МАКАРЕНКО В.Д., МАКСИМОВ С.Ю., ОСАДЧИЙ В.С.,
КУСКОВ Ю.М, КУЗЬМЕНКО О.Г., ЧИГАРЬОВ В.В.

КОРОЗІЙНО-МЕХАНІЧНІ РУЙНУВАННЯ ГІДРОТЕХНІЧНИХ СПОРУД УКРАЇНИ



МАКАРЕНКО В.Д., МАКСИМОВ С.Ю.,
ОСАДЧИЙ В.С., КУСКОВ Ю.М., КУЗЬМЕНКО О.Г.,
ЧИГАРЬОВ В.В.

КОРОЗІЙНО-МЕХАНІЧНІ РУЙНУВАННЯ ГІДРОТЕХНІЧНИХ СПОРУД УКРАЇНИ

ПІД РЕДАКЦІЄЮ ПРОФЕСОРА,
ДОКТОРА ТЕХНІЧНИХ НАУК МАКАРЕНКО В.Д.

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ ЕЛЕКТРОЗВАРЮВАННЯ імені Є.О.Патона
НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
“ПОЛТАВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА імені Юрія Кондратюка”
ОДЕСЬКА ДЕРЖАВНА АКАДЕМІЯ БУДІВНИЦТВА ТА АРХІТЕКТУРИ
ВИЩИЙ НАВЧАЛЬНИЙ ЗАКЛАД
“ПРИАЗОВСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ”

МАКАРЕНКО В.Д., МАКСИМОВ С.Ю.,
ОСАДЧИЙ В.С., КУСКОВ Ю.М., КУЗЬМЕНКО О.Г.,
ЧИГАРЬОВ В.В.

КОРОЗІЙНО-МЕХАНІЧНІ РУЙНУВАННЯ ГІДРОТЕХНІЧНИХ СПОРУД УКРАЇНИ

ПІД РЕДАКЦІЄЮ ПРОФЕСОРА,
ДОКТОРА ТЕХНІЧНИХ НАУК МАКАРЕНКО В.Д.

УДК 621.791.01.670 ;
БК 39.71-029

Рецензенти: Кіндрачук М.В. – Чл.-кор. НАНУ, доктор технічних наук, професор, Лауреат Державної премії України з науки і техніки (Національний авіаційний університет, м.Київ); Дядюра К.О. – доктор технічних наук, професор Сумського державного університету; Зезекало І.Г. – доктор технічних наук, професор національного університету "Полтавська політехніка".

Корозійно-механічні руйнування гігдротехнічних споруд України: Монографія/ В.Д.Макаренко, С.Ю.Максимов, В.С. Осадчий і ін. Київ: НУБіП України. – 2021. – 304 с.

ISBN 5-8365-1270-9

В монографії викладені результати багаторічних досліджень корозійно-механічних руйнувань гідротехнічного устаткування, економного модифікування вуглецевих і низьколегованих сталей.. Наведені також дані з обгрунтуваннями деградації сталевих конструкцій, тривало експлуатованих в гідротехнічних агресивнхвопроводіих середовищах, зокрема річкових водах. Особливу увагу приділено експериментальному дослідженню тривалої втомленості металу опорних мостових шляхопроводів по прогонових будовах гідроелектростанцій та гребель від терміну експлуатації під дією знакозмінних навантажень в агресивному (вологому) середовищі водних басейнів р.Дніпро. Наведені результати досліджень впливу мікробіологічної корозії на механічні властивості металу, призначеного для виготовлення гідротехнічного устаткування та різних інженерних конструкцій.

Монографія призначена для фахівців, що працюють в області будівництва і ремонту шахтного устаткування та інших металоконструкцій машинобудівництва, а також для науковців, аспірантів, викладачів ВНЗ гірничих спеціальностей відповідного профілю.

Охороняється законом України авторські права.
Відтворення всієї книжкии чи любої її частини
забороняється без письмового дозвілу видавника.
Любі спроби порушення закону будуть переслідуватися в судовому порядку

АВТОРСЬКИЙ КОЛЕКТИВ



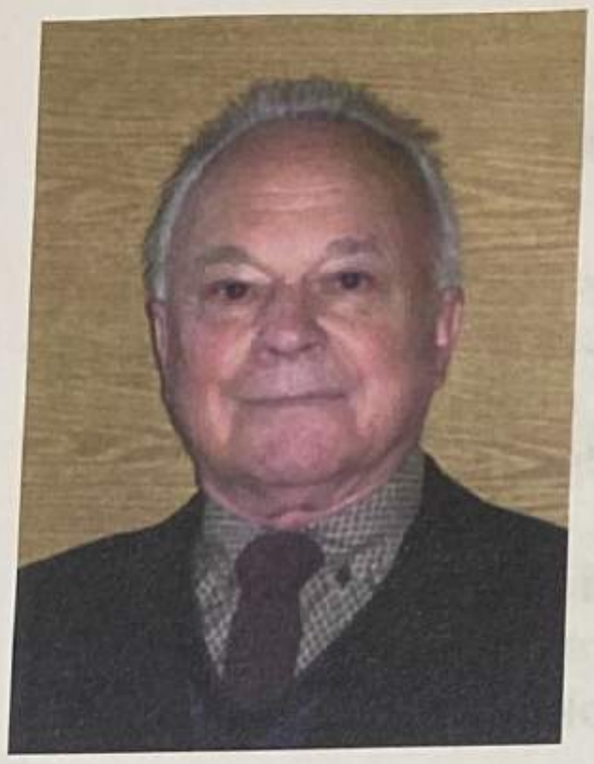
Макаренко Валерій Дмитрович – професор, доктор технічних наук України і Росії; Заслужений діяч науки Росії; Почесний нафтовик Росії; професор Інституту "Нафти і газу" національного університету "Полтавська політехніка ім. Юрія Кондратюка". (Professor, Doctor of Technical Sciences Ukraine and Russia; Honored Scientist of Russia; Honorary oilman of Russia; Professor of the Institute of Oil and Gas National University "Poltava Yuri Kondratyuk Polytechnic").



Максимов Сергій Юрійович – доктор технічних наук, старший науковий співробітник, зав. відділом "Фізико-механічні дослідження зварюваності конструкційних сталей" Інституту електрозварювання імені Є.О.Патона національної академії наук Україии (Doctor of Technical Sciences, Senior Research Fellow, Head Department of "Physical and mechanical studies of weldability of structural steels" of the EO Paton Institute of Electric Welding of the National Academy of Sciences of Ukraine).



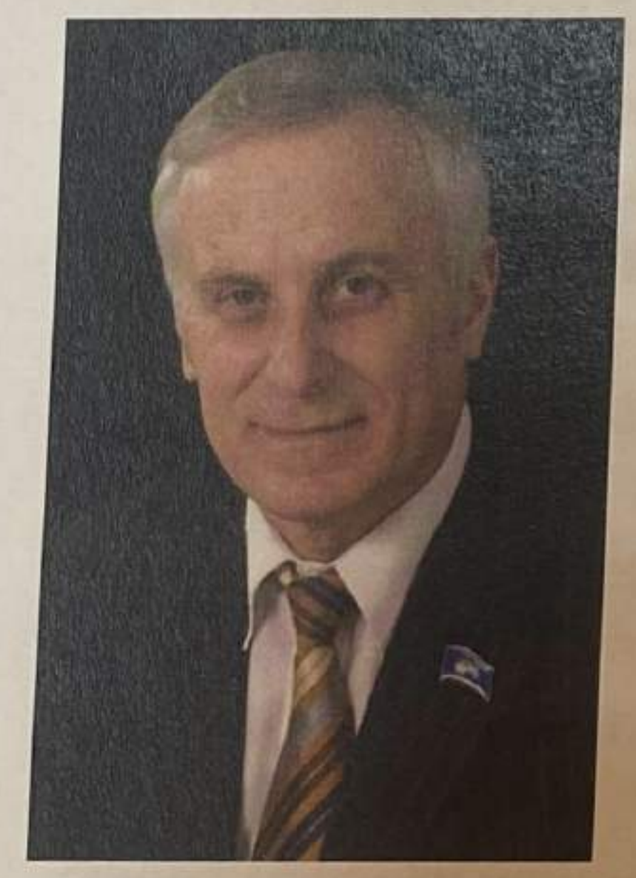
Осадчий Володимир Степанович – кандидат технічних наук, доцент, Одеська державна академія будівництва та архітектури Міністерства освіти і науки України, завідувач кафедрою «Гідротехнічне будівництво», м. Одеса.



Кусков Юрій Михайлович – доктор тех. наук інституту електрозварювання ім. Патона Національної академії наук України (Doctor of Technical Sciences, Paton Institute of Electric Welding, National Academy of Sciences of Ukraine).



Кузьменко Олег Геннадійович – кандидат технічних наук, старший науковий співробітник, відділу «Фізико-металургійних процесів наплавлення зносостійких та жароміцних сталей» Інституту електрозварювання імені Є.О.Патона національної академії наук України.



Чигарьов Валерій Васильович – зав. кафедрой "Металлургия и технология сварочного производства" Государственное высшее учебное заведение "Приазовский государственный технический университет", д.т.н., профессор.

З М І С Т

ПЕРЕДМОВА 7

ЧАСТИНА 1. ДЕГРАДАЦІЯ МЕТАЛУ ТРИВАЛОГО ТЕРМІНУ ЕКСПЛУАТАЦІЇ ТА КОРОЗІЙНО-МЕХАНІЧНІ РУЙНУВАННЯ ГІДРОТЕХНІЧНИХ СПОРУД 26

РОЗДІЛ 1. МІКРОБІОЛОГІЧНА КОРОЗІЯ СТАЛЕВИХ КОНСТРУКЦІЙ ГІДРОТЕХНІЧНИХ СПОРУД 26

РОЗДІЛ 2.МІКРОБІОЛОГІЧНА КОРОЗІЯ МЕТАЛУ ГІДРОТЕХНІЧНИХ СПОРУД 35

РОЗДІЛ 3.ОСОБЛИВОСТІ КОРОЗІЇ КОНСТРУКЦІЙНИХ СТАЛЕЙ У ВОДНИХ СЕРЕДОВИЩАХ ГЕС 53

РОЗДІЛ 4. ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ АГРЕСИВНОГО СЕРЕДОВИЩА НА ВУГЛЕЦЕВО-КИСЛОТНУ КОРОЗІЮ СИЛОВИХ КОНСТРУКЦІЙ ТА ТЕХНОЛОГІЧНОГО ОБЛАДНАННЯ ГІДРОТЕХНІЧНИХ СПОРУД 72

РОЗДІЛ 5.НЕЙРОМЕРЕЖОВИЙ АНАЛІЗ БЕЗПЕЧНОГО РЕСУРСУ МЕТАЛЕВИХ КОНСТРУКЦІЙ ГІДРОТЕХНІЧНОГО ПРИЗНАЧЕННЯ 86

РОЗДІЛ 6. ДОСЛІДЖЕННЯ ПРИЧИН ДЕГРАДАЦІЇ МЕТАЛУ ГІДРОТЕХНІЧНИХ КОНСТРУКЦІЙ ГЕС 99

РОЗДІЛ 7.МЕХАНІЗМИ ВУГЛЕЦЕВО-КИСЛОТНОЇ КОРОЗІЇ КОНСТРУКЦІЙНИХ СТАЛЕЙ ГІДРОТЕХНІЧНОГО ПРИЗНАЧЕННЯ (ОГЛЯД) 106

РОЗДІЛ 8.ДОСЛІДЖЕННЯ ХАРАКТЕРИСТИК ТРІЩИНОСТІЙКОСТІ КОНСТРУКЦІЙНИХ СТАЛЕЙ ТРИВАЛОЇ ЕКСПЛУАТАЦІЇ В ГІДРОТЕХНІЧНИХ СПОРУДАХ 118

РОЗДІЛ 9. ДОСЛІДЖЕННЯ СІРЧАНО-ВОДНЕВОЇ ДЕГРАДАЦІЇ МЕТАЛУ ГІДРОТЕХНІЧНИХ СПОРУД 128

РОЗДІЛ 10. ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ НЕМЕТАЛЕВИХ ВКЛЮЧЕНЬ І СТРУКТУРНО-ФАЗОВОГО СКЛАДУ МЕТАЛА НА КОРОЗІЙНО-МЕХАНІЧНЕ РУЙНУВАННЯ ГІДРОТЕХНІЧНОГО УСТАТКУВАННЯ 138

РОЗДІЛ 11.ТЕОРЕТИЧНІ І ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ КОРОЗІЙНОЇ СТІЙКОСТІ МЕТАЛЕВОГО КРІПЛЕННЯ ГРЕБНЕВИХ КОНСТРУКЦІЙ 150

РОЗДІЛ 12. МЕХАНІЗМИ КОРОЗІЙНИХ УШКОДЖЕННЬ ГІДРОТЕХНІЧНОГО УСТАТКУВАННЯ..... 167

РОЗДІЛ 13. ДОСЛІДЖЕННЯ ДЕГРАДАЦІЇ МЕТАЛЕВОГО ГІДРОТЕХНІЧНОГО УСТАТКУВАННЯ..... 177

РОЗДІЛ 14. ДОСЛІДЖЕННЯ ПРИЧИН ДЕГРАДАЦІІ МЕТАЛУ ЕКОЛОГІЧНО НЕБЕЗПЕЧНОГО ГІДРОТЕХНІЧНОГО УСТАТКУВАННЯ 185

РОЗДІЛ 15. ДОСЛІДЖЕННЯ ТРИВАЛОЇ ВТОМЛЕНОСТІ МЕТАЛУ УКРІПЛЮЮЧИХ СТІНОК ШАХТ 191

РОЗДІЛ 16. ДОСЛІДЖЕННЯ АРМАТУРНИХ СТРИЖНІВ ЗАЛІЗОБЕТОННИХ КОНСТРУКЦІЙ МОСТОВИХ АВТОДОРОЖНІХ ПЕРЕЇЗДІВ ПО ГРЕБЛІ ГЕС 213

РОЗДІЛ 17.ЗВАРЮВАЛЬНІ РЕМОНТНІ ЕЛЕКТРОДИ І ІННОВАЦІЙНІ ТЕХНОЛОГІЇ 228

ПІДСУМКОВІ ВИСНОВКИ..... 286

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ..... 289

ПЕРЕДМОВА

В останні роки в металургії з виробництва сталей, призначених для виготовлення гідротехнічних конструкцій та різних інженерних конструкцій, виникла проблема пошуку таких марок сталей, які би володіли, наряду з необхідною міцністю, також високою корозійною стійкістю при тривалій експлуатації в річкових водах. Крім того, актуальними виявилися питання, пов'язані із захистом металоконструкцій від корозійних ушкоджень при дії агресивних середовищ, що безпосередньо турбує і звертає увагу наукових дослідників.

Як свідчить практика, багато відповідальних деталей і металевих конструкцій гідротехнічних споруд експлуатується в річкових агресивних середовищах (водах), тому вони швидко виходять з ладу, спричиняючи великі матеріально-фінансові збитки та важкі екологічні наслідки у гідротехнічній галузі. Так, наприклад, при експлуатації авто- і залізнично-дорожних мостових конструкцій, контактуючих безпосередньо з водою в басейні річки Дніпро, виявлені ярко виражені корозійні ушкодження з подальшим руйнуванням силових конструкцій, які проходять по гідротехнічним спорудам ГЕС в порівняно короткий термін часу (2-3 роки) - рис.1.



Рис.1.Фрактограми руйнування сталі марки Ст5 несучих мостових автодорожних конструкцій гідротехнічних споруд: а – неметалеве включення (НВ) ініціювало крихке руйнування; б – в'язкий тип руйнування (пори утворилися на НВ); в – ділянка крихкого і мікров'язкого руйнування, ініційованого НВ.

Немало важливу роль в корозійному ушкодженні і руйнуванні металоконструкцій гідротехнічних споруд відграють мікробіологічні процеси, тобто бактерії, які завжди присутні в агресивному середовищі річкових вод.

Враховуючи вищевикладене і в зв'язку з високою біологічною агресивністю водосховищ, які утворені при будівництві гідроелектростанцій, нами була прийнята спроба системного і комплексного дослідження корозійно-механічної стійкості, особливо тривалої (багатоциклової) втомленості, конструкційних сталей різних марок і складів з метою визначення можливості застосування їх в таких біоагресивних середовищах, безпосередньо контактуючих з гідротехнічними спорудами. Крім того, представляв інтерес з вивчення закономірності корозійних уражень металу під впливом бактерій та мікродомішок в сталях, зокрема вплив комплексних лігатур, які містять добавки модифікатора – церію, кальцію та інших елементів. Особливу увагу буде присв'ячено дослідженню впливу економного модифікування гідротехнічних сталей екзотичною мікродомішкою – кальцієм на корозійно-механічну стійкість та тривалу втомленість металу.

В цьому зв'язку слід звернути увагу на економічну сторону цієї проблеми.

Так, **економічні втрати** (прямі і побічні) від корозії металів в промисловості розвинутих країнах рівняються вкладенням в розвиток крупних галузей промисловості. Під прямими втратами розуміють вартість заміни (з урахуванням трудовитрат) прокородувавших конструкцій і машин чи їх частин, витрати на перефарбовку конструкцій і т.д. Прикладами побічних втрат виявляються простої устаткування при заміні прокородувавших частин, втрати готової продукції в міжремонтний період, втрати потужності, коли з-за відкладень продуктів корозії погіршується зносостійкість поверхней металовиробів і т. п., забруднення продукції в результаті корозії. Підрахунок побічних втрат представляє

собою важку задачу навіть в рамках одної галузі, але, безумовно, вони складають істотну частину від загальних корозійних втрат. В сумі побічні і прямі збитки від корозії металів і витрати на захист (в співвідношенні приблизно 3.5-4:5) в промислово розвинутих країнах досягають 3-5% національного прибутку; по іншим повідомленням річні витрати на боротьбу з корозією в розвинутих країнах складають від 2 до 4% (в середньому 3,5%) від валового національного продукту.

Наприклад, в 1940-х рр. в США на захист від корозії щорічно витрачали більше 5,4 млрд. дол.. По оцінкам Міністерства торгівлі США і Національного Бюро стандартів США, шкода, причинена коррозією металів, в другій половині 1970-х рр. в США щорічно складала 70 млрд. дол. (помилка в приведеному значенні оцінюється в ±30%) (табл.1).

Таблиця 1.

Оцінка збитку ві корозії в США в 1978 г., млн. дол. [8]

Галузь	Збитки від корозії	Прямі від корозії	в тому числі побічні
Транспорт:			
легкові автомобілі	8819,3	2206,4	6612,9
Вантажні автомобілі, автобуси	1913,1	576,6	1336,5
залізничний	1685,4	576,8	1108,6
трубопровідний	158,2	59,5	98,7
Авіаційна	2444,7	717	1727,1
Електроенергетична	4603,1	4106,0	497,1
Хімічна і нафтохімічна	3492,3	1358,4	2133,9
Суднобудівна, включаючи експлуатацію і ремонт суднів	394,1	125,1	269
Нафтодобувна, включаючи машини і обладнання	676,9	349,2	328,7
Газодобувна промисловість	185,1	93,2	91,9

По даним національної асоціації інженерів-корозіоністів США, пряма шкода від корозії в країні складає 80 млрд. дол. на рік. В 1975 р. загальна вартість втрат в результаті корозії трубопроводів в США склала 158 млн. доларів. Суттєва частина витрат звичайно звязана з корозією заліза і його сплавів, однак в особих умовах, наприклад, при техногенному

забрудненні (особливо в присутності SO_2) спостерігається корозія і других металів, які використовуються в умовах атмосферного впливу – Zn, Cu, Al. В США шкода внаслідок корозії металлевих конструкцій під дією атмосферних полютантів (забруднювачів) щорічно складає 1,45 млрд. дол. [18].

Як свідчать літературні джерела, в Угорщині збитки, які наносить народному господарству корозія, в кінці 1980-х рр. перевищили 20 млрд. форінтів на рік; до цього ще потрібно додати приблизно таку ж суму, яка щорічно витрачалася на боротьбу з корозією [65]. Економічні збитки від корозіЇ в Німеччині в кінці XX ст. оцінювалися в миліарди марок в рік [35]. В був. СРСР прямі і побічні втрати від корозії оцінювались в кінці 1970-х рр. в 40 млрд. руб. [23]. В сучасній Україні економічні збитки від безповоротних втрат металу, який не повертається для повторного використання в результаті корозії, оцінюються від 2 до 7 млрд. грн. на рік. Корозійні відмови виявляються головним фактором, знижуючим надійність метало-бетонних гідротехнічних споруджень та інженерних конструкцій. Корозійні руйнування металу виявляються причиною 30% відмов на спорудах ГЕС України [11].

Нижче на рис.2 приведена карта-схема гідроелектростанцій України, відповідно на рис. 3 – загальний вид Каневської гідакамуляторної електростанції (ГАЕС), на рис. 4 наведений загальний вигляд Київської ГЕС, а на рис. 5-27 деякі приклади руйнувань металоконструкцій та устаткування гідротехнічних споруд ГЕС, спричинених, в основному, корозійно-механічними руйнуваннями металу.

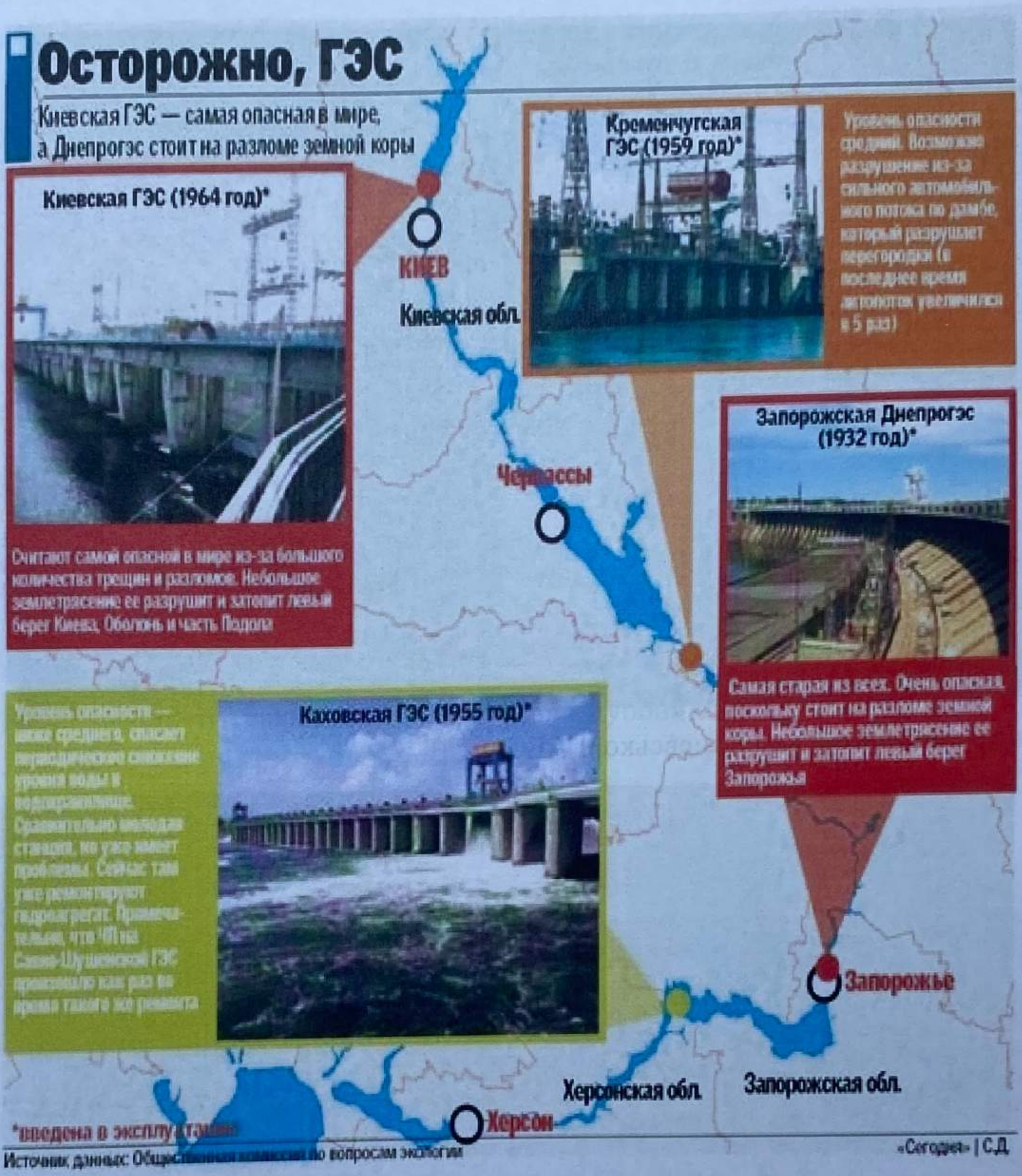


Рис. 2. Карта-схема гідроелектростанцій України

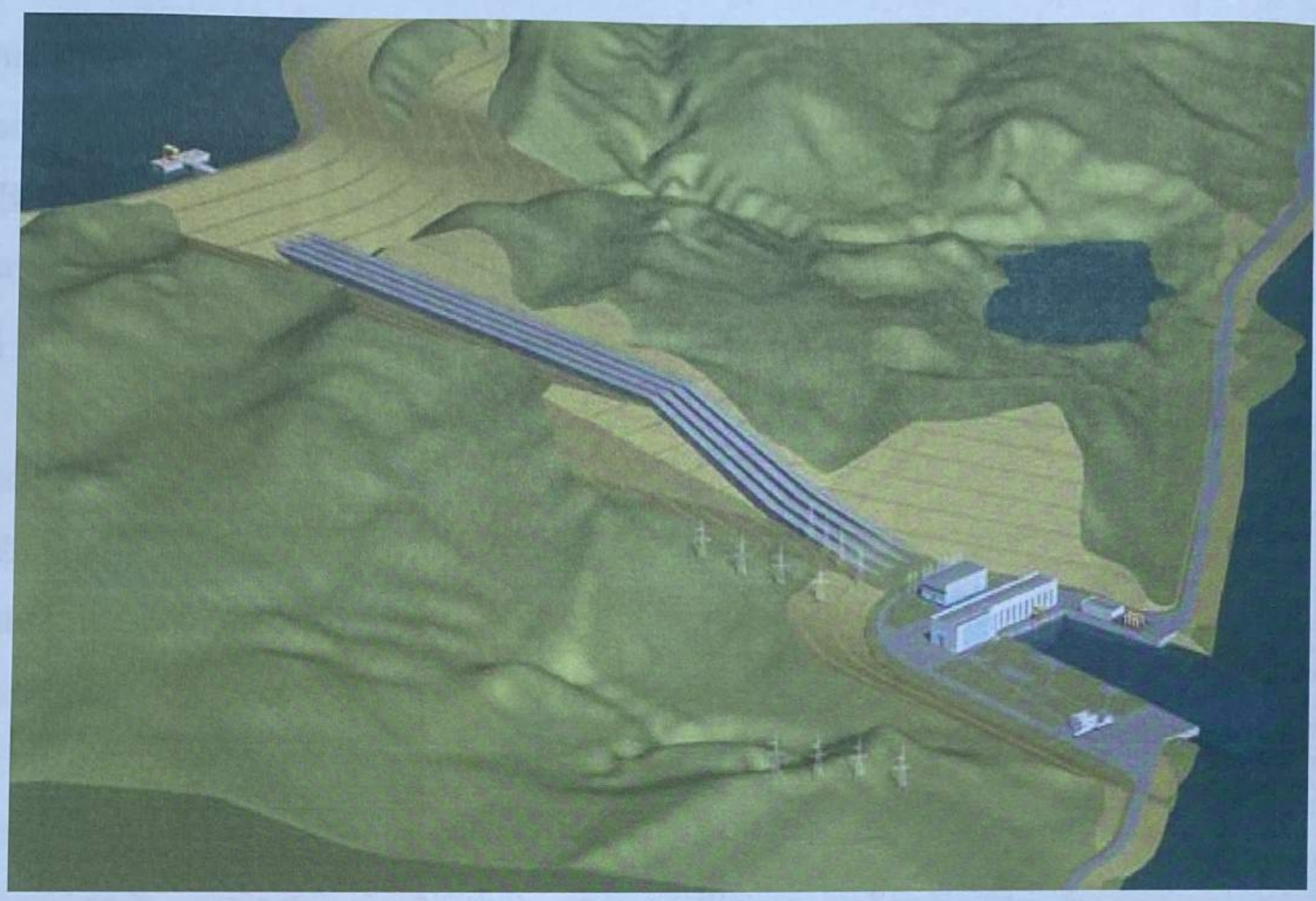


Рис.3. Загальний вид Каневської ГАЕС

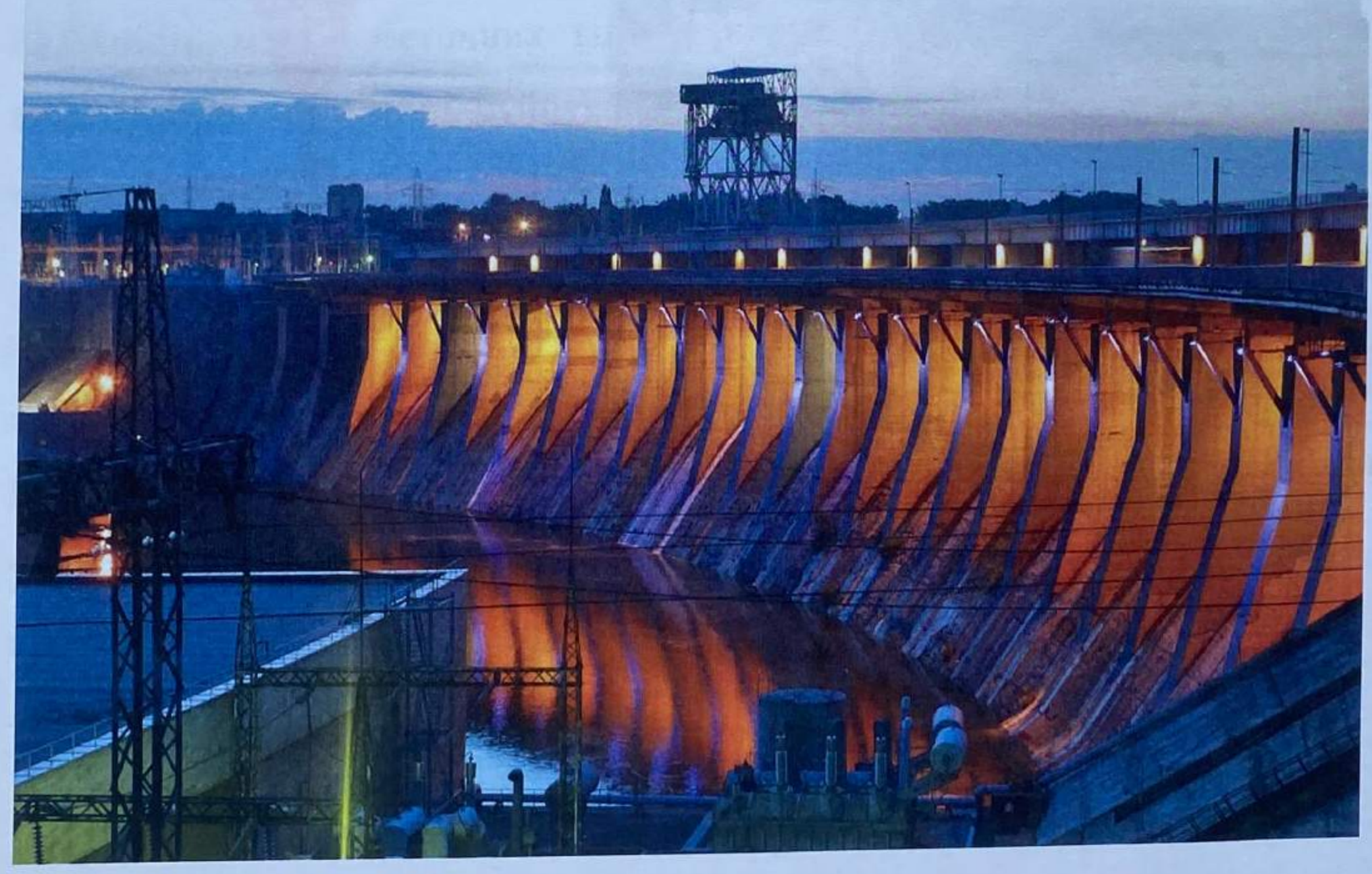


Рис.4.Київська ГЕС



Рис.5. Дніпро-Бугський канал.Гідровузол «Дубой» с малою ГЕС (Білорусь)



Рис.6. Шлюзовий канал через повноводну річку



Рис.7. Суда в камері шлюза



Рис.8. Рестораційні роботи на гідрозатворі Марінського гідровузла (м. Екатеринбург)



Рис.9. Реставрація Кочетовського гідровузла на р. Дон



Рис.10.Аварія в машинному залі ГЕС



Рис.11.Аварія в гідротурбінносу приміщенні Саяно-Шушенської ГЕС (Хакасія)



Рис.12.Аварія гідротурбіни Саяно-Шушенської ГЕС



Рис.13.Аварія в турбінному приміщенні ГЕС



Рис.14.Протиаварійні заходи на станції ГЕС



Рис.15.Аварія гідровузла ГЕС

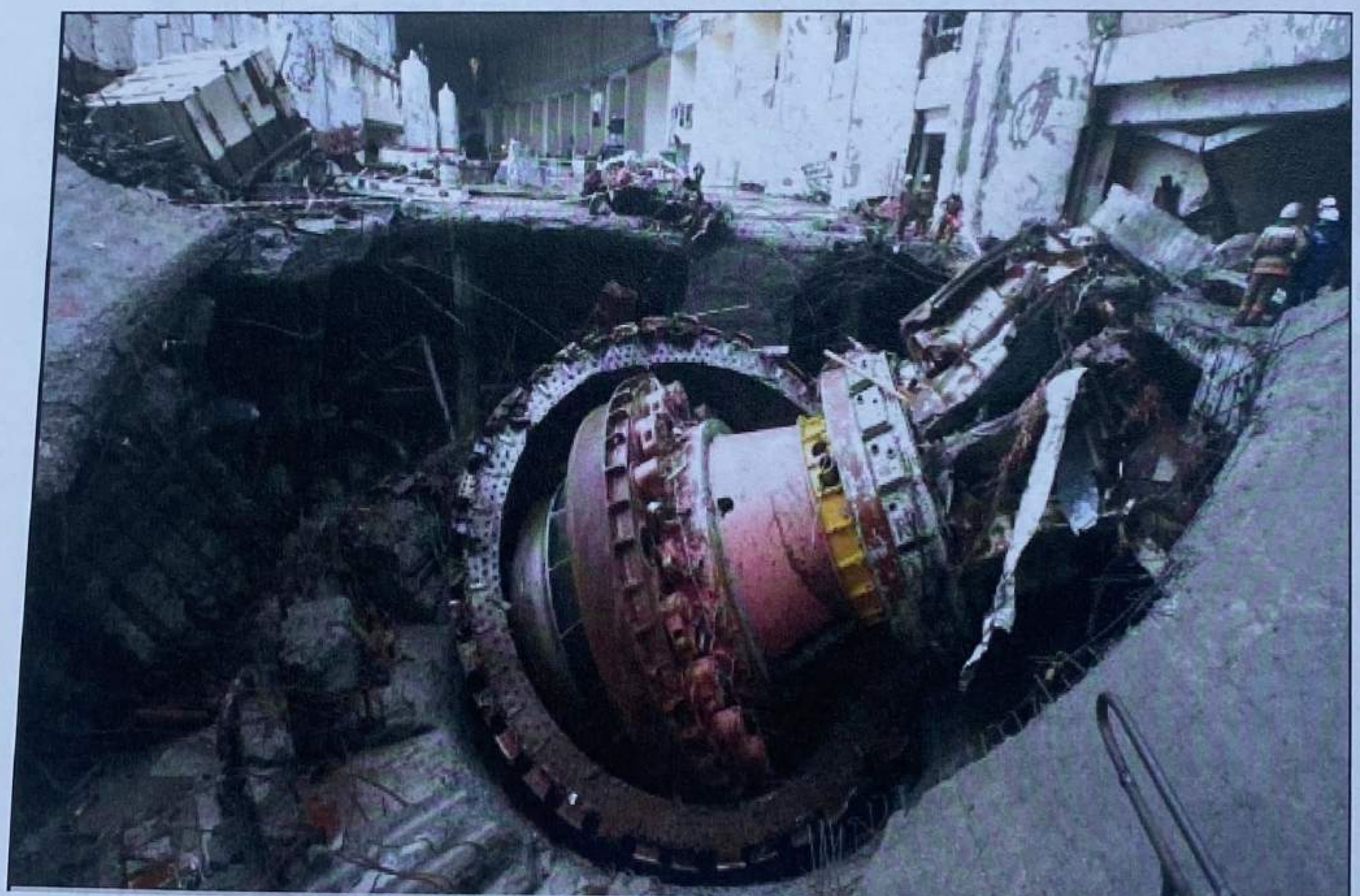


Рис.16.Пошкоджена в результаті аварії радіальна гідротурбіна ГЕС

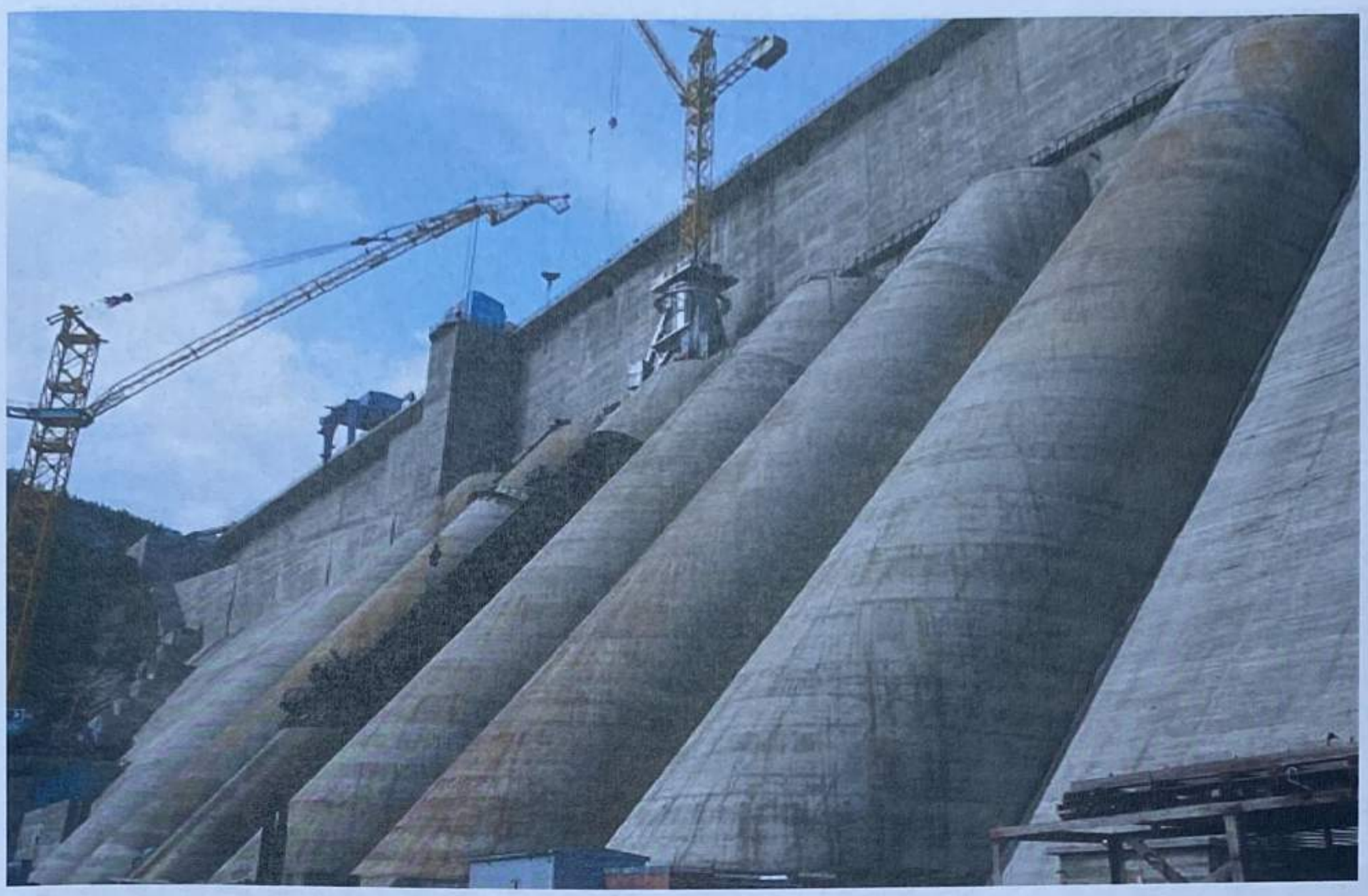


Рис.17. Корозійні пошкодження залізобетонних водоводів ГЕС



Рис.18. Аварія машинного залу Саяно-Шешенської ГЕС



Рис.19.Загальний вид Саяно-Шешенської ГЕС

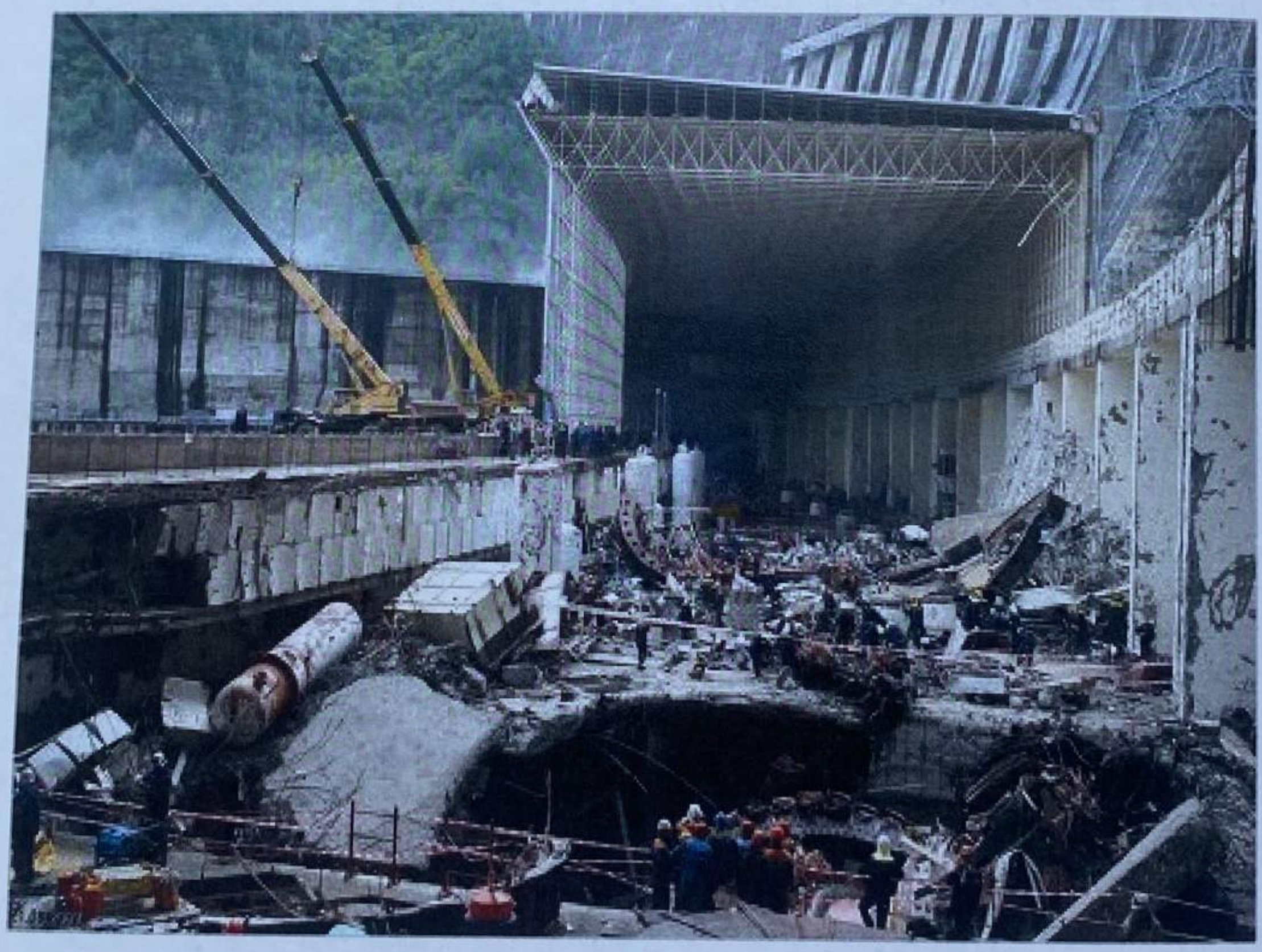


Рис.20. Аварійний стан турбінного залу ГЕС



Рис.21. Аварійні руйнування сталевих конструкцій станції ГЕС



Рис.22.Загальний вигляд конструкції будівлі ГЕС



Рис.23.Водозлив гребля Саяно-Шушенської ГЕС



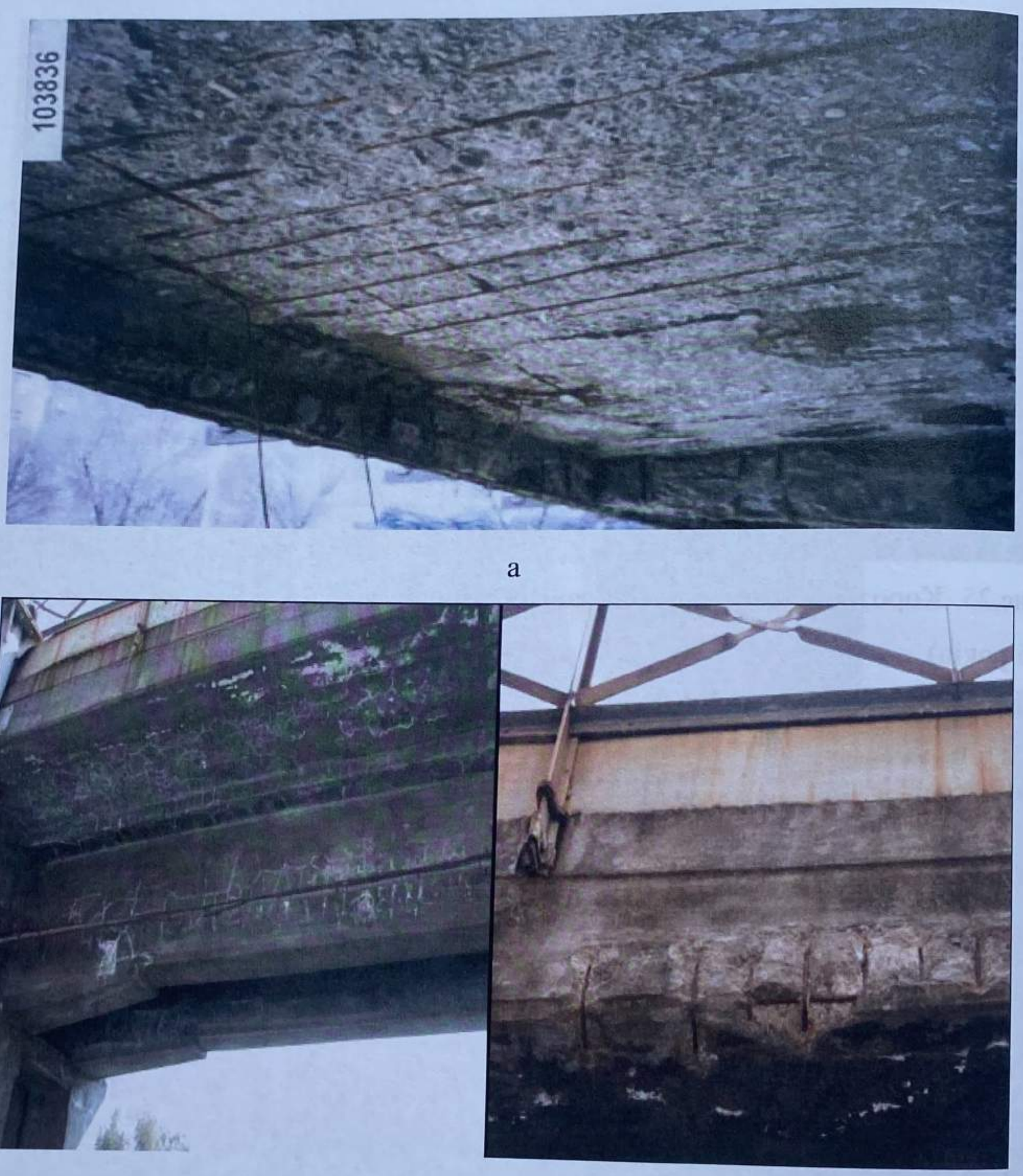
Рис.24.Утворення тріщин в захисному шарі бетону з наступним відшаруванням і руйнуванням



Рис.25. Корозія арматури в тілі залізобетонної греблі (термін експлуатації 25 років)



Рис.26.Корозія арматури в місці руйнування захисного шару (термін експлуатації залізобетонної конструкції 30 років)



а

б

в

Рис.27.Пошкодження прогонних будівель результаті корозії арматури А)-залізобетонна панель мостового прогону по греблі ГЕС (термін експлуатації – 20 років) бв - залізобетонні мостові конструкції з термінами експлуатації 15 років (б) і 25 років (в)

Практично у всіх країнах світу значні засоби щорічно витрачаються на виробництво і застосування різних протикорозійних покриттів [20, 23, 52, 41, 54, 57, 58]. Структура витрат на протикорозійний захист виглядить наступним чином: лакофарбові покриття – 39,5%, корозійно-стійкі матеріали – 20,5%, металеві покриття – 15,6%, електрохімічний захист – 11,3%, інгібітори корозії – 8,6%, конструктивна пристосованість – 4,5%. В теперішній час мають місце суттєві екологічні обмеження використання високоефективних протикорозійних технологій. Так, застосування для захисту від корозії гальванічних покриттів обмежується високою безпекою (з екологічної і гігієнічної точок зору) деяких гальванічних технологій (кадмування, хромування і ін.). Це змушує розробляти нові види антикорозійних покриттів, виробництво і застосування яких не супроводжується високим хімічним навантаженням на навколишнє середовище. Зараз найбільше розповсюдженими засобами протикорозійного захисту слугують лакофарбові матеріали (ЛФМ). Як раніше, так і тепер від 70 до 80% металоконструкцій застосовують тільки з лакофарбовими захисними покриттями [54]. До 2000 р. спостерігався стійке зростання їх виробництва – на 3% на рік.

Екологічні вимоги здійснюють значний вплив на сортамент ЛФМ, який з-мінюється в двох напрямках [54]: 1) зменшення вмісту органічних розчинників; 2) видалення і заміна високотоксичних зєднань в складі ЛФМ. Вважається, що найбільш перспективними для протикорозійного захисту служать лакофарбові матеріали на основі поліуретанів, полімочевини, хлорполімерів і епоксідних смол.

ЧАСТИНА 1

ДЕГРАДАЦІЯ МЕТАЛУ ТРИВАЛОГО ТЕРМІНУ ЕКСПЛУАТАЦІЇ ТА КОРОЗІЙНО-МЕХАНІЧНІ РУЙНУВАННЯ ГІДРОТЕХНІЧНИХ СПОРУД

РОЗДІЛ 1. МІКРОБІОЛОГІЧНА КОРОЗІЯ СТАЛЕВИХ КОНСТРУКЦІЙ ГІДРОТЕХНІЧНИХ СПОРУД

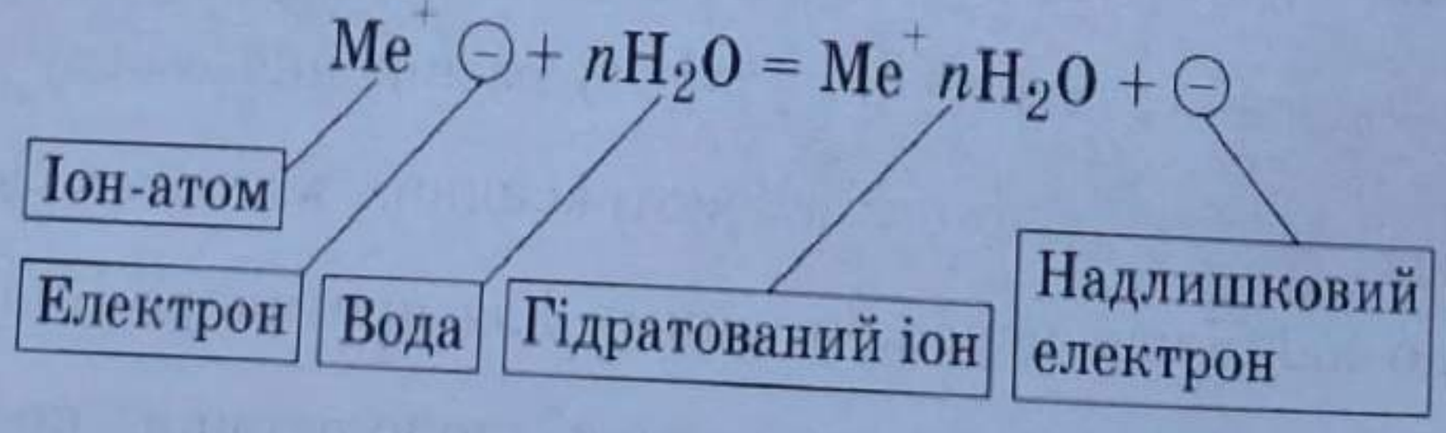
ОСНОВНІ ПОЛОЖЕННЯ КОРОЗІЇ

1.Вплив середовищ-електролітів на корозійні процеси

Відомо, що при контакті металу з електролітом можливі два випадки взаємодії і поведінки металу, які доцільно розглянути.

