К.Б. Кацов, И.В. Кокотайло и др. – К.: Наук. думка, 1977. – 109 с.
11. Конструкційні матеріали і захист від корозії. Лабораторний практикум // В.Г. Старчак, С.Д. Цибуля, О.Г. Мартинюк та ін. – Чернігів: ЧДТУ, 2005. – 58 с.
12. Эффективность упрочняющей экотехнологии в условиях малоцикловой усталости стали / В.Г.Старчак, С.Д. Цибуля, А.Г. Мартинюк и др. //Тяжелое машиностроение. – 2002. – № 3. – С. 22-27.
13. Parkins R.N. Transgranular stress corrosion cracking of high pressure in contact with solutions of near neutral pH //Corrosion. – 1994. – V. 50. – P. 384.
14. Мельник Л.Г. Екологічна економіка. – Суми: Університет. книга, 2002. – 346 с.
15. Давыдова С.Л., Тагасов В.И. Тяжелые металлы как супертоксиканты XXI века. - М.: РУДН, 2002. - 140 с.
16. Хільчевський В.Х. Водопостачання та водовідведення. Гідрологічні аспекти. – К.: КДУ, 1999. – 319 с.
17. СанПіН 2.2.7.029-99. Оцінка забруднення ґрунту.
18. Цибуля С.Д. Комплексне забезпечення екологічної безпеки трубопровідного транспорту // Фіз.-хім. механіка матер. – 2012. – Спецвип. № 9. – Т. 2. – С. 773-779.
19. Вплив екологічної ситуації на протикорозійний захист металоконструкцій / В.Г. Старчак, С.Д. Цибуля, Н.П. Буяльська та ін. // Фіз.-хім. механіка матер. – 2012. – Спецвип. № 9. – Т. 2. – С. 767-772.
20. Гордон А, Форд Р. Спутник химика. – М.: Мир, 1986. – 543 с.
21. Патент України на корисну модель №66437, МПК (2011.01), С23F 11/00, А01В 79/00. Композиція для зменшення забруднення ґрунту важкими металами як небезпечними екологічно-корозійними агентами / В.Г. Старчак, С.Д. Цибуля, І.Д. Пушкарьова, Г.М. Мачульський. – №u201103550; заявл. 25.03.2011; опубл. 10.01.2012, Бюл. №1.
22. Effect of radioactive contamination of the medium on the durability of steel 20 / S.D. Tsybylyya, V. G Starchak, K. N. Ivanenko, a. o. //Radiochemistry, 2017 – Vol. 59, № 5. – P. 535-540.
23. Старчак В.Г., Алексеенко С.А., Буяльська Н.П. Роль гетероатомов в образовании металлохелатных наноструктур при поверхностной модификации материалов //Наноструктурное материаловедение. – 2008, № 2-4. – С. 70-84.
24. The surface modification of the metal and composite materials for the nature mediums / V.G. Starchak, S.D. Tcibula, N.P. Bujalska // HighMatTech-2009. – К.: ІПМ НАНУ, УМТ, 2009. – P. 336, 350.
25. Walters Fredick H. Design of Corrosion inhibitors use the Hard and Soft Acid-Base (HSAB) Theory // J. Chem. Educ. – 1991. – V. 68, № 1. – P. 29-31.