1.1.*Енергія гідратації більше за енергію зв'язку іон-атома металу з напіввільними електронами.*

В цьому разі переміщення іона металу в розчин є термодинамічно можливим. Сили гідратації долають опір потенційного бар'єра, який протидіє виходу іон-атома з металу, спричиняють розривання зв'язків між іон-атомами і електронами. Перейшовши у розчин іони з'єднуються з диполями води і стають гідратованими іонами (див. схему):



У міру утворення гідратованих іонів на металевій поверхні накопичуються надлишкові електрони, які чинять дедалі більший опір відриванню позитивних іонів. Позитивні іони, що перейшли у розчин також створюють електростатичний опір переходу нових однойменно заряджених іонів і через певний час цей процес практично припиниться. У результаті цього метал зарядиться негативно, а прилеглий до нього прошарок, що складається з гідратованих катіонів металу, – позитивно.

Таким чином, на межі метал-електроліт виникає подвійний електричний шар, завдяки чому утворюється певний стрибок потенціалу. Отже, перший із розглянутих випадків відповідає виникненню негативного електродного потенціалу металу (рис.1.1).

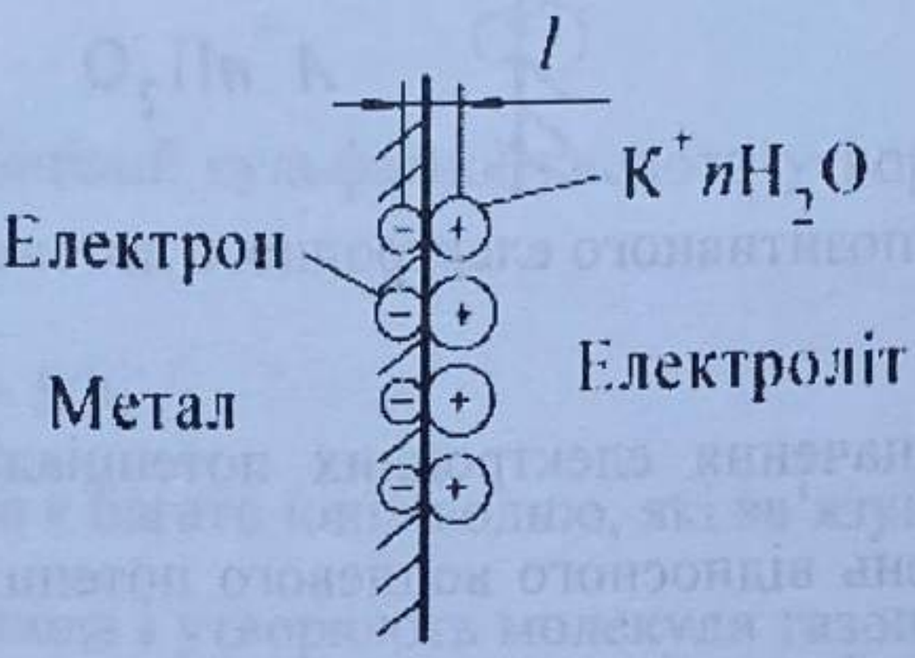


Рис.1.1. Виникнення негативного електродного потенціалу металу

1.2. *Енергія гідратації менша за енергію зв'язку іонів-атома з електронами.*

У цьому разі перехід іонів у розчин термодинамічно неможливий. Адсорбційні сили ненасиченого поверхневого шару металу навпаки будуть здатні дегідратувати катіони, що містяться в розчині, які адсорбуючись на поверхні утворюють позитивно заряджений прошарок (див. схему).

$$Me^+ nH_2O \quad Me^+ \cdot nH_2O.$$

Іон-атом | Катіон | Вода

Надлишкові аніони, що залишилися в електроліті, притягуються до поверхні металу внаслідок електростатичної взаємодії і створюють негативно заряджений прошарок. Отже, виникає подвійний електричний шар і стрибок потенціалу, внаслідок чого метал зарядиться позитивно, а електроліт – негативно.Таким чином, метал матиме позитивний електродний потенціал (рис.1.2). Випадок, коли енергія гідратації дорівнює енергії взаємодії іонів-атомів з електронами малоімовірний.

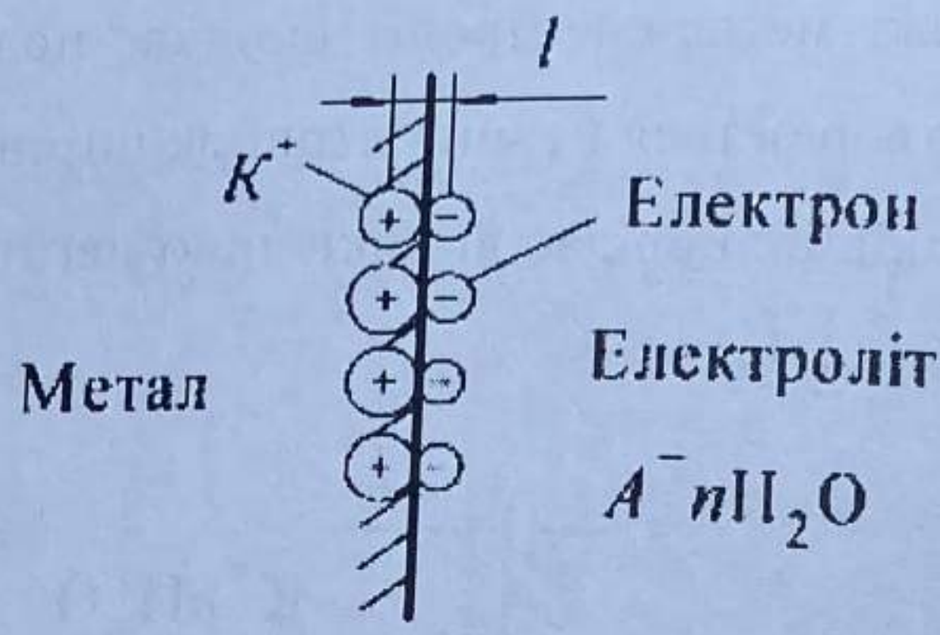


Рис.1.2. Виникнення позитивного електродного потенціала металу

Залежно від значення електродних потенціалів метали розташовують у ряд напружень відносного водневого потенціалу, який беруть за нуль. Водневий потенціал вимірюють за допомогою водневого електрода, виготовленого з платинового дроту, зануреного у 1N-розчин HCl, який омивається газоподібним воднем. Метали, для яких енергія гідратації іонів значно перевищує енергію взаємодії іон-атомів з електронами мають сильно негативні потенціали, легко віддають свої електрони і характеризуються низькою корозійною стійкістю (Mg,Zn). Метали, для яких енергія гідратації набагато менша за енергію взаємодії іон-атомів з електронами характеризуються позитивними потенціалами і мають високу корозійну стійкість (золото, срібло та ін.) Співвідношення потенціалів дає змогу порівнювати корозійну стійкість металів і сплавів, за ними можна оцінювати ефективність захисних покриттів, підбирати матеріали для протекторного захисту обладнання, яке експлуатується в корозійних середовищах для забезпечення його надійності та довговічності.

При контакті двох металів або сплавів, які мають різні потенціали і занурені в електроліт, утворюється гальванічний елемент. Метал або сплав, що має більш негативне значення потенціалу називають *анодом* (електрод, від якого в зовнішній ланцюг рухаються електрони), а той, що має позитивне значення потенціалу, – *катодом*.

За умовами, так званої поляризації, можна відокремити два види електрохімічної корозії з водневою та кисневою деполяризацією.

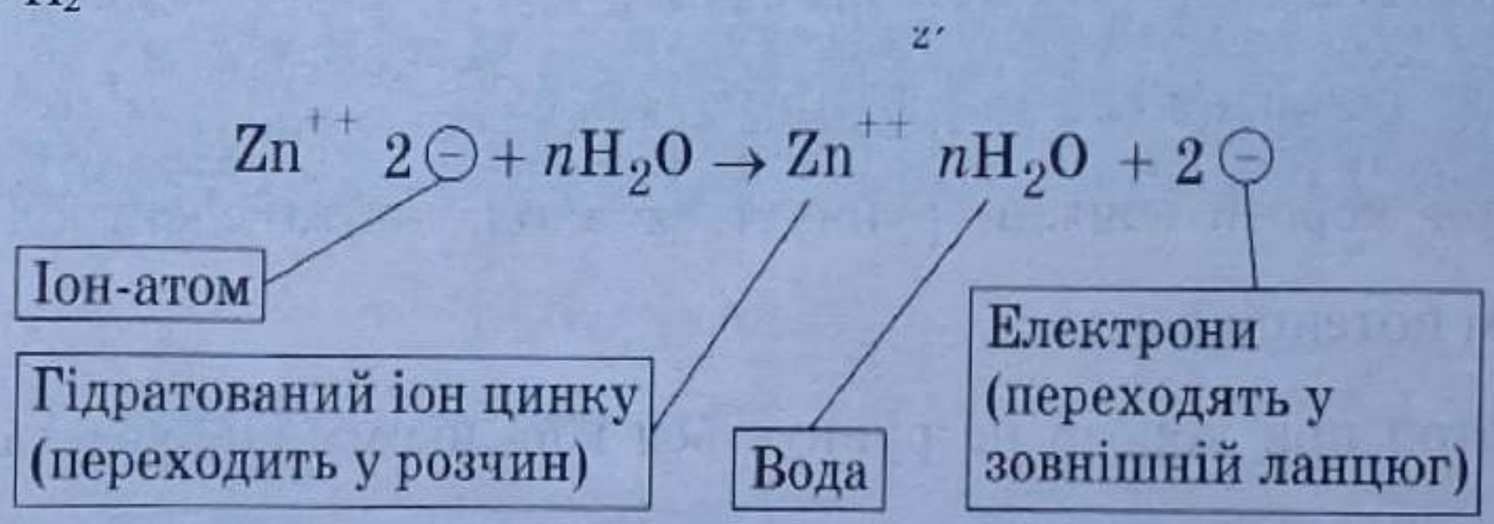
Корозія з водневою деполяризацією характеризується виділенням газодібного водню. Наприклад, електроди з Zn і Cu зануримо в розчин H_2SO_4.Тоді електрод з Zn має більш негативний потенціал і буде анодом, а з Cu – катодом. Електрод з Zn руйнується й у розчин переходять його позитивні іони.

Унаслідок дисоціації сульфатної кислоти утворюються іони водню за реакцією:

$$H_2SO_4 \leftrightarrow 2H^+ + SO_4^-.$$

Поблизу катода є багато іонів водню, які зв'язуються з електронами, що наблизилися до анода і утворюють молекули газоподібного водню та у вигляді бульбашок виділяються з поверхні катода (див. схему):

$$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$$



Вивільнені при цьому електрони рухаються від анода до катода

$$2\Theta_{анода} \rightarrow 2\Theta_{катода}.$$

Іони водню з деполяризаторами, оскільки вони відводять електрони, які накопичуються на катоді і забезпечують відновлення початкового значення потенціалу катода.

Іони SO_4^-, з'єднуючись з іонами Zn^{2+} , які перейшли в розчин утворюють продукти корозії – сірчанокислий цинк:

$$Zn^{2+} + SO_4^- \rightarrow ZnSO_4.$$

За цим різновидом корозії руйнується більшість сплавів у кислотах та інших технологічних середовищах нафтопереробної та нафтогазовидобувної промисловості.

При корозії з кисневою деполяризацією для роботи гальванічного елемента необхідний приток кисню, який потрапляє в електроліт із

повітря. Прикладом може бути процес корозії Zn у контакті з Cu у водному розчині будь-якої солі, наприклад NaCl. Деполярізація, тобто твідведення електронів із катода відбувається за рахунок взаємодії електронів із киснем і водою за схемою:

$$2\Theta + O + H_2O \rightarrow 2OH^-.$$

Поблизу катода виникають гідроксильні іони, які з'єднуються з іонами цинку, і утворюють продукт корозії – гідрат оксиду цинку:

$$Zn^{2+} + 2OH^- \rightarrow Zn(OH)_2.$$

Враховуючи вищевикладене, можна зробити висновок, що за таким механізмом у нейтральних середовищах кородують сталі алюмінієві та деякі сплави.

Праналізувавши роботу гальванічних елементів можна дійти до таких основних висновків:

1) при корозії завжди руйнується анод, тобто електрод із більш негативним потенціалом;

2) катод при корозії не руйнується і на ньому відбувається процес деполяризації, тобто відведення електронів;

3) при водневій деполяризації електрони нейтралізуються іонами водню і з поверхні катода виділяється газоподібний водень;

4)при кисневій деполяризації електрони відводяться киснем, розчиненим в електроліті, який потрапляє з повітря.

Деполярізація призводить до значного зближення значення потенціалів електродів, різниця потенціалів зменшується, сила струму падає і корозія сповільнюється. Отже, розрахувати швидкість корозійного руйнування за початковими значеннями потенціалів не можна, оскільки через деполяризацію швидкість корозії може значно уповільнюватися. Корозія часто реалізується за змішаним механізмом: деполяризація відбувається часково за рахунок виділення водню, а частково – за рахунок поглинання кисню.

Розглянуті схеми роботи гальванічних пар є основою електрохімічної корозії технічних сплавів. Якщо анодна складова розміщується на поверхні, то корозія буде рівномірною поверхневою, а якщо на межах зерен-катодів, то може виникнути набагато небезпечніша міжкристалітна корозія. Знаючи структуру сплаву, потенціали окремих складових і відносну кількість розміри і форму розподілу можна прогнозувати характер та інтенсивність корозійного руйнування і вибрати методи захисту. Електрохімічна корозія розвивається особливо інтенсивно у разі контакту деталей з різнорідних металів і сплавів, що мають різко відмінні електродні потенціали (див рис.1.3-1.9).



Рис. 1.3. Тріщини корозійної втомності елементів опорних блоків морських бурових платформ



Рис. 1.4..Корозія трубопровіду тривалої експлуатації

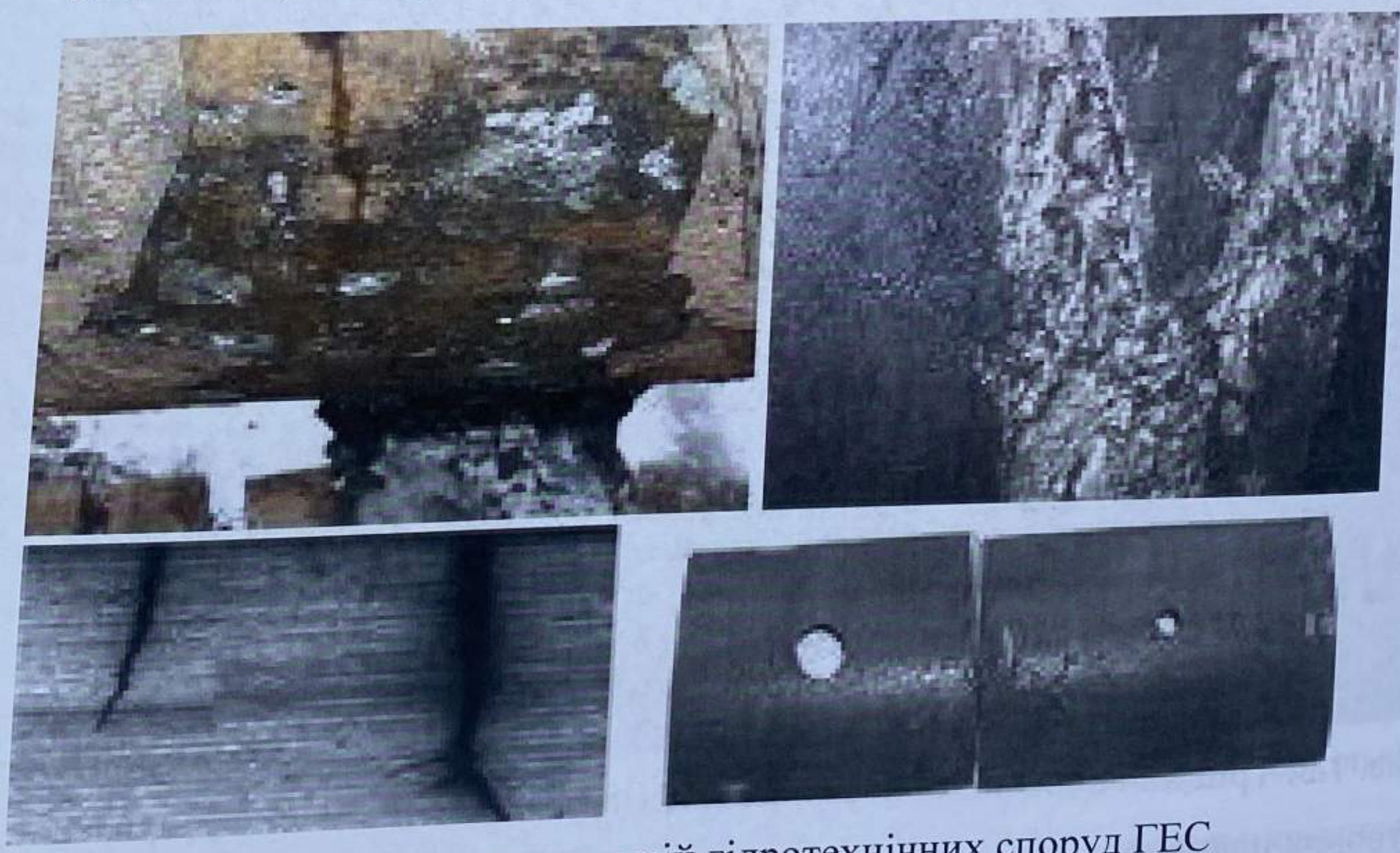


Рис. 1.5. Корозія металоконструкцій гідротехнічних споруд ГЕС



Рис.1.7. Корозія після нанесення захисних покриттів



Рис.1.8. Корозійні ушкодження металевого облаштування мостових автомобільних шляхів на гідротехнічних спорудах під дією мікробілогічних середовищ і річкової води

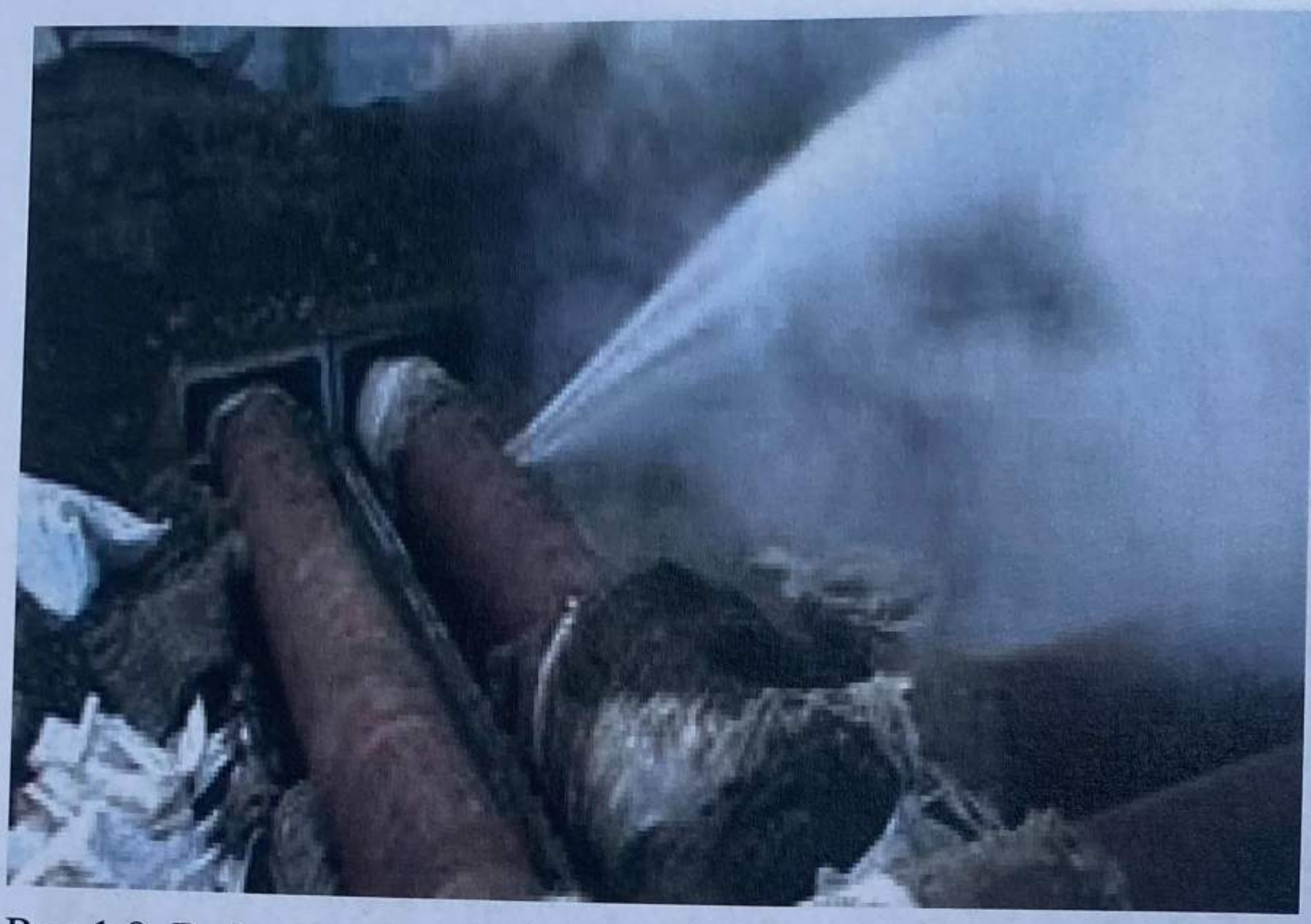


Рис.1.9. Руйнування трубопровіда з постачання води на ГЕС

РОЗДІЛ 2. МІКРОБІОЛОГІЧНА КОРОЗІЯ МЕТАЛУ

Як показує практика тривалого терміну експлуатації гідротехнічних споруд пов'язана з інтенсивним корозійним руйнуванням сталевих конструкцій (залізо-бетонних опор гідротехнічних споруд інженернии конструкцій та запірної арматури і інш.), що спричиняє великі матеріальні і фінансові збитки гідробудівним компаніям.

Корозія в річніій воді внаслідок високої агресивності середовища представляє собою найбільш значимий процес руйнування металу із всіх видів водної і атмосферної корозії. Причому, підмічено, що ступінь руйнування металу різного роду конструкцій і технологічного обладнання залежить від хімічного складу річної води, температури середовища, величини аерації різних видів біологічних факторів і т.д. (рис.2.1-2.7).

Корозія сталі в річніій воді і загалом у водній атмосфері (середовищі) вивчені до теперішнього часу ще недостатньо, що можна пояснити складністю проведення такого роду дослідницьких робіт, а також тим, що організації чи установи, які використовують сталі для виготовлення різного роду гідротехнічних споруд, не приділяють цьому питанню достатньої уваги.

А тому ця робота є спробою заповнити прогалину в дослідженні корозійної стійкості сталей, які призначені для експлуатації в складних агресивних річкових середовищах, зокрема впливу таких корозійно-активних компонентів як вуглецевий газ (CO_2), кисень (O_2), сіркаводень (H_2S), іони хлора (Cl^-) і фосфату (PO_4^{3-}), аніонів кислот і солей (SO_4^{2-}); (HCO_3^-); (OH^-); (HCl^-) та інш. Крім того, немало важливу роль в корозії гідробудівельних і конструкційних сталей відіграють мікробактерії, тобто в умовах експлуатації гідротехнічних споруд ГЕС мало вивченою, на наш погляд, виявляється мікробіологічна корозія. А тому, метою роботи став пошук та розробка обґрунтованих рекомендацій стосовно вибору матеріалів сталевих конструкцій гідротехнічних споруд, найбільш стійких

проти вуглецево-кислотної та мікробіологічної корозій в умовах агресивних середовищ водних сховищ ГЕС р.Дніпро.

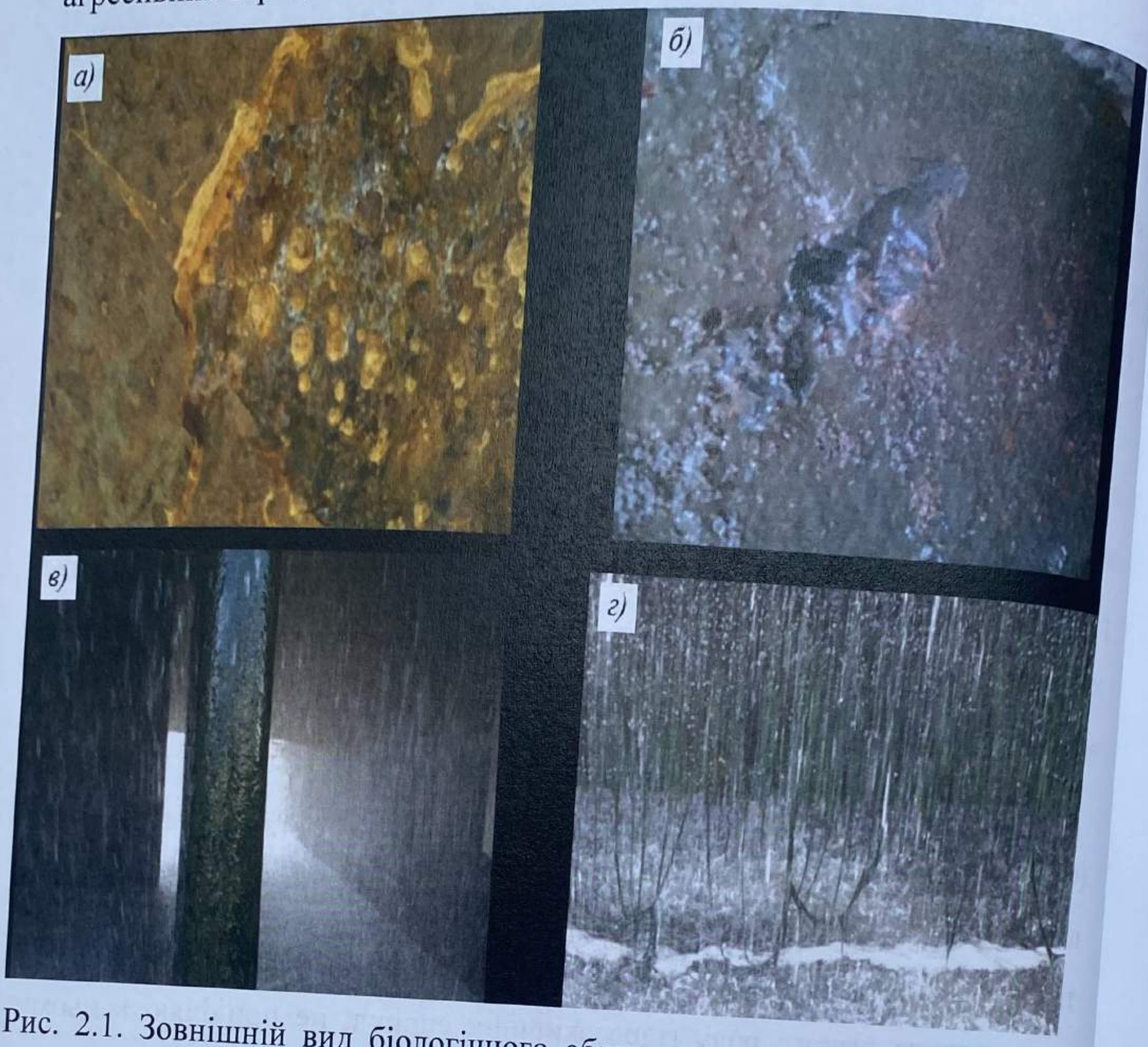


Рис. 2.1. Зовнішній вид біологічного обрастання металевого обладнання гідротехнічннх виробництв [19]: *а* – початкова стадія утворення колоній бактерій на внутрішній поверхні трубних конструкцій; *б* – утворення мула, який складується із аэробних бактерій і анаеробної мікрофлори; *в* – початкова стадія обрастання внутрішнього обладнання градирні водоростями; *г* – недопустиме обрастання внутрішнього обладнання водоростями



Рис. 2.2. Трубопровід постачання прісної мережевої води на станцію ГЕС. Колонія бактерій і виразка, виявлена під колонією.

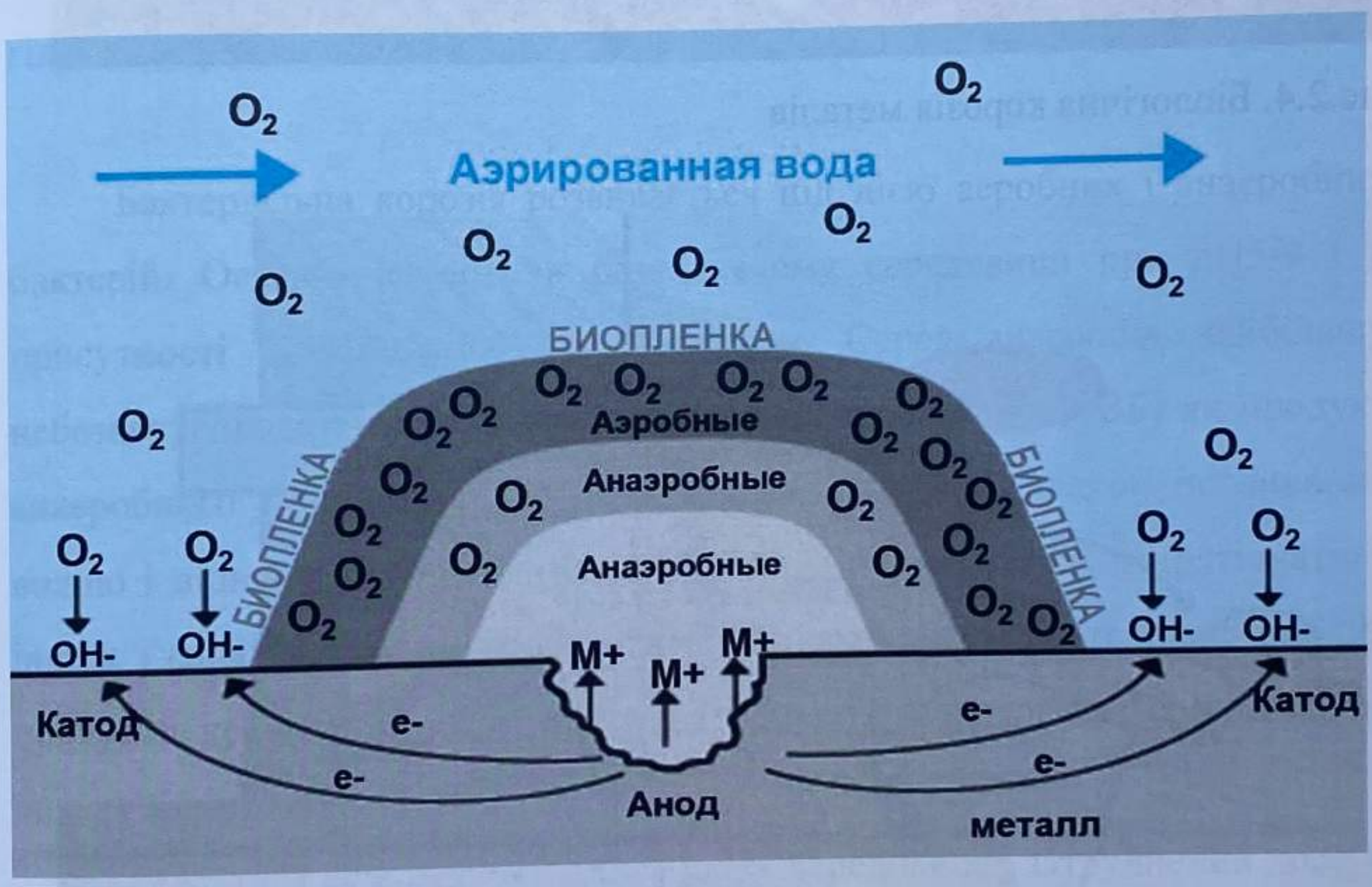


Рис. 2.3. Анодно-катодна реакція в межах колонії мікроорганізмів



Рис.2.4. Біологічна корозія металів

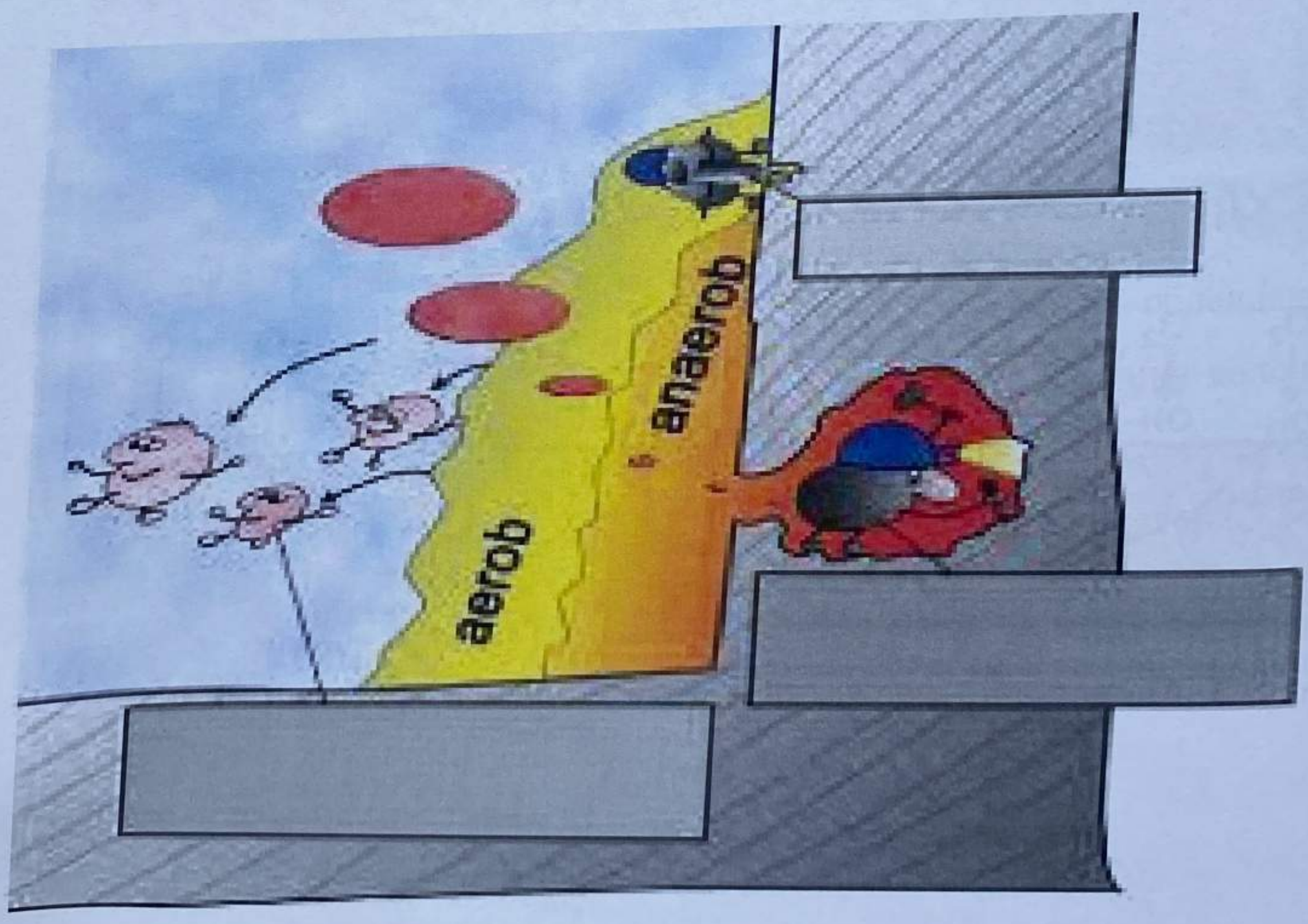


Рис.2.6.Вплив мікроорганізмів на стінки греблі ГЕС



Рис.2.7.Біологічна корозія металевих допоміжних конструкцій будівель гідроелектростанцій

Бактеріальна корозія розвивається під дією аеробних і анаеробних бактерій. Останні існують в безкисневому середовищі при pH5-9 і в присутності сірковмісних солей і сірки. Серед анаеробів найбільшу небезпеку представляють сульфатвідновлюючі бактерії (СВБ) як продукт анаеробного дихання, продукуючі сірководень (H_2S) шляхом поглинання водню і відновлення сульфатів, сульфітів, тіосульфонатів, тетратіонатів і інших з'єднань сірки. Сульфід іони приймають участь в утворенні рихлих продуктів корозії, які в свою чергу полегшують розвиток бактерії прямо на поверхні металу [7,18].

Для розвитку СВБ необхідно: водне середовище, затруднений доступ O_2 і невисока мінералізація (5-7г/л).

Найбільш сприйнятливі умови для біохімічних процесів складуються при заводненні великих територій вблизі районів будівництва ГЕС. Ця зона після деякого індукційного періоду перетворюється в своєобразний генератор сірководню (H_2S), а закінчується у річковій воді, проходячи через неї, втрачає значну частину сульфатів і збагачується сірководнем . При цьоому відбувається його взаємодія з іонами двох- і трьохвалентного

заліза, присутніми в річковій воді і утворення осадів сульфіду заліза. Сульфіди (FeS) прискорюють корозійні руйнування технологічного обладнання, інженерних констукцій, обєкти систем дорожнього автомобільного руху. При сприятливих для них умовах життєдіяльність СВБ продовжується і в наземних комунікаціях, трубах і ємностях під осадами парафіну та продуктів корозії. Процес біокорозії в водозборних системах може бути представлений у вигляді замкнутого циклу (рис.2.8).

Описаний експеримент [22], в якому на чистій пластині вуглецевої сталі, зануреній в воду, яка містить одну бактерію СВБ на 5 мл, вже через 5 суток на 1 см^2 поверхні виявляється 150000 клітинок.

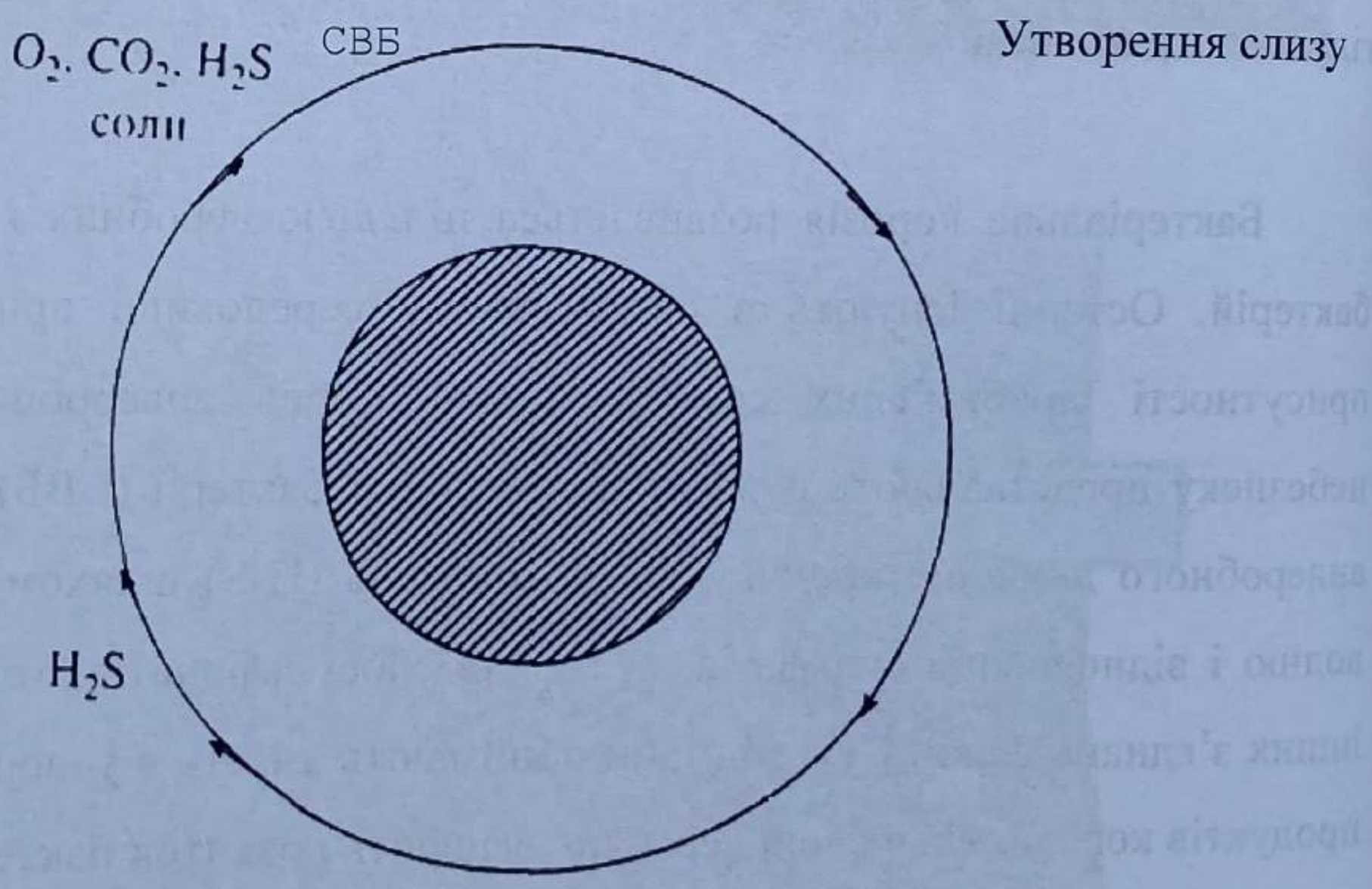


Рис.2.8. Замкнутий цикл процесу біокорозії в Київському водосховищі ГЕС

На мікробіологічні заряження водних середовищ поблизу ГЕС вказує зміна кольору і тягучість середовища, наявність слизі, шламу і інших осадів, які містять солі й оксиди заліза; і побічно – неефективність плівкоутворюючих інгібіторів корозії. Якісними признаками дії СВБ є: потемніння води, внаслідок накопичення диспергірованих частинок сульфіду заліза, запах сірководню і підсилення швидкості локальної корозії [19], що і спостерігається на практиці.

Згідно склавшихся уявлень, мікробіологічна корозія може протікати різними шляхами:

1. безпосередньо впливом продуктів метаболізму мікроорганізмів: CO_2, H_2S, NH_3, а також органічних і неорганічних кислот на метал [16,18];

2. утворення продуктів, які можуть діяти як деполяризатори, чи каталізатори електрохімічнеих реакцій [16,18];

3. корозійні реакції можуть виявляться і безпосередньо частиною метаболічного циклу бактерії [27,28];

Коротко розглянемо механізм аеробної корозії. Електрохімічний механізм запропонований Баумгартером (рис. 2.9) [28]:

на аноді

$$Fe0 \longrightarrow Fe^{2+}+2e; \quad (2.1)$$

$$Fe^{2+}\ OH^{-} \longrightarrow Fe(OH)_2; \quad (2.2)$$

$$2\ Fe(OH)_2+1/2O_2+H_2O \longrightarrow 2Fe(OH)_3 \quad (2.3)$$

іржа, на катоді:

$$H^{+}+e- \longrightarrow H_0; \quad (2.4)$$

$$H_0+H_0 \longrightarrow H_2; \quad (2.5)$$

$$H_0+H_0+1/2O_2 \rightarrow H_2O; \quad (2.6)$$

$$1/2O_2+ H_2O+2e \rightarrow 2OH^{-}; \quad (2.7)$$

В присутності тіонових бактерій корозія може мати як хімічний, так і електрохімічний характер. В кислому середовищі хімічне окиснення сірковмісних з'єднань протікає за схемою [18]:

$$H_2S+ 1/2O_2 \longrightarrow S+ H_2O+Q, \quad (2.8)$$

$$2S+3O_2+2\ H_2O \rightarrow 2H_2SO_4+Q. \quad (2.9)$$

Очевидно, що при помірному вмісті в середовищі кисню і сірки тіонові бактерії здатні помітно підкиснити середовище. В підкисленому середовищі руйнівний вплив H_2S и осаду сульфіда заліза посилюється.

Тіобактерії здатні переводити зєднання сірки в сульфати по наступній схемі:

$$FeS_2+H_2O+3.5O_2 \longrightarrow FeSO_4+H_2SO_4 \quad (2.10)$$

$$2\,FeSO_4 + H_2SO_4 + 0.5O_2 \longrightarrow Fe_2(SO_4)_3 + H_2O. \quad (2.11)$$

$$Fe_2(SO_4)_3 + FeS_2 \longrightarrow 3FeSO_4 + 2S_0, \quad (2.12)$$

$$S_0 + H_2O + 1.5O_2 \longrightarrow H_2SO_4 \quad (2.13)$$

Швидкість аеробної коррозії, яка спричинена сіркоокиснюючими бактеріями, може досягати 30-40мг/дм^2 в сутки [19].

Помимо сірчаної кислоти, в ролі зєднань, прискорюючих анодний процес, можуть виступати органічні кислоти, амінокислоти і др.

Таким чином, тіобактерії спричиняють суттєве підкислення середовища, що активує корозію заліза з водневою деполяризацією. При цьому, коли в середовищі життєдіяльності бактерій виявлений сірководень і сульфід заліза, швидкість корозії сильно зростає.

Механізм дії залізобактерій зв'язаний з використанням енергії, звільненої при окисненні Fe^{2+} [18]:

$$4FeCO_3 + 6\,H_2O + O_2 \longrightarrow 4\,Fe(OH)_3 + 4CO_2 + Q_{кал.} \quad (2.14)$$

Гідроксид заліза виділяється в формі колойдного розчину (гідрозоля). При виході із клітини в розчин, він сразу же коагулює, в якому далі проходить значне перетворення [28].

Рис.2.10. Загальна схема аеробної корозії по Баумгартеру, где а - стінка металевої конструкції із сталі; б - потік води з киснем; в - анаеробне середовище поза гідротехнічних споруд.

Механізм корозії пов'язаний з протіканням реакції [21]:

$4Fe^{2+}+4H^{+}+6SO^{2-}_4+O_2\ 2 \longrightarrow Fe_2(SO_4)_3+2\ H_2O$, (2.15)

наслідком якої виявляється деяке підвищення лужності середовища і гідроліз солі з утворенням гідроксиду заліза і сірчаної кислоти. Тим самим підтримується оптимальний для бактерії pH 1.7-2.5:

$Fe_2(SO_4)_3+6\ H_2O \longrightarrow 2Fe(OH)_3+6H++3\ SO^{2-}_4$. (2.16)

При цьому бактерії розвиваються, споживаючи відносно невелику кількість заліза [19]:

$MeS+2Fe_2(SO_4)_3+O_2+2H_2O \rightarrow 4FeSO_4+2H_2SO_4+MeSO_4$ (2.17)

Утворені при реакції (7.15) Fe^{2+} можуть бути окиснені мікроорганізмами з утворенням Fe^{3+} і сірчаної кислоти, які знову вступають в реакцію. Окисненою речовиною виявляється сульфід, а залізо служить посередником.

Механізми анаеробної коррозії. Корозійний процес на металі в присутності СВБ може бути представленим [18,19] реакціями:

анодна

$4Fe \longrightarrow 4Fe^{2+} + 8e;$ (2.18)

катодна

$SO^{2-}_4 + 4\ H_2O + 8e\ S^{2-} + 8OH^{-}$ (2.19)

$Fe^{2+} + S^{2-} \longrightarrow FeS,$ (2.20)

$3Fe^{2+}+ 6OH^{-} \longrightarrow 3Fe(OH)_2$ (2.21)

і **сумарна**:

$4Fe + SO^{2-}_4+4\ H_2O \longrightarrow 3\ Fe(OH)_2+FeS+2(OH^{-}).$ (2.22)

Таким чином, в області знаходження СВБ в обмеженій кількості появляється кисень, який в системі не накопичується. Менша його частина метаболічно використовується СВБ:

$2H+1/2O_2 \longrightarrow H_2O.$ (2.23)

Друга частина йде на відновлення в електрохімічному процесі:

$1/2O_2+H_2O+2e \longrightarrow 2OH^{-}.$ (2.24)

Присутність свободного кисню робить можливою корозію з кисневою деполярізацією, а також окиснення Fe^{2+} [19].

Існує декілька думок відносно механізму анаеробної корозії метала під дією СВБ [30]. По-перше, він звязується із стимуляцією катодної реакції твердими сульфідами заліза шляхом видалення водню бактеріями; по-друге, із підсиленням анодної реакції розчинення метала сульфідом, продукованим бактеріями.

Відомо [31], що СВБ в анаеробних умовах позаклітинно продукують високо агрессивний H_2S, прискорюючий корозію заліза; при цьому в корозійному процесі задіяний також фосфор. Біогенний сірководень в початковий період грає роль інгібітора, утворюючи на поверхні сталі плівки складу Fe_xS_y. Швидкість корозії при такій интерпретації залежить в першу чергу від того, устигне чи ні на поверхні метала сформуватися захисна плівка, перше чим цієї поверхні досягнуть корозійні продукти життєдіяльності бактерій.

Відновлення сульфатів зв'язують з появленням рухомих форм водню при окисненні органічної речовини. Джерелом водню (у відсутності деполяризатора) служать органічні кислоти, вуглеводи, спирт і молекулярний водень.

В цілому механізм біопошкоджень металу складується із декількох стадій:

1. перенос мікроорганізмів на поверхню металоконструкцій;
2. адсорбція мікроорганізмів і забруднень на поверхнях конструкцій;
3. утворення мікроколоній і їх рост до розмірів, видимих неозброєним оком, супроводжуваним появленням корозійно-активних метаболічних продуктів і локальним накопиченням електролитів з надлишковим вмістом іонів H_3O^+;

4. накопиченням продуктів метаболізму (органічних кислот, H_2S і др.), утворюющихся в результаті життєдіяльності мікроорганізмів на поверхностях металоконструкцій;

5. стимулювання процесів корозійного руйнування металу;

6. синергізм біопошкоджень – взаємне стимулювання процесів руйнування (корозиї, старіння, біопопошкодження), а також розвиток біоценозу, як результат впливу ряду факторів.

Формування біоплівки. Адсорбовані клітини мікроорганізмів ростуть, розмножуються і утворюють колонії, що приводить до формування біоплівки на поверхні металу, яка змінює характер електрохімічних процесів. В цих спільнотах можуть існувати як аероби так і анаероби. При цьому одні і ті ж мікроорганізми можуть впливати на різні електрохімічні процеси. Із загиненням мікроорганізмів їх вплив на електрохімічні процеси не припиняються [16,31].

Мікробіологічне обрастання - також процес багатостадійний. Після контакту метала з водою, під дією біологічних і хімічних факторів змінюється природа поверхні розділу метал/розчин. Початковий етап біологічної зміни – утворення тонкої поверхні плівки в результаті осадження продуктів взаємодії неорганічних іонів і органічних молекул з високою молекулярною вагою. Ця плівка полегшує прикріплення бактерій, обумовлене електростатичним зарядом поверхні і її змащуваністю. Наступний етап – колонізація мікроорганізмами поверхні з утворенням бактеріальної плівки і позаклітинних полімерних з'єднань. Це приводить до появлення на поверхні зон диференціальної аерації. В аеробних умовах ділянки поверхні під біоплівкою становляться анодами, а оточуючі – катодами.

Одночасно з формуванням біоплівки проходить розчин металу і утворення відкладень продуктів корозії і життєдіяльності бактерій на поверхні. Корозійні відкладення складуються із сульфідів, карбонатів і гідратів окисі заліза, а також включають багаточислені колонії СВБ. Під ними інтенсивно розвивається пітинг. Встановлено [30], що наскрізні

отвори утворюються за декілька місяців, швидкість корозії при цьому збільшується в 1.5-1.6 раз. Авторами даної роботи у річкових водоймищах поблизу ГЕС (2001-2002 роки) було виявлено високий вміст хлор-іонів (3-3.5г/л) і активних СВБ (1000 клітинок/мл), що супроводжувалось інтенсивним розвитком корозійних виразок. Присутність сірки в продуктах корозії на дні зародковиз виразок, а також сам характер скупчення колоній в сполученні з високим вмістом СВБ у воді шлюзових камер свідчить на користь біологічного характеру початкової стадії утворення виразок.

Початкова стадія піингоутворення зв'язувалась з формуванням на поверхні сталі біоплівки із анаеробів, виділяючих CO_2; катодна реакція в таких умовах – відновлення H_2CO_3.

Відсутність руху рідини в окремих ділянких ГЕС сприяє накопиченню вуглекислоти на окремих ділянках поверхні, утворенню шламу і полегшує ріст біоплівки і відкладень. Міграція хлор-іонів в осередки пітингу приводила до автокаталітичного характеру корозії. Її висока швидкість обумовлена, на нашу думку, значною перевагою площі катодних ділянок над анодними.

Початкова стадія пітингоутворення зв'язувалась з формуванням на поверхні сталі біоплівки із анаеробів, які виробляють (генерують) CO_2; катодна реакція в цих умовах – відновлення H_2CO_3.

На рис.2.11 і 2.12 приведені оптичні мікрофотографії мікроструктури основного металу і його зварювального зєднання сталевих конструкцій ГЕС, які знаходились в експлуатації терміном 30 років.

Метал представляє собою сталь ферито – перлітного класу із значною перевагою перлітної складової. На поздовжніх перерізах помітно шарове розміщення фериту і перліту, хоча на інших перерізах колонії перліту безпорядочно розсіяні між зернами ферита. Таке взаємне розміщення структурних складових зв'язана з нерівномірним розподіленням легуючих елементів по товщині гарячокатаного листа.



Рис.2.11.Мікроструктура металу інженерних конструкцій (спіральної камери ГЕС) після довготривалого терміну експлуатації (40 років).

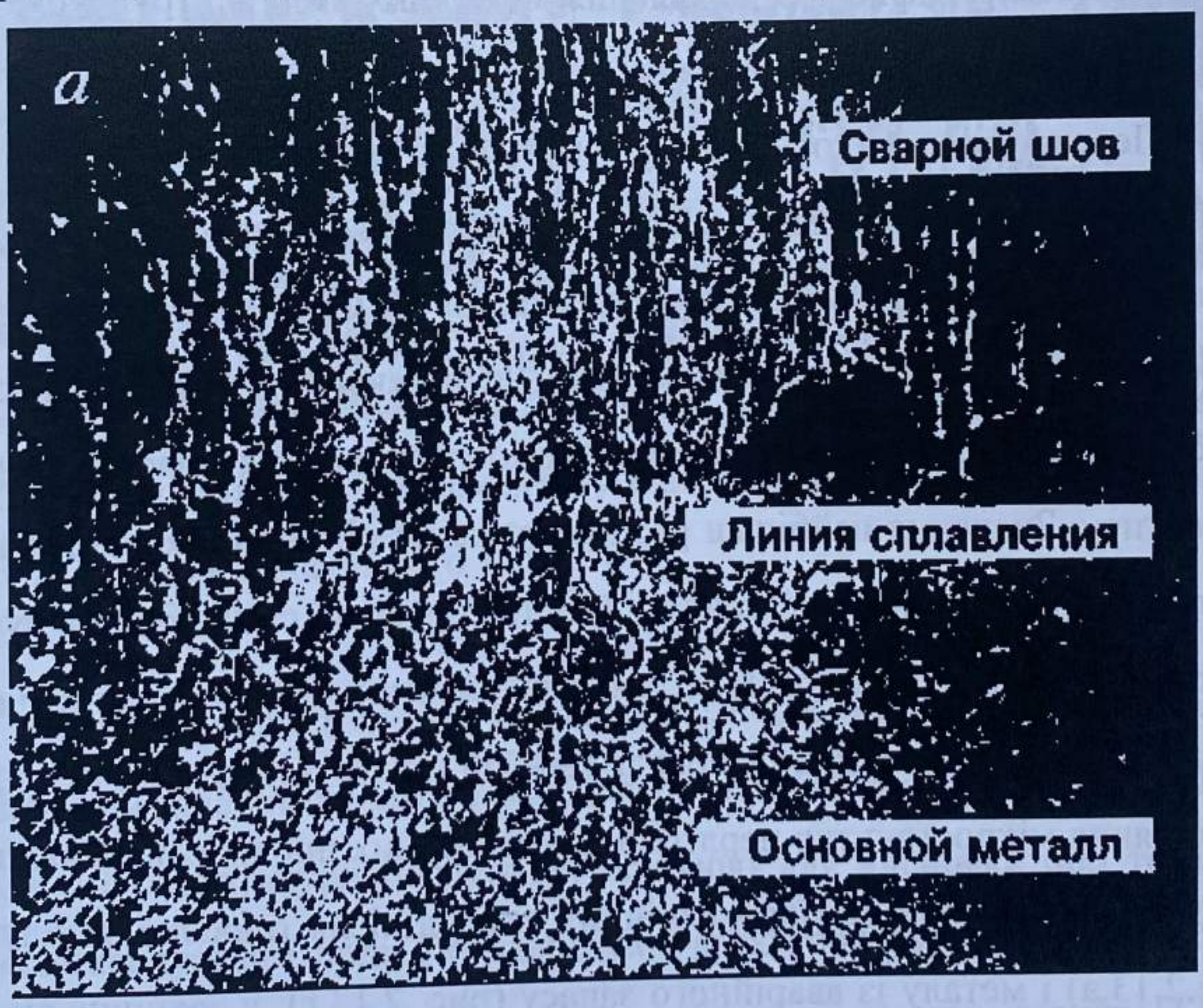


Рис.2.12. Мікроструктура зварних з’єднань сталевих опорних конструкцій гідротехнічних споруд із сталі 09Г2С

Зварні з'єднання виявляються структурно – неоднорідною областю. Коли основою сталевих конструкцій ГЕС слугують в залежності від способу отримання листового метала, рівноосні кристалічні зерна при гарячій прокатці і витягнуті (текстуровані) зерна при холодній прокатці, то зварний шов в залежності від умов його отримання може мати стовпчату побудову (рис.7.19), дендритну чи відманштетову структуру.

Лінія ж сплавлення в зварних з'єднаннях має крупнозернисту будову з підплавленими кристаликами із сторони основного металу. За лінією сплавлення знаходиться зона термічного впливу, яка сама складається із декількох ділянок. Різниця структур цих ділянок впливає на різницю їх механічних властивостей.

Як слідує із роботи [134], практично неможливо застосувати метод оптичну металографію для виявлення можливих змін в структурі метала обладнання в процесі його тривалої експлуатації.

Перевагою використання метода електронної мікроскопії виявляється дуже наглядна при встановленні морфологічної форми перлітної складової в мікроструктурі металу ГЕС. В металі конструкцій гідротехнічних споруджень як до, так і після експлуатації перліт існує в найбільш часто зустрічаються у вигляді чередующихся пластин фериту і цементиту. Значення найбільш розповсюдженої кількісної характеристики перліту – міжпластиночної відстані (тобто середньої суми товщин сусідніх пластин ферита і цементита) – для всіх вивчених мікроструктур перліта вельми близькі і лежать в інтервалі 160-250 нм. В той же час, як видно із порівняння мікроструктур перліта в розташованих поблизу ділянках одних і тих же зразків металу гідротехнічних споруд після тривалої експлуатації (рис.2.13,а) і металу із аварійного запасу (рис. 2.13,г), у зовнішньому виді мікроструктур спостерігається явна різниця. В протиставлених мікроструктурах при вельми близьких значеннях міжпластинчатих відстанях відношення товщин пластин фериту і цементиту в перліті можуть

різниться в декілька разів. Значна різниця по товщині пластини цементиту іноді спостерігається навіть в межах однієї колонії перліту (рис.2.13,в).

Однак, таке значне розсіяння геометричних розмірів пластин цементиту робить непереконливим їх використання як степені структурних змін металу гідротехнічних споруд процесі експлуатації сталевих конструкцій і обладнання ГЕС [132,133].



Рис.2.14.Дрбнення пластин цементиту в перліті металу ГЕС після тривалої експлуатації (а) і із аварійного запасу (б).

Іноді і в мікроструктурі металу ГЕС після їх тривалої експлуатації спостерігали ділянки перліта з осколками пластин цементита (рис..2.14,а). Подібні мікроструктури послужили основою для висновка про те, що в процесі експлуатації подібних гідротехнічних конструкцій може відбуватися розпад цементиту, який являє собою складову частину перліту [129].

Таким чином, неоднорідність пластичної деформації, яка спостерігається в металі гідротехнічних споруд, бувших в багаторічній експлуатації, проявляється в вельми різних масштабах, так як ступінь пластичної деформації може бути не однаковою не тільки в різних об'ємах металу

однієї і тієї ж ємності, але й в окремих зернах, розташованих в безпосередній близкості одне від іншого. В металі одніє конструкції ГЕС об'єми і окремі зерна, які практично не піддавались пластичній деформації, співіснують з другими об'ємами і зернами, в яких наслідки пластичної деформації значні. Така ж сильно виражена нерівномірність пластичної деформації полікристалічного матеріалу характерна для початкової стадії його деформування, коли локалізована пластична деформація ще не розповсюдилась на весь об'єм сталевих конструкцій ГЕС.

Отримані результати вповні можна пояснити, коли прийняти до уваги припущення, прийняті в розрахунках на міцність на стадії проектування гідротехнічних споруд тривалого терміну експлуатації. Найбільш важливим із цих припущень є предпосилка про статичний характер навантаження сталевих конструкцій особливо опорних частин ГЕС і обмеження значень діючих в металі ндапружень, які повинні бути менше прийнятого з певними розрахунковими коефіцієнтами тимчасового спротиву метала найбільш завантажених металоконструкцій ГЕС.

Однак, як слідує із результатів елетронно-мікроскопічного дослідження мікроструктури металу ГЕС із аварійного запасу, в металі металевих конструкцій ще до початку їх експлуатації існують локальні обєми з підвищеною концентрацією напружень. При експлуатації гідротехнічних споруд напруження в цих об'ємах можуть досягати межі текучості навіть тоді, коли основний об'єм металу деформується ще пружно. Таким чином, в металі ГЕС, піддатих навантаженню в пружній області, виникають зони пластичної деформації. При цьому коли з утворенням таких зон концентрація напружень зменшується, то концентрація пластичних деформацій при навантаженні гідротехнічних споруд може тільки зростати.

Ісування таких локальних зон підвищеної концентрації пластичних деформацій мало впливає на стандартні механічні властивості, які визначаються в ході короткотривалих випробувань. Внаслідок цього навіть при тривалій експлуатації ГЕС в проектних умовах помітних змін механічних

властивостей всього об'єму метала не відбувається. Практично незмінним залишається і граничне навантаження, до значення якого зберігається несуча здатність основних елементів металевих конструкцій гідротехнічних споруд при їх експлуатації в умовах, передбачених на стадії проектування. Однак існувуання зон підвищених концентрацій пластичних деформацій в оточенні остального об'єму пружно деформованого металу оболонкових конструкцій веде до локального підвищення жорсткості напруженого стану. Враховуючи, що концентрація пластичних деформацій має різні значення в залежності від виду напруженого стану, слід чекати, що в більш жорстких умовах навантаження – наявність гострих надрізів, зниження температури навантаження, змінних напружень і т.д. – існування локальних зон пластичної деформації може сприяти передчасному руйнуванню.

Тим не менше, більш реальною представляється небезпека втрати несучої здатності у випадку, коли метал ГЕС містить крупний дефект (тріщину), який здатний створити область концентрації напружень, співрозмірну з робочим перерізом стінки иеталевих опорних конструкцій гідротехнічних споруджень. Приймаючи до уваги, що проходження пластичної деформації приводить до зменшення загальної деформації, яка передує руйнуванню, існування локальних зон пластичних деформацій буде сприяти росту макроскопічної тріщини навіть тоді, коли механічні властивості метала морських бурових платформ, які визначаються в процесі стандартних механічних випробувань, залишаються на першопочатковому рівні.

Вищевикладений матеріал не враховував впливу річкової води, корозія в якій, внаслідок агресивності середовища, представляє собою значний процес руйнування металу в порівнянні з іншими видами трубопровідної і атмосферної корозії.

Слід відмітити, що корозія металу в річковій воді і в атмосфері ГЕС вивчена ще недостатньо, що пояснюється складністю проведення такого

роду дослідницьких робіт, а також тим, що організації, які використовують сталі для виготовлення різного роду річкових гідротехнічних споруд, не периділяють цьому питанню достатньої уваги.

Тепле і сухе повітря – важливий побічний фактор випарювання. На кінець, першостепенне значення має фактор, часто космічного характеру, – теплові промені сонця.

Внаслідок випарювання рух води збільшує дифузію кисню до металу, в зв'язку з чим зростає корозійність середовища в цьому мікрооб'ємі річкової води, де. відбувається вертикальна циркуляція води, що збагачує всю товщу киснем і іншими розчинними речовинами.

РОЗДІЛ 3.ОСОБЛИВОСТІ КОРОЗІЇ КОНСТРУКЦІЙНИХ СТАЛЕЙ У ВОДНИХ СЕРЕДОВИЩАХ ГЕС

Аналіз багаточислених літературних джерел і практичні спостереження свідчать, що гідротехнічна вода має складний хімічний склад. Головними складовими її виявляються сульфати заліза, алюмінию, магнію та ін. Завдяки гідролітичного розщеплення цих солей, вода становиться високо агресивною, яка визначається концентрацією водневих іонів.

Нарівні з кислотними водами зустрічаються також гідротехнічні води з луговою реакцією. Однак, найбільш небезпечними, з точки зору, корозійного впливу на металеві конструкції виявляються води з низьким значенням pH.

Для виготовлення гідротехнічного устаткування і інженерних конструкцій використовують майже всі типи сталей, зокрема вуглецеві, низько- і середнєлеговані, корозійно-стійкі та ін. Найбільш матеріалоємною частиною гідротехнічного устаткування є металоконструкції опорних інженерних конструкцій, а також різних типів профільний прокат, в тому числі труби для транспорту водної суміші та підземного облаштування інженерних мереж ГЕС. Враховуючи, що до основних видів ушкоджень металу, який безпосередньо контактує з воденьсіркавмісним середовищем відноситься локальна корозія металу, поверхневе пухиріння з воднево-корозійним руйнуванням і утворенням водневих тріщин і кратерів (пітингових виразок), воднем-індуковане розтріскування (ВІР) і сірководневе руйнування під напруженням (СКРН) – див. рис.3.1. Найбільше розповсюдження в гідротехнічних умовах експлуатації устаткування отримали локальна корозія і воднем індуковане руйнування, а також СКРН. А тому коротко розглянемо механізм їх появлення стосовно гідротехнічного устаткування та металоконструкцій, зокрема трубних конструкцій.

У зв'язку з великим впливом біологічної корозії на експлуатаційні властивості конструкційних сталей, які широко використовуються при

будівництві гідроелектростанцій, а тому більш детально розглянемо основні засади біокорозії.

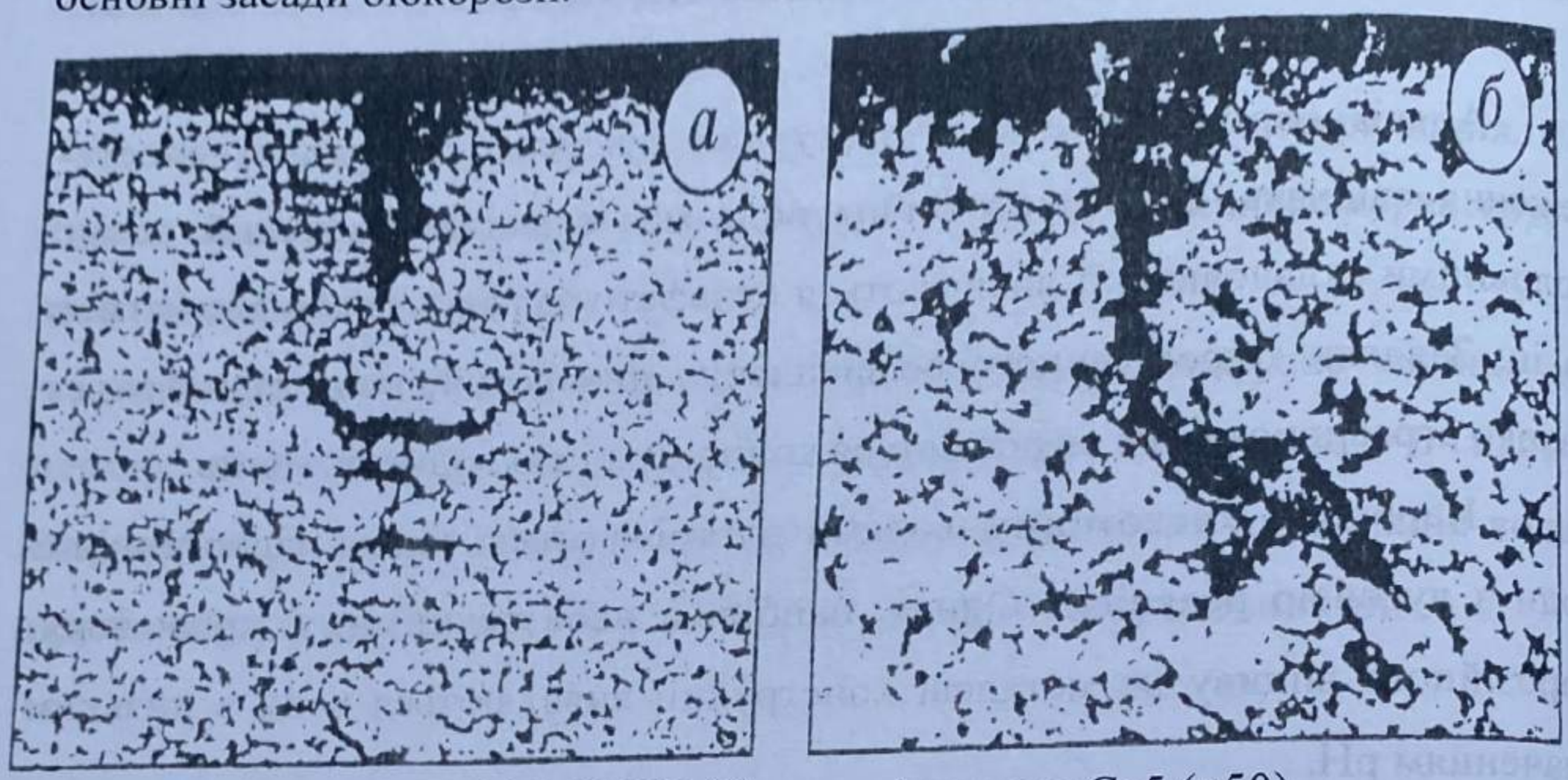


Рис.3.1. Тріщини ВІР (*а*) і СКРН (*б*) в сталі мароки Ст5 (х50).

Біокорозія

Біологічна (біохімічна) корозія (біокорозія) спричиняється життєдіяльністю різних мікроорганізмів, які використовують метали як середовище чи виділяють продукти, які в свою чергу руйнують метали [1, 10, 67]. Біокорозія зустрічається занадто часто. Оскільки в більшості випадків корозія спричиняється все такі мікроорганізмами (бактерії, гриби, водорості, дріжжі), то цей вид руйнування металів нерідко звуть мікробіологічною корозією [40]. Біокорозія наносить помітну шкоду в гідротехнічній галузі (близько 70% корозійних руйнувань), трубопровідному транспорту, засобам зв'язку і водопостачання [30, 53, 67].

В процесі життєдіяльності мікроорганізмів утворюються продукти обміну речовин (мінеральні і органічні кислоти, луги, пероксиди, H_2S і ін.), підвищуючі корозійну активність середовища [60]. Найбільш небезпечні анаеробні сульфатредукуючі бактерії, які трапляються в ілістих і болотних грунтах і водах. Бактерії відновлюють іони сульфатів в іони сульфідів згідно реакції: $SO^{2-}_4 + 8H^+ \rightarrow S^{2-} + 4H_2O$, які прискорюють корозію металів. Аеробні бактерії окислюють сірку до сірної кислоти, концентрація якої в

окремих місцях може досягати 10 %. Залізобактерії поглинають залізо в іонному стані і виділяють його у вигляді нерозчинених з'єднань при pH=4-10. Оскільки нерозчинені продукти розподіляються по поверхні металу нерівномірно, виникає електрохімічна гетерогенність поверхні, яка підсилює корозію. Певне значення має корозія, яка спричиняється органічними продуктами обміну і ферментами [53]. Нерідко швидкий вихід з ладу гідротехнічного обладнання (наприклад, опорних сталевих стінок, металоконструкцій мостових шляхопроводів, пар тертя насосних і вентиляційних установок та ін.), водоводів, обумловлений діяльністю сульфат-відновлюючих бактерій, підвищуючих агресивність грунту і грунтових вод в результаті продукування сіркаводню (H_2S) [44]. Деякі види тіонових бактерій виробляють H_2SO_4, понижуючи pH почви до ~0,5.

Експериментально встановлено, що забруднення річкової води солями важких металів стимулює окремі корозійно небезпечні групи мікроорганізмів і їх спільноту в цілому, що приводить до збільшення корозії [49].

В роботі дослідника Яніна Є.П. ("Коррозия металлов и металлических конструкций как источник загрязнения окружающей среды"//Проблемы окружающей среды и природных ресурсов.- 2007.-№6. – С.46-92.) наведена шкала корозійної стійкості матеріалів (див. таблицю).

Шкала корозійної стійкості матеріалів

Група стійкості	Швидкість корозії, мм/рік	Бал
1.Зовсім стійка	< 0.001	1
2.Вельми стійка	Від 0.01 до 0.005 Від 0.005 до 0.01	2 3
3.Стійка	Від 0.01 до 0.05 Від 0.05 до 0.1	4 5
4.Відносно стійка	Від 0.1 до 0.5 Від 0.5 до 1.0	6 7
5.Малостійка	Від 1.0 до 5.0 Від 5.0 до 10.0	8 9
6.Нестійка	>10	10

Таким чином, існує таке поняття, як критерій корозійності металу, – це зниження стійкості сталі при однаковій дії багатократного навантаження в агресивному середовищі.

Способи захисту металів від біокорозії основані на застосуванні хімічних біоцидів, а також на раціональному підборі і використанні в технічних виробах біостійких матеріалів. Велике значення має дотримання санітарно-гігієнічних правил при виробництві і експлуатації техніки. Для захисту металів від біокорозії використовують такіж біоциди, що і для захисту неметалевих матеріалів. Суттєвими вимогами до таких біоцидів є те, що вони не повинні бути агресивними до металів і не спичиняти їх корозії, так як деякі біоциди корозійно небезпечні в цьому відношенні. Для повного вияснення цього важливого для практики питання необхідно провести додаткові дослідження.

ЛОКАЛЬНА КОРОЗІЯ

Схематично механізм зародження локальних корозійних ушкоджень (виразок), як і процеси утворення сіркаводеньвмісного середовища, яке впливає на руйнування гідротехнічнго устаткування, в тому числі трубних конструкцій, на даний час достатньо розкритий, хоча фізико-хімічні процеси, особливо це стосується локальної корозії, повністю не пояснені і науково не обґрунтовані. В той же час локальна (пітингова і канавкова) корозія представляє серйозну технологічну і екологічну проблему при експлуатації гідротехнічного обладнання і в цілому інженерних металоконструкцій.

Необхідно підкреслити, що від місцевої (локальної) корозії в першу чергу потерпають трубні конструкції, які знаходяться одночасно під складним зовнішнім і внутрішнім знакозмінним навантаженням. Помічено, що в більшості випадків локальна корозія починається з внутрішньої сторони на горизонтальних прямолінійних ділянках трубопроводів на нижній утворюючій труб, переважно в зоні зварювального з'єднання. Як

Таким чином, існує таке поняття, як критерій корозійності металу, – це зниження стійкості сталі при однаковій дії багатократного навантаження в агресивному середовищі.

Способи захисту металів від біокорозії основані на застосуванні хімічних біоцидів, а також на раціональному підборі і використанні в технічних виробах біостійких матеріалів. Велике значення має дотримання санітарно-гігієнічних правил при виробництві і експлуатації техніки. Для захисту металів від біокорозії використовують також біоциди, що і для захисту неметалевих матеріалів. Суттєвими вимогами до таких біоцидів є те, що вони не повинні бути агресивними до металів і не спричиняти їх корозії, так як деякі біоциди корозійно небезпечні в цьому відношенні. Для повного вияснення цього важливого для практики питання необхідно провести додаткові дослідження.

ЛОКАЛЬНА КОРОЗІЯ

Схематично механізм зародження локальних корозійних ушкоджень (виразок), як і процеси утворення сіркаводеньвмісного середовища, яке впливає на руйнування гідротехнічнго устаткування, в тому числі трубних конструкцій, на даний час достатньо розкритий, хоча фізико-хімічні процеси, особливо це стосується локальної корозії, повністю не пояснені і науково не обґрунтовані. В той же час локальна (пітингова і канавкова) корозія представляє серйозну технологічну і екологічну проблему при експлуатації гідротехнічного обладнання і в цілому інженерних металоконструкцій.

Необхідно підкреслити, що від місцевої (локальної) корозії в першу чергу потерпають трубні конструкції, які знаходяться одночасно під складним зовнішнім і внутрішнім знакозмінним навантаженням. Помічено, що в більшості випадків локальна корозія починається з внутрішньої сторони на горизонтальних прямолінійних ділянках трубопроводів на нижній утворюючій труб, переважно в зоні зварювального з'єднання. Як

правило, на внутріцшній поверхні труби в зоні локального руйнування спочатку формується витягнутий уздовж твірної каньон довжиною 150-350 мм і глибиною до 2-3 мм (рис.2.1;2.2).

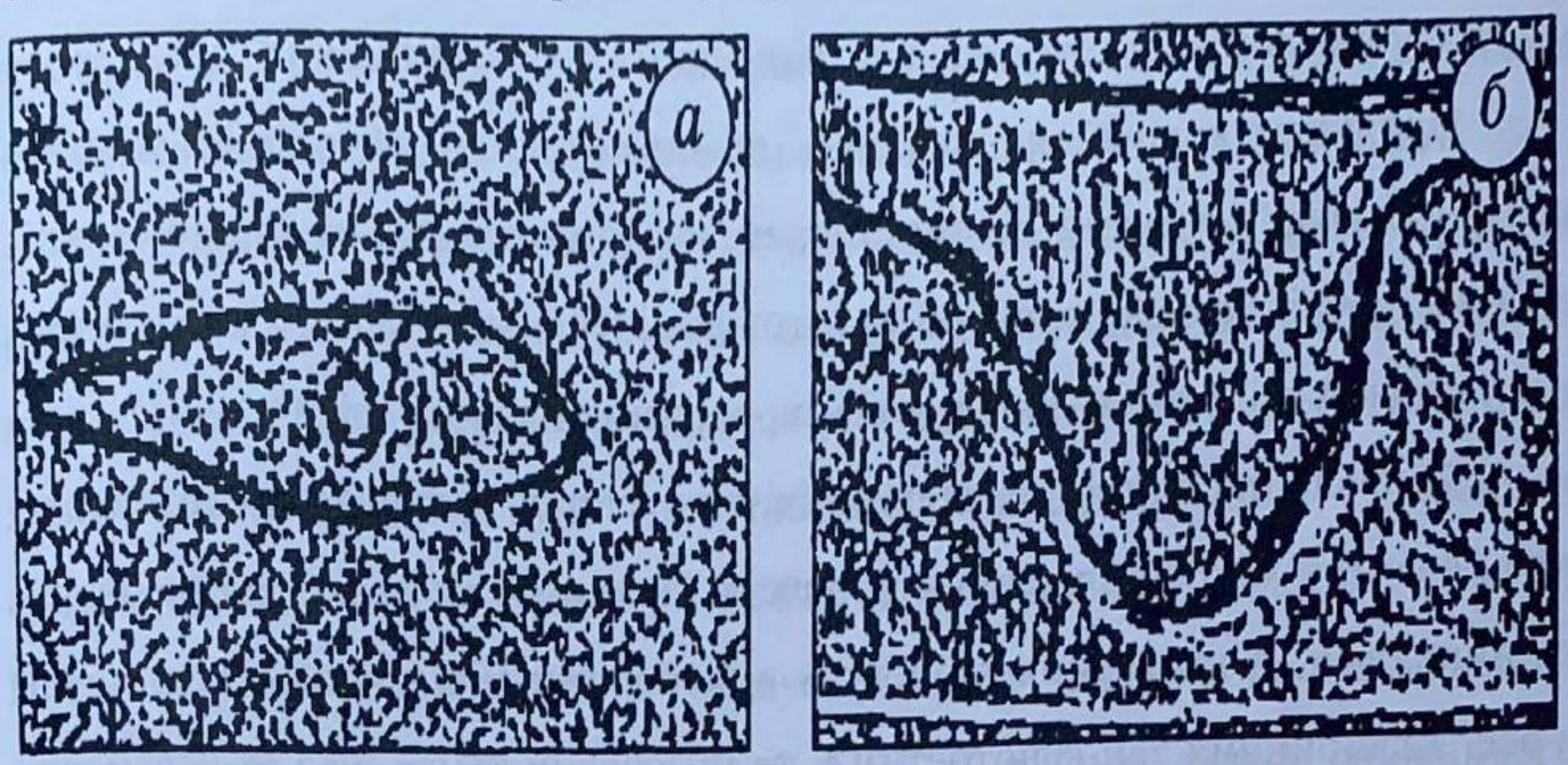


Рис.3.2.Загальний вид локального (пітингового) корозійного ушкодження стінок укріплюючих стінок мостових конструкцій (*а*) і розріз наскрізної виразки того ж ушкодження (*б*).



Рис.3.3.Схема утворення пітингу (свіща): А – зародкові виразки, утворюючі каньон; Б – пітинг (наскрізний свіщ); I,II,III – зони аналізу продуктів корозії.

Ширина в напрямку руху водної суміші зменшується від 10-25мм до 3-5 мм (в поперечнику). Наскрізне ушкодження (свіщ-пітинг) діаметром 5-15мм утворюється приблизно в середині каньона. Попечник його в напрямку виходу назовні зменшується, а стінки мають гофрований вид (рис.2.1).

Продукти корозії, як правило, вимиваються із внурішніх об'ємів виразки і свіща потоками рідини. Однак, на його стінках, як і на поверхні каньона, зберігаються незначні по товщині (близько 30-50 мкм) шари продуктів корозії і життєдіяльності мікроорганізмів (бактерій).

Тривала експлуатація гідротехнічних спруд призвела до інтенсивного розвитку мікробіологічних процесів. Причому, як давно встановлено дослідниками, формування біоценозу мікроорганізмів починається, перш за все, з глибинних зон флютбету ГЕ та шлюзових камер де з-за наявності оптимальної температури і мінералізації води, присутності розчиненого кисню і остаточного водню та газу у вигляді пульпи створюються сприятливі умови для біоценозу (життєдіяльності) бактерій [151]. В подальшому, попадаючиі в об'єкти підводних комунікацій, наприклад, спіральні камери гідротурбін з динамічними зонами та в зони застійні (наприклад, резервуари, ділянки з малими швидкостями руху вдної суміші (пульпи) – приблизно -2м/с та ін.), мікроорганізми інтенсивно розвиваються і спричиняють бактеріальну корозію наземного устаткування та металоконструкцій. Встановлено, що в останні роки близько 50% втрат від корозії підводного гідротехнічного устаткування, яке експлуатувалося в Дніпровському водному басейні, відбувається за рахунок біологічної корозії [163]. Авторами дійсної монографії проводилися додаткові дослідження з вивчення причин і обгрунтування механізму локальної корозії вуглецевих і низьколегованих сталей в умовах дії сильних агресивних середовищ, зокрема гідротехнічних вод.

Слід підкреслити, що шахтна вода внаслідок значної концентрації легко дисоційованих солей та іонів різних хімічних елементів володіє високою елекропроводністю, що спричиняє активізацію корозійних

процесів на металах, які мають чітко виражений електро-хімічний характер.

Матеріали для дослідження і підготовка зразків. Проби рідини, тобто води і різних сумішів, відбирали з різних ділянок ГЕС в стерільні скляні посудини і відразу аналізували на мікробіологічну заряженість.

Кількісний облік мікроорганізмів здійснювали методом 10-кратних розведень з посівом на елективне споживче середовище в 2-х кратній повторності [192], розраховуючи імовірне число клітинок мікроорганізмів даної фізиологічної групи по таблиці Мак-Креді [30]. Численість сульфатвідновлюючих бактерій СВБ встановлювали на середовищі Постгейта "В" по появленню осаду сульфіда заліза чорного кольору, утворюючого в результаті взаємодії СВБ з іонами заліза споживчого середовища сіркаводень.

Облік гетеротрофних бактерій (ГТБ), в склад яких входять денітрифікуючі вуглеводеньокислюючі і деякі інші види тіонових бактерій, проводили на пентонній воді [34] по помутнінню споживчого середовища. Посіви інкубували при температурі 30°С на протязі 15 діб.

Активність мікроорганізмів дослідних фізиологічних груп оцінювали по індексу активності, який характеризує швидкість розвитку культурі на протязі певного терміну; більш детально методика викладена в роботі [37]. Результати визначення індекса активності і кількісної заряженості мікроорганізмів на об'єктах ГЕС наведені в табл.3.3.

За допомогою растрового електронного мікроскопу моделі "SEM-505" (фірма "Філіпс", Нідерланди) на внутрішній поверхні корозійно-ушкодженої сталевої основи кріплень шахт в безпосередній близькості до каньону виявляються локальні накопичення неглибоких зародкових виразок В процесі сканування мікрозондом на дні цих зародків і їх неушкодженої поверхні безпосередньо примикаючій до каньону були зареєствані інтенсивні лінії сірки ($S_{K\acute{a}}$)тоді як в нижній області стінки пітингу (свіща) і на стінці в місці виходу його на зовнішню поверхню сірка

або взагалі не виявлена або спостерігалися тільки лінії дуже малої інтенсивності Фазовий рентгеноструктурний аналіз продуктів корозії які присутні на дослідних зонах каньону чи свіща проводили в $C_{Oк\acute{a}}$ – випромінюванні. Режим зйомки: U =28кВ; I = 10мА. Фазовий склад визначали методом порівняння значень міжплощинних відстанів з табличними значеннями для елементів і зєднань Одночасно проводили якісний мікрорентгеноспектральний аналіз по довжинам хвиль рентгенівського випромінювання за допомогою Si-Li- детектора “Link” (Великобританія).

Біологічні відкладення життєдіяльності мікробів фіксувалися при 100-200-кратному збільшенні на оптичному мікроскопі ММ-6 фірми “Leitz” (Німеччина).

Результати експериментальних досліджень і їх обговорення

Результати вимірів інтенсивності спектральних ліній сірки і фазового складу продуктів корозії наведені в табл.3.3.

Таблиця 3.3

Результати виміру інтенсивності спектральної лінії сірки $S_{K\acute{a}}$ і фазового складу продуктів корозії

Зона анлізу	Ступінь інтенсивності, Імп/100с	Фазовий склад
Основа і бокові стінки корозійної виразки	278 282 291 286 289	FeS $CaCO_3$ $FeCO_3$ $Fe(OH)_2$; $Fe(OH)_3$ Біологічні відкладення мікробів
Внутрішня поверхня стінки Труби біля границі каньону	2120 2132 2141 2154 2137 2139 2095	FeS; MnS; $FeSO_4$ xH_2O; $Fe_2(SO_4)_3$ $CaCO_3$ $MgCO_3$; $FeCO_3$ - -

I.Стінка каньону біля границі з внутрішньою поверхнею труби і початок стінки пітингу	203 198 189 182 214 223	$Fe(OH)_2$ $Fe(OH)_3$ FeS Біологічне відкладення мікробів
II.Седина стінки пітингу	130 120 102 111 121	$FeCl_2$ $FeCl_3$ $Fe(OH)_2$ Біологічні відкладення мікробів
IIа.Нижня область стінки пітингу	64 60 71 68	$CaCO_3$ $FeCl_3$ $FeCO_3$ $MgCO_3$
III.Стінка свіща 9 місце виходу на зовнішню поверхню труби)	Лінії відсутні	ά-Fe_2O_3 ά-Fe_2OOH Fe_3O_4 ά-Fe_2O_3

Детальний металографічний аналіз геометрії дефектів показав, що на фотографіях у відображеному електронному пучку при збільшенні в 150-500 разчітко видна мережа мікротріщин, які беруть початок біля границі зародка виразки і ценаправлені в глибину метала. Така ж картина спостерігається і на границях наскрізного виходу виразки (свіща) на зовнішню поверхню метала (рис.3.5; 3.6). Металографічні дослідження показали, що розповсюджуються мікротріщини в глибину металу переважно в напрямку горизонтальної утворюючої труби. На наш погляд, це можна пояснити враховуючи наступні обставини.

Аналіз мікроструктури показав, що бал зерна металу труби поблизу локального корозійного руйнування відповідає нормам вуглецевої сталі (аналізували зразки труб із сталі марок 3 і 10).

Однак, при механічних випробуваннях зразків, вирізаних в повздовжньому і поперечному напрямках, в місця без видимих слідів загальної і пітингової корозії була встановлен їх аномальна поведінка.Так, коли діаграма “напруження-деформація” повздовжнього зразка відповідає нормам вуглецевої сталі (рис.2.3,а), то для поперечних зразків на діаграмі

відсутня класична площадка текучості, що є свідченням першопочатково маючих місце в трубній конструкціїі нескомпенсованих поперечних напружень. Тому зароджені біля границі каньона чи свіща мікротріщини отримують подальший розвиток під дією поперечних напружень уздовж утворюючої труби. Мабуть цей факт може виявлятися одним з важливих елементів протікання канавкової корозії.

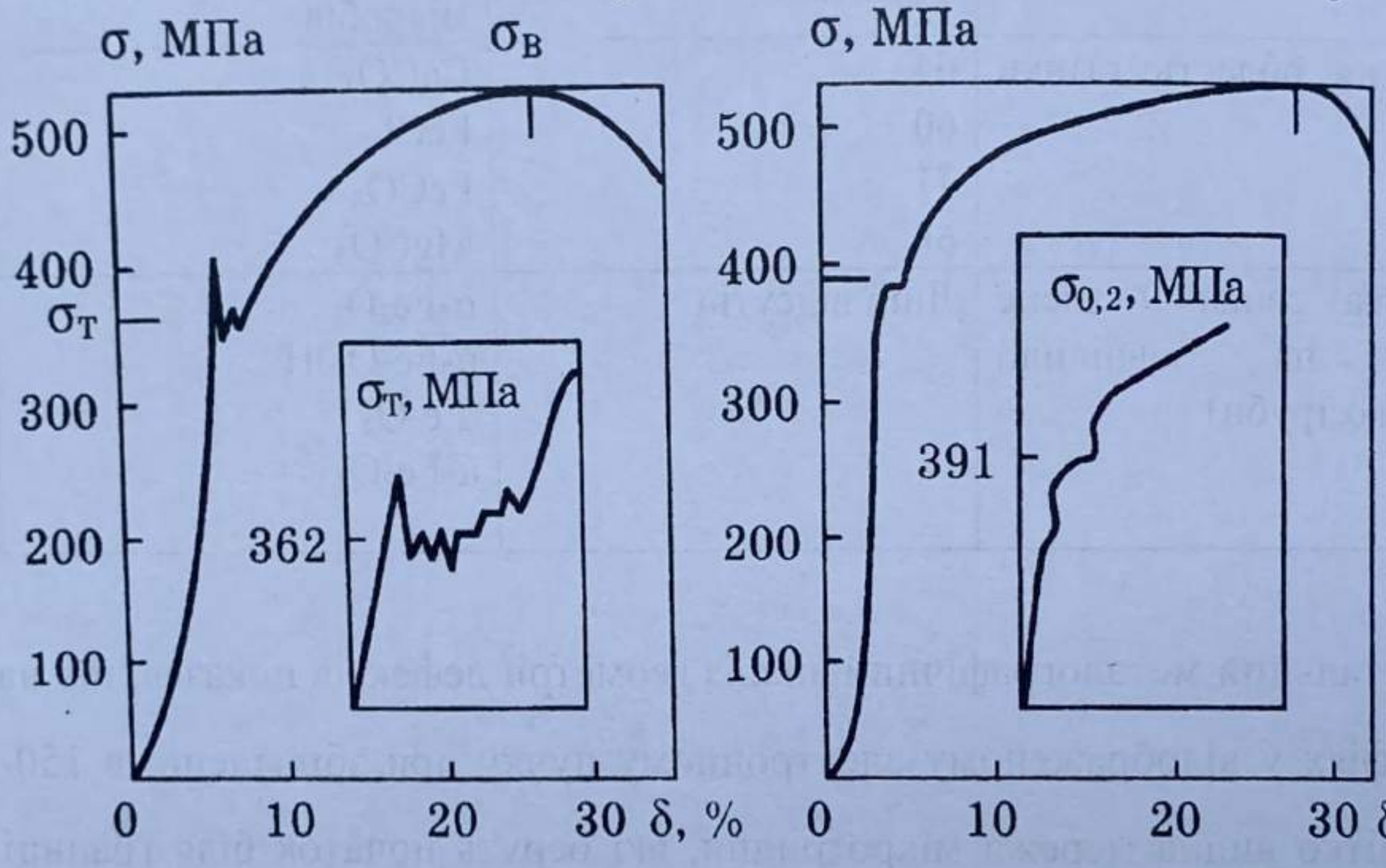


Рис.3.4. Діаграми ‘‘напруження – деформація’’ зразків ушкоджених стінок металевих конструкцій гідротехнічних споруд, вирізаних в поздовжньому (*а*) і поперечному (*б*) напрямках в місцях без видимих слідів загальної і пітингової корозії.

Дані хімічного аналізу показують, що у гідротехнічній водяній суміші (пульпі) високий вміст таких корозійно-активних агентів, як іони хлору Cl^- (навіть тимчасово доходить до 11г/л), агресивних сульфатвідновлюючих бактерій (СВБ) і гетеротрофних бактерій (ГТБ) – див. табл.3.4 і 3.5.

Слід відмітити, що проби рідини в місцях відбору дослідних конструкцій проводили в скляні посудини (лабораторні колби) і зразу ж аналізували на мікробіологічну заряженість.

Таблиця 3.4

Середньорічні результати хімічного аналізу водних середовищ Дніпровського басейну (район Київської ГЕС) (дані за період 2016-2019роки)

Місце відбору проби	Вміст іонів і газів, мг/л										
	pH	Ca^{2+}	Mg^{2+}	K^+; Na^+	Cl^-	HCO_3^-	SO_4^{2-}	CO_2	H_2S	O_2	Загальна мінералізація, г/л
Транспортні системи	6.8	14.3	9.9	575	14.5	360	11.4	5.8	0.05	5.0	0.85
Понурні зони	6.2	40.0	18	400	40.0	690	12.6	10.2	5.0	3.1	18.6

Примітка: 1.Вміст солі у воді траспортної системи приблизно 94 мг/л;; 2.Лужність і жорсткість води відповідно 1.35 і 1.45 мг-екв./л.

Високий рівень заряженості водних середовищ бактеріями ГТБ і СВБ пов'язаний зі сточними водами, зваженими мінеральними частинками з адсорбованими на них бактеріями, які переносяться з очисних споруд. Цьому сприяє слабка мінералізація водних гідротехнічних басейнів (89-186 г/л), близький до нейтрального pH водних середовищ (6.2-7.6), наявність в гідротехнічній воді розчиненого кисню (0.2-3.1мг/л), пітримуючого життєдіяльність аеробних вуглеводоокислюючих і тіонових бактерій, розчиненого вуглекислого газу (10-50мг/л), сприяючого розвитку автотрофних бактерій, сульфат-аніонів (86-125мг/л), які слугують споживчим середовищем для СВБ, розчинених у воді легких вуглеводів, мулової сировини – джерела ГТБ, а також оптимальна для розвитку СВБ стала температура 20-40°С (див. табл.3.2).

Слід звернути увагу на наступну особливість, яка може проявлятися у випадку транспортування обводненої суміщі разом з домішкаміи газів – це при розшаруванні структури потоку бактерії СВБ і ГТБ спричиняють розвиток одного із самих небезпечних видів локальної корозії – свищів (пітингів), а також корозійно-механічних розривів трубних конструкцій по

нижній утворюючій труб у вигляді чітко вираженої канавки чи каньону (так звана, канавкова корозія).

Вищевикладені міркування можна покласти в основу трактовки наступного механізму локального корозійного руйнування металоконструкцій (трубопроводів, колекторів та ін. металоконструкцій) в умовах багатьох діючих ГЕС, який протікає наступним чином. Присутність сірки і біологічних відкладень бактерій в продуктах корозії поблизу каньона, на дні та на стінках зародкових виразок (табл.2.3), а також сам характер накопичення зародків у вигляді колоній в поєднанні з високим вмістом СВБ у водному продукті дають основу стверджувати, що початковою стадією локального корозійного пошкодження металу притаманний біологічний характер.

Розглянемо детально механізм розвитку корозійного ураження металу (на прикладі трубпроводу) у вигляді пітингу на різних стадіях процесу (рис.3.5 і 3.6).

Перша стадія – біологічний характер початкової стадії локального корозійного руйнування (зона 1 рис.3.3) може протікати по одному із двух запропонованих варіантів:

а) *анаеробний процес* (відсутність необхідного для окиснення кисню):

СВБ

↓

$SO_4^{2-} \rightarrow S^{2-} + 2O_2$ (3.1)

СВБ

↓

$2H^- + SO_4^{2-} + 8e^- \rightarrow H_2S + 4H_2O$; (3.2)

б) *аеробний процес* - в присутності кисню за рахунок енергетико-ферментативної реакції:

СВБ

↓

$SO_4^{2-} + 4H_2O + 8e^- \rightarrow S^{2-} + 8OH^-$; (3.3)

Згідно існуючих уявлень [3], реакція (3.3) може сприяти електрохімічній корозії заліза, коли, наприклад, частково використовуються електрони, які звільнені за анодним процесом, тобто

$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^{-}$; (3.4)

чи зв'язуються утворені іони Fe

$Fe^{2+} + S^{2-} \rightarrow FeFeS$; (3.5)

Тут може проходити реакції:

$S^{2-} + H_2O \rightarrow HS^{-} + OH^{-}$. (3.6)

$HS^{-} \rightarrow H^{+} + e^{-} + S^{2-}$. (3.7)

Утворені в результаті біогенного процесу молекули сіркаводню можуть здійснювати каталітичну дію на протікання реакцій

$H^{+} + H^{+} \rightarrow H_2$; (стадія молізації водню) (3.8)

$H_2S_{адс} + 2e^{-} \rightarrow 2H + S^{2-}$; (3.9)

$H_2S + e^{-} \rightarrow H + HS^{-}$; (3.10)

$HS^{-} + H_2O \rightarrow H_2S\uparrow + H_2O$. (3.11)

Дісоціація H_2S проходить в дві стадії:

$H_2S \rightarrow H^{+} + HS^{-}$; (3.12)

$HS^{-} \rightarrow H^{+} + S^{-}$. (3.13)

Взаємодія сіркаводню, розчиненого у водній суміші, з поверхнею металу здійснюється за реакціями:

$2H_2 + Fe \rightarrow Fe^{2+} + 4H$; (3.14)

$Fe^{2+} + S^{2-} \rightarrow FeS\downarrow$;

$H + H \rightarrow H_2\downarrow$. (3.15)

В присутності тіонових сіркоокислюючих бактерій (ТСОБ) сульфід окислюється до сульфат-іонів сірчастої кислоти за реакцією:

ТСОБ

↓

$FeS_2 + H_2O + 3.5O_2 \rightarrow FeSO_4 + H_2SO_4$. (3.16)

Далі найбільш імовірно протікання наступних реакцій, які підтверджуються результатами аналізу утворених фаз в продуктах корозії (див табл.2.2):

$2FeSO_4 + H_2SO_4 + 0.5O_2 \rightarrow Fe_2(SO_4)_3 + H_2O$, (3.17)

$Fe(SO_4)_3 + 2FeS_2 \rightarrow 3FeSO_4 + 4S^o$, (3.18)

$S^o + 2e^- \rightarrow S$; (3.19)

$S + H_2O + 3/2O_2 \rightarrow H_2SO_4$; (3.20)

$H_2SO_4 \rightarrow 2H^+ + SO_4^{2-}$. (3.21)

В результаті взаємодії за реакціями (3.16)-(3.21) помітно зростає степень кислотності мінерального водного середовища (pH середовища знижується з 7-8 до 5-6), спричиняючи підвищення його корозійної активності.

Крім того, на поверхні металу (в об'ємах тонкої рідкої плівки) відбувається взаємодія адсорбованих іонів сірки і заліза за реакціями:

$Fe^{2+} + S^{2-}_{адс} \rightarrow (FeS)^{2-}_{адс} + 2e^- + FeS_{rb}$, (3.22)

$FeS_{rb} + 2H_3O^- \rightarrow Fe^{2+} + 2H_2O + H_2S$. (3.23)

Із рівнянь (3.22) і (3.23) слідує що сульфід-іони $S^{2-}_{адс}$ в порівнянні з $OH^-_{адс}$ і $S^{2-}_{адс}$ вступають в електро-хімічну взаємодію із залізом, тобто реалізується анодний процес розчину заліза:

$Fe + OH^- \rightarrow FeOH^-_{адс} \rightarrow Fe^{2+} + 2e^-$; (3.24)

чи $Fe + n(OH^-) \rightarrow (FeOH)_{n(ТП)}\downarrow + ne^-$. (3.25)

Як слідує з результатів аналізу продуктів корозії (див. табл.3.3), під осадами і відкладеннями навіть при незначній кількості кисню (менше 0.02мг/л) створюються, мабуть, сприятливі умови для активного процесу мікробіологічної корозії в присутності СВБ, сприяючих здійсненню реакції:

СВБ

↓

$Fe^{2+} + SO_4^{2-} + H_2O \rightarrow FeS + Fe(OH)_2 + OH^-$. (3.26)

В гідротехнічних водах, контактуючих безпосередньо з металоконструкціями, міститься до 200мг/л закисного заліза, яке реагує з киснем при його розчиненні:

$Fe^{2+} + OH^- \rightarrow Fe(OH)_2$; (3.27)

$4Fe(OH)_2 + O_2 + 2H_2O \rightarrow 4\,Fe(OH)_3$. (3.28)

Отже, реакції (3.1)-(3.28) описують найбільш імовірні шляхи появу сірки в продуктах корозії, наприклад в основі і на бокових стінках зародкових виразок, в результаті біологічної дії бактерій СВБ і ГТБ, а також початковий процес корозії внутрішньої поверхні стінки металевої труби. Відсутність чи незначна наявність сірки на стінках і на дні каньону, а також на стінках гофрированого циліндра свіща (фітинга) – див. зоии I-III на рис.2.2, див. табл.2.3) дозволяє припустити, що наступні стадії розвитку локальної корозії протікають вже не по біологічному. а по електро-хімічному механізму. Початкове точкове ураження кристалічної структури металу біологічною корозією спричиняє перерозподіл первісно існуючих остаточних внутрішніх напружень.

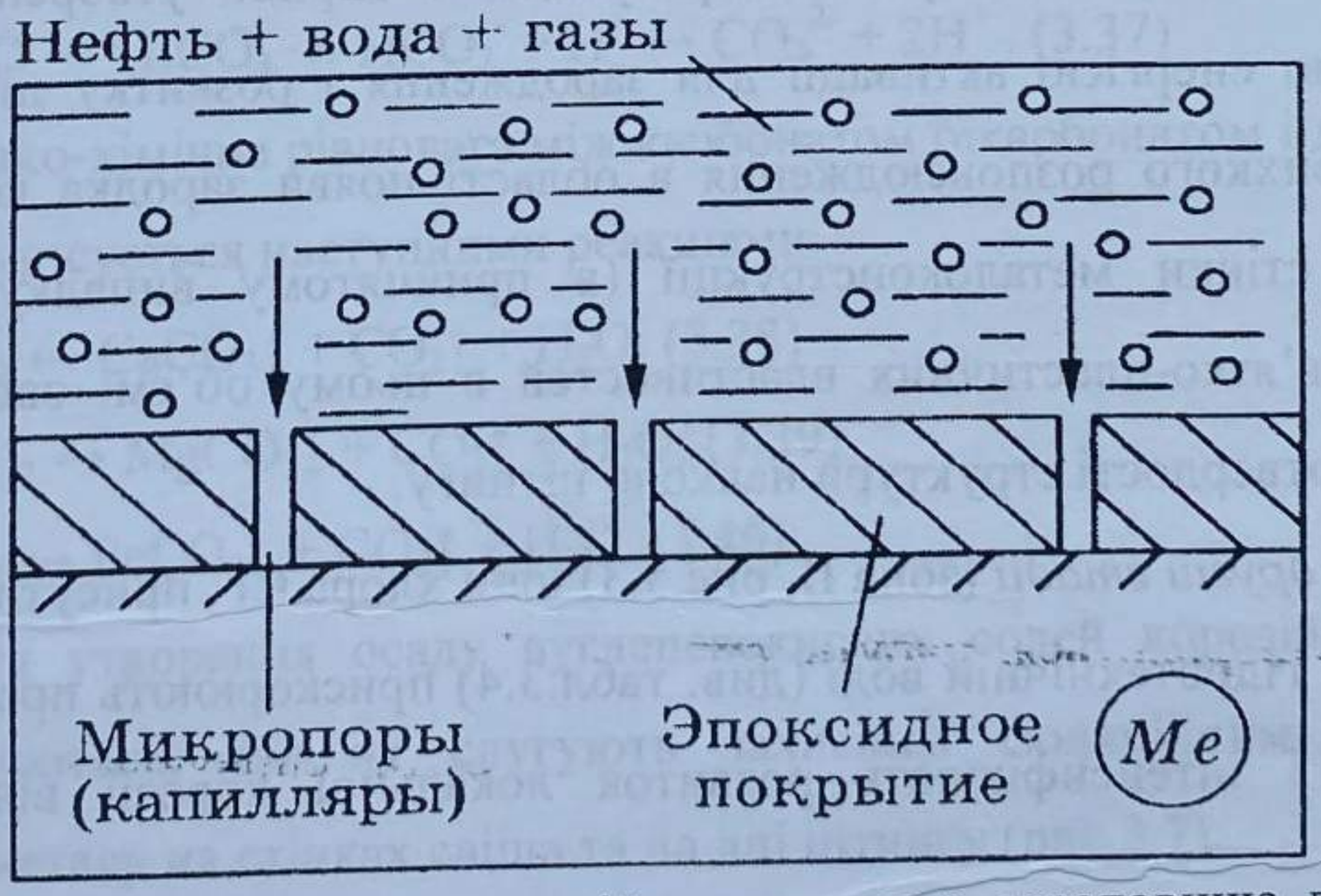


Рис.3.5.Схема проникнення корозійно-активного середовища до поверхні стінки гідротехнічних кріплень ГЕС.

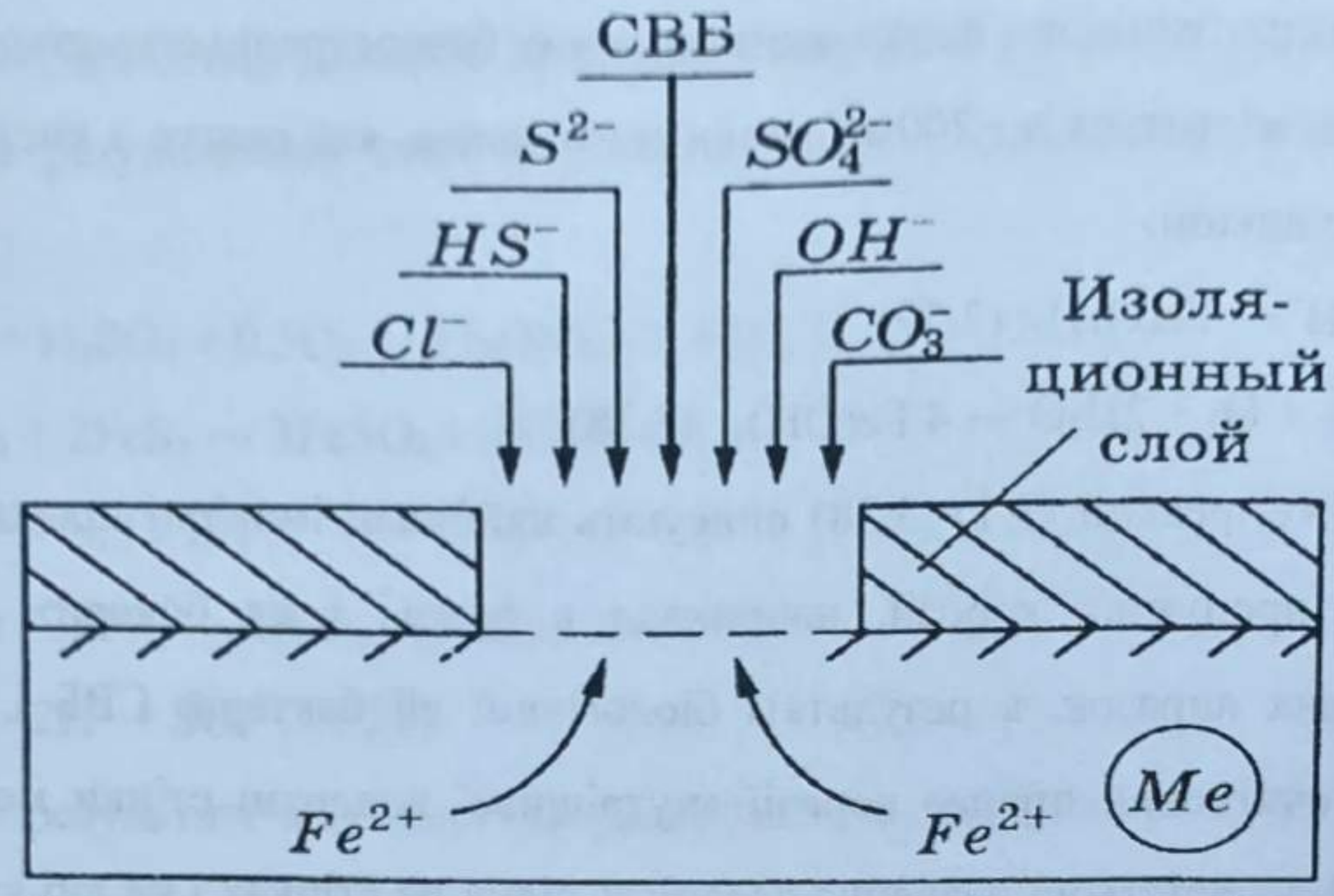


Рис.3.6.Схематичне зображення проникнення корозійно-активних елементів на поверхню стінки кріплення ГЕС.

Тому точку напруження можна розглядати як концентратор, від якого розповсюджуються мікротріщини (рис.3.5; 3.6). В зв'язку з інтенсивним наводненням наближеного до зародка об'єму метала (рис.3.7) в гострії мікротріщин досягаються значні по величині мікронапруження, що спричиняє крихкий рост мікротріщин і сприяє утворенню зон з підвищеною енергією активації для зародження і розвитку пітингів. На користь крихкого розповсюдження в області появи зародка корозійного ураження стінки металоконструкції (в прийнятому випадку труби) і зниження в'язко-пластичних властивостей в цьому об'ємі свідчать дані щодо мікротвердості структури навколо пітингу.

2.*На другій стадії* (зона II, рис.3.3) іони хлора Cl^-, присутні в значній кількості у гідротехнічній воді (див. табл.3.4) прискорюють процес іонізації заліза і інтенсифікують розвиток локальної корозії відповідно з реакціями:

$$Fe^{3+} + Cl^- \rightarrow FeCl_2\downarrow; \quad (3.29)$$

$$FeCl_2 + 2H_2O \rightarrow 2HCl + Fe(OH)_2\downarrow; \quad (3.30)$$

$$2HCl + Fe \rightarrow FeCl_2 + H_2\uparrow; \quad (3.31)$$

$$Fe^{3+} + Cl^- \rightarrow FeCl_3\downarrow; \quad (3.32)$$

$3HCl + Fe \rightarrow FeCl_3 + 3/2H_2$. (3.33)

Продукти реакції (3.29)-(3.32), виявлені в зоні II (див рис.3.3 і табл.3.3) підтверджують механізм, основну роль в якому грають іони хлора Cl^-.

3. *На третій стадії* відбувається інтенсивне руйнування кристаліч-ної структури металу з утворенням об'ємних оксидів карбонатів і бікарбонатів всередині тріщин що сприяє додатковому створенню структурних напружень спричиняючи розклинюючи дію в гирлі вершин тріщин. Стимулює на цій стадії, на наш погляд, присутній в гідротехнічній водяній суміші у великій кількості попутний газ CO_2, який підвищує кислотність середовища (знижує pH).

Нижче наведені реакції, згідно яких найбільш імовірно протікає процес корозії:

$Ca^{2+} + CO_3^{2-} \rightarrow CaCO_3$; (3.34)

$Fe^{2+} + CO_3^{2-} \rightarrow FeCo_3$; (3.35)

$Mg^{2+} + CO_3^{2-} \rightarrow MgCo_3$. (3.36)

Аніон CO_3^{2-} утворюється в результаті взаємодії CO_2 і H_2O по реакції:

$CO_2 + H_2O \rightarrow H_2CO_3 \rightarrow HCO_3^- + H^+ \rightarrow CO_3^{2-} + 2H^+$. (3.37)

Фізико-хімічна рівновага між карбонатом бікарбонатом і двооксидом вуглецю описується наступними реакціями:

$Ca(HCO_3)_2 \leftrightarrow CaCO_3\downarrow + CO_2\uparrow + H_2O$; (3.38)

$Mg(HCO_3)_2 \leftrightarrow MgCO_3\downarrow + CO_2\uparrow + H_2O$; (3.39)

$Fe(HCO_3)_2 \leftrightarrow FeCO_3\downarrow + CO_2\uparrow + H_2O$. (3.40)

Після утворення осаду вуглецевокислих солей корозійні процеси загальмовуються, так як слугують захисним ізоляційним шаром на поверхні металу на стінках свіща та на дні пітингу (рис.3.7).

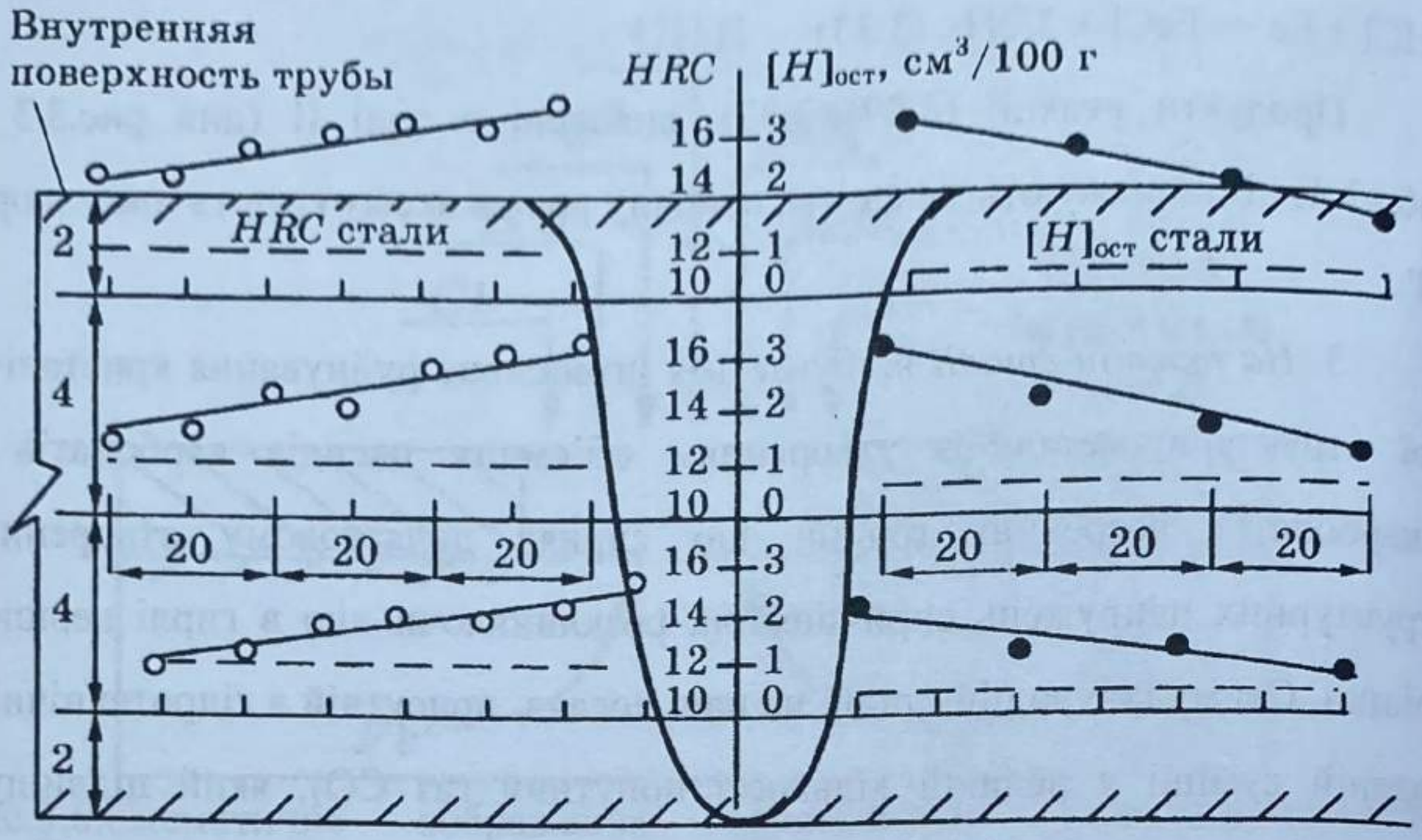


Рис.3.7.Розподілення залишкового водню і мікротвердості по перерізу стінки кріплення гідротехніічних споруд (навколо корозійного пітингу) - (свіща).

Зростання і поглиблення виразок в результаті хлоридно-вуглецевокислотної корозії сприяє формуванню каньону на місці першопочаткового сімейства зародків. Прогресуюче руйнування стінки труби в самому глибокому місці каньону (зона III на рис.3.3), де концентруються хлориди оксиди і карбонати (див табл.3.3), закінчується її розкриттям у вигляді наскрізного свіща (пітингу).

Важним аргументом на користь хлоридно-вуглецекислотного механізму розвитку локальних корозійних руйнувань є той факт, що результати додаткових (рис.3.8) свідчать про різке збільшення швидкості корозії метала при наявності в середовищі потоку хлора і попутного вуглецевого газу. При цьому випробували зразки сталі марки ВСт3сп, вирізані із трубних конструкцій кріплень стінок ГЕС, які піддавалися локальним корозійним ушкодженням з подальшим руйнуванням.

Крім того, дія хлоридо-вуглецевокислотного механізму розвитку пітингових корозійних ушкоджень підтверджується тим, що локальні

руйнування різного обладнання і металевих конструкцій відбуваються в тих місцях гідротехнічних споруд, де потоки води з газом містять короткочасні концентрації хлор-іонів Cl^- від 8000 до 1600мг/л і CO_2 від 50 до 250 мг/л. Із досвіду експлуатації гідротехнічного обладнання слідує, що коли вміст хлоридів і вугкислого газу стабільно і не перевищує 300-800мг/л і 5-20мг/л відповідно, то подібного виду руйнування металоконструкцій не траплялися.

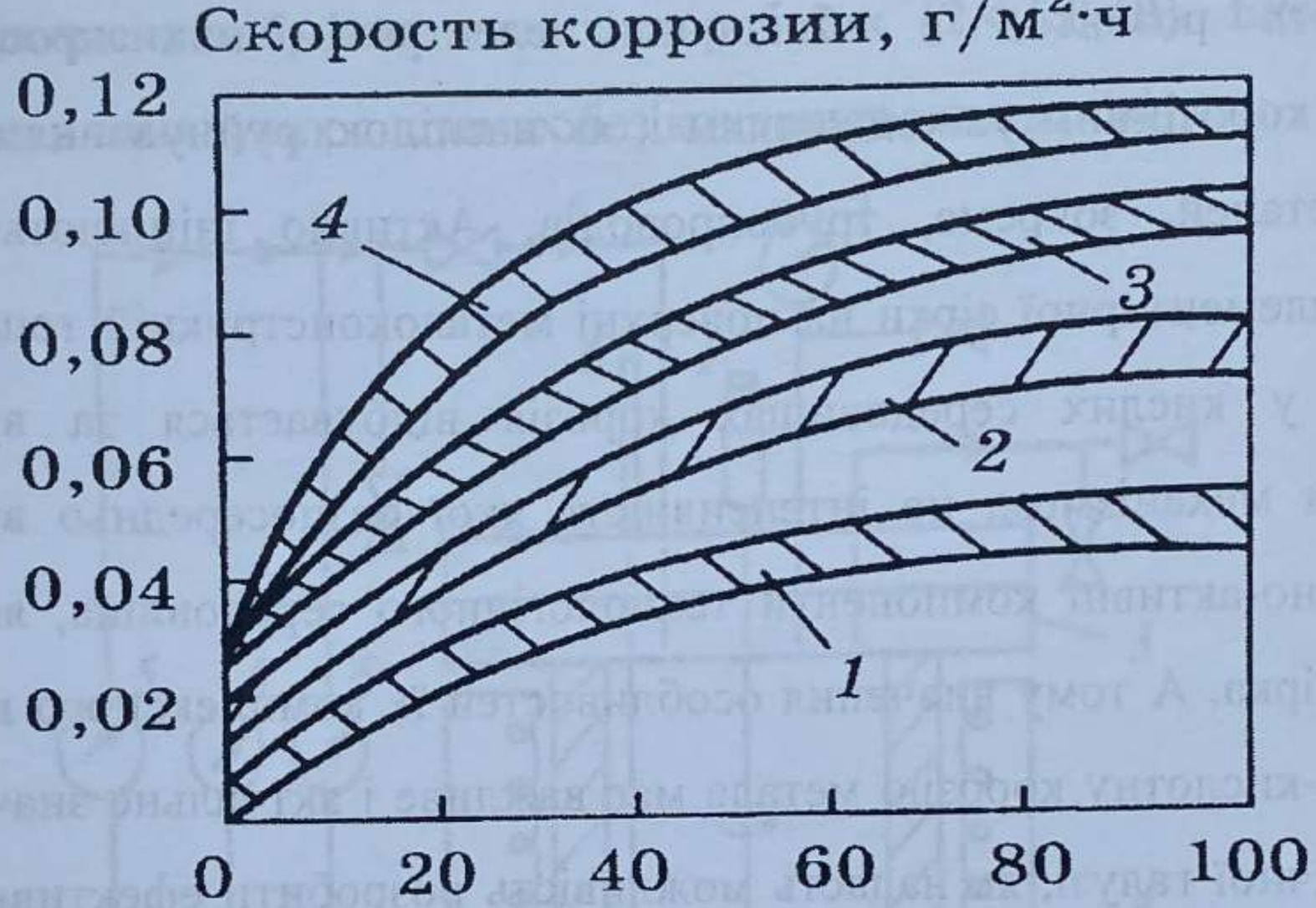


Рис.3.8. Вплив концентрації *NaCl* на швидкість корозії металу стінки кріплення ГЕС із сталі 5 при t=40 °С. Штриховані області 1 – модельне середовище бензин-розчин *NaCl* в очищеній воді; 2 – 0 МПа CO_2 ; 1.5МПаH_2S; 3 – 1.4МПа CO_2; 0МПа H_2S; 4 – 1.4МПа CO_2 ; 1.5МПа H_2S.

РОЗДІЛ 4. ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ АГРЕСИВНОГО СЕРЕДОВИЩА НА ВУГЛЕЦЕВОКИСЛОТНУ КОРОЗІЮ СИЛОВИХ КОНСТРУКЦІЙ ТА ТЕХНОЛОГІЧНОГО ОБЛАДНАННЯ ГІДРОТЕХНІЧНИХ СПОРУД

Актуальність теми. Технологічні середовища гідротехнічного виробництва зі складним комплексом хімічних елементів і сполук зумовлюють розвиток в обладнанні електрохімічних процесів, які сприяють корозійним ушкодженням і, як наслідок, руйнуванням робочих вузлів, деталей, зокрема, трубопроводів. Активно ініціюють корозію залишки елементарної сірки на поверхні металоконструкцій тощо. В усіх випадках у кислих середовищах корозія відбувається за вуглецево-кислотним механізмом, на інтенсивність якої безпосередньо впливають такі хімічно-активні компоненти технологічного середовища, як кисень, водень і сірка. А тому вивчення особливостей їх комплексного впливу на вуглецево-кислотну корозію метала має важливе і актуальне значення для гідротехнічної галузі, як надасть можливість розробити ефективні методи протидії корозійно-механічному пошкодженню і руйнуванню гідротехнічних металевих конструкцій.

Мета дослідження – експериментальне і теоретичне вивчення впливу хімічно-активних компонентів кисню, водню і сірки на механізм протікання вуглецево-кислотної корозії сталі гідротехнічного обладнання, спричиненої присутністю в агресивному технологічному середовищі вуглецевого газу.

Методика досліджень.В якості матеріалу використовували вуглецеву сталь марки 20, яка широко впроваджена у виготовленні головних металоконструкцій і мостових шляопроводів на гідротехнічних спорудах. Хімічний склад сталі 20 (в %):0.21C; 0.25Si; 0.70Mn; 0.029P; 0.028S; 0.02Ni; 0.02Cr; ≤0.01Mo. Механічні властивості сталі 20:$\sigma_т$ =271МПа; $\sigma_в$ = 486МПа; δ =30.8%.

Принципіальна схема експериментальної апаратури приведена на рис.4.1 і 4.2. В роботі, крім автоклава, використовували також установку з байпасним контуром для дослідження впливу O_2 на вуглецевокислотну корозію зразків, вирізаних безпосередньо з твотаврових мостових балок (прогонів) гребель. Експериментальні зразки мали розміри 40x10x5мм для випробувань в установці з байпасним контуром. Для випробувань в автоклаві використовували зразки-свідки квадратних розмірів 100x50x5мм згідно рекомендацій, викладених в роботах [2,4,6,8,10]. Експерименти проводили в замкнутих системах без контактування з повітром.

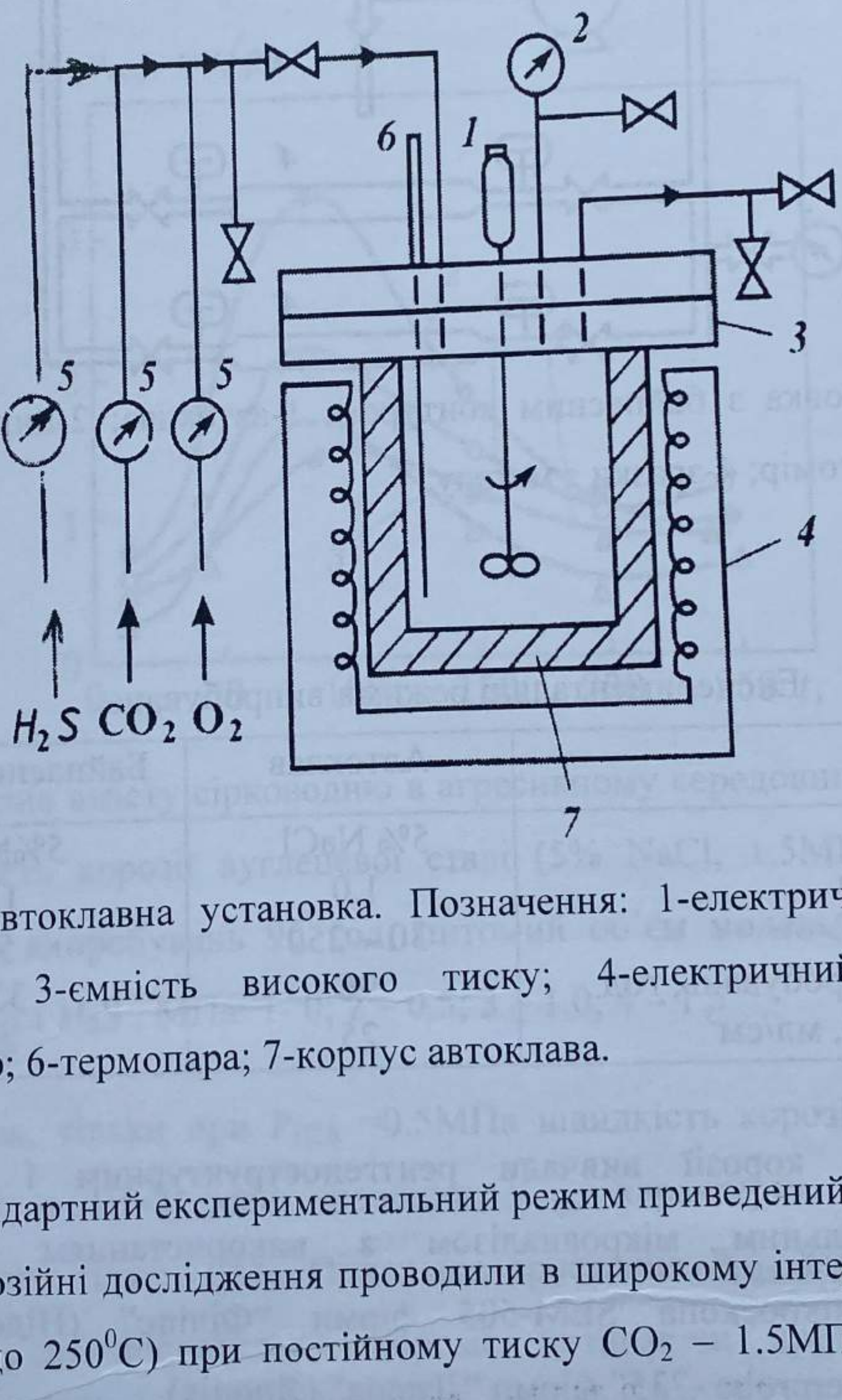


Рис.4.1. Автоклавна установка. Позначення: 1-електрична мішалка; 2-манометр; 3-ємність високого тиску; 4-електричний нагрівач; 5-витратомір; 6-термопара; 7-корпус автоклава.

Стандартний експериментальний режим приведений в табл.4.1.

Корозійні дослідження проводили в широкому інтервалі температур (від +30 до 250^0C) при постійному тиску CO_2 – 1.5МПа. Для вивчення впливу сірки і водню на корозію метала в експериментах використовували сірководень H_2S, парціальний тиск якого (P_{H2S}), а також кисню (P_{O2})

змінювали дискретно в інтервалі 0–1.5МПа. Підготовку зразків, регулювання температури розчину, тиски CO_2, H_2S, O_2 і вимірювання необхідних параметрів проводили відповідно стандартних методик [1,8,18-21].

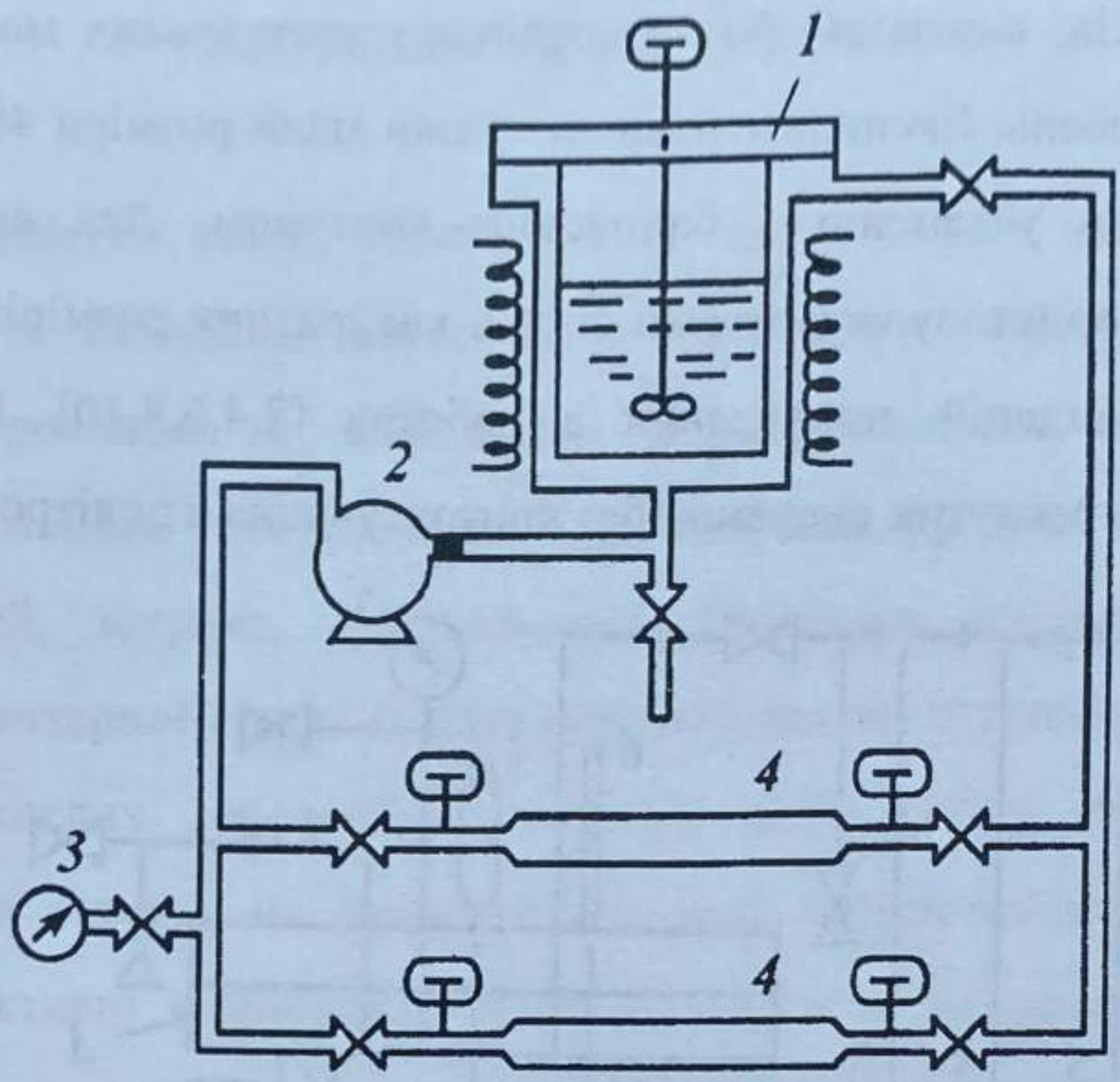


Рис.4.2. Установка з байпасним контуром: 1-автоклав; 2-циркуляційний насос; 3-витратомір; 4-зразки з металу.

Таблиця 4.1

Експериментальні режими випробувань

Параметри	Автоклав	Байпасний контур
Розчин	5% NaCl	5%NaCl
Тиск CO_2, МПа	1.0	1.5
Температура, ^0C	30 – 250	55
Тривалість випробувань, год	96	336
Питомий об'єм, мл/см^3	25	42

Продукти корозії вивчали рентгеноструктурним і локальним рентгеноспектральним мікроаналізом з використанням растрового електронного мікроскопа SEM-505 фірми "Філіпс" (Нідерланди) і аналізатора "Superprobe -735" фірми "Джеол" (Японія).

Результати досліджень і їх обговорення. Вплив вмісту H_2 і O_2 на швидкість корозії в широкому інтервалі температур показані на рис.4.3 і 4.4 відповідно. В табл.4.2 і 4.3 приведені результати рентгеноструктурного аналіза продуктів корозії зразків, випробуваних в автоклавних умовах, а також з пошкоджених конструкцій. Ефект взаємного впливу H_2S і температури на корозійну стійкість вуглецевої сталі ілюструє рис.4.5.

Із аналіза даних рис.4.3 випливає, що з підвищенням парціального тиску H_2S в суміші в інтервалі температур 20-80^{0}C швидкість корозії зростає.

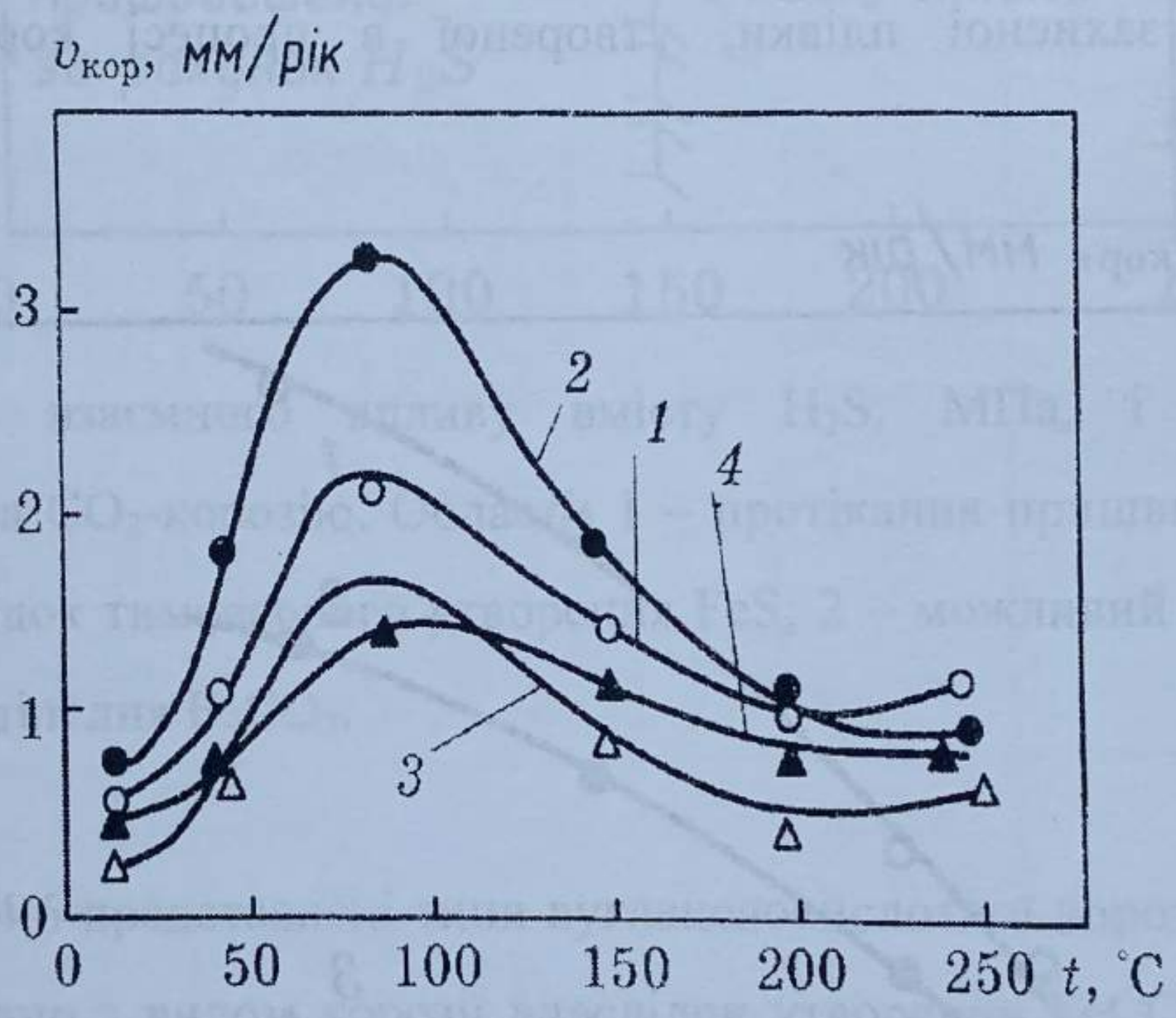


Рис.4.3.Вплив вмісту сірководню в агресивному середовищі і температури на швидкість корозії вуглецевої сталі (5% NaCl, 1,5МПа CO_2 + H_2S). Тривалість випробувань 96 год; питомий об'єм модельного розчину 25 мл/см^3. Вміст H_2S , МПа: 1- 0; 2 – 0.5; 3 – 1.0; 4 – 1.5.

Однак, тільки при P_{H2S} =0.5МПа швидкість корозії значно росте і перевищує в 1.5-2 рази значення $V_{кор}$, характерні для середовища, втримуючого тільки CO_2. Подальше зростання P_{H2S} від 0.5 до 1.5МПа приводить до послаблення корозії, визиваючи протилежний ефект, особливо в температурному інтервалі 100-250^{0}C. Захисна плівка з $FeCO_3$ утворюється як продукт корозії з такими ж характеристиками, що і в

середовищі чистого CO_2. Рентгеноструктурний аналіз підтверджує, що $FeCO_3$ є головним продуктом корозії незалежно від того, містить CO_2 в собі сірководень чи ні. Не було встановлено признаків утворення FeS в продуктах корозії при усіх параметрах вмісту сірководню. Коли навіть і спостерігалися виділення FeS, то вони були розподілені у вигляді диспергованих частинок в продуктах $FeCO_3$.

Із рис.4.3 видно, що концентрація O_2 в суміші чинить істотний вплив на швидкість корозії тільки при температурі 40-80^{0}C. При високих температурах (100-200^{0}C) кисень реально не чинить замітного впливу на властивості захисноі плівки, утвореної в процесі корозії при цих температурах.

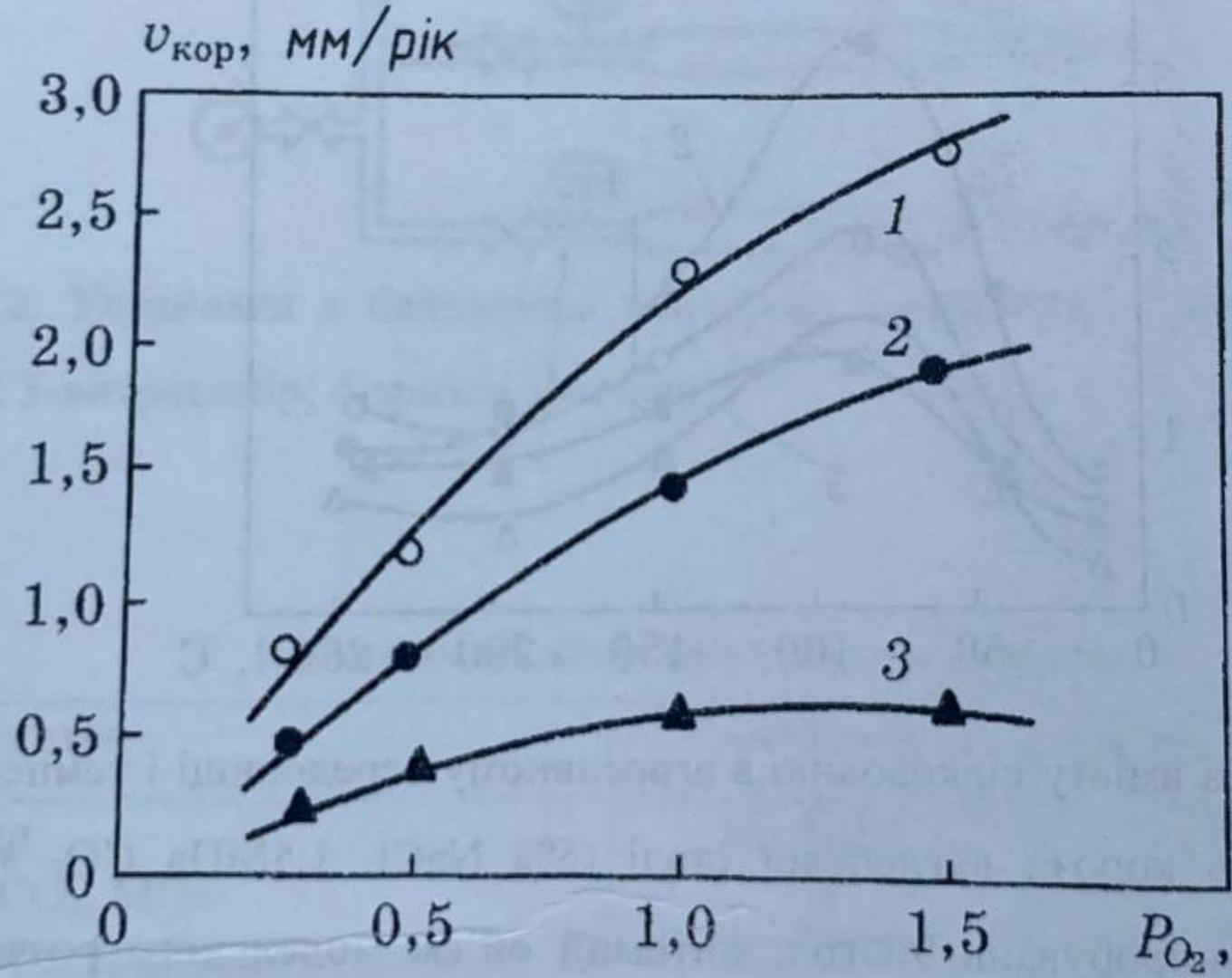


Рис.4.4. Вплив вмісту кисню в агресивному середовищі на швидкість корозії вуглецевої сталі (5% NaCl; 1,5МПа CO_2). Термін випробувань 96 год; питомий об'єм модельного розчину 25 мл/см^3. Температура (^{0}C): 1 – 80; 2 – 40; 3 – 150.

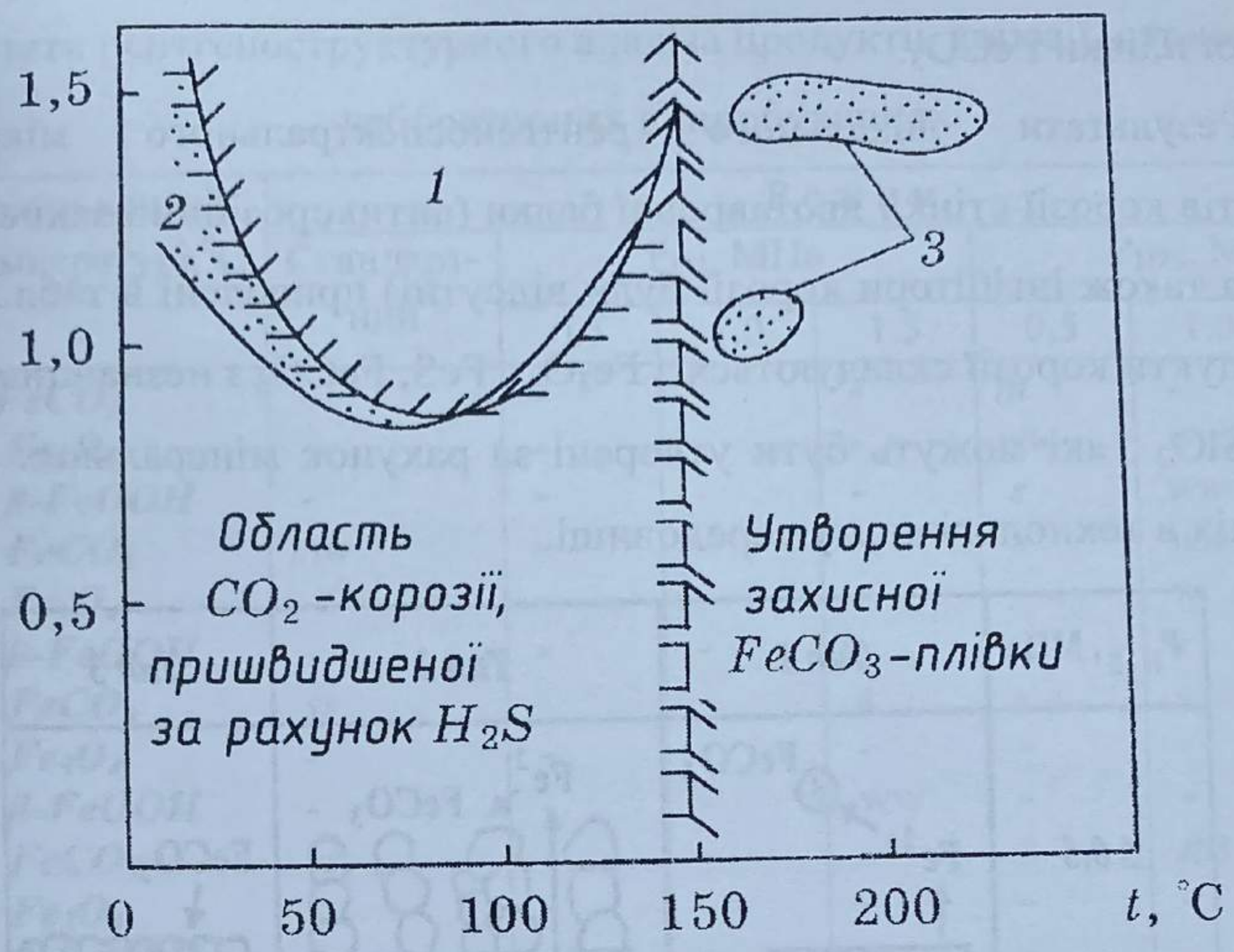


Рис.4.5.Ефект взаємного впливу вмісту H_2S, МПа, і температури середовища на CO_2-корозію. Області: 1 – протікання пришвидшеної CO_2-корозії внаслідок тимчасового утворення FeS; 2 – можливий осад FeS; 3 – одночасне виділення $FeCO_3$.

На рис.4.6 представлені типи вуглецевокислотної корозії, класифікованої відповідно з видом корозії внаслідок утворення $FeCO_3$ –плівки, які названі типами 1, 2 і 3. Кожний з них класифіцированый як корозія без осаду її продуктів (тип 1), з осадом пористого $FeCO_3$ (тип 2) і з осадом захисної плівки $FeCO_3$, яка містить дисперговані частинки FeS (тип 3).

Підвищення концентрації O_2 в суміші прискорює CO_2 – корозію по типу 1 і 2, але не впливає на її швидкість по типу 3. Тенденція впливу O_2 на CO_2-корозію вуглецевої сталі при температурі 40-80^{0}С підтвердилася також дослідженнями на установці з байпасним контуром (див. рис.4.4).

На рис.4.4 схематично відображений ефект взаємного впливу вмісту сірководню і температури середовища на CO_2-корозію, де представлені дві області:I– пришвидшеної CO_2 – корозії за рахунок H_2S; II – уповільненої

CO_2 – корозії внаслідок тимчасового утворення FeS; III – утворення захисної плівки $FeCO_3$.

Результати локального рентгеноспектрального мікроаналіза продуктів корозії стінки двотаврової балки (антикорозійний захист поверні балок, а також інгібітори корозії були відсутні) приведені в табл.2. Видно, що продукти корозії складуються з Fe_3O_4 , FeS, $FeCO_3$ з незначним об'ємом TiO_2 і SiO_2 , які можуть бути утворені за рахунок мінеральних домішок, присутніх в технологічному середовищі.

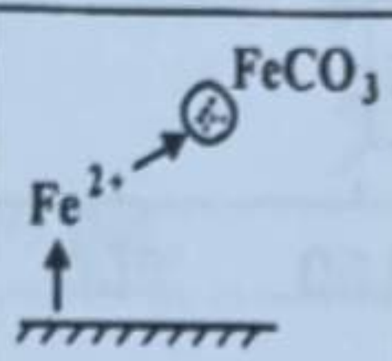
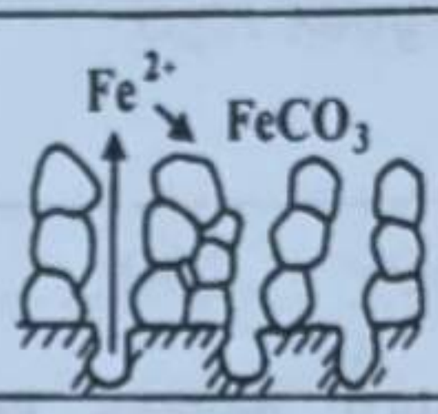
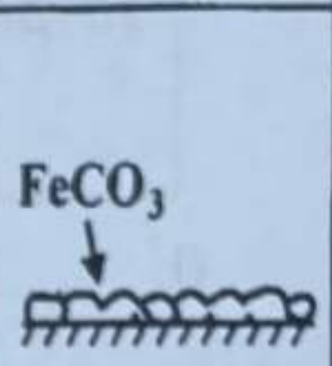
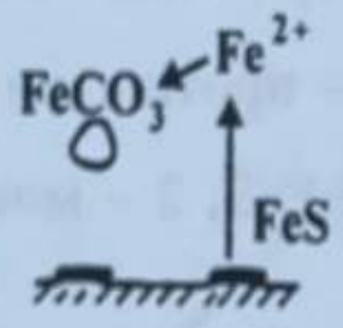
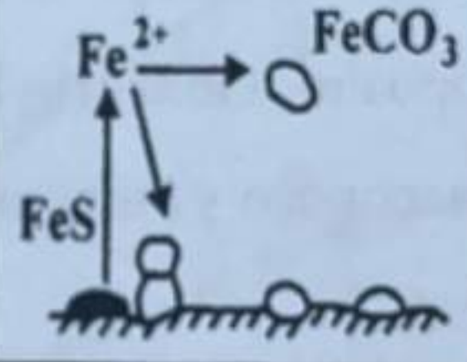
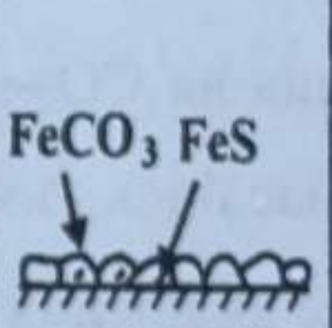
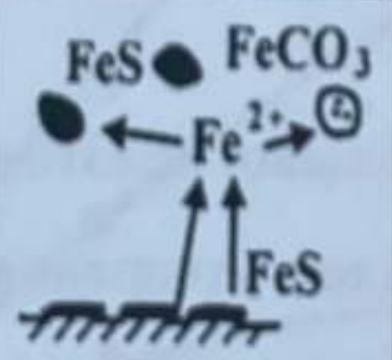
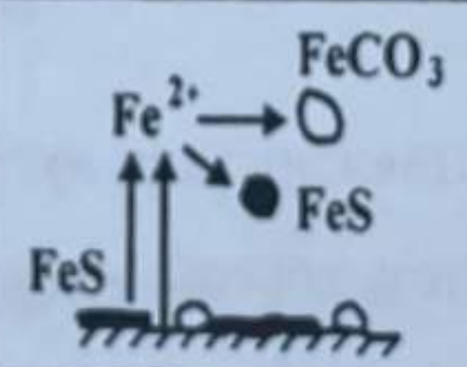
P_{H_2S}, МПа	*Тип 1*	*Тип 2*	*Тип 3*
≤ 0,5			
1,0			
1,5			

Рис.4.6.Типи CO_2-корозійного пошкодження вуглецевої сталі в залежності від температури і вмісту H_2S, МПа, в модельному середовищі.

Розглянемо детально механізм впливу H_2 і O_2 на CO_2-корозію. Як вже зазначалося, водень впливає на процес корозії двояко: пришвидшує корозію при низьких температурах і малих концентраціях і, навпаки, – уповільнює її у високотемпературній області ($\geq 150^0$C). Перше характерно для умов, утруднюючих осад продуктів корозії на підшару (тип 1 CO_2-корозії). З іншої сторони, чим вище вміст H_2, тим сильніше уповільнююча

Таблиця 4.1

Результати рентгеноструктурного аналіза продуктів корозії, отриманих при лабораторних випробуваннях

Продукти корозії при температурі, ^{0}C		Р е ж и м						
		Стандарт-ний	P_{O2}, МПа			P_{H2S}, МПа		
			0.5	1.0	1.5	0.5	1.0	1.5
30	***$FeCO_3$***	-	-	-	-	*m*	-	*w*
	Fe_3O_4	-	-	-	-	*ww*	*ww*	-
	β-FeOOH	-	-	-	-	*s*	*ww*	-
60	***$FeCO_3$***	*mw*	-	-	-	*s*	*ww*	*ww*
	Fe_3O_4	-	-	-	-	-	*w*	*ww*
	β-FeOOH	-	-	-	-	-	-	*ww*
80	***$FeCO_3$***	*ss*	-	-	s	-	-	-
	Fe_3O_4	-	-	-	-	-	-	-
	β-FeOOH	-	-	-	ww	-	-	-
100	***$FeCO_3$***	*ss*	-	-	-	s	*ms*	*s*
	Fe_3O_4	-	-	-	-	-	-	-
	β-FeOOH	-	-	-	-	-	-	-
150	***$FeCO_3$***	*ss*	*ms*	*ms*	s	s	*s*	*s*
	Fe_3O_4	-	*w*	-	-	-	-	-
	β-FeOOH	-	-	*ww*	ww	-	-	-
200	***$FeCO_3$***	*s*	-	-	-	s	*s*	*ms*
	Fe_3O_4	-	-	-	-	-	-	-
	β-FeOOH	-	-	-	-	-	-	-

Примітка: Інтенсивність рентгенограми:*ss*>*s*>*ms*>*mw*>*w*>*ww*.

Таблиця 4.2

Таблиця рентгеноструктурного аналіза продуктів корозії зруйнованих металоконструкцій гідротехнічних споруд

Продукти корозії	З о н а			
	Непокрита ділянка		Покрита ділянка	
	кородірувана	нормальна	кородірувана	нормальна
Fe_3O_4	*m*	*mw*	*s*	m
FeS	-	-	*w*	w
$FeCO_3$	*s*	-	*mw*	ww
$CaCO_3$	-	*m*	-	-
SiO_2	-	*w*	*w*	w
TiO_2	-	*mw*	*w*	ww

Примітка: Інтенсивність рентгенограми:*ss*>*s*>*ms*>*mw*>*w*>*ww*.

дія на корозію. Це характерно для температурної області, де спостерігається максимальна швидкість корозії в середовищі чистого CO_2 (тип 2 CO_2 –корозії).

Хоча признак утворення FeS-плівки чітко не встановлений, однак можна стверджувати, що осад FeS на підшару впливає на CO_2-корозію, так як умова експериментів (склад і режим середовища) були підібрані з урахуванням критичних значень для утворення і виділення FeS.

Як показує аналіз отриманих результатів, головними конкуруючими продуктами, утворуючимися в процесі CO_2-корозії в присутності H_2 і O_2, виявляються $FeCO_3$ і FeS. Велика ймовірність утворення також Fe_3O_4, однак тільки при температурах вище 250^0C.

В даній роботі був розрахований термодинамічний потенціал E, характеризуючий здатність утворення продуктів корозії і їх стійкість. Рівняння припускаємих реакцій взаємодії компонентів середовища з поверхнею метала, які використовуються для визначення потенціалу, приведені нижче [6,16,17]:

$$CO_2 + H_2O = H_2CO_{3(ad)} ;$$

$$Fe + H_2CO_{3(ad)} = FeCO_3 + 2H^+ + 2e^- ;$$

$$H_2S = H_2S_{(ad)} ;$$

$$Fe + H_2S_{(ad)} = FeS + 2H^+ + 2e^- .$$

Термодинамічні дані речовин представлені в табл.4.3

Таблиця 4.3

Термодинамічні дані речовин

Хімічні речовини	G^0, кДж/моль	S^0, Дж/Кмоль	C_p, Дж/моль·К					
			298,15		400		500	
Fe	0	27.15	25.02		27.41		29.25	
$FeCO_3$	-673.88	92.88	87.09		93.51		10.47	
H_2O	-237.19	69.96	75.15		75.15		75.15	
$CO_{2(г)}$	-394.4	213.64	37.12		41.31		44.61	
$H_2S_{(г)}$	-330.2	205.64	34.22		35.60		37.21	
			$C_p\|_{298.15}^{T} = [1/(T-298.15)]\cdot\int_{298.15}^{T} C_p \cdot dt$					
			333.15	373.15	423.15	473.15	523.15	573.15
FeS^*	-100.4	60.20	56.58	58.79	52.04	65.12	66.82	67.91
H^+	0	-20.9	96.2	130.0	138	146	159	163

Примітка: * - α-FeS< 138^0C<β-FeS.

Потенціал (Е) утворення продукта корозії $FeCO_3$ чи FeS виражається рівнянням [1,4,5]:

$$E = G_T^0/2F + RT/2F \cdot \ell n(N_{[N^+]} / N_{[CO2]} \text{ чи } N_{[H2S]}),$$

де G, F, R, T, N – свободна енергія при Т (градуси Кельвіна), постійна Фарадея, газова постійна, температура і концентрація компонентів чи сполук у суміші відповідно. При порівнянні ймовірності утворення продуктів корозії в експериментальному розчині: $\Delta E = E(FeS) - E(FeCO_3)$ незалежно від величини pH середовища. Результати розрахунку E(FeS) і $E(FeCO_3)$ при pH6, які виконані по спеціально написаній програмі за допомогою ЕВМ, приведені на рис.4.7.

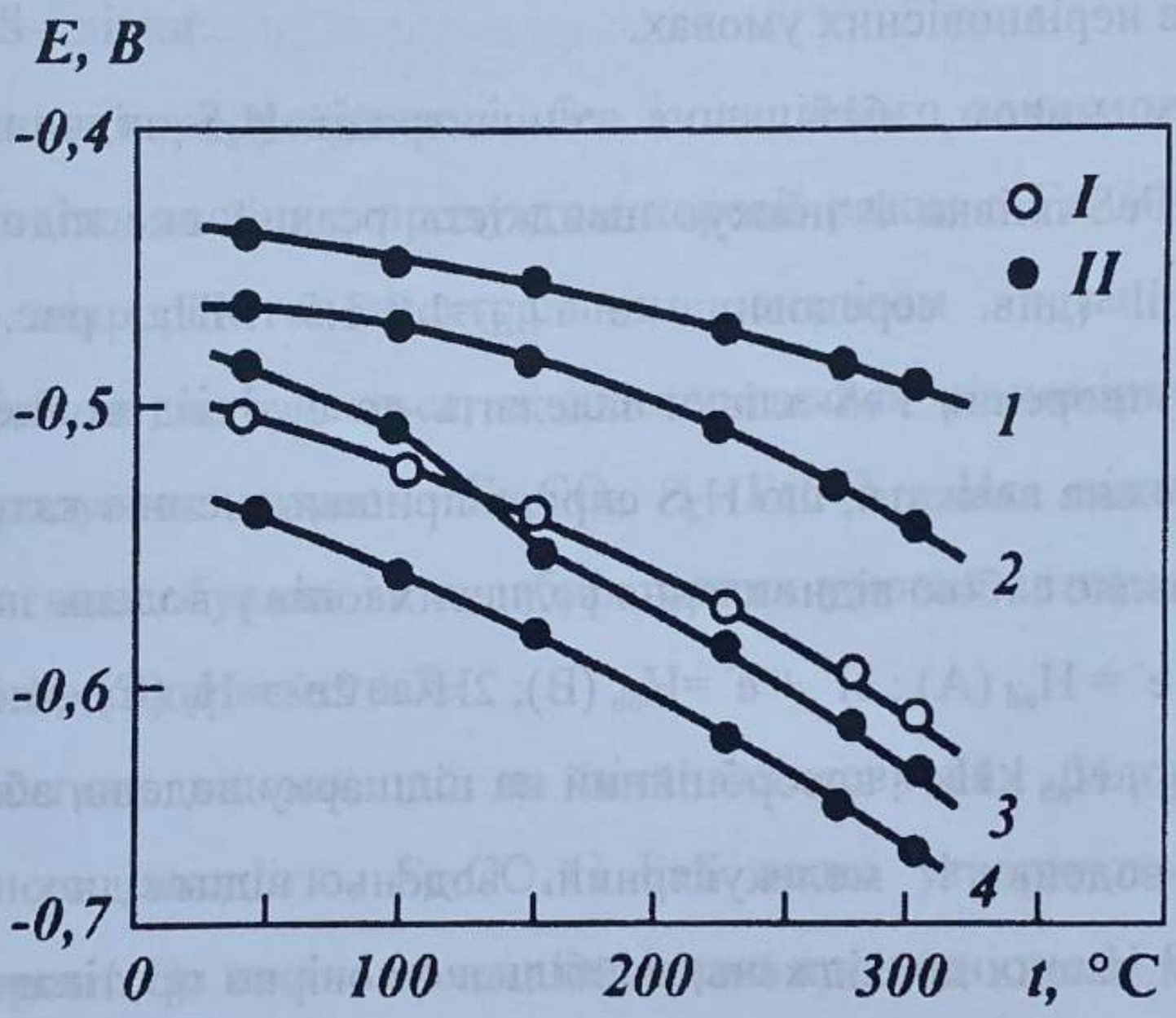


Рис.4.7. Потенціал утворення $FeCO_3$ і FeS (pH-6):I- $FeCO_3$ (P_{CO2} =1.5 МПа H_2S);II - FeS (1 – 0.2 МПа H_2S; 2 – 0.5 МПа H_2S; 3 – 1.0 МПа H_2S; 4 – 1.5 МПа H_2S);[α-FeS<138 ^{0}C<β-FeS).

Як випливає з даних рис.4.36, P_{H2S}=1.0 МПа відповідає критичній концентрації H_2S для врівноваженого утворення FeS в середовищі з P_{CO2} =1.5МПа. Це значить, що FeS є нестабільним продуктом корозії в умовах рівноваги і розчиняється повторно, навіть коли він тимчасово осаждався на підшарі в процесі корозії внаслідок локально високої концентрації іонів

Fe^{2+}. Крім того, чим вище концентрація H_2S і нижче температура, тим більш сприятливи умови створюються для утворення FeS. Основуючись на припущенні щодо тимчасового утворенні FeS, можна стверджувати, що процес корозії може стримуватися внаслідок зменшення площи реакційної зони, визваного покриттям її FeS-плівкою, після чого наступає повторне розчинення FeS. Тимчасово утворена FeS-плівка змінюється осаджуванням $FeCO_3$ в порівняно високій температурній області. Ми вважаємо, що швидкість корозії при температурі 150^0C і більше така висока, що тимчасово виділений FeS оточується захисною $FeCO_3$-плівкою і залишається в продукті корозії, тобто сполука FeS може утворюватися тимчасово в нерівновісних умовах.

Таким чином, збільшення концентрації H_2S підвищує здатність утворення FeS-плівки і знижує швидкість реакції внаслідок зменшення зони реакції (див. середовище з P_{H2S}=1.0-1.5 МПа, рис.4.3). Так як швидкість утворення FeS-плівки залежить по суті від концентрації іонів $[Fe^{2+}]$, то можна вважати, що H_2S сприяє пришвидшенню катодної реакції, яка представляє собою відновлення водневих іонів у водень згідно схеми:

$$H^+ + e^- = H_{ad}\ (A)\ ;\ H^+ + e^- = H_{ab}\ (B);\ 2H^+ + 2e^- = H_2\ (C),\ (4.1)$$

де H_{ad} , H_{ab} і H_2 – адсорбційний на підшарку водень, абсорбційний у підшарку водень і молекулярний водень відповідно. Судячи по результатам наших досліджень, найбільш ймовірно протікання реакції по механізмам (4.1) і (4.3), так як у випадку механізма (4.2), абсорбований водень визвав би утворення газових пузирів в приповерхневих шарах стальних зразків, що нами не встановлено в експериментах.

В присутності сірчатих аніонів SO_4^{2-} і сірководневого аніону HS^-, механізм корозії стальної поверхні протікає по катодній реакції [8,10]:

стадія ініціювання корозії:

$H_2O + e^- = H_{ad} + OH^-$; $H_2O = H^+ + OH^-$; $SO_4^{2-} + 8H_{ad} + H^+ = HS^- + 4H_2O$;

стадія стимулювання корозії: $HS^- + H^+ = H_2S$; $H_2S + e^- = H_{ad} + HS^-$; $SO_4^{2-} + 8H_{ad} + H^+ = HS^- + 4H_2O$; $H_2O = H^+ + OH^-$;

сумарна катодна реакція: $5H_2S + e^- + SO_4^{2-} = 6HS^- + 4OH^-$.

Спільний вплив H_2S і температури середовища на CO_2–корозію показаний на рис.4.6. В умовах непреривного потоку газу, коли склад флюїда підтримується стаціонарним, можуть реалізуватися різні стани, зокрема в середовищі з P_{H2S}=1.0-1.5МПа і низькою температурою (≤120-150^{0}C) сполука FeS являється стабільним головним продуктом корозії. В цьому інтервалі температур і вмісту H_2S швидкість корозії зростає, в той же час вона майже гальмується при P_{H2S}≥1.0-1.5МПа і t =150^{0}C. Це можна пояснити тим, що при P_{H2S}=1.0МПа створюється максимальна концентрація H_2S, яка може бути критичною для утворення і відкладення на підкладці FeS-плівки.

В сильно кородуємій зоні, без ізоляційного захисного покриття, $FeCO_3$ являється головним продуктом корозії разом з Fe_3CO_4. Причому, локальним мікрорентгеноспектральним аналізом встановлено, що утворення FeS не відбувається, а спостерігається рівномірний розподіл сірки в продуктах корозії Fe_3CO_4 і $FeCO_3$. Це підтверджується результатами випробувань як в лабораторних умовах автоклава, так і на бурякоцукрових підприємствах.

Із практики відомо, що на ділянках таврових балок, покритих антикорозійною ізоляцією, Fe_3CO_4 і FeS легко утворюються в якості продуктів корозії. Це можна пояснити різною проникністю H_2S, CO_2 і H_2O, а також зменшенням активності CO_2 чи H_2CO_3 в зоні корозії. Коли процес корозії відбувається на зовнішній поверхні таврової (прогонної) балки, в зоні під ізоляційним покриттям, то вказані початкові продукти корозії мають тенденцію перетворюватися в $FeCO_3$-плівку, в якій FeS розподілений в сильно диспергованому вигляді. Деякі автори вважають [1,2,4,6], що початкові і тимчасово утворені осадки у вигляді FeS тісно пов'язані зі зниженням захисної здатності $FeCO_3$-плівки, створеній при підвищеній температурі.

Спільний вплив H_2S і O_2 на корозійний процес полягає в тому, що, крім звичайної катодної реакції, при CO_2-корозії ($H^+ \rightarrow H$) накладується швидкість катодної корозії, спричиненій O_2 чи H_2S.

Можна припустити, що корозійні реакції виражаються наступними рівняннями:

$(H_2S)\ H^+ + e^- \rightarrow H$; (4.2)

$(O_2)\ O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$. (4.3)

Із рівняння (4.2) виходить, що однією з ролей H_2S виявляється сприяння відновленню водневих іонів, що дає можливість реалізації процеса (С) в рівнянні (4.1). В припусканні присутності великої концентрації CO_2 чи H_2CO_3 на поверхні підшару, генерування іонів $[H^+]$ відбувається швидко, що сприяє проходженню реакції (А) в рівнянні (4.1).

ВИСНОВКИ

1. Встановлено, що швидкість вуглецево-кислотної корозії вуглецевої сталі, спричиненої CO_2, зростає в 1.5-2 раза зі збільшенням вмісту у суміші H_2S ($P_{H2S} \leq 0.5$МПа) в інтервалі температур 20-80^{0}С. Подальше підвищення вмісту H_2S ($P_{H2S} \geq 0.5$-1.5 МПа) зменшує корозію, особливо в температурному інтервалі 100-250^{0}С, що визвано впливом на неї конкуруючого утворення сполук $FeCO_3$ і FeS.

2. Показано, що із збільшенням концентрації O_2 в суміші (P_{O2} =0-1.5МПа) швидкість вуглецево-кислотної корозії зростає в 3-4 раза в температурному інтервалі 40-80^{0}С. З підвищенням температури (100-250^{0}С) кисень по суті замітно не впливає на швидкість корозії.

3. Запропонована схема класифікації процесів вуглецево-кислотної корозії вуглецевої сталі на три типи відповідно з видом утворених продуктів корозії, що дозволяє оцінювати ефект комплексного впливу H_2S, O_2 і температури на характер CO_2-корозії.

4. Розрахований термодинамічний потенціал утворення продуктів вуглецево-кислотної корозії - $FeCO_3$ і FeS, отриманих в результаті

взаємодії суміші, яка містить CO_2 і H_2S з поверхнею зразків з вуглецевої сталі; визначені рівновагові умови утворення метастабільного FeS і його розчинення в основному продукті корозії - $FeCO_3$.

5. Показано, що спільнийє вплив H_2S і O_2 на процес протікання вуглецево-кислотної корозії полягає в підсиленні катодної реакції по відновленню водневих іонів.

РОЗДІЛ 5.НЕЙРОМЕРЕЖОВИЙ АНАЛІЗ БЕЗПЕЧНОГО РЕСУРСУ МЕТАЛЕВИХ КОНСТРУКЦІЙ ГІДРОТЕХНІЧНОГО ПРИЗНАЧЕННЯ

На прикладі системи "сталь 20 – хлоркисеньвмісне середовище" вперше показана можливість застосування нейромережевого моделювання для прогнозування локальних корозійних ушкоджень конструкційних сталей (профільного прокату) відповідального призначення. Моделювання процесів корозійної стійкості нейронною мережею виявляється ефективним інструментом аналіза і узагальнення експериментальних даних при корозії в умовах впливу багатьох факторів і недостачі інформації. Вперше показана технологічна можливість використання нейромережевого аналізу для інженерної прогнозної оцінки корозійної активності бінарних систем модельних розчинів, які найбільш часто зустрічаються в умовах гідротехнічного сектору економіки. З використанням методу нейромережового моделювання встановлено, що в близьких до нейтральних хлористих середовищах характер розчинення низьковуглецевих сталей в більшій мірі обумовлено кислотністю розчину, чим концентрацією хлор-аніонів – активаторів корозійного процесу.

Аналіз літератури і формулювання проблематики. Аналіз вітчизняної і зарубіжної літератури [5-21] вказує на велику різноманітність, значний об'єм інформації про механізми, причини, фактори і умови корозійних руйнувань металевих конструкцій, зокрема виготовлених із профільного прокату, які довготривало експлуатуються в корозійно-активних середовищах. Протиріччя такої інформації утруднює розробку і використання ефективних антикорозійних заходів з підвищення експлуатаційної надійності таких інженерних конструкцій. В теперішній час важливою проблемою є пошук нових методів аналізу наявної інформації. Можливості її вирішення полягають у використанні нових

інформаційних технологій, складовою частиною яких виявляються інтелектуальні засоби обробки результатів експериментів, зокрема такі, як штучні нейронні мережі (ШНМ).

В якості інструментального середовища для моделювання інтерфейсу вибрана система MATLAB. Система MATLAB (MATrix LABoratory - матрична лабораторія) створена спеціалістами фірми Math Works, Inc як мова програмування високого рівня для технічних обчислень.

Сучасні версії системи MATLAB поставляються на ринок інформаційних послуг разом з пакетом розширення Simulink, призначеним для моделювання динамічних систем, моделі яких складаються з окремих блоків (компонентів). Цей пакет є яскравим представником програм, створених на основі системи MATLAB. Один із таких пакетів – Neural Networks (нейронні мережі), представляє прикладні програми, які містять засоби для побудови нейронних мережей, і базуються на поведінці математичного аналогу нейрона.

Як показує досвід використання методу нейромережевого моделювання [1-5], він може бути використаний і до коррозійних процесів як багатофакторним системам, які представляють собою сукупність корозійно-хімічних характеристик метала та нелінійно міняються зі зміною параметрів середовища (аніонний склад, концентрація середовища, температура, pH і інш.).

Мета роботи. Дослідження безпечного ресурсу промислових (металевих) конструкцій відповідального призначення (наприклад гідротехнічні споруди), які тривалий період часу експлуатуються в корозійно-активних середовищах, за допомогою нейромережевого аналізу.

Методика експериментів. В роботі вперше зроблена спроба створення і навчання НМ на основі обмеженого набору експериментальних даних з метою отримання недостатніх відомостей для коректного прогнозування корозійної поведінки конструкційної сталі гідротехнічного призначення марки 20 у близьких до нейтральних хлористих середовищах.

Нейронні системи повинні передбачати швидкість поглиблення пітинга (точкової виразки) по любому набору відомих параметрів середовища (сульфат-іонів, хлорід-іонів, кисню, сірководню, температури, pH і інш.) і класифікувати стан корозійного середовища по прогнозованим значенням швидкості корозії.

Дослідження сводилися до визначення швидкості локального корозійного ураження стінок мостових конструкцій гідротехнічного призначення після їх експлуатації на протязі 45 років в різних експлуатаційних умовах, відмінних службовими характеристиками навколишнього середовища. Для порівняння використовували неексплуатовану сталь такої ж марки із резервного запасу. Досліджено більше 50 зразків стальних балок, виготовлених із вітчизняної вуглецевої сталі марки 20 (ГОСТ 4543-71).

Проведенню досліджень передував аналіз робочого середовища, яке спричиняло корозійне руйнування сталевих конструкцій. На основі аналізу були вибрані об'єкти досліджень, які працювали в умовах, відповідних різним значенням однієї із змінних концентрацій (O_2, Cl^-, SO_4^{2-} , HCO_3^- , H_2S, CO_2) при збереженні сталими двух других, а також при зміні концентрації двух змінних (різні варіації) при збереженні сталості третьої. Границі змін вказаних параметрів складали (pH 4.8-5.4; t=40°C); C_{Cl^-} 0-12000 мг/л; C_{O_2} 0 - 20 мг/л; $C_{SO_4^{2-}}$, 0 - 25 мг/л , C_{HCO3^-} 0 – 1200 мг/л , C_{H2S} 0 – 12 мг/л, C_{CO2} 0 – 30 мг/л. Вибрані режими модельного середовища дозволили отримати дані про залежність корозійної стійкості сталей від вмісту в суміші кожного із складових компонентів.

Вибираючи спосіб оцінки ступеню корозійного ураження сталей як функції вказаних вище змінних, виходили із встановленого в роботах [5,7] локального характеру цього руйнування. Так, багаторічні спостереження показали, що на ряді гідротехнічних споруд відмічається масовий вихід із ладу сталевих опорних прогонів (для автомобільного шляхопроводу) з причини локальної корозії стінок мостових балок. Наскрізні ушкодження

відбуваються, як правило, в середині горизонтальних прямолінійних ділянок таврових балок.

Тому після візуального дослідження прокородованої поверхні стальних зразків, використовуючи оптичний мікроскоп «Neophot-32», завдяки двойній фокусировці, визначали глибину локальних пошкоджень. Внаслідок попередньої відбраковки фрагментів балок з яскраво вираженими дефектами, такі ушкодження мали вигляд пітингів невеликого перерізу. На кожному із зразків досліджували по 20...30 найбільш виразних пітингів і після виміру глибини вибирали із 20...25 необхідну кількість самих глибоких (звичайно ≈ 5-8), їх середню глибину приймали максимальною (h_{max}).

В якості характеристики, лімітуючої термін служби мостових конструкцій гідротехнічних споруд, на основі загальних міркувань використовували фактичну швидкість поглиблення пітинга, але в рамках поставленої задачі це було неможливо, так як вимагало би проведення випробувань на всіх стадіях корозійного процесу, включаючи народження і розвиток пітингів, які проходять, як відомо, нерегулярно. Тому, в даному випадку про швидкості поглиблення пітингів у металі судили по величині $V_{max}=h_{max}/t$, де t- сумарний термін експлуатації даної ділянки мостової конструкції. Величину V_{max} умовно приймали за максимальну швидкість поглиблення пітинга. Викладені нижче дані про V_{max} представляють собою середні арифметичні з п'яти значень, встановлених для h_{max} на даному зразку. Як з'ясувалось, відхилення реальних h_{max} від їх усереднених величин не перевищує 7-10%.

В експериментах досліджували поведінку сталевих зразків в деаерированих аргоном боратних буферних розчинах (pH 4.8-5.4; t=40°C) з домішками O_2, Cl^-, SO_4^{2-} , HCO_3^- , H_2S , CO_2.

Перед кожним експериментом поверхню метала механічним способом шліфували, полірували, обезжирували етиловим спиртом. Для досліджень застосовували НМ з одним вихідом ($\upsilon_{кор}$). Структура НМ

(рис.5.1) включає: 1- шар нейронів–рецепторів (вхідний шар), який виконує прийом інформації із зовні; 2- шар асоціативних нейронів (прихований), функції яких розглянуті раніше; 3- шар вихідних нейронів, формуючих реакцію мережі на зовнішній стимул. НМ представленого типу в принятій терминології іменують персептроном з одним прихованим шаром нейронів. Більшість прикладних робіт пов'язано з використанням таких мережєй, так як вони найбільш досліджені, як правило, одного прихованого шару достатньо для вирішення переважної більшості задач [2-4].

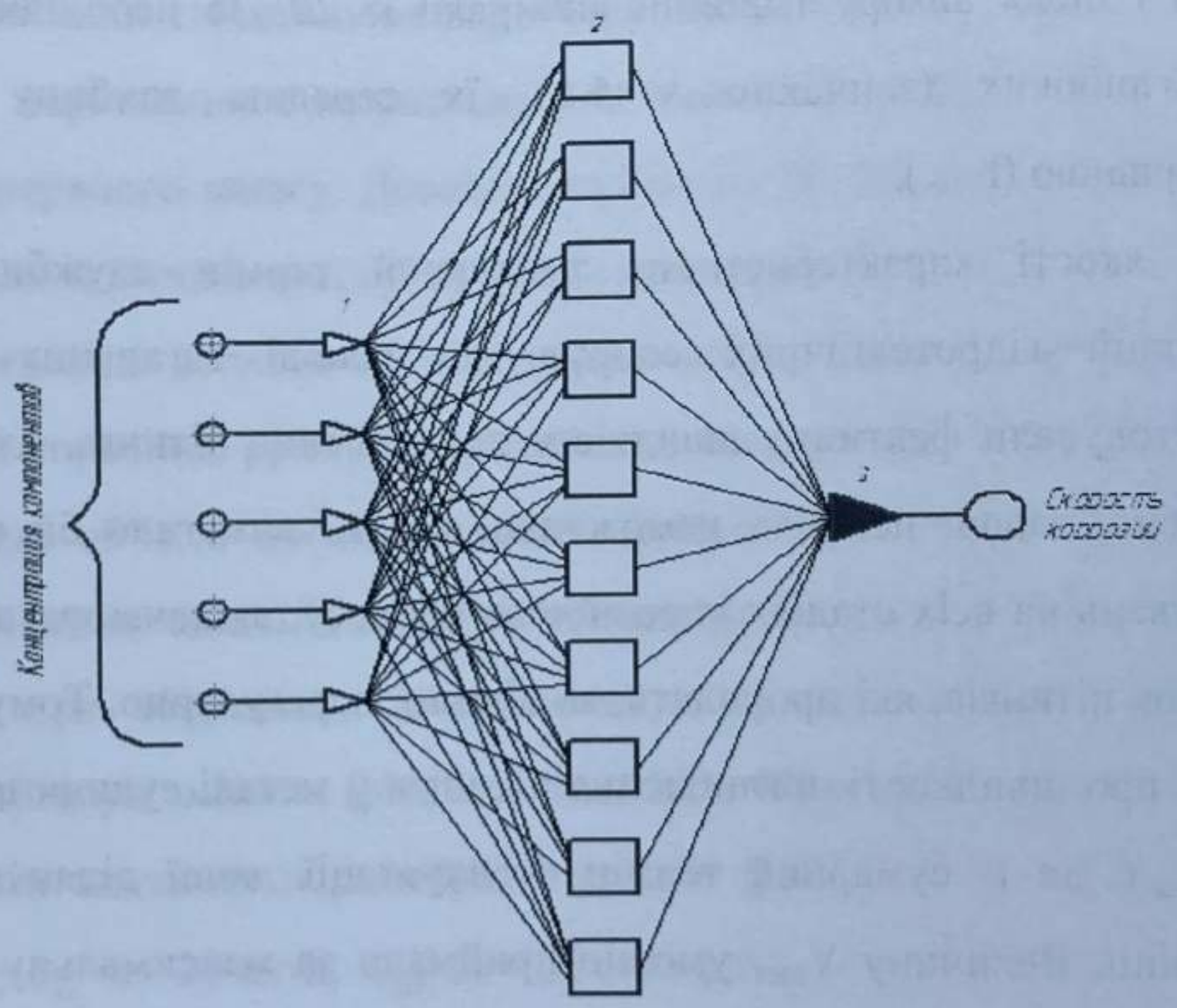


Рис.5.1. Структура ШНМ для визначення швидкості корозії. Позначення: шар нейронів 1 – вхідний; 2 – прихований; 3 – вихідний

Для вибору оптимального числа нейронів у прихованому шарі НМ були використані рекомендації авторів [2-4], що дозволило вирішити питання швидкого пошуку оптимальної структури НМ. Для досліджених значень параметра $\upsilon_{кор}$ аналізували 25 варіантів мережі. При навчанні НМ набір експериментальних даних випадковим чином розділявся на дві підмножини – навчаючу (70% даних використовується безпосередньо для

навчання) і тестову (30% даних використовується для контролю здатності НМ до узагальнення інформації).

В процесі навчання вибраної НМ всі дані задіяної підмножини багаторазово приймали участь в процедурі визначення і зміни їх вагових коефіцієнтів (значимості) в навчаємій мережі. При цьому дані тестової підмножини в процедурі не були задіяні. Їх основна функція - постійний контроль здатності НМ до прогнозування даних, які не використані в процесі навчання. Навчання відбувалось з декількох циклів, на кожному з яких визначалася помилка наборів експериментальних даних в навчаючій і тестовій підмножині по відношенню до результатів, отриманих з використанням НМ. Оцінювали не тільки абсолютну величину помилки, але і тенденцію її зміни в процесі навчання мережі. Навчанн закінчували при досягненні мінімума помилки на тестовій підмножині. Вибір алгоритму навчання визначали, в основному, швидкістю досягнення і якістю оптимальних параметрів навченої НМ.

Створена НМ визначала значення $\upsilon_{кор}$ по любому набору відомих параметрів - концентрації хлор-іона, сульфат-іона, вуглецевого газу, аніонів вуглекислоти, сірководню і кисню - і оцінювала стан корозійної системи по значенням передбаченої швидкості корозії. НМ була реалізована за допомогою пакета Statistica Neural Network. З використанням навчених НМ були отримані узагальнені залежності швидкостей корозії конструкційних сталей від параметрів розчину і на їх основі був виконаний прогноз корозійної поведінки сталей.

За допомогою Visual Basic навчені НМ інтегрували в Excel у вигляді програмних модулів, що дозволило швидко аналізувати великі масиви даних і візуалізувати результати роботи НМ стандартними засобами без розробки інтерфейсу користувача і системи ввода-вивода даних.

Результати експериментів і їх обговорення. На рис.5.2 представлений набір експериментальних даних для мостової сталі 20, яка експлуатувалася на протязі 45-ти років і неексплуатованої в середовищах з

різними концентраціями хлор-іонів, сульфат-іонів, сірководню, іонів вуглекислоти, двоокисі вуглецю і кисню, отриманий в обмеженому діапазоні умов, що не дозволяє провести повномасштабний аналіз залежностей υ_{max} від параметрів розчину. Як видно, у всіх випадках спостерігається симбатність змін υ_{max} зі зміною розглянутого параметра для вивчаємих сталей (при сталих концентраціях двух інших присутніх в суміші домішок). При цьому значення υ_{max} завжди нижче для неексплуатованої сталі 20, чим для сталей з тривалим терміном експлуатації, що, на наш погляд, пов'язано з деградацією метала мостових конструкцій гідротехнічних споруд.

Слід відмітити, що збільшення концентрації кисню в розчині (рис.2,в) приводить до пришвидшення поглиблення пітингів, які примітні вже при збільшенні C_{O_2} від 2 до 6 мг/л. При подальшому збільшенні вмісту цієї домішки ріст υ_{max} становить менш крутим.

Для оцінки комплексного впливу на υ_{max} дослідних компонентів необхідно було використовувати НМ-аналіз. Структура і методи навчання НМ не визначаються природою аналізованих даних, але залежать від кількості експериментальних результатів, поданих на її входи і складності дослідного процесу.

Тому, відповідно попередніх результатів комп'ютерних експериментів, була вибрана структура НМ і її наступне навчання, оптимальне число нейронів у прихованому шару, що дозволило оптимізувати помилки навчання і тестування НМ вибраної структури. В якості алгоритму навчання був взятий метод спуску по сполученим градієнтам, що дозволило отримати середньоквадратичні помилки тестування і навчання відповідно 1,7-5,5 і 0,9-4,2%, що свідчить про добру навченість НМ і її здатності з достатньо малою помилкою передбачати значення швидкості пітингової корозії.

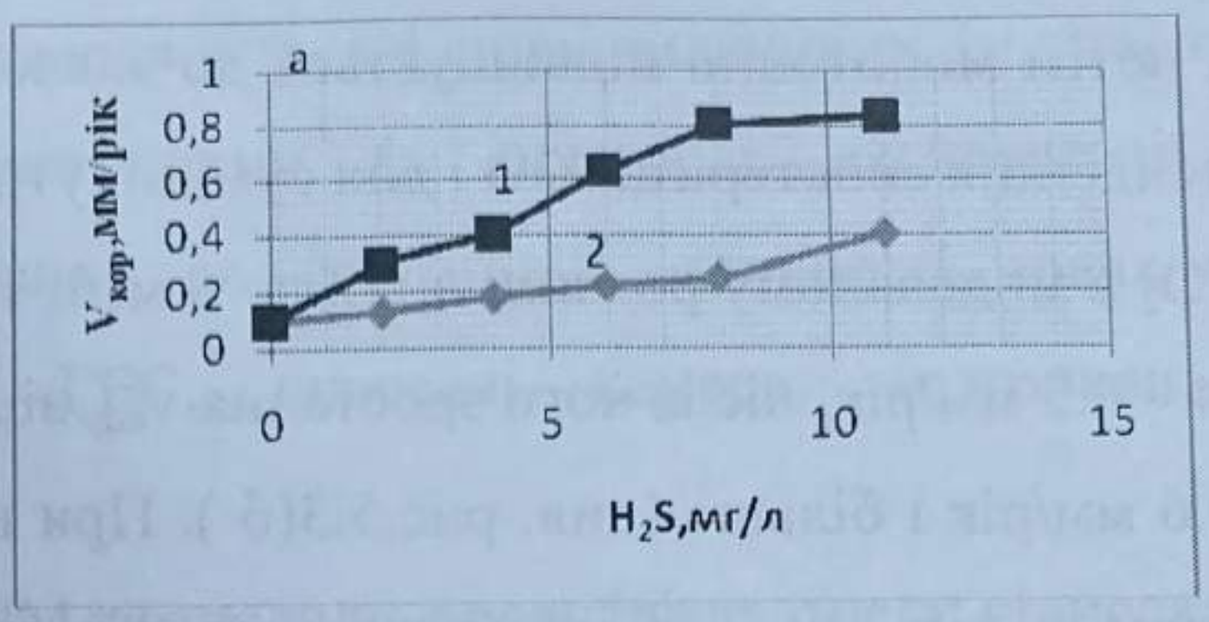


Рис.5.2. Вплив корозійно-активних компонентів модельного середовища на швидкість корозії дослідних зразків із сталі 20 : 1 – сталь експлуатувалася на протязі 45 років; 2 – сталь неексплуатувалася ;а) сірководень ; б) кисень; в) хлор-іони .

Навчені нейромережі застосовували для прогнозування υ_{max} як із середини експериментально апробованих вхідних параметрів, так і за її межами. Як видно із рис.5.3, $\upsilon_{кор}$ складним чином залежить від концентрації хлор- і сульфат-аніонів, сірководню, вуглекислого газу, іонів вугле-кислоти і кисню, але, тим не менш, можливо прослідкувати деякі закономірності.

Так, із даних рис.5.3(а) слідує, що із збільшенням концентрацій Cl^- до $6\cdot10^3$ мг/л і SO_4^{2-} до 4 – 5 мг/л швидкість локальної (пітингової) корозії

різко зростає, а потім монотонно підвищується до значень v_{max} =0.8 – 1.0 мм/рік. Така ж тенденція спостерігається і для суміші, утримуючий O_2 і Cl^-: при збільшенні O_2 в модельному розчині від 2 до 6 мг/л значення $v_{кор}$ різко зростають до 0.4 – 0.5 мм/рік, після чого зростання $v_{кор}$ відбувається плавно аж до значень 0.6 мм/рік і більше (див. рис.5.3(б). При цьому збільшення вмісту Cl^- в цій суміші від 2 до $7 \cdot 10^3$ спричиняє різкий ріст $v_{кор}$, після чого швидкість корозії плавно підвищується.

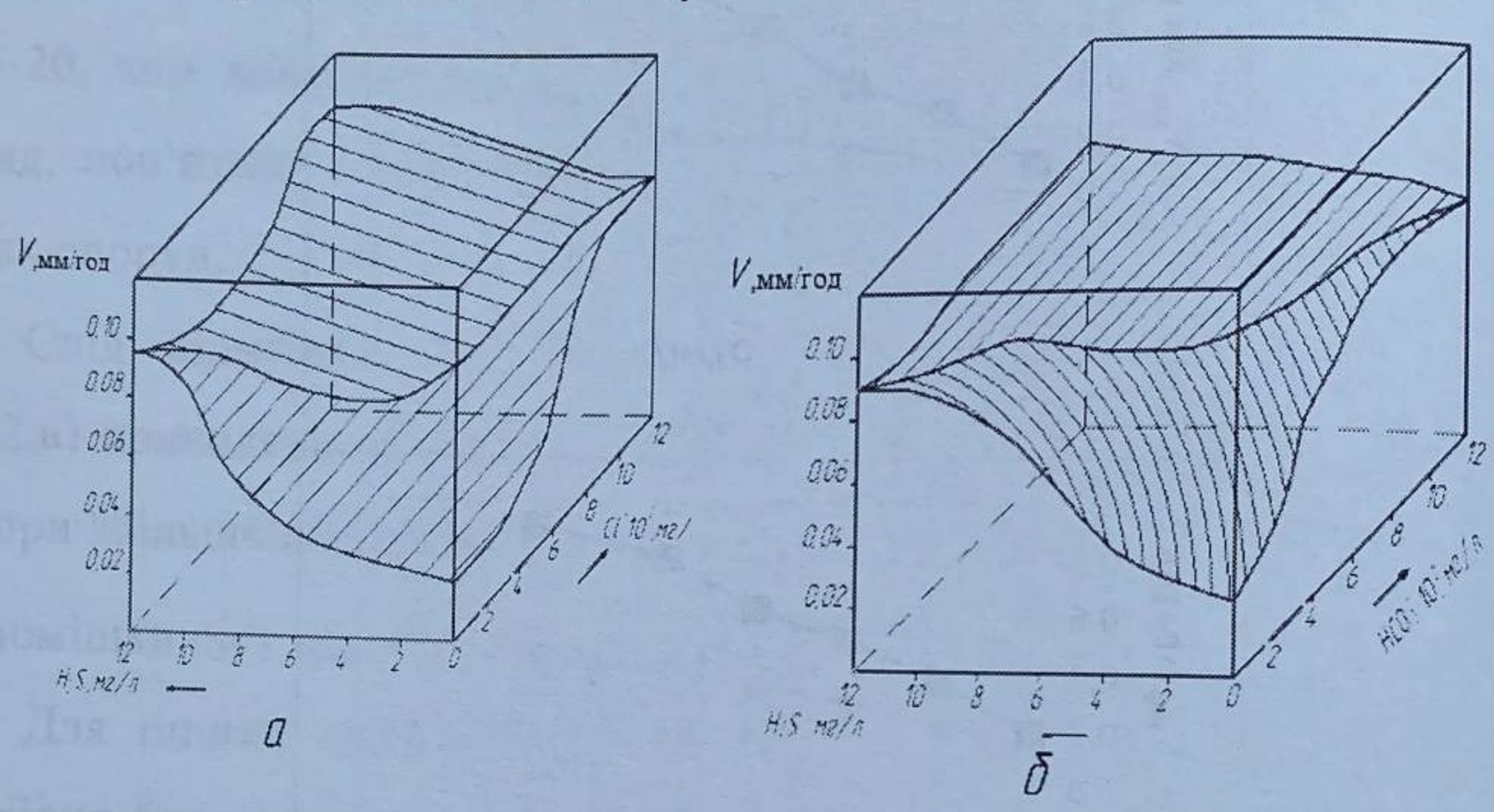


Рис.5.3.Нейромережовий аналіз корозійної активності бінарних модельних систем при контакті з експлуатованою конструкційною сталлю 20: а – H_2S – Cl^- ; б - H_2S – HCO_3^- ;

Дані рис.4(а,б) показують на зростання корозійного ураження зразків гідротехнічної сталі в суміші, яка складується із O_2 і аніонів SO_4^{2-}. Найбільший вплив на швидкість корозії здійснюють одночасно кисень (до 7 мг/л) і сульфат-аніони (до 6 мг/л). Перевищення вказаних границь концентрацій O_2 і аніонів SO_4^{2-} хоча і визиває збільшення значень $\upsilon_{кор}$, але не настільки значно.

В цілому, з аналіза даних, наведених на рис.5.3, випливає, що в найбільшій ступені пітингову корозію спричиняють бінарні суміші H_2S – HCO_3^-, H_2S – Cl^-, Cl^- - SO_4^{2-} , HCO_3^- - SO_4^{2}. Суміші, які включають концентрації компонентів O_2 і CO_2 , проявили меншу корозійно-агресивну

здатність, що підтверджується і повідомленнями із літератури [11-22], і багатьма спостереженнями із практики експлуатації промислових конструкцій в різних по корозійній активності зонах гідротехнічних споруд (будівля ГЕС, шлюзові камери, водозливи, огороджуючі конструкції).

Навчені ШНМ дозволили проаналізувати як відносяться між собою концентрації сульфат-аніона, хлор-аніона, вуглекислотного аніона, сірководню, кисню і діоксида вуглецю з позиції комплексного впливу на показник корозійної стійкості конструкційних сталей, в тому числі розміщених за межами області експериментів.

Щоб виявнити який тип корозійної стійкості відповідає визначеним умовам середовища, необхідно було за допомогою навчених нейромережових моделей отримати набори залежностей вида $v_{кор} = f\ (\ К_1\ ;\ К_2\ )$ і визначити лінії пересічення цих залежностей для різних заздалегідь вибраних критичних значень показника $v_{кор}$. Ці лінії і будуть визначати границі станів по відношенню корозійної стійкості конструкційних сталей гідротехнічного призначення. Тут параметри $К_1$ і $К_2$ представляють концентрації компонентів дослідних бінарних систем.

Аналіз отриманих результатів за допомогою нейромережевого моделювання дозволив отримати узагальнені діаграми прогнозованих областей корозійної стійкості конструкційних сталей низьковуглецевого типа в близьких до нейтральних хлористих середовищ, утримуючих сірководень, кисень і двуокись кисню (рис.5.4). Дані, наведені на рис.5.4 , дозволили ранжувати по корозійній активності інгредієнти модельних розчинів у наступному порядку (по мірі збільшення корозійної активності): CO_2 – O_2 – SO_4^{2-} - HCO_3^- - Cl^- - H_2S , а також визначити найбільш корозійно-активні тройні системи модельних розчинів, зокрема: H_2S – Cl^- - HCO_3^- ; H_2S – Cl^- - SO_4^{2-} ; H_2S – Cl^- - O_2 ; H_2S – HCO_3^- - SO_4^{2-} ; Cl^- - HCO_3^- - SO_4^{2-} і бінарні : H_2S – Cl^- ; H_2S – HCO_3^- ; H_2S – SO_4^{2-} ; Cl^- - HCO_3^- і Cl^- - SO_4^{2}.

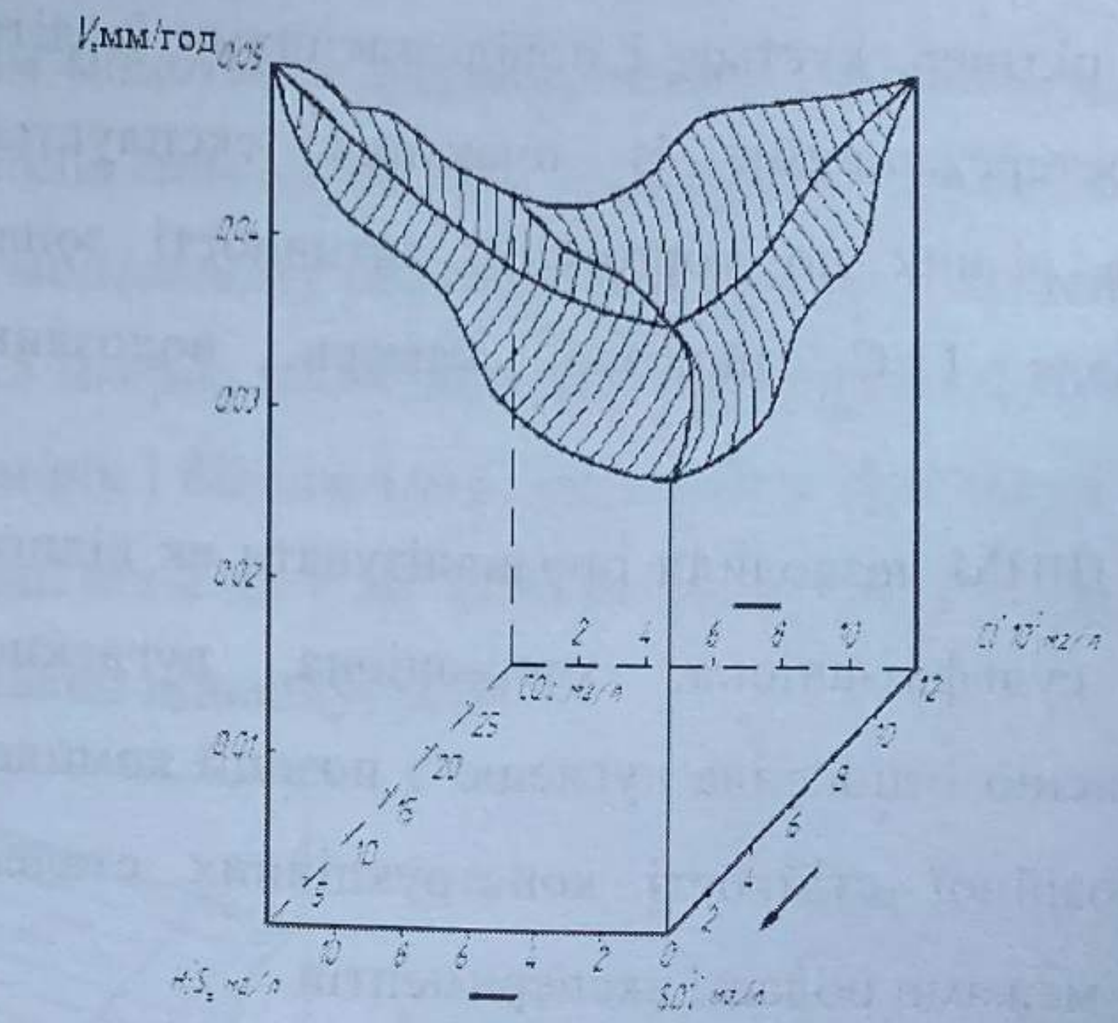


Рис.5.4.Предсказані нейромережовим аналізом області локальної корозії гідротехнічної неексплуатованої сталі 20 при взаємодії з багатокомпонентним корозійно-активним модельним середовищем (H_2S – SO_4^{2-} - CO_2 – Cl^-).

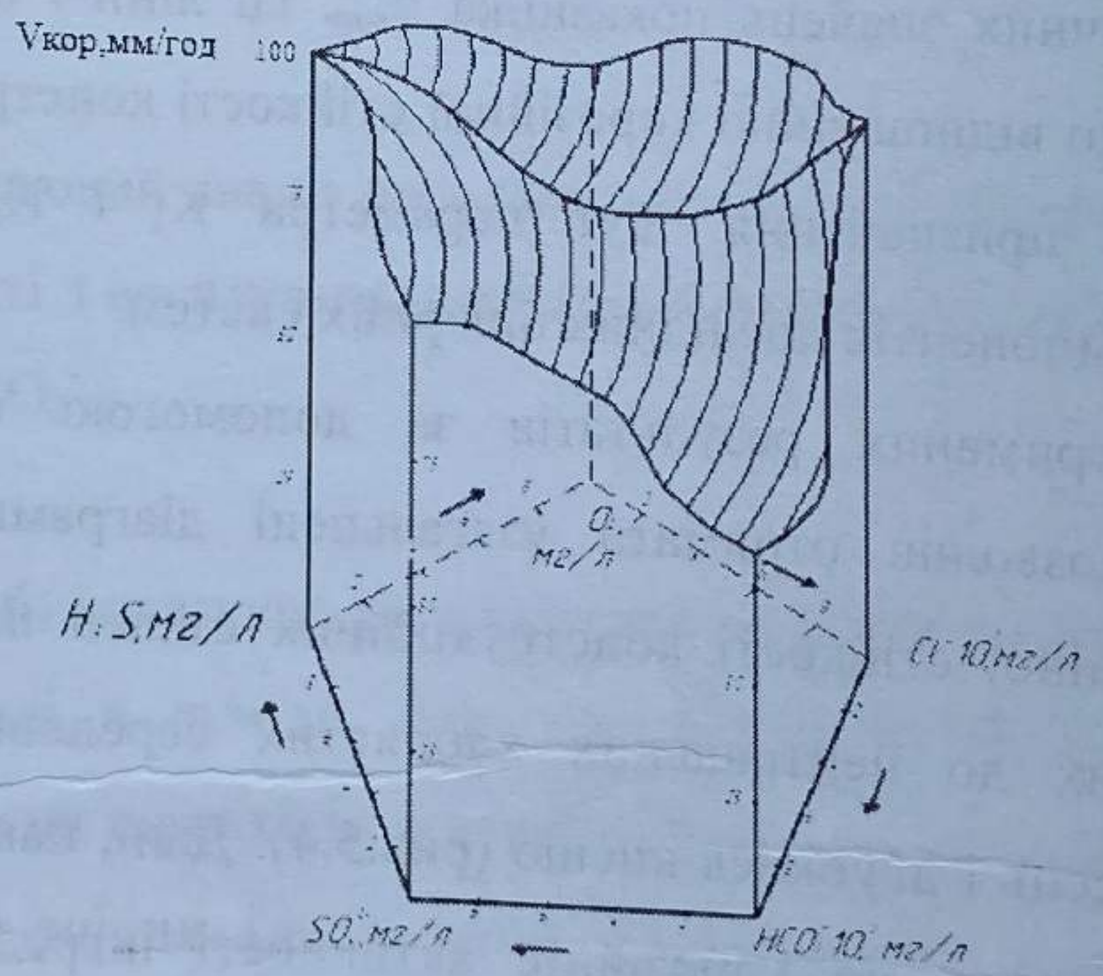


Рис.5.5. Предсказані нейромережовим аналізом області локальної корозії гідротехнічної експлуатованої сталі 20 при взаємодії з багатокомпонентним корозійно-активним модельним середовищем (H_2S – O_2 – Cl^- - SO_4^{2-} - HCO_3^-).

Аналіз наведение даних (див. рис.5.4) показує, що НМ дозволила однозначно визначити області корозійної поведінки сталі й показати її схильність до пітингової корозії в розчинах з різною концентрацією активних аніонів і розчинених газів. Отримані результати дозволили зробити висновки щодо водно-хімічних режимів, які не впливають негативно на проектно встановлений термін безаварійної служби гідротехнічних металоконструкцій, який складає 40...55 років при товщині стінки труби 8...16 мм. При прийнятті цього показника максимальна швидкість поглиблення пітингів не повинна перевищувати 0.1-0.2 мм/рік (в противному випадку зменшення стінки труби перевищить 2/3 частини її товщини, що не допустимо відповідно проектним нормам). При експлуатації гідротехнічної сталі 20 в реальних хімічно-активних середовищах, її корозійна поведінка буде дуже чутлива навіть до незначних змін концентрацій хлор - і сульфат-іонів, в тойже час як вплив зміни вмісту в розчині кисню і вуглекислого газа не настільки великий. Звідси випливає те, що на основі отриманих в дослідах даних, можна зробити висновок: для усунення передчасного виходу металоконструкцій з ладу необхідно з використанням технологічних і організаційно-технічних заходів обмежити концентрації SO_4^{2-}, Cl^- , HCO_3^- , H_2S , CO_2іO_2 в корозійно-активній суміші на рівні не вище відповідно (мг/л): 6-8; 6000-8000; 200 – 300; 1.5 – 2 ; 8 - 10 ; 4-6. При цьому необхідно відмітити, що наведені показники відносяться тільки до трубних матеріалів, які не вміщують макродефекти і неметалеві домішки типу сульфідів, в присутності яких в сталі швидкість росту локальних джерел корозійних ушкоджень різко зростає. На основі залежностей, аналогічних відображеним на діаграмі (рис.5.4), можна, не виконуючи трудоємних допоміжних досліджень, якісно передбачати корозійну поведінку мостової сталі в конкретному випадку.

Слід звернути увагу, що результати, наведені на діаграмах рис.5.4, находяться в узгодженні з багатьма відомими з практики випадками

корозії металоконструкцій, виготовлених з вуглецевих і низьколегованих сталей, і експлуатованих в природних і промислових хлорвмісних середовищах, характерних для гідротехнічної галузі.

Навчена НМ дозволяє розширити діапазон передбачуваних значень значимих факторів за межі експериментальних даних, зокрема, прогнозувати значення $\upsilon_{кор}$ в дуже розбавлених чи концентрованих розчинах солей в підкислених і нейтральних областях pH. Слід відмітити, що помилка результатів прогнозу, видаваємого НМ, буде збільшуватися по мірі віддалення від простору експериментальних даних.

Висновки. 1.На прикладі системи "сталь 20 – хлоркисеньвмісне середовище" вперше показана можливість застосування нейромережевого моделювання для прогнозування локальних корозійних ушкоджень конструкційних гідротехнічних сталей відповідального призначення.

2.Моделювання процесів корозійної стійкості нейронною мережею являється ефективним інструментом аналіза і узагальнення експериментальних даних при корозії в умовах впливу багатьох факторів і недостачі інформації.

3.Вперше показана технологічна можливість використання нейромережевого аналізу для інженерної прогнозної оцінки корозійної активності бінарних систем модельних розчинів, які найбільш часто зустрічаються в промислових умовах гідроенергетичного сектору економіки.

4.З використанням методу нейромережового моделювання встановлено, що в близьких до нейтральних хлористих середовищах характер розчинення низьковуглецевих сталей в більшій мірі обумовлено кислотністю розчину, чим концентрацією хлор-аніонів – активаторів корозійного процесу.

РОЗДІЛ 6. ДОСЛІДЖЕННЯ ПРИЧИН ДЕГРАДАЦІЇ МЕТАЛУ ГІДРОТЕХНІЧНИХ КОНСТРУКЦІЙ ГЕС

Надійність металоконструкцій гідротехнічних споруд зокрема будівель ГЕС залежить від корозійно-механічних властивостей конструкційних сталей, але існуючі до цих пір науково-технічні і технологічні розробки щодо підвищення їх експлуатаційної надійності виявляють протиріччя і невизначеність як у дослідників, так і спеціалістів-практиків, відсутність чіткої уяви про причини і чинники, сприяючи відмоам і руйнуванням інженерних конструкцій, а також науково обґрунтованих практичних рекомендацій стосовно оптимального вибору конструкційних сталей, експлуатуючих в умовах хімічно-агресивних середовищ при змінних температурно-баричних режимах гідротехнічних споруд. Це не дає можливості розробити ефективні організаційно-технічні заходи щодо попередження відмов і аварійних руйнувань мостових конструкцій гребель, які можуть привести до важких технологічних і економіко-екологічних наслідків. У зв'язку з цим виникла потреба у вивченні причин корозійних уражень стінок опорних мостових двотаврових балок, що слугуватиме основою для розробки технологічних і експлуатаційних заходів з підвищення корозійно-механічної стійкості гідротехнічних сталей. На основі механічних, металографічних і рентгеноспектральних досліджень встановлена причина аварійних руйнувань опорних інженерних конструкцій гіпротехнічних систем, яка відображається в сірчано-водневій деградації металу, яка супроводжується його активним наводненням і окрихченням, в наслідок чого знижуються пластичні властивості і стійкість матеріалу проти корозійно-механічного руйнування інженерних конструкцій, особливо після 30-40 років експлуатації.

Постановка проблеми. Надійність і економічність роботи гідротехнічних споруд та їх автодорожніх шляхопроводів залежить від раціонального вибору матеріалів і якості монтажних робіт при будівництві таких інженерних споруд, які виявляються основними елементами теплоенергетичної системи України [9-11]. Правильний вибір конструкційних сталей і розмірів мостопроводів та ізолюючих матеріалів забезпечує економічність використання потужності води з допустимими втратами тиску і напору.

Відомо [2-4,9-11], що вибір матеріалів для гідротехнічних споруд проводиться відповідно Правил і норм котлонадзора України (ПНКУ).

Надійність сталевих конструкцій в значній мірі залежить від корозійно-механічних властивостей гідротехнічних сталей, але існуючі до цих пір науково-технічні і технологічні розробки щодо підвищення експлуатаційної надійності і довговічності конструкцій виявляють протиріччя і невизначеність як у дослідників, так і експлуатаційників, відсутність чіткої уяви про причини і чинники, які спричиняють відмови і руйнування конструкцій ГЕС, а також науково обґрунтованих практичних рекомендацій стосовно оптимального вибору конструкційних сталей, експлуатуючих в умовах хімічно-агресивних середовищ при змінних температурно-баричних режимах експлуатації гідротехнічних споруд [1-8,12-18]. Це, в свою чергу, не дає можливості розробити ефективні організаційно-технічні заходи щодо попередження відмов і аварійних руйнувань інженерних конструкцій, які можуть привести до важких технологічних і економіко-екологічних наслідків. У зв'язку з цим виникла необхідність у вивченні причин корозійних уражень стінок прогонних балок, що служитиме основою для розробки технологічних і експлуатаційних заходів з підвищення корозійно-механічної стійкості сталей гідротехнічних споруд.

Мета досліджень – вивчення причин корозійно-механічних руйнувань таврових балок гідротехнічних споруд.

Методика досліджень. Об'єктом досліджень служили фрагменти опорних балок, вирізані в процесі вимушеного чи планового ремонту з аварійних шляхопроводів з різними термінами експлуатації: від 0 (аварійний запас) до 50 років. В дослідженнях використовували зразки мостових конструкцій та трубопроводів, виготовлених із сталей марок 20, К15, 06Х1 і 09Г2С. Товщина стінки таврової балки – 20мм; товщина стінки труб – 10 мм. Зразки пошкодженого металу балки досліджували з використанням растрового електронного мікроскопа JSM-35CF (фірма "Джеол", Японія). Вміст водню і характер розподілу його в металі балки вивчали методом локального мас-спектрального аналізу з лазерним мікрозондом.

Зміну рівня напружень сталей труб з різним терміном експлуатації визначали на стандартних циліндричних зразках діаметром 5мм, які були вирізані із заготовок цих сталей, і піддавалися одноосному розтягуванні зразків типу МИ-12 [6]. Механічні випробування виконували на універсальній розривній машині "Інстрон-1251" (Великобританія) з швидкістю деформування 5мм/хв при постійній температурі 22^0С. За результатами експериментальних випробувань для кожного зразка визначали межу текучості – параметр $\sigma_{0.2}$ [2,3].

Концентраційний розподіл елементів на окремих ділянках корозійних вражень стінок труб вивчали за допомогою вторинної іонної мас-спектрометрії (установка "LAS-2000" з приладом MS-156) [5,6].

Мікротвердість визначали відповідно ГОСТ 9450-80 з використанням алмазної піраміди разом з металографічним мікроскопом. Зразки для вимірювань твердості готували подібним чином, як макрошліфи [6].

Результати досліджень. Результати вимірювань вмісту водню і характер його розподілу в сталях 20, К15 і 06Х1 представлені на рис.6.1.

Із даних рис.6.1 видно, що в процесі довготривалої експлуатації гідротехнічних споруд відбувається сильне наводнення метала, що приводить до його окрихчення (підвищення твердості) і зниження пластичних властивостей, що підтверджується результатами, приведеними

на рис.6.3. Так, з даних, приведених на рис.6.1, видно, що особливо наводненню піддаються зовнішні і внутрішні поверхневі шари металу труб та мостових балок, приблизно на глибину 2-3мм, причому більше по значенню і глибше наводнюється поверхня трубопроводів із зовнішньої сторони, не дивлячись на гідро- і теплоізоляцію. Слід звернути увагу на те, що наводнення збільшується на конструкціях з ростом терміну експлуатації, причому така тенденція характерна для всіх досліджених сталей труб.

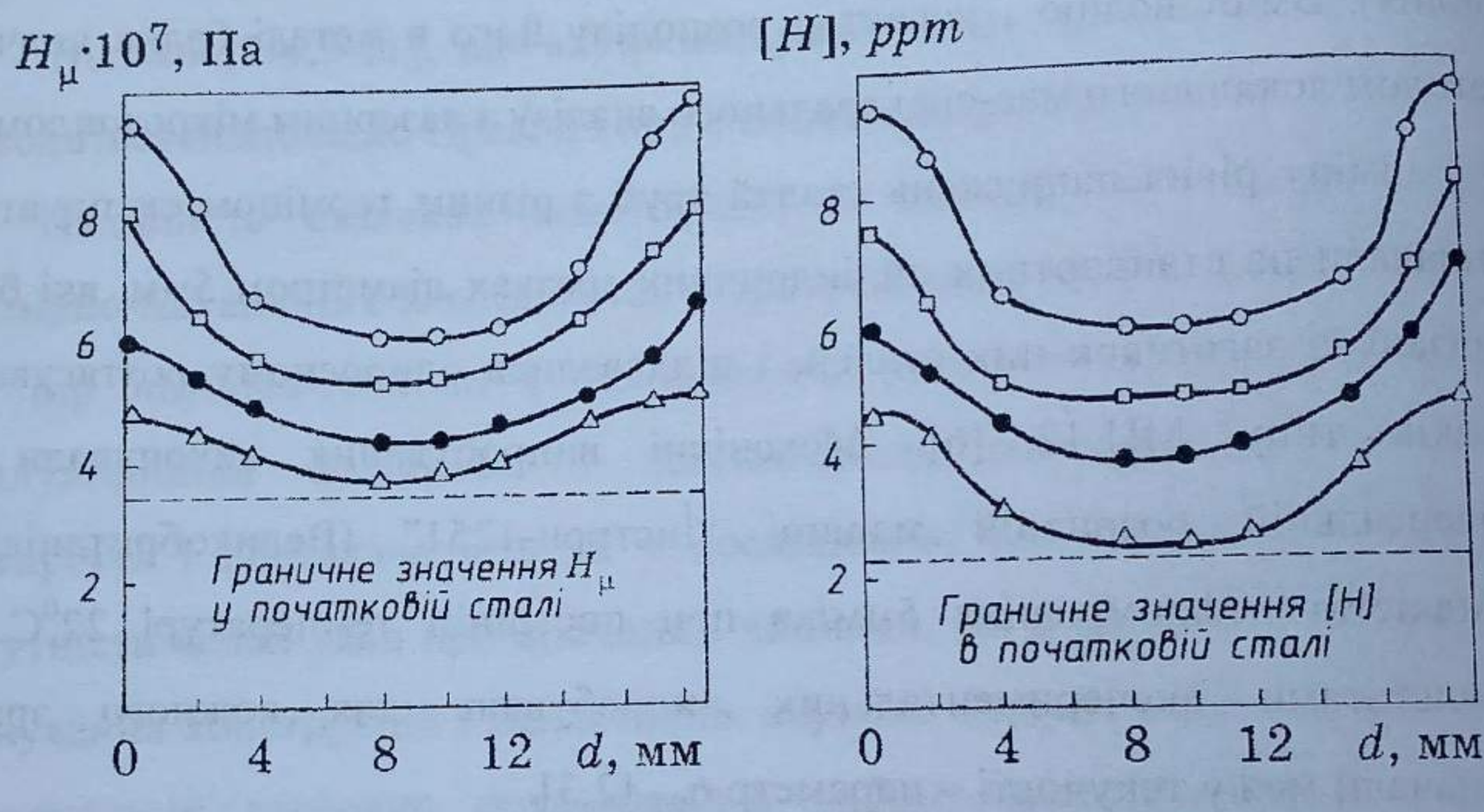


Рис.6.1.Діаграми розподілу мікротвердості (а) і водню (б) по перерізу стінки трубопроводів (сталь 10Г) з різним терміном експлуатації на гідротехнічних об'єктах (в роках): Δ - 10; ● – 20; □ – 30; ○ – 40.

На прикладі сталей 20 (рис.6.2) можна засвідчити, що наводнення поверхневих шарів стінок мостових балок приводить до різкого (1.3-1.5 рази) підвищення твердості і, як наслідок, окрихчення матеріала, що значно знижує опір матеріалу проти зародження і розповсюдження мікротріщин, так як значно (в 1.5-2.2 рази) знижуються пластичні властивості мостових двотаврових балок.

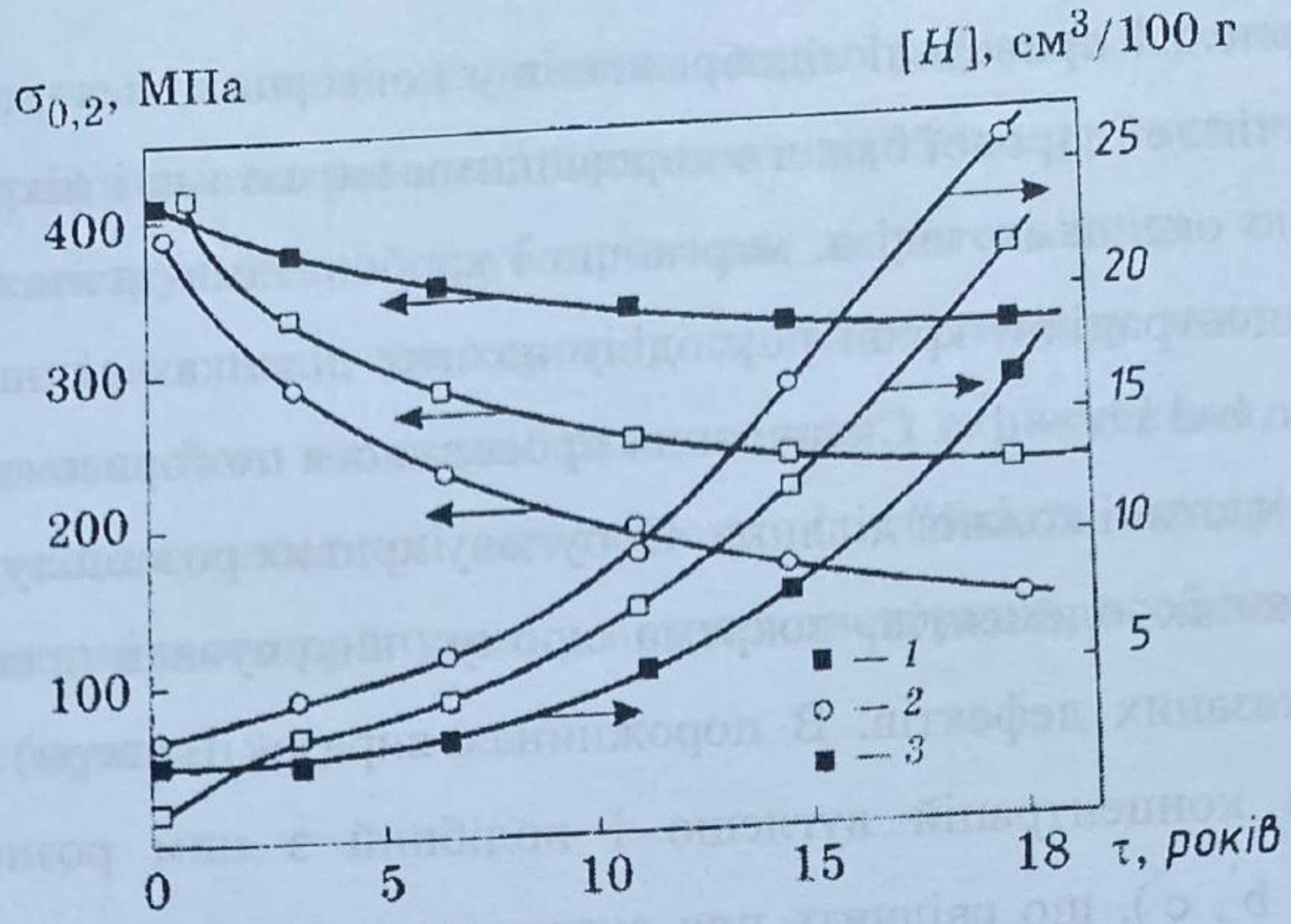


Рис.6.4.Залежності показників пластичності і твердості від терміну експлуатації двотаврових балок. Марки сталей: ○ – 20; □ – К15; ■ – 06Х1.

Металографічними дослідженнями встановлено наступне (рис.6.3): поверхня трубних конструкцій вражена корозійними виразками (кавернами), характерними для продуктів корозійного впливу хімічно-активного технологічного середовища, контактуючого з металом.

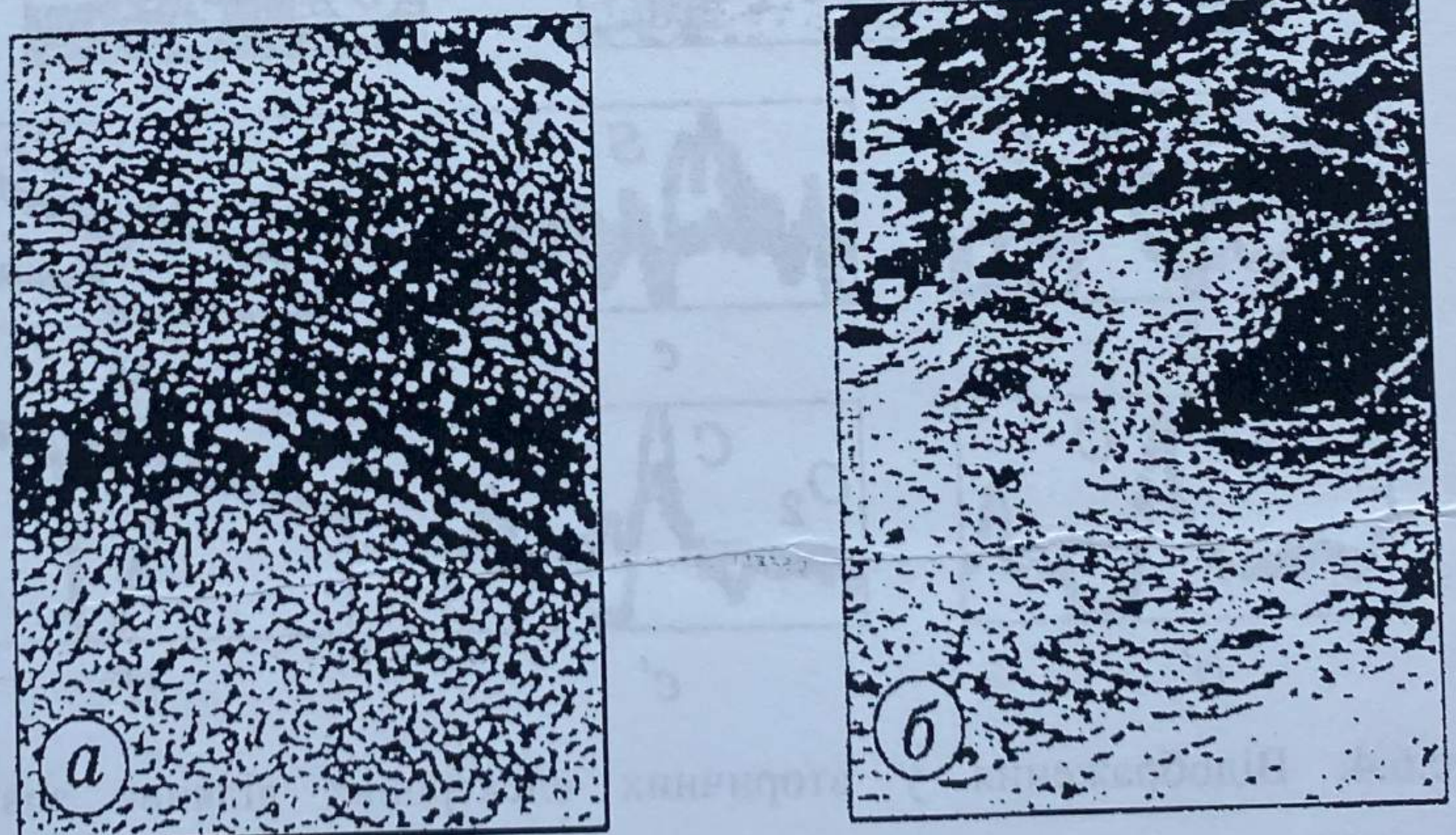


Рис.6.3.Початкова ділянка мікротріщини в стінці двотаврової балки (а – х2000) і відображення у вторичних електронах фрагмента ураженої пітингом зовнішньої поверхні труби безпосередньо біля мікротріщини (б – х3000).

На рис.6.4 приведені відображення у повторних електронах ділянок поверхні стінок таврової балки з корозійними виразками і мікротріщиною, заповненою оксидами заліза, марганцю і карбонатами заліза і кальцію, а також концентраційні криві розподілу на цих ділянках різних елементів (відповідно b-d і $b^{'} - d^{'}$). Сканування проводилося по горизонтальній лінії, в середній частині кожної ділянки. Побудову кривих розподілу присутніх в сталі легуючих елементів, зокрема хрому, виконували для уточнення границь вказаних дефектів. В порожнинах виразок (каверн) зафіксовані максимуми концентрацій вуглецю і подібний з ним розподіл кисню (рис.6.4, b, $b^{'}$, $c^{'}$), що свідчить про вуглецево-кислотну корозію металу в присутності хімічно-агресивних технологічних середовищ.

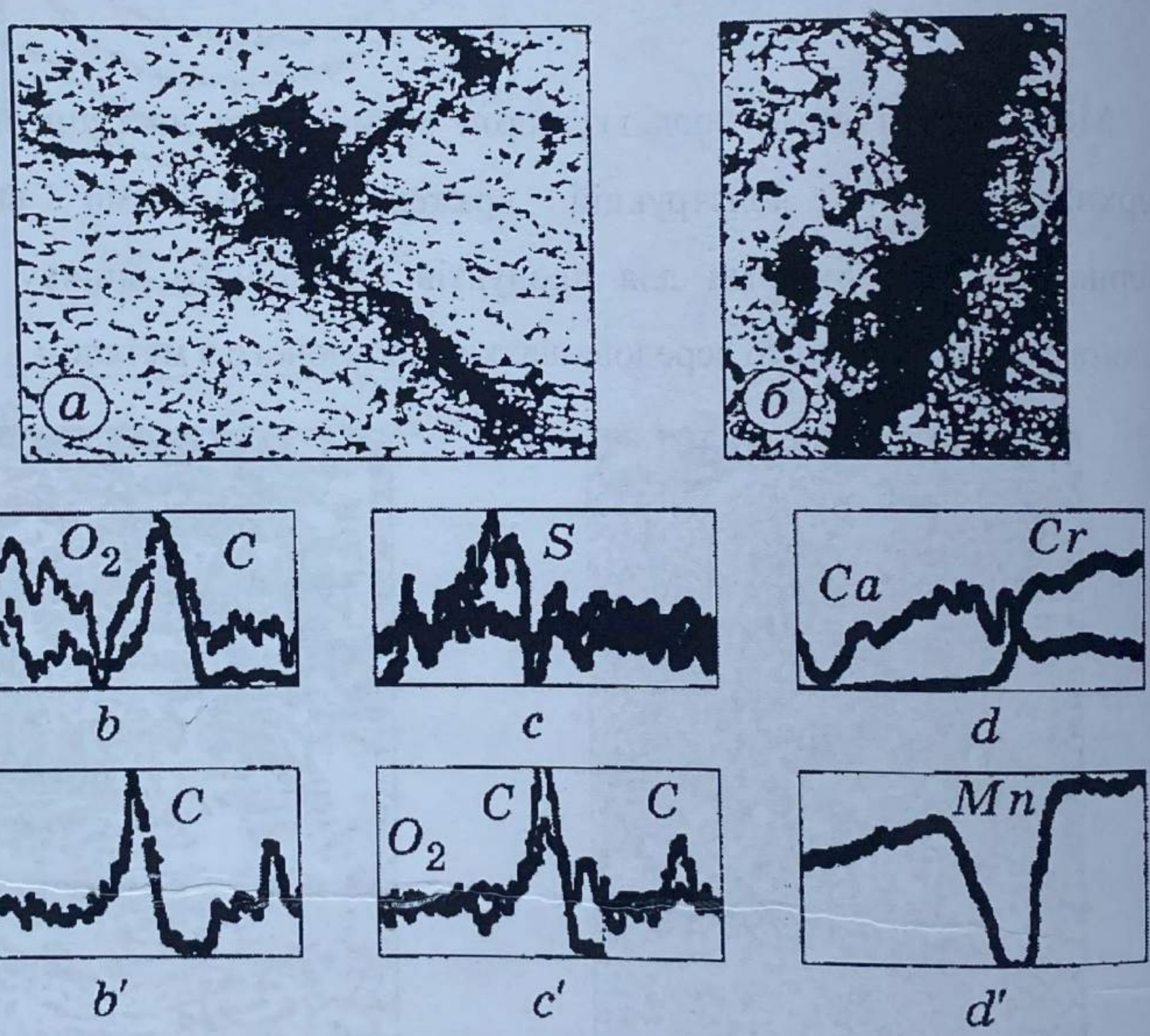


Рис.6.4. Відображення у вторичних електронах ділянок зовнішньої поверхні опорних мостових таврових балок з корозійною виразкою (а) і мікротріщиною (б), і концентраційні криві розподілу елементів на цих ділянках (відповідно b – d і $b^{''} - d^{''}$).

Висновок. На основі механічних, металографічних і рентгеноспектральних досліджень встановлена причина аварійних руйнувань опорних мостових конструкцій та трубопроводів гідротехнічних споруд, яка відобрачнжається в тому, що корозійні враження металу мостових балок супроводжуються його активним наводненням і окрихченням, в наслідок чого знижуються пластичні властивості і стійкість матеріалу проти корозійно-механічного руйнування металоконструкцій, особливо після 30-40 років експлуатації.

РОЗДІЛ 7.МЕХАНІЗМИ ВУГЛЕЦЕВО-КИСЛОТНОЇ КОРОЗІЇ КОНСТРУКЦІЙНИХ СТАЛЕЙ ГІДРОТЕХНІЧНОГО ПРИЗНАЧЕННЯ (ОГЛЯД)

Багато авторів вважає, що найбільш характерна для вуглецевих і низьколегованих сталей, із яких виготовляють гідротехнічне обладнання, рівномірна корозія. Однак, в останні декілька десятиріч регулярно спостерігають випадки ушкодження металоконструкцій, які спричинені локальною, тобто місцевою корозією. Встановлено, що за останні 30 років близько 50% усіх втрат від корозії сталевих конструкцій, які експлуатуються на гідротехнічних спорудах, відбувається завдяки вуглекислій корозії, а тому актуальним є питання більш детального вивчення механізмів цього виду корозії. Розглянуті стан і ключові напрямки розвитку механізмів вуглекислої корозії гідротехнічних споруд, які експлуатуються в хімічно-агресивних середовищах на водойомах. Представлені найбільш реальні схеми, згідно яких відбуваються корозійні ушкодження стінок трубних конструкцій. Сформульовані і обґрунтовані найбільш перспективні механізми корозії, які адекватно відображають процеси ушкодження і руйнації конструкцій тривалої експлуатації. Дано обґрунтування механізмам локальної корозії, яка найбільш часто спричиняє локальну (пітинги та канавки) корозію і яку непросто ідентифікувати на початку зародження і росту. Обгрунтована можливість підвищення стійкості металевих конструкцій за рахунок зниження ступеню корозійності технологічних середовищ, яка напряму пов'язана з технічними водами.

Постановка проблематики і формування завдання. Схематично механізм зародження локальних корозійних ушкоджень (виразок), як і процеси утворення сірка-водень-вмісного середовища, при руйнуванні гідротехнічних споруд в теперішній час достатньо розкритий, хоча деякі

фізико-хімічні процеси локальної корозії повністю не пояснені. В той же час локальна (пітингова і канавкова) корозія представляють суттєву технологічну і екологічну проблему при експлуатації водозбірних і промислових водоводів і машиинного обладнання (насосно-компресорні установки, турбоагрегати та ін.).

Багато авторів вважає, що найбільш характерна для вуглецевих і низьколегованих сталей, із яких виготовляють гідротехнічне обладнання, рівномірна корозія. Однак, в останні декілька десятиріч регулярно спостерігають випадки ушкодження інженерних конструкцій, які спричинені локальною, тобто місцевою корозією. Встановлено, що за останні 30-40 років близько 50% усіх втрат від корозії гідротехнічних конструкцій відбувається завдяки вуглекислої корозії, а тому актуальним є питання більш детального вивчення механізмів цього виду корозії.

Мета дослідження – аналіз літературних даних з питань причин і механізмів вуглекислої корозії інженерних металоконструкцій, які експлуатуються в агресивних середовищах.

Результати аналізу і їх обговорення.Систематичні дослідження в області вуглецево-кислотної корозії інженерного обладнання інтенсивно проводилися в останні 40 років минулого століття [1-43]. В останні 20 років проведений комплекс досліджень процесу корозії сталі в без кисневій водній фазі, яка містить розчинений вуглецевий газ CO_2, результати яких представляють певний інтерес, так як проблема вуглецево-кислотної корозії залишається предметом дискусій. Коротко розглянемо основні положення вуглецево-кислотної корозії в безкисневому водному середовищі з урахуванням зміни найбільш характеристичних параметрів системи тиску CO_2, температури і pH середовища.

Корозійна небезпека водних середовищ, насичених CO_2, в першу чергу пов'язана із зниженням pH середовища. Вона залежить від концентрації у водяній фазі двоокиси вуглецю і визначається його парціальним

тиском P_{CO2}. Загальними для усіх водних середовищ в робочому діапазоні P_{CO2} є наступні реакції, які проходять в розчині:

$CO_2+H_2O \leftrightarrow H^+ + HCO_3^- \leftrightarrow H_2CO_{3р\text{-}н}$, (7.1)

так і на активних центрах поверхні сталі

$CO_{2р\text{-}н} = CO_{2адс}$, (7.2)

$CO_{2адс}+H_2O \rightarrow H_2CO_{3адс}$ (7.3)

Як відомо [2,4,5,16-22,25,26,37-43], рядом з іонами гідроксонія, деполяризаторами в без кисневих водних середовищах можуть виступати H_2CO_3 , HCO_3^- , $CO_2 \cdot H_2O$. Загальна концентрація вугільної кислоти $C_{CO2} = [CO_2 \cdot H_2O] + [H_2CO_3] + [HCO_3^-] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}]$ і відношення молекулярної ($CO_2 \cdot H_2O$, H_2CO_3) і іонної форм (HCO_3^-, CO_3^{2-}) в об'ємі розчину і в адсорбованому стані змінюються відповідно зміні P_{CO2} і pH середовища.

Використовуючи відомі номограми [3,39,40] залежностей рівноважного відношення H_2CO_3, HCO_3^- і CO_3^{2-} від pH можна визначити форму (молекулярну чи іонну) існування вуглецевої кислоти в розчині. Зі зміною pH розчину відношення молекулярної і іонної форм змінюється, тобто змінюється концентрація того чи іншого потенціалу деполяризатора.

У водних середовищах з pH < 5, розчинений CO_2 існує в молекулярній формі: 99.5% H_2CO_3 (t=25°C) і адсорбована вуглецева кислота в основному виступає в ролі деполяризатора, а катодний процес реалізується згідно рівняння:

$H_2CO_{3адс}+e = H_{адс}+HCO_{3адс}^-$. (7.4)

Згідно [37-43] одночасно проходить регенерація вуглецевої кислоти:

$HCO_{3адс}^- + H_2O^+ = H_2CO_{3адс}+H_2O$. (7.5)

При цьому іони гідроксонія, які приймають участь в катодному процесі, можуть утворюватися як в об'єму розчину, так і в адсорбованому стані в результаті гідролізу вуглецевої кислоти:

$H_2CO_{3адс}+H_2O = H_3O_{адс}^+ + HCO_{3адс}^-$; (7.6)

$H_2CO_{3р\text{-}н}+H_2O = H_3O_{р\text{-}н}^+ + HCO_3^-$. (7.7)

Ймовірно з ростом концентрації іонів гідроксонію в адсорбованому і поверхневому шарі зростає роль конкуруючих реакцій в катодному процесі:

$H_3O_{р\text{-}н}^+ + e = H_{адс} + H_2O$; (7.8)

$H_3O_{адс}^+ + e \leftrightarrow H_{адс} + H_2O$. (7.9)

При pH =6.5-6.8 в розчині знаходиться ≈30% H_2CO_3 і 70% HCO_3^-, тому реалізація катодного процесу можлива одночасно по двом напрямкам і також, як в попередньому випадку, по гомогенному і гетерогенному механізмам (7.4) і (7.8; 7.9):

$HCO_{р\text{-}н}^- + e \rightarrow H_{адс} + CO_3^{2-}$; (7.10)

$HCO_{3адс}^- + e \rightarrow H_{адс} + CO_3^{2-}$;

$2H_{адс} \rightarrow H_2\uparrow$. (7.11)

Ймовірно зі збільшенням P_{CO2} в системі частка реакції (7.9) і (7.11) в загальному катодному процесі буде зростати.

При pH > 6.8 у водних середовищах міститься до 99% HCO_3^- [5,10,37-40]. Тому деполяризація в таких умовах здійснюється, в основному, іонами і HCO_3^-, присутніми в розчині [рівняння (10)].

При pH > 7 разом з реакцією (10) в катодному процесі зростає роль реакції [3,40]:

$2H_2O + 2e \rightarrow H_2\uparrow + 2OH^-$. (7.12)

При накопиченні іонів OH^- в розчині створюються сприйнятливі умови для утворення іонів CO_3^{2-} по реакції:

$HCO_{3р\text{-}н}^- + OH^- \rightarrow H_2O + CO_3^{2-}$, (7.13)

що в кінцевому підсумку сприяє утворенню $FeCO_3$ і формуванню на поверхні металу захисного шару сидериту. Однак і в цьому випадку небезпека корозії, в першу чергу локальної, зберігається за рахунок місцевого підкислення середовища в порах, плівках, відкладеннях, зокрема, як результат реакції (7.6).

Ймовірність участі того чи іншого деполяризатора в катодному процесі і реалізації останнього по гомогенному чи гетерогенному

механізму визначається концентрацією HCO_3, HCO_3^- і CO_3^{2-} , pH в системі з парціальним тиском CO_2, температурою і гідродинамічними параметрами середовища. Зміни pH і парціального тиску CO_2 змінюють склад розчину і, як результат, характер протікання корозійного, в тому числі катодного і анодного, процесу.

Враховуючи, що загальний тиск в системі це сума парціальних тисків присутніх газів (в наших умовах це CO_2 і H_2 , які утворюються в результаті катодного процесу) можна гадати, що ріст швидкості катодного процесу з ростом загального і парціального тиску CO_2 в системі буде проходити тільки до певного критичного значення P_{CO2} , вище якого наступає її зниження внаслідок катодного виділення водню.

Аналізуючи різноманітність запропонованих в роботах [37-43] схем протікання анодного процесу, тісно пов'язаного з катодним, можна відмітити наступне. Реакцією анодного розчинення сталі у водних без кисневих середовищах в широкому діапазоні pH є:

$$Fe+2H_2O \rightarrow Fe(OH)_{2тв}+2H^++2e. \quad (7.14)$$

У вуглекислих середовищах з pH < 5 конкуруючою реакцією є безпосередня взаємодія заліза з кислотою:

$$Fe+2H_2CO_3 \rightarrow Fe(HCO_3)_2+2H_2\uparrow. \quad (7.15)$$

Утворені по реакції (15) гідрокарбонати нестійкі і з часом розпадаються в послідовності:

$$Fe(HCO_3)_2 \rightarrow Fe^{2+}+2HCO_3^-; \quad (7.16)$$

$$HCO_3^- \rightarrow H^++CO_3^{2-}; \quad (7.17)$$

$$Fe^{2+}+CO_3^{2-} \rightarrow FeCO_{3тв}, \quad (7.18)$$

що в кінцевому підсумку приводить до формування плівки чи шару сидериту на поверхні металу і гальмуванню катодного і анодного процесів.

В середовищах з pH > 6.8, де вміст HCO_3^- високий, утворення карбонату заліза може проходити шляхом безпосередньої взаємодії HCO_3^- із залізом:

$$Fe+HCO_3^- \rightarrow FeCO_{3тв}+H^++2e^-. \quad (7.19)$$

і з гідрооксидом заліза, який утворюється по раніше наведеній реакції (7.14):

$$Fe(OH)_2+HCO_3^- \rightarrow FeCO_{3тв}+H_2O+OH. \quad (7.20)$$

Карбонат заліза в свою чергу взаємодіє з HCO_3^- з утворенням розчинного комплексного з'єднання:

$$FeCO_{3тв}+HCO_3^- \rightarrow [Fe(CO_3)_2]^{2-}+H^+. \quad (7.21)$$

Це пояснює відомий [39,40] факт розчинення сидерит-гідрооксидної плівки в середовищах з підвищеним вмістом HCO_3 і втратою нею захисних властивостей.

Слід відмітити, що при корозії у водних вуглецево-кислих середовищах значне значення має формування відкладень на поверхні металу, яке в значній мірі залежить від терміну експлуатації обладнання і суттєво впливає на швидкість катодного і анодного процесів. В ході протікання хімічних і електро-хімічних реакцій склад водної фази може суттєво змінюватися, впливаючи на склад і властивості відкладень. Тому часовий фактор суттєво впливає на швидкість, послідовність і саму можливість тої чи іншої з описаних вище реакцій.

Окрім pH і P_{CO2} , другим важливим чинником, який визначає швидкість і механізм вуглецево-кислотної корозії є температура. На відміну від кислотної корозії, залежність швидкості вуглецево-кислотної корозії спостерігається тільки до 40-60°C, а потім відбувається її гальмування, що пояснюється зміною механізму. При температурі 25-40°C утворюється пориста оксид-гідрооксидна плівка, через яку відбувається проникнення деполяризатора, іноді з вкрапленнями карбонату заліза. При цьому швидкість процесу визначається стадією розряду H_2CO_3 і HCO_3^- (рівняння 7.4 і 7.10). При температурі 60°C плівка чи відкладення продуктів корозії становиться більш щільною, що підвищує її захисні властивості. При цьому змінюється склад продуктів корозії – замість оксид-гідроксидної формуються карбонатні, гідрокарбонатні і чисто карбонатні плівки чи відкладення (з вкрапленнями цементиту при

t>100°C), при цьому характер лімітуючої стадії змінюється. Розчинність і проникність плівок чи відкладень становляться головними чинниками, визначаючими швидкість корозії, яка, в свою чергу, контролюється стадією (10) розчинення сидериту $FeCO_3$. Розчинність сидериту росте зі збільшенням P_{CO2} і зниженням pH і температури [15,18,39-42].

Викладені уявлення дозволяють пояснити наступні факти, які торкаються вуглецево-кислотної корозії: по-перше, руйнування, які спостерігаються в промислових умовах експлуатації гідроелектростанцій, набагато перевищуючі тих, які чекають тільки з причини проявлення ефекту підкислення середовища CO_2; по-друге, випадки наводнення сталі у вуглецево-кислих середовищах. Звідси вірогідна помилковість прийнятої думки, що при pH > 7 небезпека корозії сталі під дією CO_2 в мінералізованих середовищах практично відсутня.

Уявлення про механізм вуглецево-кислотної корозії в тих чи інших умовах, про вплив різних факторів на цей процес дає можливість підійти до цього важливого питання – прогнозуванню швидкості корозії гідротехнічного обладнання. Так як швидкість вуглецево-кислотної корозії в значній ступені визначається парціальним тиском CO_2, pH, температурою середовища, то ВНІІГазом запропонована класифікація газоконденсатних систем відповідно корозійності, в залежності від температури і парціального тиску CO_2 [24,34,37-43]. Нижня границя (P_{CO2} > 0.2 МПа), яка визначає корозійно-небезпечні середовища по даній класифікації співпадає з рекомендаціями Американського інституту нафти [25,36].

В роботі [3], на основі викладених вище уявлень про механізм вуглецево-кислотної корозії в без кисневих водних середовищах, вивчені зміни швидкості корозії низьковуглецевої сталі і pH модельного 3%-го розчину NaCl з підвищеним парціальним тиском CO_2 в системі з діапазоном 0.7-1.1 МПа і температурою в робочому діапазоні гідротехнічного обладнання 20-80°C. Авторами на прикладі простої модельної

системи розглянута можливість прогнозування швидкості корозії сталі по значенням парціального тиску CO_2 і pH.

Отримані в роботах [37-42] результати дали можливість зробити наступні висновки: 1)Зі зміною найбільш значимих характеристичних параметрів системи – тиску CO_2 , температури і pH середовища, тривалості контакту метала з водною фазою, механізм вуглецево-кислотної корозії змінюється, що обумовлено зміною послідовності і швидкості електро-хімічних і хімічних реакцій, які протікають на поверхні сталі і в розчині; 2)На відміну від зміни терміну перебування метала в агресивному середовищі і температури, зміна парціального тиску CO_2 в діапазоні 0.7-1.1 МПа мало відбивається на величині загальної швидкості корозії і стаціонарного потенціалу стального електрода; 3) В без кисневих мінералізованих водних середовищах в діапазоні P_{CO2} = 0.7-1.1 МПа з підвищенням температури до 80°С, навіть при pH10-11, захисна плівка сидерита на її поверхні не утворюється і зберігається небезпека корозійного руйнування під дією розчиненого CO_2; 4)Експериментальні значення швидкості корозії сталі марки 5 в 3%-му розчині NaCl, насиченому CO_2 , значно вища, чим тих значень, які прогнозовані математичними рівняннями, не враховуючими ріст плівки продуктів корозії на поверхні металу, що вказує на складність прогнозування швидкості корозії по величині P_{CO2} для реальних систем при тривалому знаходженні металу в агресивному середовищі; 5)Для діапазону температур 25-80°С показана можливість розрахунку pH і початкової швидкості корозії низьковуглецевої сталі по відомому парціальному тиску CO_2 у водних без кисневих середовищах.

Існують багато інших точок зору на механізм корозії метала в присутності кисню, сірки і водню в технологічному середовищі, зокрема, наприклад, за енергетико-ферментативною реакцією [3]:

$SO_4^{2-}+4H_2O+8e \rightarrow S^{2-}+8OH^-$. (7.22)

Розглянемо більш детально механізми розвитку корозійного ушкодження, наприклад, тіла гідравлічної труби у вигляді пітингу на різних стадіях процесу [39].

Згідно існуючих уявлень [37-42], реакція (22) може сприяти електрохімічній корозії заліза, коли, наприклад, частково використовуються електрони, звільнені анодним процесом:

$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e$. (7.23)

чи зв'язуються утворені іони Fe:

$Fe^{2+} + S^{2-} \rightarrow FeS$.

Тут же можливо проходять реакції :

$S^{2-} + H_2O \rightarrow HS^- + OH^-$,

$HS^- \rightarrow H^+ + e + S^{2-}$.

Утворені, в результаті біогенного процесу, молекули сірководню можуть здійснювати каталітичний вплив на протікання реакцій:

$H^+ + H^+ \rightarrow H_2$ (стадія молізації водню);

$H_2S_{адс} + 2e \rightarrow 2H + S^{2-}$;

$HS^- + H_3O \rightarrow H_2S\uparrow + H_2O$.

Дисоціація H_2S проходить в дві стадії:

$H_2S \rightarrow H^+ + HS^-$;

$HS^- \rightarrow H^+ + S^{2-}$.

Взаємодія сірководню, розчиненого гідравлічній водній суміші, з поверхнею металу здійснюється за реакціями:

$2H_2 + Fe \rightarrow Fe^{2+} + 4H$;

$Fe^{2+} + S^{2-} \rightarrow FeS\downarrow$;

$H + H \rightarrow H_2\uparrow$.

Далі можуть відбуватися реакції, які підтверджуються результатами аналізу утворених фаз в продуктах корозії [38-40]:

$2FeSO_4 + H_2SO_4 + 0.5O_2 \rightarrow Fe_2(SO_4)_3 + H_2O$;

$Fe(SO_4)_3 + 2FeS_2 \rightarrow 3FeSO_4 + 4S^o$;

$S^o + 2e \rightarrow S$;

ного ушкод-
у на різних
ги електро-
товуються
одню
з

$S + H_2O + 3/2O_2 \rightarrow H_2SO_4$;

$H_2SO_4 \rightarrow 2H^+ + SO_4^{2-}$.

В результаті взаємодії компонентів суміші по наведеним вище реакціям помітно зростає ступінь кислотності мінералізованого водного середовища (pH знижується з 7-8 до 5-6), яка спричинить підвищення його корозійної активності.

Крім того, на поверхні труби (в об'ємах тонкої рідкої плівки) проходить взаємодія адсорбованих іонів сірки і заліза по реакціям:

$Fe^{2+}+S_{адс}^{2-} \rightarrow (FeS)_{адс}^{2-}+2e+FeS_{тв.}$; (7.24)

$FeS_{тв.}+2H_3O^- \rightarrow Fe^{2+}+2H_2O+H_2S$. (7.25)

Із рівнянь (7.24) і (7.25) слідує, що сульфід-іони $S_{адс}^{2-}$ в порівнянні з $OH_{адс}^-$ є більш сильним стимулятором розчинення заліза.

Поверхневі іони $S_{адс}^{2-}$ і $OH_{адс}^-$ вступають в електро-хімічну взаємодію із залізом, тобто реалізується анодний процес розчинення заліза:

$Fe+OH^- \rightarrow FeOH_{адс}^- \rightarrow Fe^{2+} + 2e$

чи $Fe + n(OH^-) \rightarrow Fe(OH)_{птв}\downarrow + ne^-$.

Як слідує із результатів аналізу продуктів корозії [10-13,39,40], під осадами чи відкладеннями, навіть при незначній кількості кисню (менше 0.02 мг/л), створюються, мабуть, сприятливі умови для активного процесу мікробіологічної корозії в присутності бактерій, сприяючих здійсненню реакції:

$Fe^{2+}+SO_4^{2-}+H_2O \rightarrow FeS+Fe(OH)_2+OH^-$. (7.26)

В річкових водах, які збурюють разом з чистою водою також мулові наноси з мінеральними частинками, міститься до 200 мг/л закисного заліза, яке реагує з киснем при його розчині:

$Fe^{2+} + OH^- \rightarrow Fe(OH)_2$,

$4Fe(OH)_2+O_2+2H_2O \rightarrow 4Fe(OH)_3$. (7.27)

Отже, реакції (7.1-7.27) описують найбільш ймовірні шляхи появлення сірки в продуктах корозії, наприклад, в основі і на бокових стінках зароджених виразок в результаті біологічної дії бактерій, а також

початковий процес корозії внутрішньої поверхні стінки гідравлічних труб. Відсутність чи незначна наявність сірки на стінках і дні виразки, а також на стінках гофрованого циліндра свища дозволяє передбачити, що наступні стадії розвитку локальної корозії проходять не за біологічним, а за електро-хімічним механізмом.

На другій стадії іони Cl^-, які присутні в значних кількостях у технічній воді прискорюють процес іонізації заліза і інтенсифікують розвиток локальної корозії відповідно з реакціями [34,37-40,43]:

$Fe^{2+}+Cl^- \rightarrow FeCl_2\downarrow$; (7.28)

$FeCl_2+2H_2O \rightarrow 2HCl+Fe(OH)_2\downarrow$; (7.29)

$2FeCl+Fe \rightarrow FeCl_2\downarrow+H_2\uparrow$; (7.30)

$Fe^{3+}+Cl^- \rightarrow FeCl_3\downarrow$; (7.31)

$3HCl+Fe \rightarrow FeCl_3\downarrow+3/2H_2$. (7.32)

Продукти реакцій (7.28-7.32), виявлені в роботі [39,40], підтверджують отримані розрахункові дані.

На **третій стадії** проходить інтенсивне руйнування кристалічної структури метала з утворенням об'ємних оксидів, карбонатів і бікарбонатів в середині тріщин, що сприяє додатковому створенню структурних напружень, спричиняючи розклинюючу дію в гирлі вершин тріщин. Стимулює корозію на цій стадії, на наш погляд, присутній у водній суміші у великих кількостях газ CO_2 , який підвищує кислотність середовища (знижує pH).

Нижче наведені реакції, по яким найбільш ймовірно проходить процес корозії [37-40,42,43]:

$Ca^{2+} + CO_3^{2-} \rightarrow CaCO_3$;

$Fe^{2+}+CO_3^{2-} \rightarrow FeCO_3$;

$Mg^{2+}+ CO_3^{2-} \rightarrow MgCO_3$.

Аніон CO_3^{2-} утворюється в результаті взаємодії CO_2 і H_2O по реакції:

$CO_2 + H_2O \rightarrow H_2CO_3 \rightarrow H_2CO_3^- + H^+ \rightarrow CO_3^{2-} + 2H^+$.

Фізико-хімічна рівновага між карбонатом бікарбонатом і двооксидом вуглецю виражається наступними реакціями [10-13,37-40]:

$Ca(HCO_3)_2 \leftrightarrow CaCO_3 \downarrow + CO_2 \downarrow + H_2O;$

$Mg(HCO_3)_2 \leftrightarrow MgCO_3 \downarrow + CO_2 \downarrow + H_2O;$

$Fe(HCO_3)_2 \leftrightarrow FeCO_3 \downarrow + CO_2 \downarrow + H_2O.$

Після утворення осаду вуглекислих солей корозійні процеси загальмовуються, так як він служить захисним ізоляційним шаром на поверхні метала, на стінках свища і на дні фітинга.

Зрощення і поглиблення виразок в результаті хлористо-вуглекислої корозії сприяє формуванню каньйону на місці початкового сімейства зародків. Прогресуюче руйнування стінки труби в самому глибокому місці каньйону, де концентруються хлориди, оксиди і карбонати, закінчуються її розкриттям у вигляді наскрізного свища [5,10-13]. Дія хлористо-вуглецево-кислого механізму розвитку пітингових корозійних уражень підтверджується тим, що локальні пориви трубопроводів водозбірних мереж проходять на ділянках гідротехнічних споруд, де вода містить короткочасні підвищені концентрації іонів хлору (Cl^-), зокрема від 800 до 1000 мг/л і CO_2 від 5 до 20 мг/л [10-13]. Із досвіду експлуатації водозбірних мереж слідує, що коли вміст хлоридів і вуглецевого газу більш стабільний і не перевищує 300-800 мг/л і 5-20 мг/л відповідно, то подібного роду пориви не трапляються.

Висновки. Розглянуті стан і ключові напрямки розвитку механізмів вуглекислої корозії водоводів, які експлуатуються в хімічно-агресивних середовищах на гідротехнічних спорудах. Представлені найбільш реальні схеми, згідно яких відбуваються корозійні ушкодження стінок труб. Сформульовані і обґрунтовані найбільш перспективні механізми корозії, які адекватно відображають процеси ушкодження і руйнації конструкцій тривалої експлуатації. Дано обґрунтування механізмам локальної корозії, яка найбільш часто спричиняє локальну (пітинги та канавки) корозію і яку непросто ідентифікувати на початку зародження і росту. Обгрунтована можливість підвищення стійкості металевих конструкцій за рахунок зниження ступеню корозійної активності технологічних середовищ, яка напряму пов'язана з водами, які контактують з металом.

РОЗДІЛ 8. ДОСЛІДЖЕННЯ ХАРАКТЕРИСТИК ТРІЩИНОСТІЙКОСТІ КОНСТРУКЦІЙНИХ СТАЛЕЙ ТРИВАЛОЇ ЕКСПЛУАТАЦІЇ В ГІДРОТЕХНІЧНИХ СПОРУДАХ

В роботі наведені результати експериментальних досліджень впливу мінусових температур на механічні властивості та критерії тріщиностійкості конструкційних сталей тривалої експлуатації в хімічно-агресивних середовищах гідротехнічних систем. Механічними дослідженнями встановлено, що при зміні температурного режиму від +20 до -50^{0}С значно зменшуються показники тріщиностійкості конструкційної сталі марки 5, зокрема ударна в'язкість (по Шарпі) KCV – в 1.5 рази; коефіцієнт інтенсивності напружень K_{1c} – в 2.3 рази; коефіцієнт ширини розкриття тріщини δ_c – в 4 рази і коефіцієнт мікровідколу $R_{мс}$ – в 2 рази, що свідчить про зменшення спротиву зародженню і розповсюдженню мікротріщин в сталі. Встановлено, що показники в'язко-пластичних властивостей – межа текучості $\sigma_{0.2}$, відносні поздовжні (δ) і поперечні деформації (ψ) різко знижуються в процесі тривалої експлуатації конструкційної сталі марки 5, зокрема при експлуатації на протязі 30-40 років ці показники зменшуються в 1.5 рази ($\sigma_{0.2}$); в 2.2 рази (δ) і в 1.48 раз (ψ). При чому, одночасно відбувається інтенсивне наводнення метала, зокрема вміст водню в процесі 12-ти річної експлуатації в сталі 3 збільшився в 1.58 раз; в сталі 10 – в 6 раз, а в сталі 20 – в 5.2 раз.

Актуальність. Більшість гідротехнічних конструкцій ГЕС експлуатується в складних умовах навантаження під впливом активних робочих і зовнішніх середовищ та мінусових температур, які приводять до втрат міцності і руйнуванню конструкцій. Підвищення міцності (спротиву руйнуванням під дією зовнішніх навантажень) і надійності (безвідмовної роботи конструкції) в заданих експлуатаційних умовах базується на під-

вищенні спротиву впливу корозійних середовищ. Тому важливим є дослідження механічних властивостей сталі, в тому числі параметрів тріщиностійкості, гідротехнічних систем в широкому інтервалі мінусових температур.

Аналіз результатів досліджень і публікацій по даній тематиці. В роботах встановлено [1-7,12-17], що в процесі тривалої експлуатації, особливо при мінусових температурах, відбувається наводнення металу, яке негативно впливає на ударну в'язкість і пластичні властивості вуглецевих і низьколегованих сталей. Причому, водень не тільки зменшує значення ударної в'язкості, але і підвищує схильність до холодноламкості.

Із робіт [2,3] слідує, що наводнення, особливо при мінусових температурах (до -60°С), помітно зменшує число циклів до руйнування зразків при наявності концентраторів напружень, особливо в умовах малоциклового втомного руйнування. Відомо [5,7,19], що зі зниженням температури (до -20…-60°С зменшується ударна в'язкість і показники деформаційної здатності (ψ, δ) метала. Автором [4] встановлено, що робота руйнування зразків зменшилася в 10-12 разів при зниженні температури до -60°С.

В роботі [6] показано, що холодостійкі сталі з малим вмістом водню ($H_{диф}$ < 3 $см^3$/100г) менш схильні до окрихчення при мінусових температурах, ніж сталі з більш високим вмістом водню.

Як показує аналіз літературних джерел [2-4,13,14,17] і практика, в значній мірі термін служби гідротехнічних систем, в тому числі працюючих в екстремальних температурно-баричних умовах ГЕС визначається корозійною стійкістю метала. Однак, наукового вирішення практичних задач протикорозійного захисту гідротехнічних систем потрібні додаткові комплексні дослідження впливу мінусових температур в умовах тривалої експлуатації в агресивних середовищах на корозійно-механічні пошкодження сталі.

Постановка завдання досліджень В даній роботі основним завданням є дослідження механічних властивостей та параметрів тріщиностійкості конструкційних сталей в процесі тривалої експлуатації в широкому інтервалі мінусових температур.

Методика і матеріали досліджень.Зміну рівня напружень сталевих зразків труб з різним терміном експлуатації визначали на стандартних (плоских) зразках, які виготовляли згідно з методикою [18]. Механічні випробування виконували на машині "Інстрон-1251" (Великобританія) в інтервалі температур +20…-50^{0}С. При цьому визначали стандартні показники механічних властивостей сталей: межу міцності ($\sigma_в$) і текучості ($\sigma_{0.2}$), поперечну (ψ) і поздовжню (δ) деформації [19].

Ударну в'язкість досліджували на зразках з V образним надрізом (по Шарпі). Випробування проводили згідно відомої методики [19].

Для оцінки тріщиностійкості використовували відомий із сучасної механіки руйнування металоконструкцій показник $R_{мс}$ – опір сталі мікровідколу. Визначення показника $R_{мс}$ проводили відповідно методиці, описаній в роботі [9].

Визначали також характеристики тріщиностійкості – параметри в'язкості руйнування $К_{1с}$ і $\delta_с$, для чого готовили зразки стандартних розмірів [10]. Випробування з метою визначення параметрів в'язкості руйнування $К_{1с}$ і $\delta_с$ проводили на установках УМЕ-10 і "Інстрон" (Великобританія) по стандартним методикам [9,10].

Об'єктами досліджень служили зразки із сталі марок 3, 10 і 20, виготовлені з мостових опорних таврових балок (термін експлуатації коливався від 0 до 50 років), а також із сталі марок 3, 10 і 20 огороджуючих систем (термін експлуатації від 0 до 40 років). Основою для підготовки зразків служили фрагменти конструкцій, вирізані в процесі вимушеного чи планового ремонту з аварійних гідротехнічних систем.

Виклад основного матеріалу та одержані результати.Результати механічних випробувань трубних зразків для визначення параметрів

тріщиностійкості в широкому інтервалі змін мінусових температур наведені на рис.8.1-8.6.

Дані рис.8.5 показують, що із збільшенням терміну експлуатації на всьому інтервалі зміни температур від +20 до -50°С коефіцієнт інтенсивності напружень $R_{мс}$ сталі **3** зменшується, причому це помітно проявляється для зразків металоконструкцій з терміном експлуатації 10 років і більше і температурах -35…-50°С. Так, для зразків, виготовлених з металу аварійного запасу, параметр $R_{мс}$ при температурах +20 і -20°С дорівнює відповідно: 580 і 560 МПа, а при температурі -50°С цей параметр має наступні значення: 400 і 460 МПа відповідно, тобто величина $R_{мс}$ знижується в 1.2-1.45 раз. В той же час параметр $R_{мс}$ при температурах -35…-50°С для зразків не експлуатованої сталі **3** має наступні значення: 530 і 500МПа, а після 30 років експлуатації відповідно 250 і 200 МПа, тобто величина $R_{мс}$ знижується в 1.6-2.0 раз. Причому, така тенденція зберігається на всьому інтервалі мінусових температур і терміну експлуатації гідротехнічних конструкцій.

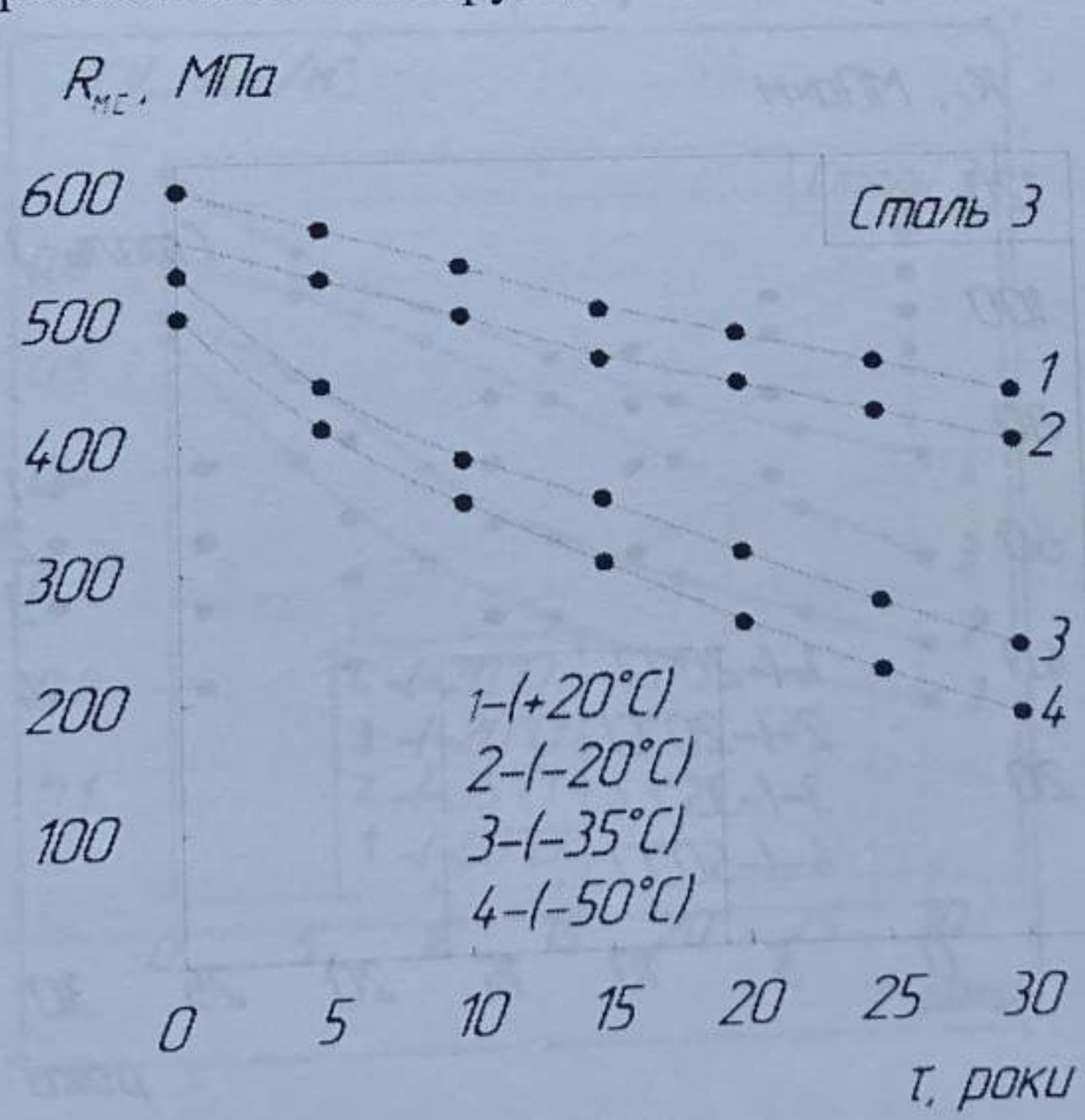


Рисунок 8.1 - Графічна залежність напруження мікровідколу сталі 3 від терміну експлуатації гідротехнічних конструкцій. Позначення температури випробувань (в ^{0}С): 1 – (+20); 2 – (-20); 3 – (-35); 4 – (-50)

Негативний вплив зниження температури випробувань від +20 до -50°С на параметри тріщиностійкості K_{1c} і δ_c спостерігається на всьому інтервалі часу тривалої експлуатації гідротехнічних споруд. Аналіз даних, наведенихд на рис.8.2 і 8.3, показує, що для неексплуатованої сталі при температурі +20°С значення K_{1c} і δ_c дорівнюють відповідно 115 МПа·м$^{1/2}$ і 0.79 мм, а для експлуатованої конструкційної сталі на протязі, наприклад 25 років, такі ж параметри при такій же температурі мають відповідні значення: 74 МПа·м$^{1/2}$ і 0.39 мм, тобто в 2.2 рази (K_{1c}) і 2 рази (δ_c) знижується тріщиностійкість сталей. Для неексплуатованої сталі при температурі -50°С значення параметрів K_{1c} і δ_c дорівнюють 95 МПа·м$^{1/2}$ і 0.67 мм, в той же час для сталі з терміном експлуатації, наприклад 30 років, такі ж параметри мають наступні значення: 41 МПа·м$^{1/2}$ і 0.17 мм відповідно, тобто зменшуються в 2.3 рази (K_{1c}) і в ≈4 рази (δ_c), тобто при мінусовій температурі -50°С значно знижується опір сталі **3** проти тріщиноутворення з подальшим руйнуванням трубних конструкцій, безпосередньо контактуючих з агресивним технологічним середовищем.

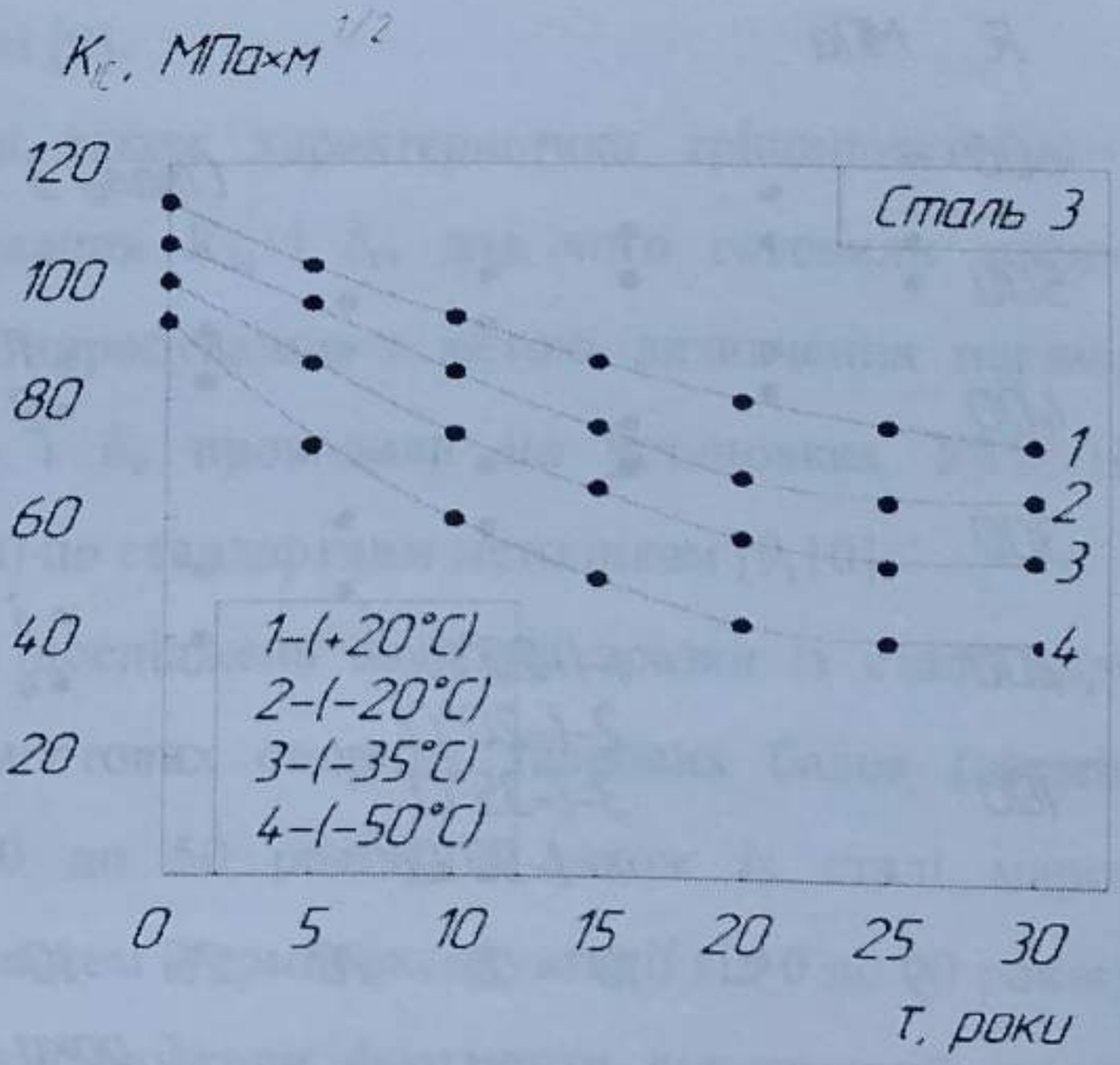


Рисунок 8.2 - Графічні залежності коефіцієнта інтенсивності напружень K_{1c} від терміну експлуатації гідротехнічних споруд. Пдозначення температури випробувань (в ^{0}С): 1 – (+20); 2 – (-20); 3 – (-35); 4 – (-50)

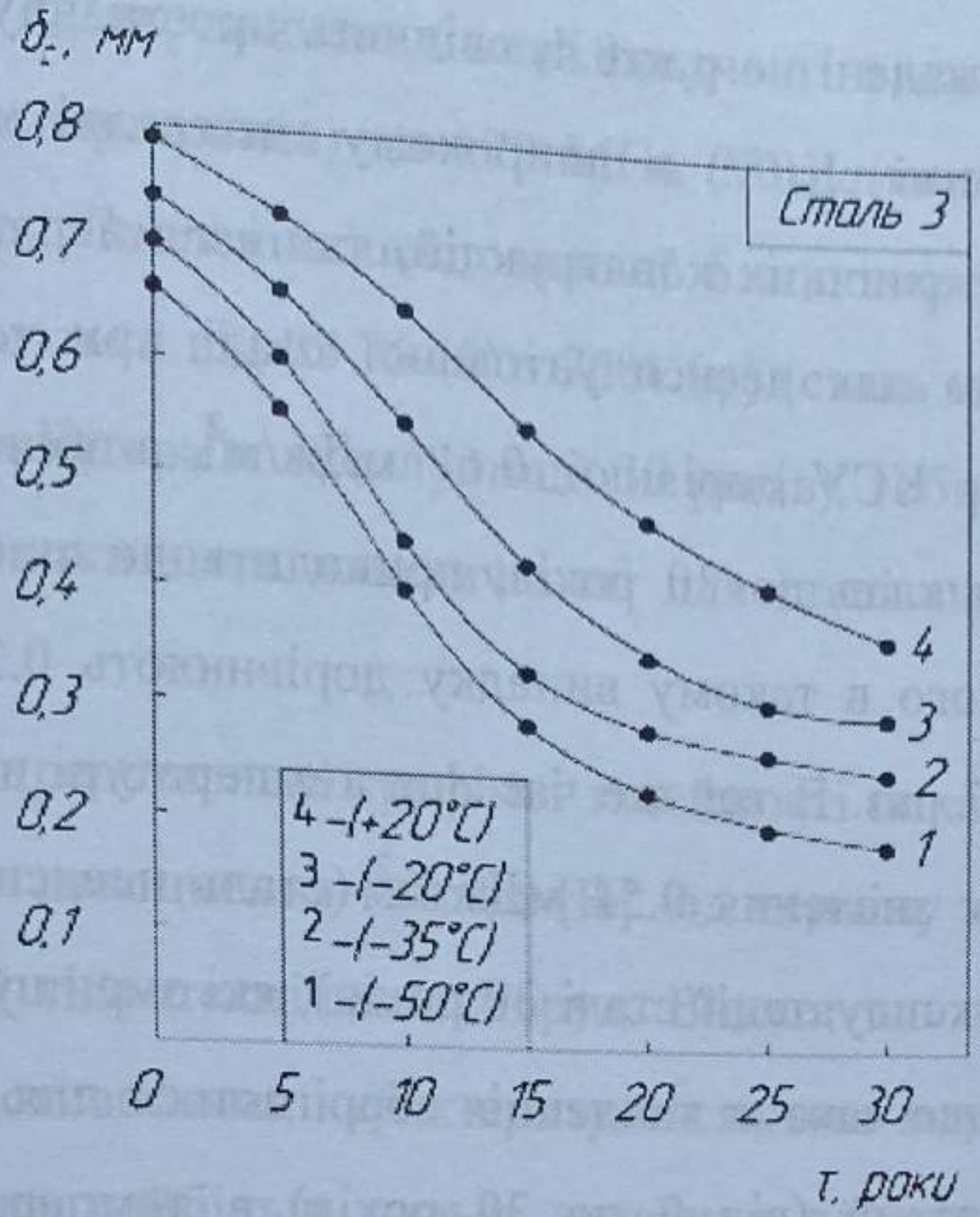


Рисунок 8.3 - Графічні залежності коефіцієнта критичного розкриття тріщини від терміну експлуатації гідротехнічних споруд. Позначення температури випробувань (в ^{0}C): 4 – (+20); 3 – (-20); 2 – (-35); 1 – (-50)

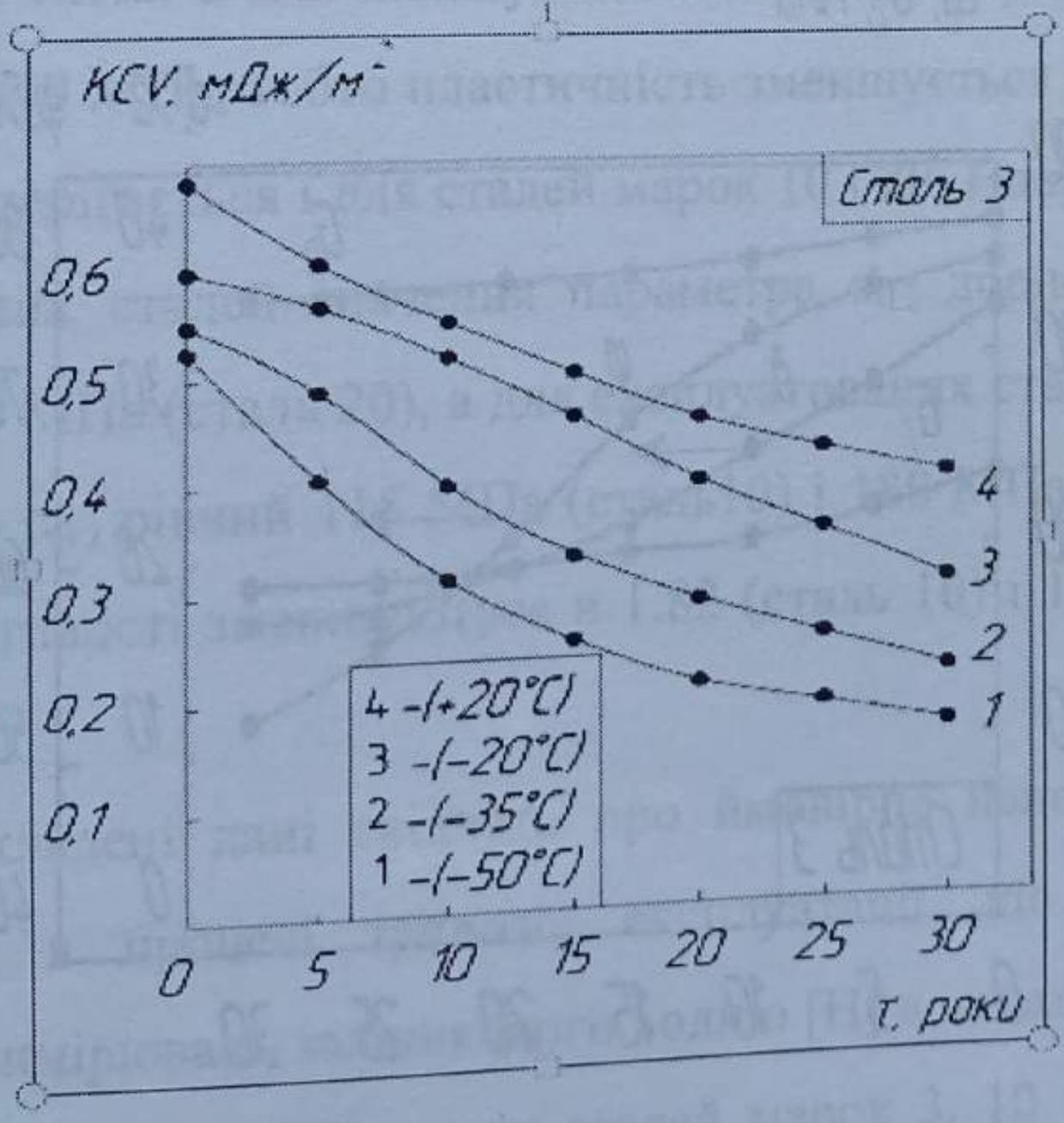


Рисунок 8.4 - Графічні залежності ударної в'язкості (зразки по Шарпі) метала від терміну експлуатації гідротехнічних споруд. Позначення температури випробувань (в ^{0}C):4 – (+20);3 – (-20);2 – (-35);1 – (-50)

Графіки, викладені на рис.8.4, свідчать про значну зміну параметра в'язкості руйнування KCV в широкому інтервалі змін як терміну експлуатації гідротехнічних конструкцій, так і температури випробувань зразків. Видно, що для неексплуатованої сталі при температурі +20°С (крива 1) параметр KCV дорівнює 0.68 мДж/м^2, а збільшення інтервалу експлуатації, наприклад до 30 років, приводить до зниження параметра KCV, значення якого в такому випадку дорівнюють 0.38 мДж/м^2, тобто зменшуються в 1.7 раз. В той же час при температурі випробувань -50°С параметр KCV має значення 0.54 мДж/м^2 (сталь неексплуатована) і 0.15 мДж/м^2 (термін епксплуатації сталі 30 років), які зменшуються в 3.6 рази. Звертає увагу те, що така ж тенденція зберігається для сталей з різними термінами експлуатації (від 0 до 30 років) в температурному режимі випробувань (від +20 до -50°С) .

Дані рис.8.5 свідчать, що зі зміною терміну експлуатації гідротехнічних споруд із сталі **3** від 0 до 30 років майже не змінюються значення

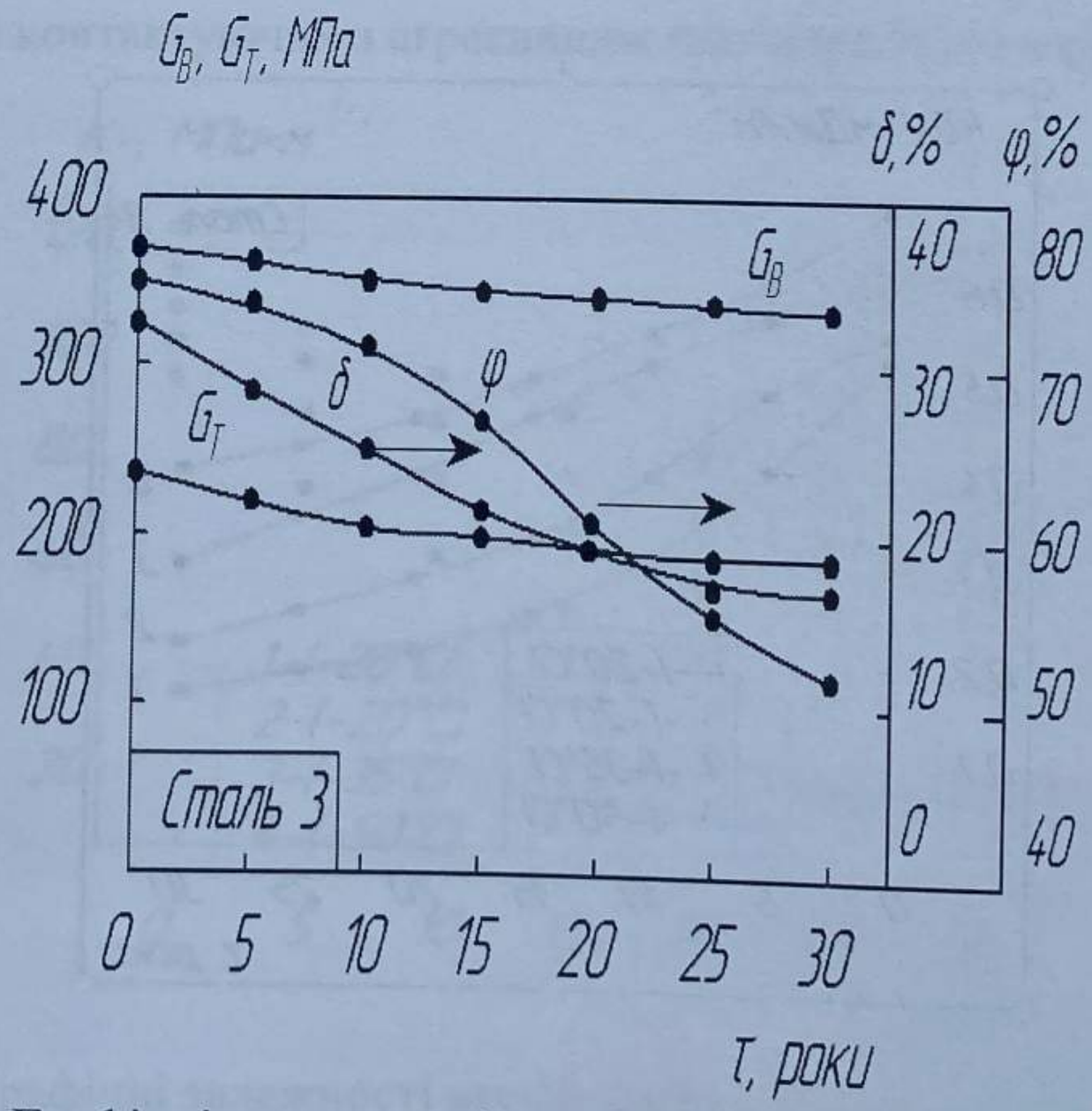


Рисунок 8.5 - Графічні залежності границі міцності ($\sigma_в$) і текучості ($\sigma_т$), поздовжньої (δ) і поперечної (ψ) деформації метала від терміну експлуатації гідротехнічних споруд

границі міцності $\sigma_в$, але значення межі текучості $\sigma_т$ зменшуються від 240 МПа (сталь неексплуатована) до 170 МПа (30 років експлуатації), тобто майже в 1.5 рази. Значення поздовжньої δ і поперечної ψ деформації відповідно змінюються від 33 % (δ) і 75% (ψ) (сталь неексплуатована) до 14% (δ) і 50.5% (ψ) (термін експлуатації 30 років), тобто в 2.2 (δ) і 1.48 (ψ) раз зменшилися показники пластичності для сталі з тривалим терміном експлуатації.

На рис.8.6 представлені графічні залежності показника пластичності – $\sigma_{0.2}$ та ступеню наводнення метала [H] від терміну експлуатації сталей марки 3, 10 і 20 гідротехнічних споруд. Видно, що найбільш високими пластичними властивостями характеризується сталь марки 20, в той же час сталь 10 показала найбільш низькі значення параметра $\sigma_{0.2}$ на протязі всього терміну експлуатації гідротехнічних споруд. Аналіз даних рис.8.6 показує, що збільшення терміну експлуатації спричиняє зниження показника $\sigma_{0.2}$, зокрема для сталі значення $\sigma_{0.2}$ для неексплуатованої сталі дорінюють 220 МПа, а для експлуатованої сталі з терміном 30 років він уже дорівнює 140 МПа, тобто пластичність зменшується в 1.57 раз. Така ж тенденція спостерігається і для сталей марок 10 і 20. Наприклад, у випадку неексплуатованих сталей значення параметра $\sigma_{0.2}$ дорівнюють 210 МПа (сталь 10) і 250 МПа (сталь 20), а для експлуатованих сталей з терміном 30 років параметр $\sigma_{0.2}$ рівний 115 МПа (сталь10) і 180 МПа (сталь 20), тобто пластичні властивості зменшуються в 1.82 (сталь 10) і 1.38 (сталь 20) раз відповідно.

Вищевикладені дані свідчать про ймовірне наводнення гідротехнічних сталей в процесі тривалої експлуатації, що підтверджується результатами вимірювань залишкового водню [H] в металі трубопроводів – рис.8.6. Так, для неексплуатованих сталей марок 3, 10 і 20 значення [H] дорівнюють (в ppm): 4.1 (сталь 3); 3.1 (сталь 10) і 1.5 (сталь 20), а для цих же сталей з 30 річним терміном експлуатації значення [H] відповідно рівні (в ppm): 14.3 (сталь 3); 12.5 (сталь 10) і 10.2 (сталь 20), тобто наводнення

досліджуємих сталей зі збільшенням терміну експлуатації від 0 (аварійний запас) до 30 років зростає в 3.5 раз (сталь 3); в 4 рази (сталь 10) і в 6.8 раз (сталь 20) відповідно.

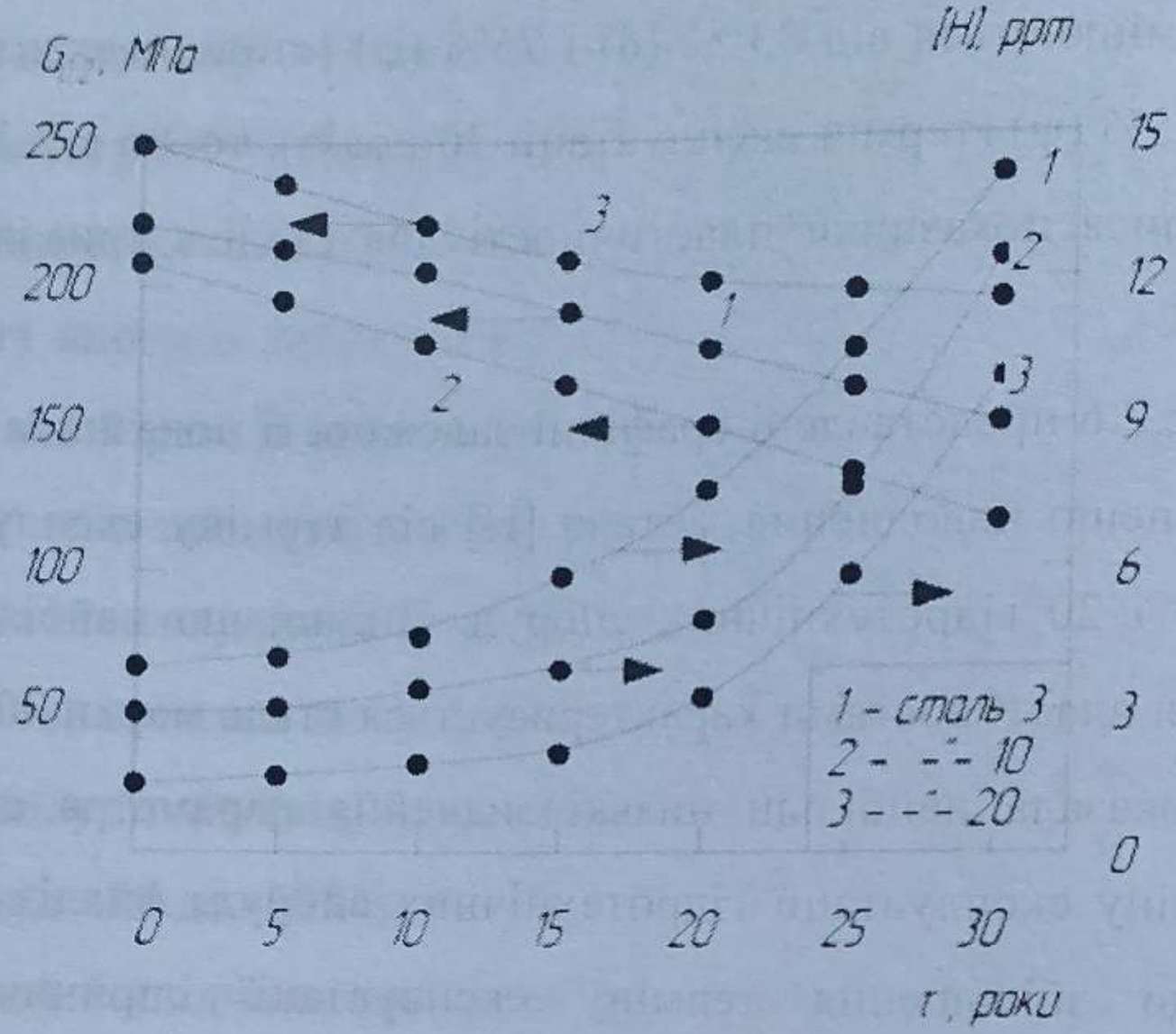


Рисунок 8.6 - Графіки зміни пластичності і ступеню наводнення метала в залежності від терміну експлуатації гідротехнічних споруд

Із даних, приведених на рис.8.6 слідує, що в значно меншій мірі зменшуються значення параметра пластичності $\sigma_{0.2}$ для сталі 20 в порівнянні зі сталями марок 3 і 10. Так, значення $\sigma_{0.2}$ для неексплуатованих сталей дорівнюють (в МПа): 250 (сталь 20); 240 (сталь 3) і 205 (сталь 10), а для експлуатованих сталей з терміном, рівним 30 років, параметр $\sigma_{0.2}$ має наступні значення (в МПа): 190 (сталь 20); 155 (сталь 3) і 105 (сталь 10), тобто значення $\sigma_{0.2}$ зменшуються в 1.32 раз (сталь 20); в 1.55 раз (сталь 3) і в $\approx$2 раза (сталь 10) відповідно. Такі дані, як і вищевикладені для гідротехнічних споруд, свідчать про наводнення гідротехнічних сталей в процесі їх тривалої експлуатації, що підтверджується результатами визначення концентрації залишкового водню в сталях (рис.8.6).

Аналіз наведених даних на рис.8.6 показує наступне. Для неексплуатованих сталей вміст водню [H] дорівнює (в ppm): 3.2 (сталь 3); 1.0 (сталь

10) і 2.1 (сталь 20), а для сталей з терміном експлуатації 30 років значення [H] дорівнюють (ppm): 19.3 (сталь 3); 15.8 (сталь 10) і 11.0 (сталь 20), тобто зі збільшенням терміну експлуатації від 0 (сталі неексплуатовані) до 12 років наводнення сталей збільшується в 6 раз (сталь 3); в 15.8 раз (сталь 10) і в 5.2 раз (сталь 20) відповідно.

Таким чином, можна припустити, що зі збільшенням терміну експлуатації як гідротехнічних споруд відбувається наводнення металу із збільшенням в структурі неметалевих включень, що веде до його окрихчення і знеміцнення, в результаті чого знижуються параметри тріщиностійкості, що свідчить про зниження спротиву метала зародженню тріщин, які ведуть до руйнування конструкції.

Висновки. Механічними дослідженнями встановлено, що при зміні температурного режиму від +20 до -50^{0}C значно зменшуються показники тріщиностійкості гідротехнічної сталі марки 3, зокрема ударна в'язкість (по Шарпі) KCV – в 1.5 рази; коефіцієнт інтенсивності напружень K_{1c} – в 2.3 рази; коефіцієнт ширини розкриття тріщини δ_c – в 4 рази і коефіцієнт мікровідколу $R_{мс}$ – в 2 рази, що свідчить про зменшення спротиву зародженню і розповсюдженню мікротріщин в сталі. Встановлено, що показники в'язко-пластичних властивостей – межа текучості $\sigma_{0.2}$, відносні поздовжні (δ) і поперечні деформації (ψ) різко знижуються в процесі тривалої експлуатації гідротехнічної сталі марки 3, зокрема при експлуатації на протязі 30 років ці показники зменшуються в 1.5 рази ($\sigma_{0.2}$); в 2.2 рази (δ) і в 1.48 раз (ψ). При чому, одначасно відбувається інтенсивне наводнення метала, зокрема вміст водню в процесі 12-ти річної експлуатації в сталі 3 збільшився в 1.58 раз; в сталі 10 – в 6 раз, а в сталі 20 – в 5.2 раз.

РОЗДІЛ 9. ДОСЛІДЖЕННЯ СІРЧАНО-ВОДНЕВОЇ ДЕГРАДАЦІЇ МЕТАЛУ ГІДРОТЕХНІЧНИХ СПОРУД

Аналіз літературних джерел і практичні дані свідчать, що існуючі науково-технічні і технологічні розробки стосовно забезпечення надійної крозійно-механічної стійкості гідротехнічного обладнання, зокрема труб гідротурбін ГЕС, в значній частині знаходять протиріччя і невизначеність; відсутні кількісно обгрунтовані рекомендації щодо практичних рекомендацій з підвищення корозійно-механічної стійкості обладнання, працюючого в експлуатаційно-агресивних середовищах при знакозмінних температурно-баричних умовах і їх впровадженню у виробництво на гідротехнічних спорудах; виникла необхідність системного вивчення причин, умов і механізмів корозійних пошкоджень тривало експлуатованого гідротехнічних металоконструкцій з урахуванням сірчано-водневої деградації металу. За допомогою високоточного металографічного експериментального устаткування досліджено механізм корозійних пошкоджень поверхней гідротехнічних конструкцій та запропоновані заходи щодо подальших досліджень методів зниження корозійної активності технологічного середовища і зчеплення осадів солей та карбонатів (накипи) з поверхнею труб гідротехнічних споруд.

Постановка задачі і аналіз останніх публікацій. Технологічні середовища гідротехнічних споруд утримують у своєму складі такі хімічно-активні інгредієнти, як кисень, вуглецевий газ (CO_2), окись вуглецу (CO), сірку, водень, аніони вуглецевої і сірчаної кислоти, іони хлору, домішки карбонату кальцію, заліза і соляної кислоти та інш. Усе це призводить до інтенсивної корозії обладнання, знижуючи його експлуатаційну надійність і довговічність. Корозійно-механічна стійкість металу обладнання, наприклад гідротехнічних споруд, має велике значення для забезпечення екологічних і санітарно-гігієнічних вимог, які унемож-

ливлюють забруднення таких споруд. Корозійним пошкодженням піддаються, перш за все, труби гідротехнічних станцій, що визвано негативним впливом високотемпературного і корозійно-активного середовища під високим тиском. Значно погіршує цю негативну ситуацію ще і відкладення осадів солей, карбонатів, кислот та інш. Аналіз корозійних ушкодшень свідчить, що переважає, в основному, точкова і виразкова корозія, які посилюються внаслідок внутрішніх чи зовнішніх навантажень. На відміну від рівномірної корозії, знайти і сповільнити яку не становить особливих труднощів, ці види корозії зазвичай виявляються лише після спричинених ними аварійних відмов чи руйнувань. Тому основні причини відмов технічних об'єктів, серед яких важливе місце займають руйнування чи спрацювання від корозійних і корозійно-механічних ушкоджень, потрібно ретельно досліджувати і по можливості вчасно усувати.

Слід відмітити, що підвищення температури і тиску водяних потоків вимагає посилення вимог до якості сталевого обладнання відповідно до стандартів, прийнятих наприклад в гідротехнічній галузі, а також використання антикорозійного захисту метала.

Аналіз літературних джерел [1-18] і практичні дані свідчать, що існуючі науково-технічні і технологічні розробки стосовно забезпечення надійної крозійно-механічної стійкості гідротехнічного обладнання в значній частині знаходять протиріччя і невизначеність; відсутні кількісно обгрунтовані рекомендації щодо практичних рекомендацій з підвищення корозійно-механічної стійкості трубних металоконструкцій, працюючих в експлуатаційно-агресивних середовищах при знакозмінних температурно-баричних умовах і їх впровадженню у виробництво; виникла необхідність системного вивчення причин, умов і механізмів корозійних пошкоджень тривало експлуатованого гідротехнічного обладнання ГЕС з урахуванням сірчано-водневої деградації металу.

Таким чином, проблема підвищення службового (робочого) ресурсу технологічного обладнання гідроелектростанцій є актуальною, а її вирішення має важливе значення.

Мета досліджень – вивчення механізму корозійних ушкоджень труб гідроелектростанцій, контактуючих в процесі експлуатації з хімічно-агресивними технологічними середовищами гідротехнічних споруд.

Методика досліджень.Комплекс досліджень пошкодженого металу труб ГЕС (сталь 20 і 06Х1) з довготривалим терміном експлуатації (від 0 до 20 років) включав, поряд із стандартними, також спеціальні види досліджень, зокрема: різні варіанти рентгеноспектрального аналізу з використанням растрового електронного мікроскопа "JSM-35CF" (фірма "Джеол", Японія), "SEM-515" з мікроаналізатором "Link" фірми "Philips", скануючи Оже-електронну спектроскопію (мікроаналізатор "AES-2000"). Крім того, вміст і характер розподілу в металі труб ГЕС водню, сірки і кисню визначали методом локального мас-спектрального аналізу з лазерним мікрозондом, а також методом плавки проб метала в потоці несучого газу з використанням установки фірми "Leco".

Результати досліджень. Одночасне корозійне ураження метала з його значним локальним наводненням, окисненням і окрихченням встановлено для більшості дослідних випадків корозійного пошкодження труб ГЕС. Уявлення про це дають дані таблиці, в якій наведені результати досліджень вмісту газів (кисню і водню) в металі. Видно, що з підвищенням терміну експлуатації гідротехнічного обладнання, особливо з 5 до 15 років, наводнення і окиснення відбуваються як в матриці основного метала, так і в поверхневих шарах труб. Причому, різко зростає концентрація водню, сірки і кисню навколо корозійних виразок (рис.9.1), що спричиняє окрихчення поверхневих шарів метала труб, яке, в свою чергу, сприяє утворенню мікрокаверн, від яких беруть початок мікротріщини, які служать осередком відкладень осаду з карбонатів, гідрокарбонатів та інших солей.

Вміст газів в металі труб ГЕС

Термін експлуатації сталі 20	Середні значення вмісту газів, 10^{-4} % мас.	
	В матриці основного металу	Вздовж поверхні
ВОДЕНЬ		
Сталь не експлуатаційна (із резерву)	2.49	2.55
10	2.76	3.17
20	3.21	4.38
30	4.12	5.42
40	4.52	6.74
КИСЕНЬ		
Сталь не експлуатаційна (із резерву)	3.12	3.18
10	3.47	3.94
20	3.73	4.36
30	4.21	5.82
40	4.58	6.75

Примітка: В таблиці приведені середні значення із 6-ти вимірювань. Відхилення значень від середніх не перевищує 10%.

Про окрихчення поверхневих шарів метала свідчать дані рис.9.2, зокрема різке зростання мікротвердості навколо корозійних виразок, особливо це чітко проявляється з ростом терміну експлуатації гідротехнічних споруд.

Така ж картина вимальовується і при дослідженнях зразків труб із сталі 06Х1 (рис.9.3) і 20 (рис.9.4) з різними термінами експлуатації.

Траса зондування (рис.9.3) проходила по краю непошкодженої поверхні вблизі корозійної виразки (ділянка α-b і c-d), а також по металу, безпосередньо розташованому біля козозійних вражень (ділянка b–c). Таке значне наводнення (до 10-12*ppm*) пояснюється сумісною дією як агресивного технологічного середовища, так і циклічністю змін температурно-баричного режиму в спіральній камері. В другому випадку (рис.9.3) траса сканування (А-В-С-Д) проходила по зовнішньому шару продуктів корозії (А-В), по чистому металі (С-Д), по перехідній зоні від продуктів корозії до основного метала (В-С).

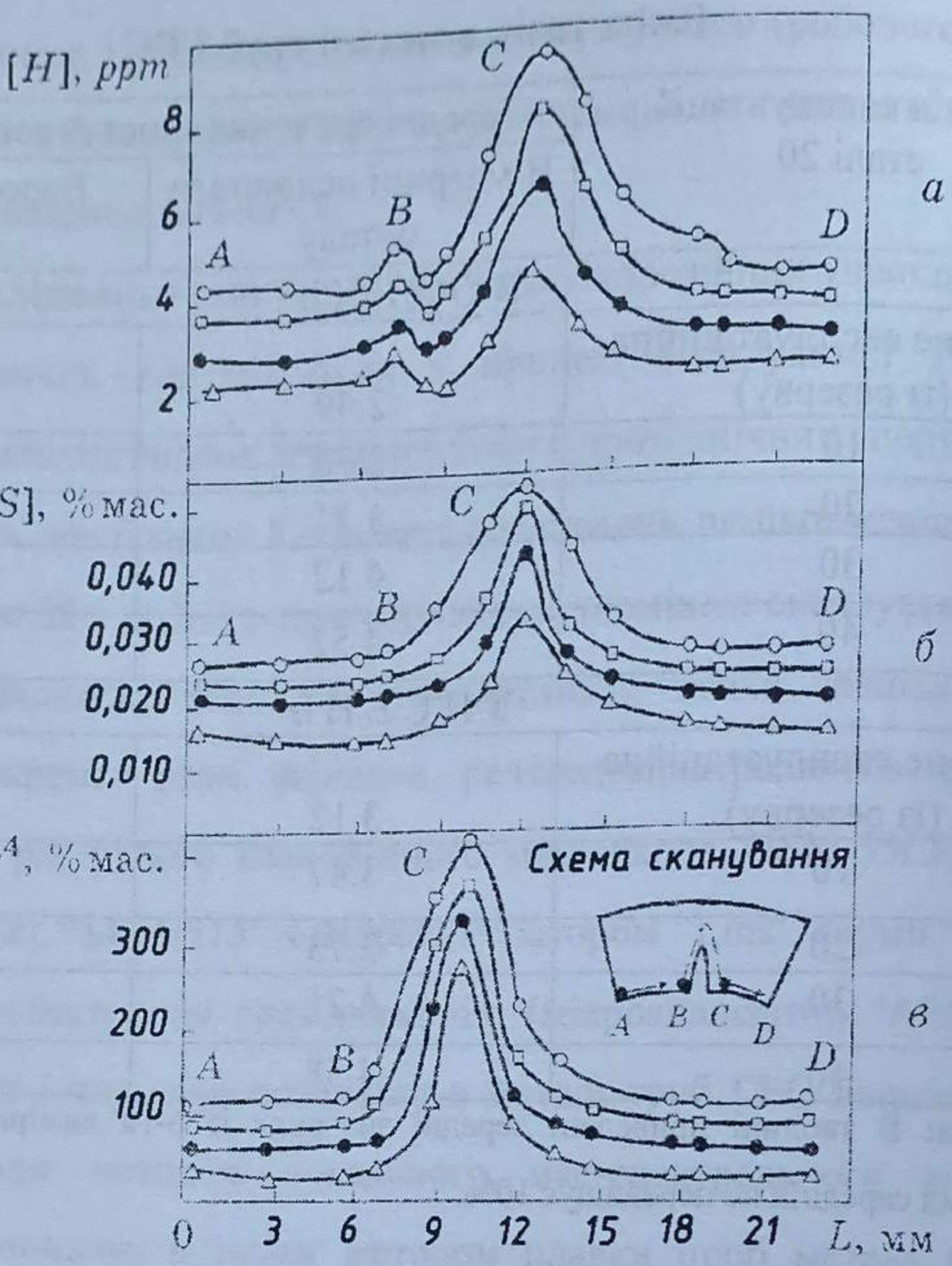


Рис.9.1. Діаграми розподілу залишкових концентрацій водню (а), сірки (б) і кисню (в) в металі труб (сталь 20) водопідігрівачів з різним терміном експлуатації ГЕС (в роках): Δ - 10; ● - 20 ; □ – 30; ○ – 40.

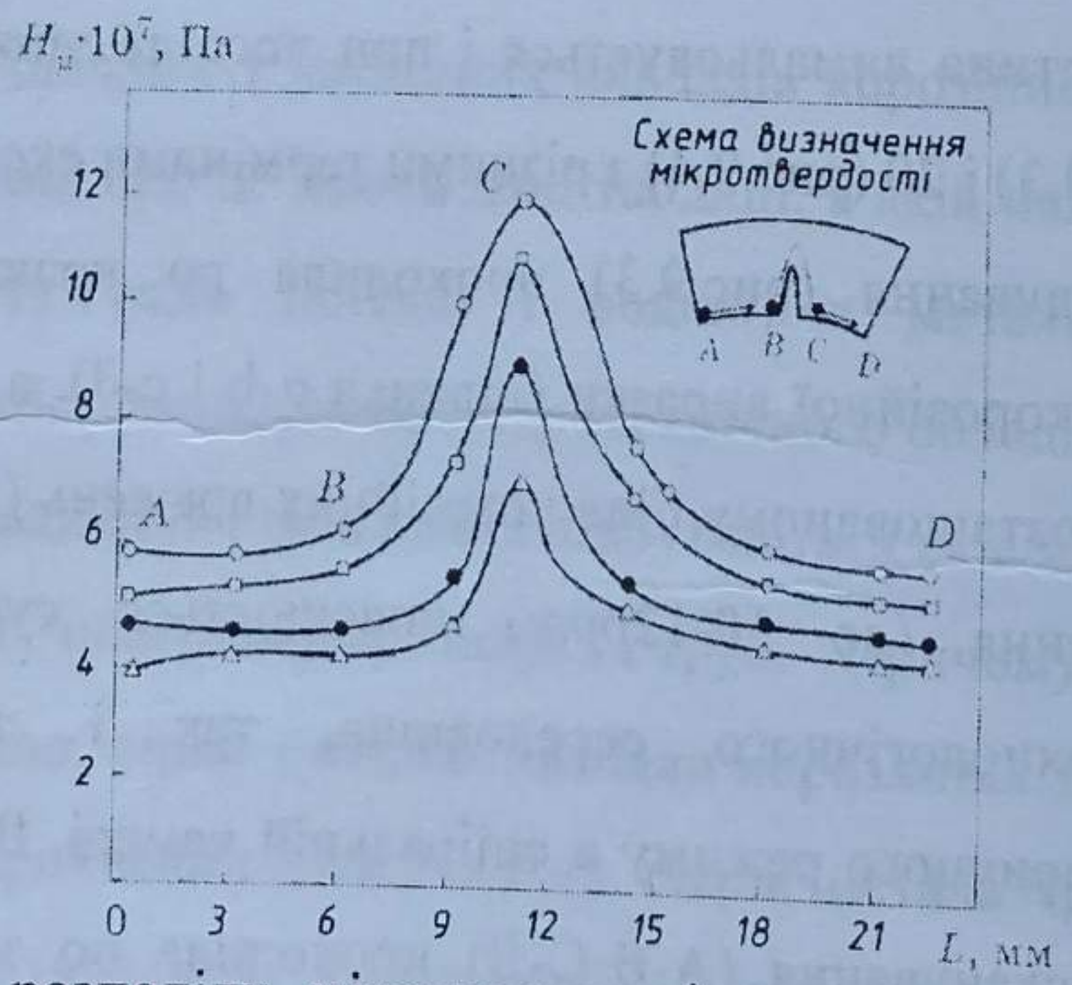


Рис.9.2.Діаграми розподілу мікротвердості в металі труб (сталь 20) з різним терміном експлуатації гідротехнічних споруд (в роках): Δ - 10; ● – 20; □ – 30; ○ – 40.

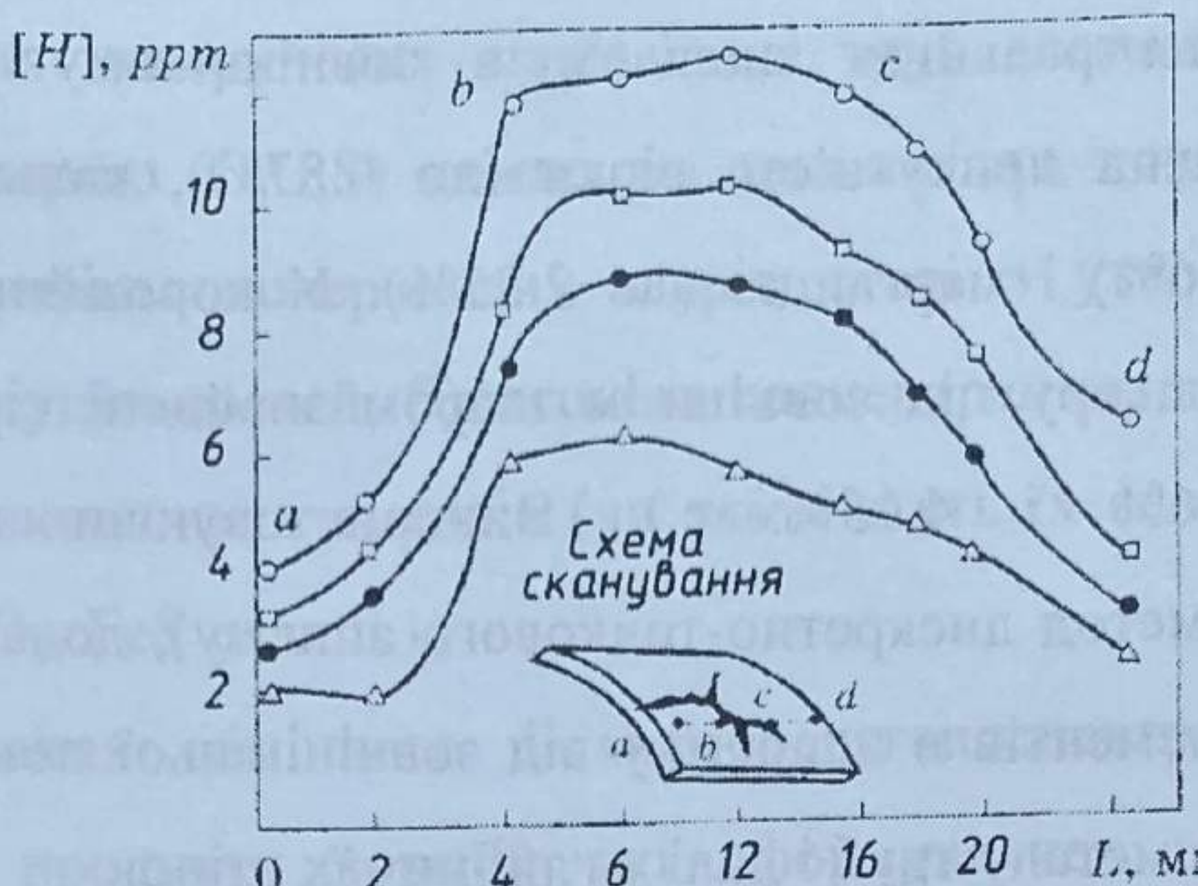


Рис.9.3.Діаграми розподілу концентрацій водню в зоні корозійного розтріскування метала труб (сталь 20) ГЕС з різним терміном експлуатації (в роках): Δ - 10; ● – 20; □ – 30; ○ – 40.

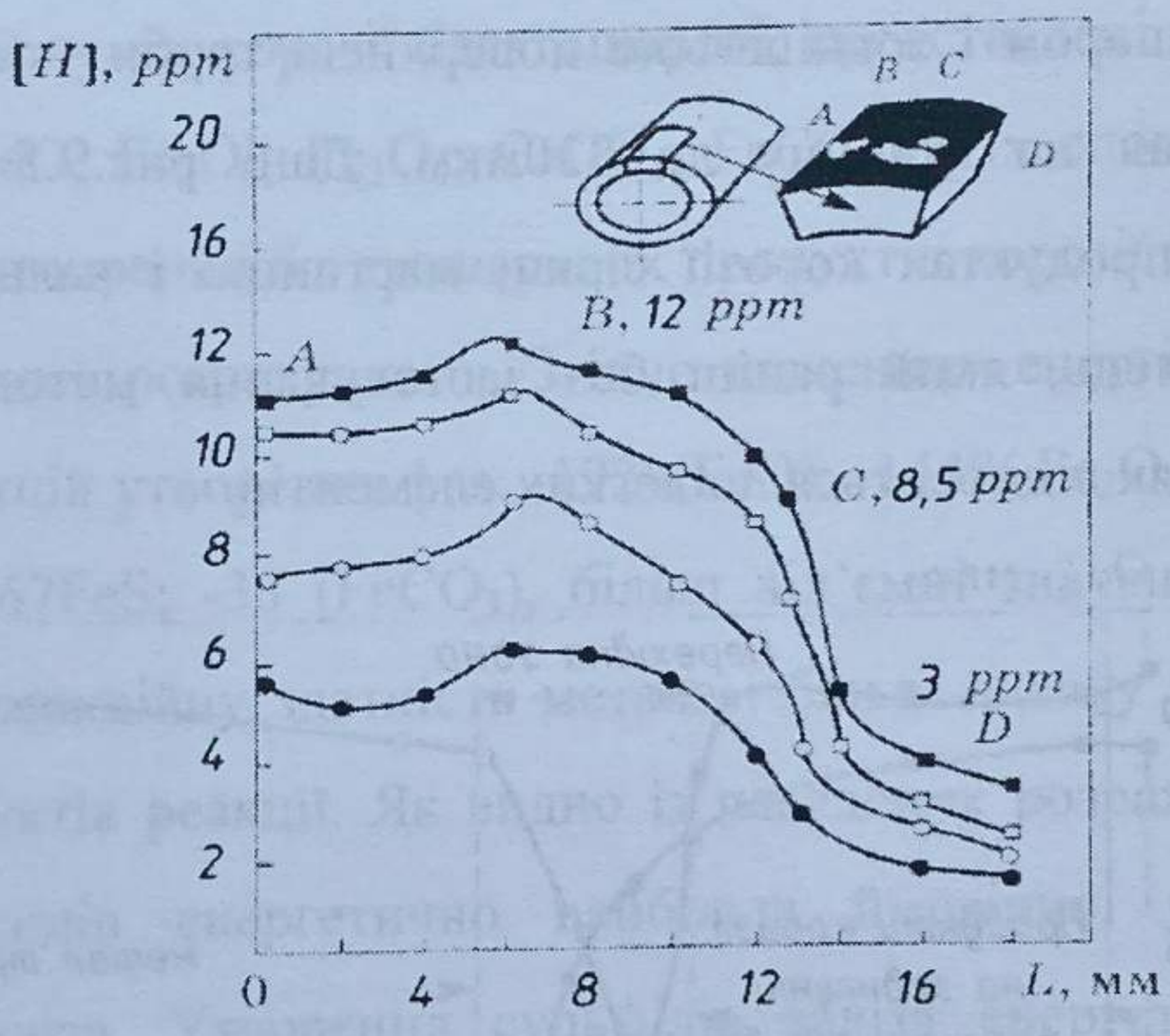


Рис.9.4.Діаграми розподілу концентрацій водню в зоні корозійного розтріскування метала труб (сталь 06Х1) ГЕС з різним терміном експлуатації (в роках): Δ - 10; ● – 20; □ – 30; ○ – 40.

Саме в цій зоні концентрація водню виявилася максимальною (в залежності від терміна експлуатації станцій ГЕС вона складає 8.7-12*ppm*). Одиниця вимірювання вмісту водню в залізі дорівнює: 1*ppm* =0.0001% (по масі) = 0.00553%(ат.) = 0.087% (об"ємн.) =1.11 $см^3$/100г.

Рентгеноспектральним аналізом в зовнішньому шарі продуктів корозії встановлена присутність сірки (до 0.87%), кальцію (до 0.98%), кремнію (до 1.76%) і марганцю (до 2.25%). У корозійних відкладеннях коричньового кольору під зовнішнім шаром знайдені сірка і марганець (відповідно 2.56% і 4.15%мас.). Використовуючи Оже-електронну спектрометрію (метод дискретно-точкового аналізу), додатково досліджували розподіл елементів в напрямку від зовнішньої поверхні продуктів корозії до самого металу труб і далі у глибину їх стінок.

Глибинний профіль розподілу деяких елементів (Fe, S, O, C) приведений на рис.9.5. Інформаційна глибина отриманих профілограм (800мкм) охоплює сумарний шар продуктів корозії – 370мкм, перехідну зону між цим шаром і зовнішньою поверхнею труби – близько 100мкм, прилеглий метал на глибину до 330мкм. Дані рис.9.5 підтверджують присутність в продуктах корозії сірки, марганцю і кальцію. Додатково знайдений вуглець, який раніш без застосування метода Оже не був виявлений, так як відноситься до легких елементів.

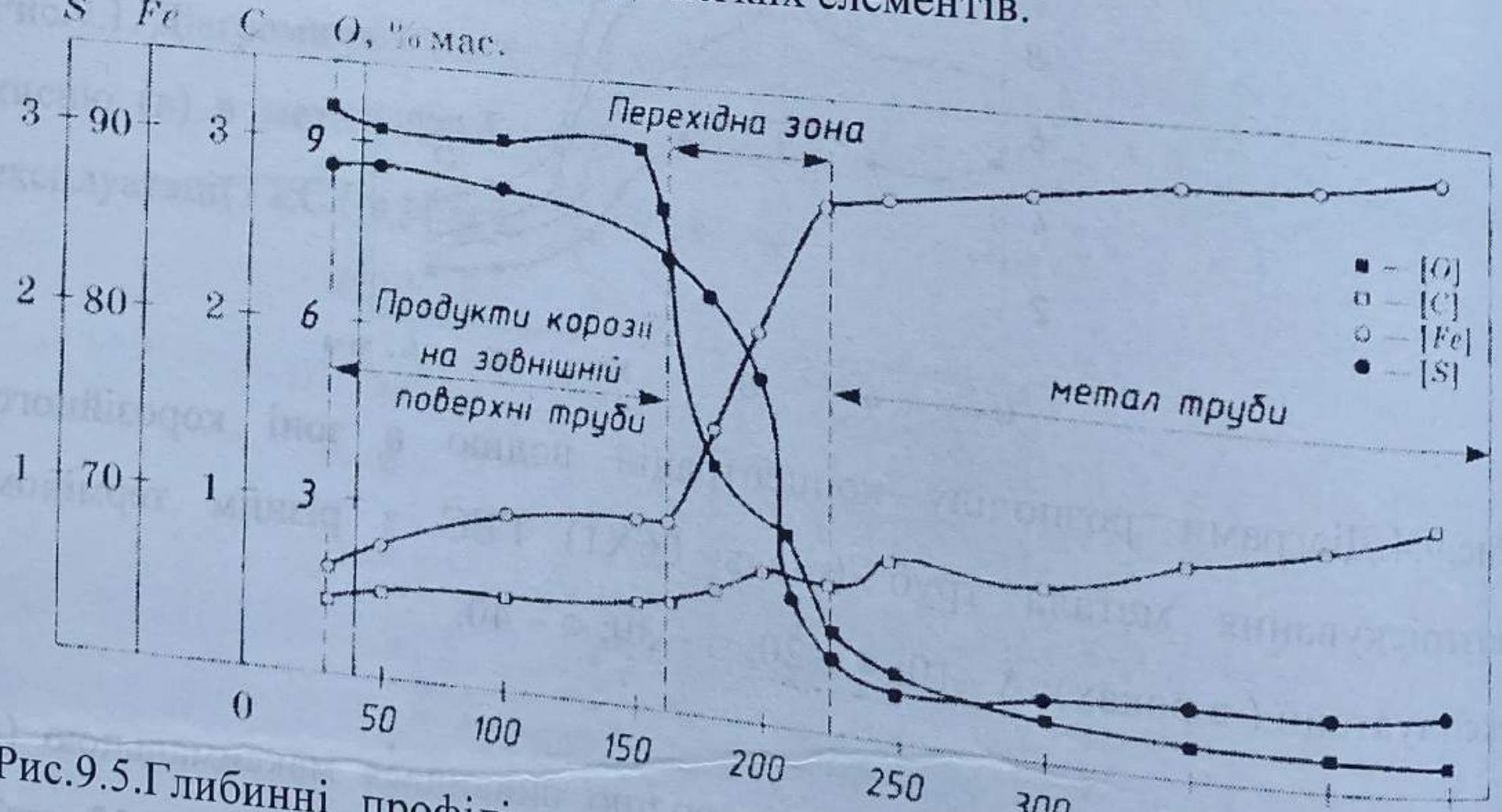


Рис.9.5.Глибинні профілі розподілу заліза, вуглецю, сірки і кисню в продуктах корозії і підповерхневих шарах металу труб (сталь 20) станцій ГЕС з 30-ти річним терміном експлуатації (метод Оже).

Насичення поверхневих шарів сталі труб елементами зі значною орбітальною хмарою (O,C,S) можна, на наш погляд, пояснити: а)деградацією і розпушенням поверхневих шарів сталі з утворенням багатьох колекторів і несуцільностей; б)високою концентрацією в металі труб і на його поверхні вказаних елементів (чи які містять їх сполуки, наприклад, FeO, Fe_2O_3, Fe_3O_4, FeS та інш.).

Згідно даних хімічного і мікрорентгеноспектрального аналізів виявлено, що продукти корозії, які сформувалися в середовищах з пониженим вмістом іонів кальцію, більш щільні, міцно зчеплені з металом і до певного часу добре захищають поверхню метала від контакту з корозійним середовищем. Причому як показали металографічні дослідження продукти корозії багатошарові, представлені чередующимися шарами фаз: FeO, Fe_2O_3, Fe_3O_4, $CaCO_3$, $FeCO_3$ та їх сполученнями. Така послідовність утворення багатошарових продуктів корозії підтверджується термодинамічними розрахунками. Згідно значенням енергії Гіббса (ΔG^0_{298}, кДж/моль) реакцій утворення фаз: -1929(FeO); -1448(Fe_2O_3); -1023(Fe_3O_4); -496($CaCO_3$); -67FeS; -33 ($FeCO_3$), більш від'ємні значення вказують на більш високу реакційну здатність метала і більш високу термодинамічну стійкість продуктів реакції. Як видно із наведених розрахункових даних, утворення оксидів енергетично найбільш ймовірно, чим карбонатів кальцію чи заліза. Утворення сульфідів заліза енергетично ймовірно. Присутність в продуктах корозії рихлого шару карбонатів приводить до відшарування останніх від поверхні метала і утворення виразків (каверн). А тому одним із перспективних напрямків зниження корозійної активності технологічного середовища є видалення іонів кальція із спіральної камери шляхом використання спеціальних хімічних реагентів [47,79].

Відомо [19,23,27,60,64], що в процесі окиснення заліза і його сплавів, окисна плівка на їх поверхні складається, в основному, з в'юститу (FeO) і магнетиту (Fe_3O_4), кристалічні решітки яких добудовують кубічну решітку $\alpha - Fe$. Так як в технологічних середовищах спіральних камер

станцій ГЕС присутні компоненти (іони і аніони), які в процесі протікання корозійних реакцій сприяють утворенню кубічної решітки, тобто вони, як правило, «добудовують» решітку FeO або магнетита Fe_3O_4, сприяючи формуванню проміжного шару [45,46,50]. Періоди кристалічних решіток основних сполук продуктів корозії (в ангстремах - A^0): $\alpha - Fe$ –2.86; FeO. 4.30; Fe_3O_4 – 8.39; Fe_2O_3 – 8.52; $\gamma - Fe$ – 3.64.

За допомогою рентгеноспектроскопії і мас-спектрального методу вивчалася структура окисних прошарків корозійних вражень. Виявлено, що вуглецеві сталі (К20 і 20-А), які мають структуру з кристалічною граткою $\alpha - Fe$, при контакті з активним середовищем утворюють окисний прошарок, кристалічна решітка якого складається, в основному, з FeO. У разі легованої сталі (06Х1) із структурою $\gamma - Fe$, (період решітки $\gamma - 3,64$), прошарок складається з FeO–Fe_3O_4 і шпінелі CaO· 2FeO. Тому роль аніонів в утворенні епітаксіального (перехідного) шару в цьому випадку другорядна, тобто наявність сполук у вигляді карбоніту не є обов'язковою умовою формування окисного шару на поверхні кородованого металу. Окисна кірка зчіплюється з поверхнею металу лише при виникненні між ними проміжного шару, структура якого подібна структурі $\alpha - Fe$ або $\gamma - Fe$, тобто сприяє епітаксіальному зрощенню оксидів з металом.

Встановлено [45,46,49,50], чим більше часу перебуває система «активне середовище-метал» при температурі активного протікання окисно-відновлювальних і дифузійних процесів (t=80-90°С), тим товще окисна плівка, що сприяє прискоренню корозійних процесів руйнування стінки труб. Окисні умови, що впливають на формування окисного прошарку, вказують на те, що іонно-аніонний склад водної суміші сприятливо впливає на добудову решіток окисної поверхні, а не чистого металу.

Таким чином, вищевикладені дані показують, що для усунення корозії металу та відкладення осадів солей на поверхні труб гідротехнічних споруд необхідно, на наш погляд, одночасно знижувати хімічну

активність водного середовища з використанням різних реагентів, а труби покривати антикорозійним захисним, наприклад, карбонітридним, склопластиковим чи металопластиковим покриттям, для чого потрібно провести додаткові дослідження.

Висновок. За допомогою високоточного металографічного експериментального устаткування досліджено механізм корозійних пошкоджень поверхней труб ГЕС та запропоновано заходи щодо подальших досліджень методів зниження корозійної активності технологічного середовища і зчеплення осадів солей та карбонатів з поверхнею труб гідротехнічних споруд.

РОЗДІЛ 10. ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ НЕМЕТАЛЕВИХ ВКЛЮЧЕНЬ І СТРУКТУРНО-ФАЗОВОГО СКЛАДУ МЕТАЛА НА КОРОЗІЙНО-МЕХАНІЧНЕ РУЙНУВАННЯ ГІДРОТЕХНІЧНОГО УСТАТКУВАННЯ

Наведені результати досліджень впливу неметалевих включень і структурно-фазового складу на корозійно-механічне руйнування сталей гідротехнічного призначення. Зокрема дослідженнями встановлена закономірність стосовно корозійної стійкості вуглецевих і низьколегованих конструкційних сталей в умовах агресивних середовищ гідроелектростанцій, яка визначається, в основному, не хімічним, а структурно-фазовим складом сталей. Показано, що корозійна стійкість сталей залежить як від неметалевих включень, так і від фаз перлітного типу. Найбільш корозійно небезпечні марганецьвмісні сульфіди, найменш - колонії сферичного перліту. Небезпека пластинчатого перліту, а також верхнього і нижнього бейніту визначається їх кількістю і дисперсністю.Запропонований механізм дії фаз перлітного типу при локальній корозії вуглецевих сталей з феритно-перлітною структурою в нейтральних середовищах.Результати комплексних досліджень дозволили науково обгрунтувати рекомендації стосовно спорудження і ремонту гідротехнічного устаткування і інженерних конструкцій, зокрема використання виробів із сталей з двохфазною структурою: ферит+сферичний перліт, що досягається в процесі виробництва прокату з використанням деформаційно-термічної обробки.

Постановка проблематики та аналіз літератури. Досвід будівництва та експлуатації гідротехнічного устаткування і інженерних конятрукцій на станціях ГЕС із жорсткими природно-кліматичними і інженерно-геологічними умовами свідчить про те, що руйнування металоконструкцій, яке пов'язане з утворенням мікротріщин, спричинено, як правило,

присутністю в технологічних середовищах сірки, водню, бактерій, а також структурно-фазовим складом прокатного профілю. Враховуючи жорсткі умови експлуатації гідротехнічних конструкцій (знакозмінні та температурно-баричні навантаження, сірчано-воднева деградація металу та інш.), в ряді випадків виникають, крім локальних пошкоджень металу, також специфічні види корозійного руйнування - воднем ініційоване розтріскування (ВІР) і сульфідне руйнування під напруженнями (СКРН). Все це приводить до передчасного виходу металоконструкцій з ладу, що приносить немалі збитки гідробудівним компаніям.

Існують різні думки в питаннях ролі мікроструктури, хімічного складу і неметалевих включень щодо процесів корозії низьковуглецевих і низьколегованих сталей. Один круг дослідників [1,2,13-17] вважає, що хімічний склад і в цілому мікроструктура сталей практично не впливають на швидкість корозії в нейтральних середовищах, хоча експлуатаційні дані свідчать протилежне. Другий круг науковців і практиків [3-12,18-20] вважає, що не передбачені передчасні відмови гідротехнічного устаткування пов'язані з наявністю в структурі метала нерегламентованих фаз і неметалевих включень, що не протирічить даним про виділення в структурі сульфідних НВ, суттєво знижуючих стійкість низьковуглецевих сталей проти локальної корозії, і про вплив способу термічної обробки на корозійну стійкість прокатних сталей і заліза. Слід відмітити, що дані про вплив структурно-фазового складу метала на стійкість проти корозії вельми обмежені, що не дозволяє впевнено судити, наприклад, про вплив неоднорідності хімічного складу і структури металів на процеси локальної та специфічних видів корозії (ВІР та СКРН). Аналіз вітчизняної і зарубіжної літератури свідчить, що отримані дані на різних сталях, в різних експлуатаційних і експериментально-лабораторних умовах, а тому характеризуються протиріччям і невизначеністю, трудно піддаються порівнянню, що не дозволяє приймати адекватні технічні і технологічні рішення стосовно забезпечення високої корозійно-механічної стійкості

металоконструкцій, які тривалий термін експлуатуються в агресивних середовищах ГЕС, в зв'язку з чим потрібні додаткові дослідження.

Ціль роботи - дослідження впливу неметалевих включень і структурно-фазового складу на корозійно-механічне руйнування сталей профільного прокату гідротехнічного призначення.

Матеріали і методика досліджень. Об'єктом дослідженняя служили зразки сталей марок 10, 20, 09Г2С і 17Г1С,з яких були виготовлені опорн стінки мостових конструкцій для прокладки автошляхопроводу, які експлуатувались від 20 до 50 років.

Металургійним шляхом в процесі виплавки сталей 09Г2С і 17Г1С регулювали тип і кількість неметалевих включень, в той же час як в плавках сталей 10 і 20 вказані включення були відсутні, але відрізнялися структурно-фазовим складом, які утворились в результаті розпаду аустеніта при низькотемпературному нагріві [11,13,16,18,20].

Розміри корозійних дефектів визначали за допомогою оптичного мікроскопа МІН-8 і комп'ютерного мікроскопу «Neophot-32», оснащеного цифровою відеокамерою. При визначенні глибини осередків локальної корозії використовували метод подвійного фокусування променю (на край і дно осередка локального ушкодження).

Хімічний склад метала визначали стандартними методами (ГОСТ 22536.1–88 і ГОСТ 22536.6-88) і методом енергодисперсного аналізу (з використанням енергодисперсної приставки моделі "Link" та растрового електронного мікроскопу моделі "JSM-35" фірми "Джеол", Японія).

Електрохімічні експерименти проводили при кімнатній температурі або при 40-50°С в деаерированих нейтральних (pH7,5) і слабколугових (pH8,5) боратних буферних розчинах, які містили, відповідно з роботами [3,4,6,7,14], 2-3 ммоль/л NaCl; окремі досліди проведені при кімнатній температурі в розчині для корозійних випробувань.

Корозійні випробування (тривалістю 90 діб) проводили при кімнатній температурі в розчині складу: 0,17 моль/л NaCl+0,13 моль/л KCl

+ 0,8 ммоль/л Na_2S0_4+8.ммоль/л $NaHC0_3$ (pH8,5±0,1), який імітував гідротехнічні води ГЕС. Після випробувань розраховували середню швидкість загальної корозії К (г/м^2·год і мм/рік).

Фрактографічний аналіз зломів зразків проводили на «JSM-35», а склад неметалевих включень визначали на енергодисперсному спектрометрі «Link-860» (фірма «Link», Великобританія).

Результати досліджень і їх обговорення. Мікроскопічні дослідження поверхні металевих фрагментів стінки мостової конструкції, які піддалися корозії в процесі тривалої експлуатації, дозволяють заключити, що тип вторичних перлітних фаз може суттєво впливати на характер корозії. Найменш небезпечна рівномірна корозія, яка характерна для сталі з виділеннями із сферичного перліту (рис.10.1).

Стаціонарні вольт-амперограми дослідних сталей, які характеризуються різним структурно-фазовим складом, крім того відрізняються тільки рівнем, на якому стабілізується швидкість росту пітингу. Коли прийняти, що стійкість сталей проти локальної корозії прямо пропорційна струму розчинення осередків локальної корозії, а він в свою чергу – величині I_{max}, то останню можна використовувати в якості показника пітингостійкості сталей, контактуючих з корозійно-активними середовищами.

В якості прикладу на рис.10.2 наведені результати циклічної вольтамперометрії для сталі 17Г1С з різними структурно-фазовими складовими, згідно яких досліджені сталі утворюють наступний ряд підвищення стійкості проти локальної корозії; $(Ф+П_{Сф})<(Ф+П^2п)<(Ф+Б_в)<(Ф+Б_г)<(Ф+П^1_п)$. Дослідження проводили в деаерированому слабкоочищеному (pH8,5) хлоридному розчині 2,5-3 ммоль/л NaC1. Тут потрібно розшифрувати позначення структурних складових: Ф – ферит, $П_{сф}$ – перліт сферичний, $П_п$ – перліт пластинчастий, $Б_з$ – бейніт гартування, $Б_в$ – бейніт відпуску.

Як відомо [12,14,20], у водних середовищах типу гідротехнічних вод корозія дослідних сталей проходить за електрохімічним механізмом.

Використання методу циклічної вольт-амперометрії, розробленого в НІФХІ ім.Л.Я.Карпова, дозволило зв'язати величину максимального струму, отриману на циклічній вольт-амперограмі, зі строком безаварійної служби гідротехнічних конструкцій фіксованій товщині її стінки (табл.10.1).

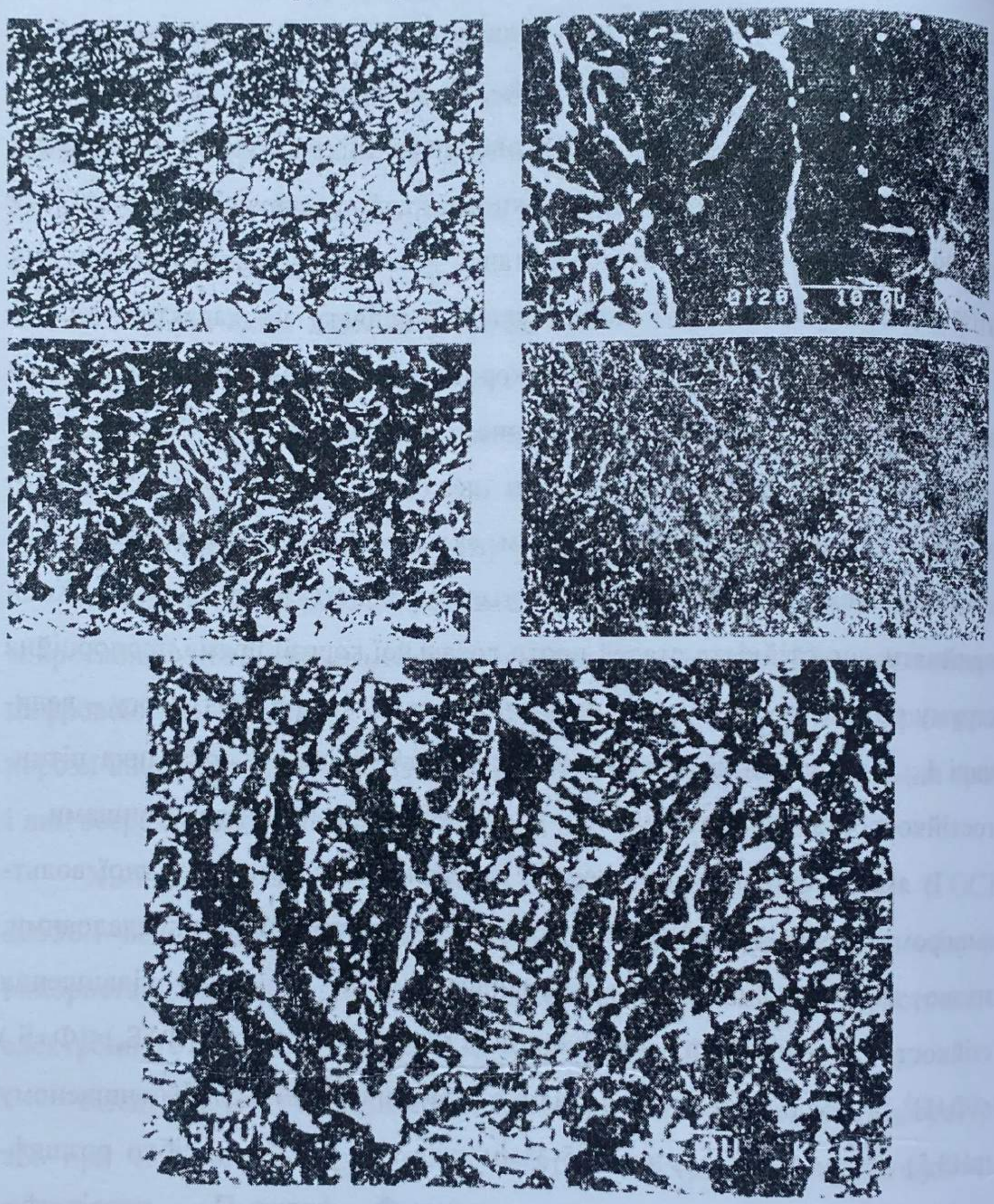


Рис.10.1.Мікрофотографія (х1000) поверхні зразків сталі 10 різного структурно-фазового складу після тривалих (90діб) корозійних випробувань в розчині, який моделює водну фракцію гідротехнічної водної суміші: а-(Ф+$П^2$сф);б-(Ф+$П^1$п);в-(Ф+$Б_в$); г-(Ф+Бз); д-(Ф+$П^2$п).

Таблиця 10.1

Величина I_{max} сталей аварійних стінок мостових гідротехнічних споруд

Марка сталі	Товщина стінки, мм	Строк служби, рік	К, мм/рік	I_{max}, А/м^2
10	22	>20	0.5	$1{,}6\cdot10^2$
10	24	>30	0.45	$1.3\cdot10^2$
20	26	>40	0.35	$1{,}1\cdot10^2$
20	28	>10	<0,7	$1.2\cdot10^2$
20	28	>28	0.20	$1{,}1\cdot10^1$
09Г2С	18	>25	0.45	$2.3\cdot10^2$
09Г2С	20	>20	0.50	$2{,}7\cdot10^2$
09Г2С	22	>30	0.80	$3.5\cdot10^2$
17Г1С	22	>25	0.65	$3{,}1\cdot10^2$
17Г1С	24	>30	0.59	$2{,}7\cdot10^2$
17Г1С	26	>30	0.57	$2{,}1\cdot10^2$

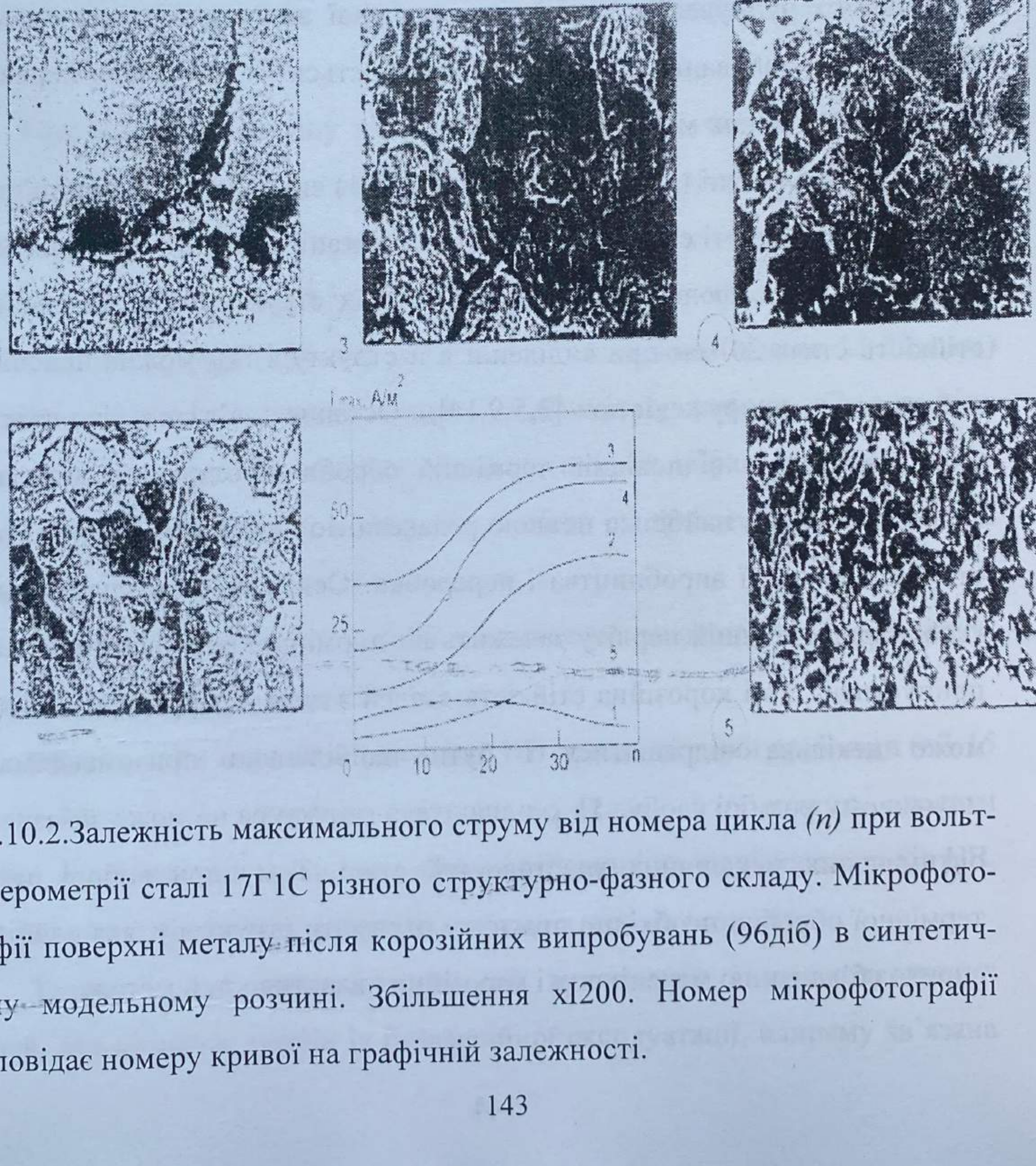


Рис.10.2.Залежність максимального струму від номера цикла *(n)* при вольтамперометрії сталі 17Г1С різного структурно-фазного складу. Мікрофотографії поверхні металу після корозійних випробувань (96діб) в синтетичному модельному розчині. Збільшення хІ200. Номер мікрофотографії відповідає номеру кривої на графічній залежності.

Аналіз даних табл.10.1 показує, що як і швидкість загальної корозії, так і максимальний струм визначається структурою сталей і практично не залежить від їх хімічного складу. Метод циклічної вольт-амперометрії ефективний при оцінці швидкості корозії сталей різного структурно-фазового складу.

Мікроскопічні дослідження прокородованої поверхні дозволяють зробити висновок, що тип перлітних фаз може суттєво впливати на характер корозії. Найменш небезпечна рівномірна корозія характерна для сталі з виділеннями сферичного перліту. Локалізація корозійного процесу зростає з укрупненням колоній перлітної фази. При цьому зростає і максимальний струм (табл.10.1). В цьому випадку фактична швидкість корозійного руйнування вище розрахункової за результатами гравіметричних випробувань, оскільки визначається глибиною переважно розчинених ділянок мегала.

Отримані дані (див. рис.10.2 і табл.10.1) співпадають з результатами корозійної стійкості сталей в умовах експлуатації і можуть бути пояснені з урахуванням морфологічних особливостей їх структури. Те що найвищу стійкість сталь 20 має при виділенні в її структурі $П_{сф}$ можна пояснити її найменшею напруженістю [3,5,9,14]. Останнє зв'язано із суттєвим зменшенням при відповідній термічній обробці протяжності міжфазних границь ($Ф/П_{сф}$) і найбільш повною релаксацією напружень, виникаючих в сталі в процесі її виробництва і переробки. Оскільки розміри й кількість глобулярних колоній перліту залежить від термічної обробки сталі, можна припустити, що і корозійна стійкість сталей з даною структурою ($Ф+П_{Сф}$) може декілька відрізнятися і бути найбільшою при максимально можливому розмірі глобул $П_{Сф}$, однак така структура не може забезпечити оптимальних механічних властивостей сталі. Тому при виборі режиму термічної обробки необхідно прагнути отримати структуру, яка найбільше сприяє об'єднанню механічних і корозійних властивостей металу.

Сталі, які містять фазу $П_п$, можуть дуже сильно відрізнятися своїми властивостями, оскільки кількість і дисперсність самої фази (колонії перліту) залежать від режиму термічної обробки, яка провокує її виділення. При загальному незмінному відношенні товщин феритної і цементитної пластинчатих фаз від 7:1 до 8:1, сама товщина пластин може змінюватися в залежності від умов термічної обробки в ~ 10 раз, зокрема для фериту від 0,1 до 1,0 мкм, при цьому чим тонше пластини, тим більше вони викривлені [3,4,7,19]. Таким чином, енергетична неоднорідність (напруженість) структури тим вища, чим більше в ній дрібнодисперсних колоній перліту.

Циклічна поляризація сталей з включеннями фаз $П_п$, $Б_З$ і $Б_в$ приводить до розчинення не тільки міжфазних границь, але і феритної складової самих фаз.

При однаковому типу корозійно-активних НВ, швидкість загальної корозії вуглецевих і низьколегованих сталей практично співпадає. Найбільш небезпечними із досліджених є кальційвмісні НВ, на другому місці виявляються сульфіди марганцю. Як правило, кальційвмісні сульфіди - це відносно крупні (≈60-100 мкм) або більш дрібні (менше 15-20 мкм) включення складної сполуки з ядром з алюмінату кальція або сульфіду марганцю, оточених оболонкою сульфіду кальція. При мікроскопічному дослідженні шліфів сталі, в тому числі після їх травлення стандартними розчинами, такі включення не виявляються.

Швидкість загальної корозії сталей при виділенні в їх структурі сульфідних НВ збільшується в 2,5-3 рази.

Ще один тип корозійно-активних НВ представлений дрібними (≈3-15 мкм) включеннями алюмінату кальція, до складу яких можуть входити Mg,Si і деякі інші елементи. Алюмінатні НВ зовні не відрізняються від НВ, завжди присутніх в сталі, наприклад, оксидів тих же розмірів.

Таким чином, швидкість корозії вуглецевих і низьколегованих сталей, яка визначає термін їх безаварійної експлуатації, напряму зв'язана

з наявністю і кількістю корозійно-активних неметалевих включень в структурі. Тому виділення в структурі вуглецевих і низьколегованих сталей сульфідних неметалевих включень приводить до зниження їх стійкості проти локальної корозії.

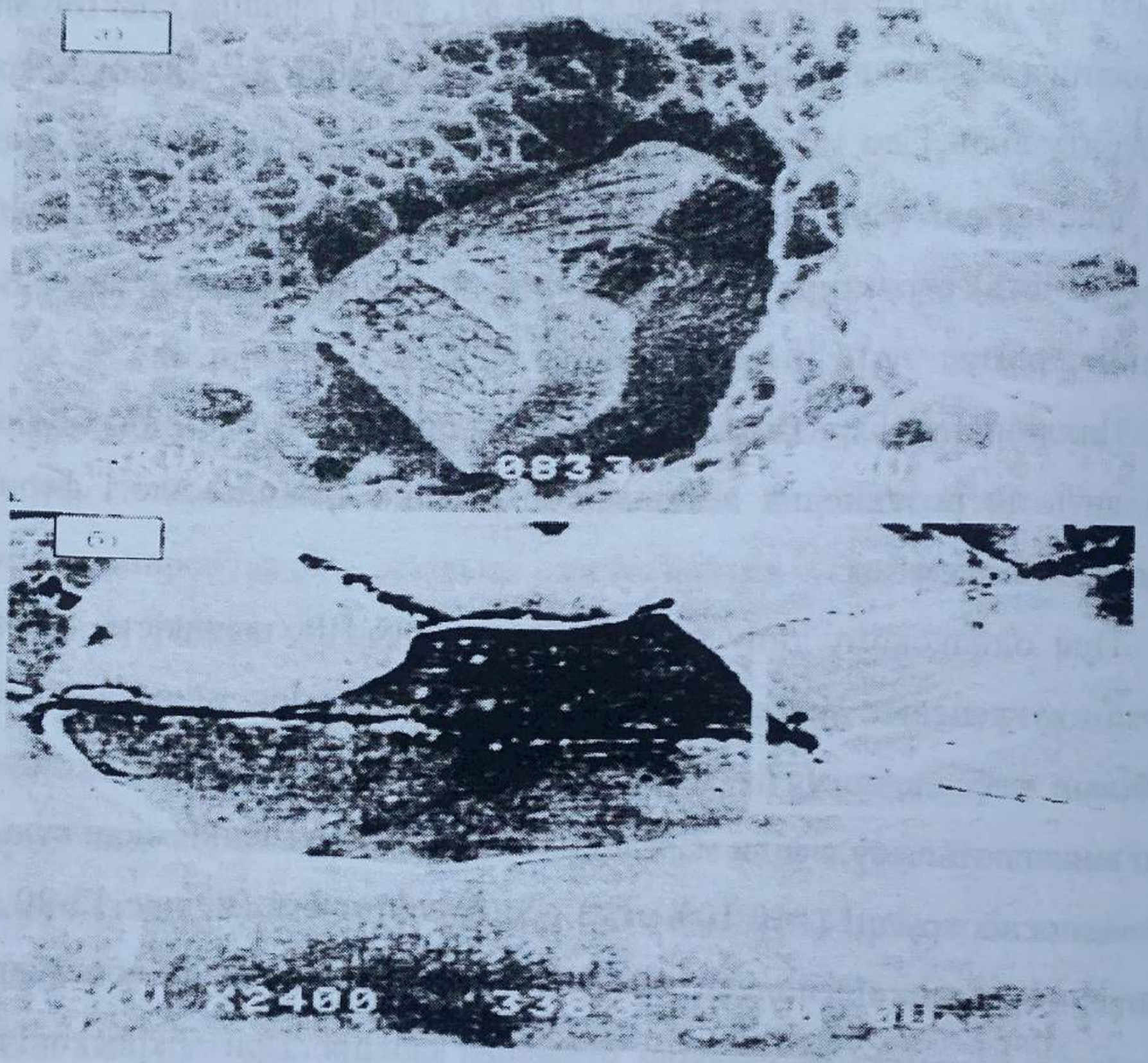


Рис.10.3.Сульфіди марганцю в структурі шахтної сталі 20(а) і мікротріщина (б), яка народилась поблизу MnS: а-х1500; б-х2000.

Це ілюструє дані корозійних випробувань ряда промислових і спеціально виплавлених сталей в розчинах, які імітують шахтну воду вугільних копалень (табл.10.2).

Дослідження зразків, вирізаних з тривало експлуатованих гідротехнічних металоконструкцій, показали зокрема, що наявність в металі кальційвмісних сульфідів є причиною суттєвого (в декілька раз) зниження терміну безаварійної експлуатації устаткування (рис.10.4).

Таблиця 10.2

Характеристики дослідних сталей після корозійних випробувань на протязі 90 діб в модельному розчині

Марка сталі	Склад сульфідних включень	Результати корозійних випробувань	
		$K_{кор}$, г/(м^{2}сут)	характер корозії
09Г2С	(Ca, Mg, Mn)S	2,67	Глибокі ЛВ*
17Г1С	MnS	1,90	ЛВ**
10	Не виявлено	1,02	РР***
10	(Ca, Mg,Mn)S	2,54	Глибокі ЛВ*
20	MnS	1,69	ЛВ**
Fe	Не виявлено	0,70	РР***
Fe	MnS	1,40	ЛВ**

Позначення: * Глибокі локальні корозійні враження (150-200 мкм);** Локальні корозійні враження (-20 км); *** Рівномірне розчинення.

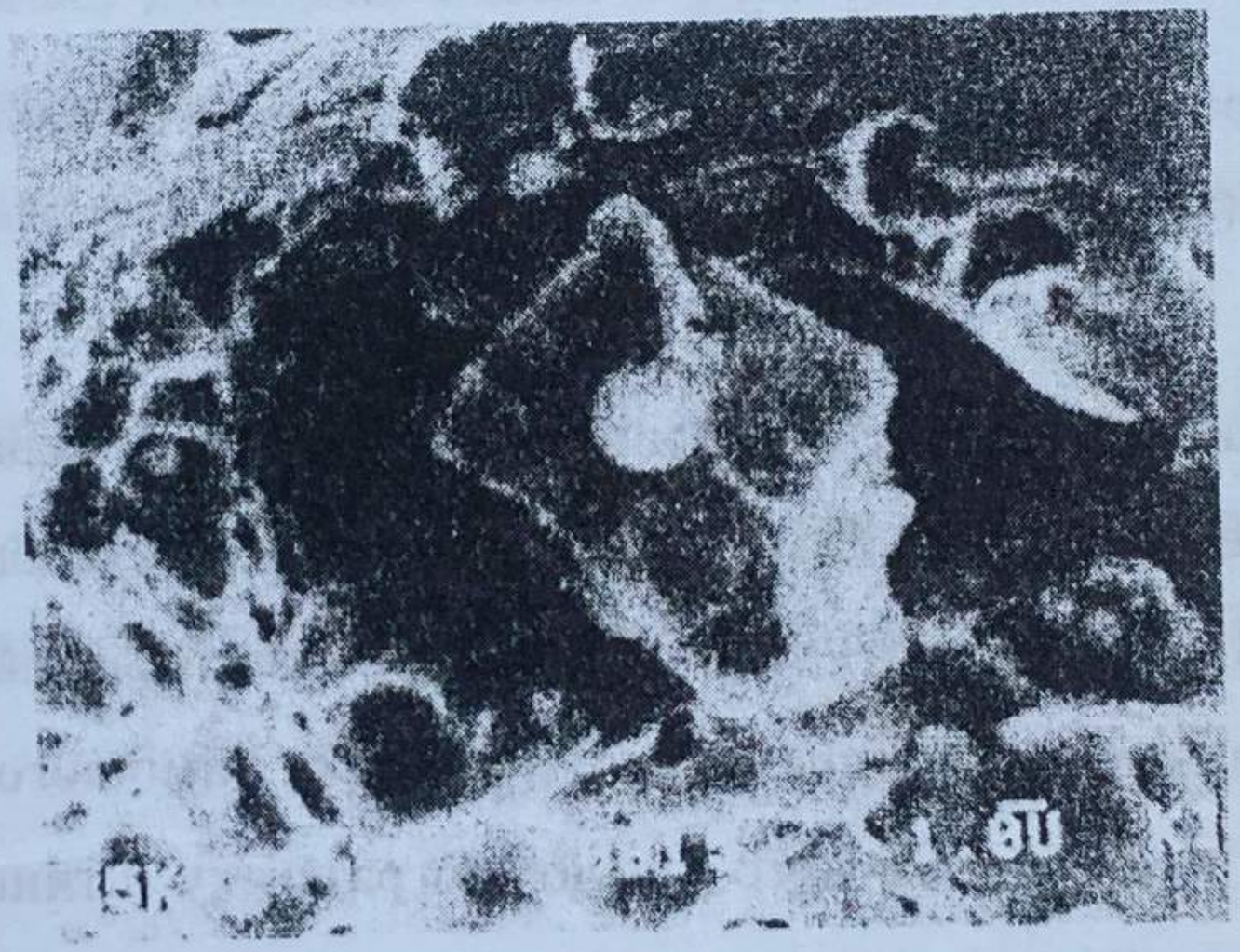


Рис.10.4. Сульфід кальцію в структурі дослідних сталей 20. Х1000.

У структурі дослідних сталей можуть бути присутні також алюмінатні неметалеві включення (рис.10.5), дія яких, ймовірно, зв'язана з переважним розчином напруженої металевої матрици металу, яка утворюється поблизу них. В промислових сталях можливо одночасна присутність сульфідних і алюмінатних НВ. Це дозволяє прогнозувати

залежність швидкості корозії сталей від загальної кількості НВ в металі. Дійсно, як показали додаткові дослідження, швидкість корозії закономірно зростає зі збільшенням загальної щільності НВ, не дивлячись на залежність від їх природи.

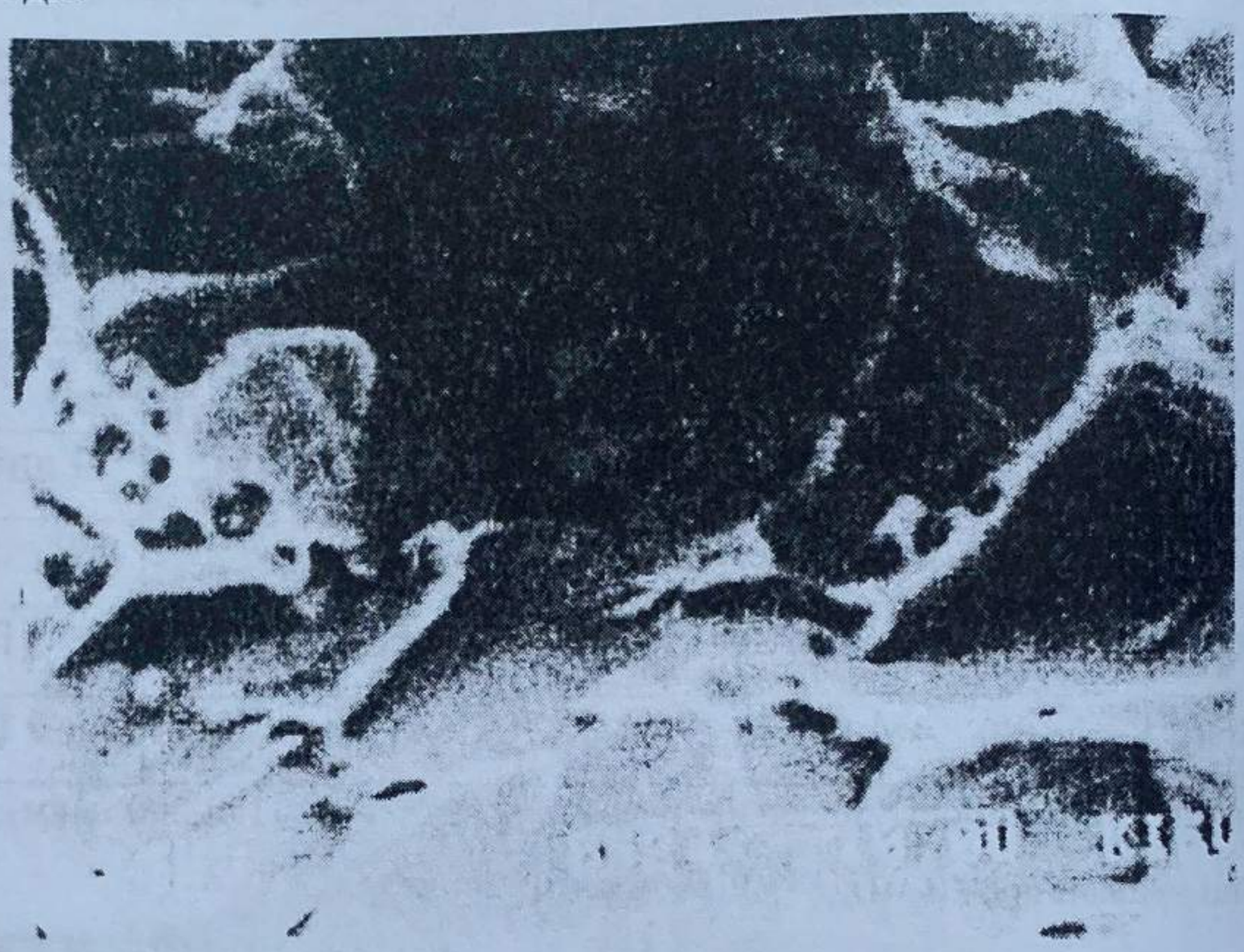


Рис.10.5. Корозійно-активне алюмінатне включення в структурі дослідної сталі 10. Х1000.

Таким чином, характер корозійного процесу вуглецевих і низьколегованих сталей визначається їх структурно-фазовим складом і наявністю в структурі НВ, які визивають загострення локалізації корозійного процесу і приводять (в залежності від pH, температури, хімічного складу води, концентрації в ній розчиненого кисню) до развитку пітингів, корозійних виразок чи корозійно-механічного руйнування.

Хімічний склад сульфідів визначає тип корозійного дефекту і швидкість розчинення металу. Запобіганням утворенню вказаних включень можна досягти суттєвого підвищення корозійної стійкості сталей.

Забезпечив на стадії виплавки високу чистоту сталей по НВ і сферичність перліту на стадії термічних обробок і переробки металу, можна досягти суттєвого збільшення стійкості вуглецевих і низьколегованих

сталей проти локальної корозії, що неминуче приведе до росту строка безаварійної експлуатації сталевих гідротехнічних конструкцій в 5-10 раз.

ВИСНОВКИ

1.Дослідженнями встановлена закономірність стосовно корозійної стійкості вуглецевих і низьколегованих конструкційних сталей в умовах агресивних середовищ гідротехнічних споруд, яка визначається, в основному, не хімічним, а структурно-фазовим складом сталей.

2.Показано, що корозійна стійкість дослідних сталей залежить як від неметалевих включень, так і від фаз перлітного типу. Найбільш корозійно небезпечні марганецьвмісні сульфіди, найменш - колонії сферичного перліту. Небезпека пластинчатого перліту, а також верхнього і нижнього бейніту визначається їх кількістю і дисперсністю.

3.Запропонований механізм дії фаз перлітного типу при локальній корозії вуглецевих дослідних сталей з феритно-перлітною структурою в нейтральних середовищах.

4.Результати комплексних досліджень дозволили науково обгрунтувати рекомендації стосовно спорудження і ремонту гідротехнічного устаткування, зокрема використання сталей з двохфазною структурою: ферит+сферичний перліт, що досягається в процесі виробництва сталевого прокату з використанням деформаційно-термічної обробки.

РОЗДІЛ 11. ТЕОРЕТИЧНІ І ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ КОРОЗІЙНОЇ СТІЙКОСТІ МЕТАЛЕВОГО КРІПЛЕННЯ

Методика і матеріали досліджень. Комплекс досліджень пошкодженого металу сталевих мостових конструкцій автошляхопроводу по будовах греблі ГЕС тривалої експлуатації включав, поряд із стандартними видами досліджень, також спеціальні, зокрема, різні варіанти рентгеноспектрального аналізу з використанням растрового електронного мікроскопа JSM-35CF (фірма "Джеол", Японія); SEM-515 з мікроаналізатором "Link" фірми "Philips"; скануючу дискретно-точкову Оже-електронну спектроскопію (мікроаналізатор "АЕ-2000"); вторичну іонну мас-спектроскопію (установка "LAS -2000" з приладом "MS-156").

Крім того, визначався вміст і характер розподілу в металі водню, кисню і сірки: а)методом локального мас-спектрального аналізу (ЛМСА) з лазерним мікрозондом; б)методом плавки проб метала (стружки) в потоці несучого газу з використанням установки фірми "Leco".

Мікротвердість визначали відповідно ГОСТ9450-80 з використанням алмазної піраміди разом з металографічним мікроскопом. Зразки для вимірювань твердості готували подібним чином, як і макрошліфи [32].

Об'єктом досліджень служила сталь мостових гребневих конструкцій , тривало експлуатованих в умовах ГЕС. Зразки вирізали із сталевих прогонів автопроїзду в процесі планово-поточного чи аварійного ремонту (рис.7.1). Матеріалом служили сталі марок 10, 5, 20, 35 (будівельна арматура). Термін експлуатації мостових прогонів – 40 років (товщина стінки таврової балки – 20мм).

Результати досліджень і їх обговорення. Поєднання корозійного ураження метала з його значним локальним наводненням, окисненням і окрихченням встановлено для більшості дослідних випадків пошкоджень, причому це стосується різних сталей. Уяву про це дають дані, приведені в табл.11.1, в якій наведені результати досліджень вмісту газів в металі як з

боку поверхні, так і в матриці основного металу (середня частина стійки балки).

Таблиця 11.1

Вміст газів

Марка сталі, термін експлуатації, роки		Середнє значення вмісту газів 10^{-4} ,% мас.			Екстремальні значення 10^{-4} , % мас.	
		В матриці основого металу	уздовж поверхні (без урахування тріщин)	навколо тріщин і вблизі границі руйнування	максимум (C_{max})	мінімум (C_{min})
водень						
5	0	2.42	-	-	-	-
	10	3.56	6.27	16.8	53.4	2.22
	20	4.66	7.09	27.8	77.2	3.14
	30	5.78	7.99	42.6	95.3	4.12
10	0	2.11	-	-	-	-
	10	3.22	5.07	14.5	52.1	2.10
	20	4.75	6.07	30.5	65.2	3.42
	30	5.20	6.72	40.3	89.1	4.00
кисень						
5	0	22.9	-	-	-	-
	10	30.1	42.2	59.8	102.8	16.1
	20	38.9	56.7	77.6	144.5	22.4
	30	42.1	65.5	87.8	176.6	29.8
10	0	20.7	-	-	-	-
	10	29.8	40.0	54.3	99.8	14.6
	20	34.5	54.6	68.9	144.7	20.1
	30	38.7	60.0	84.1	156.6	23.3
сірка						
5	0	187.7	-	-	-	-
	10	200.2	312.9	389.8	406.7	187.4
	20	244.3	332.8	402.2	489.7	201.1
	30	264.1	378.5	426.7	532.2	218.8
10	0	165.3	-	-	-	-
	10	178.9	300.8	344.2	387.8	156.7
	20	21.2	311.4	363.3	430.5	180.1
	30	245.5	324.3	399.8	492.3	198.9

Додатково на рис.11.2 і 11.3 показано розподілення концентрацій газів (водню, кисню і сірки) в металі поперечного перерізу труб

(включаючи корозійний дефект) водопровідних систем, експлуатованих на обєктах гідротехнічної галузі.

Із даних, наведених на рис.11.2 і 11.3 видно, що з часом приповерхневі шари метала адсорбують значну кількість газів (водню, кисню і сірки). Особливо це сильно проявляється в області корозійного дефекту. Траса зондування проходила частково по основному металу мостового автопроїзду ГЕС – ділянки α-b і d-e (не пошкоджена поверхня поблизу мікродефекту) і уздовж корозійного дефекту (ділянка b-c-d), причому ця ділянка безпосередньо примикає до порожнини дефекту.

Аналіз даних рис.11.2 і 11.3 показує, що зі збільшенням терміну експлуатації (від 1 до 30 років) поверхневі шари металу поглинають велику кількість газів, що негативно впливає на корозійно-механічні властивості метала. Результати аналізу графічних даних рис.11.2 і 11.3 наведені в табл.11.2.

Із приведених даних табл.11.2 видно, що зі збільшенням терміну експлуатації автодорожнього переїзду, наприклад до 40 років, максимальна концентрація водню на ділянці (b-c-d) зростає в порівнянні з 1 роком експлуатації (сталь10) в 2 рази, а в порівнянні з вмістом водню на ділянках (α-b) і (d-e) – в 8 раз. Аналогічно для сталі 3: відповідно в 2 і 3.4 рази.

Подібна картина спостерігається стосовно концентрацій сірки і кисню, зокрема максимальна концентрація сірки на ділянці (b-c-d) збільшується в 1.45 раз в порівнянні з такою концентрацією для той же ділянки, але для металу кріплень автомобільних проїздів з терміном експлуатації 1 рік, а в порівнянні з концентрацільних сірки на ділянках (α-b) і (d-e) – в 2.4 рази (сталь 10). Для сталі марки 3 – відповідно в 1.24 і 1.6 рази.

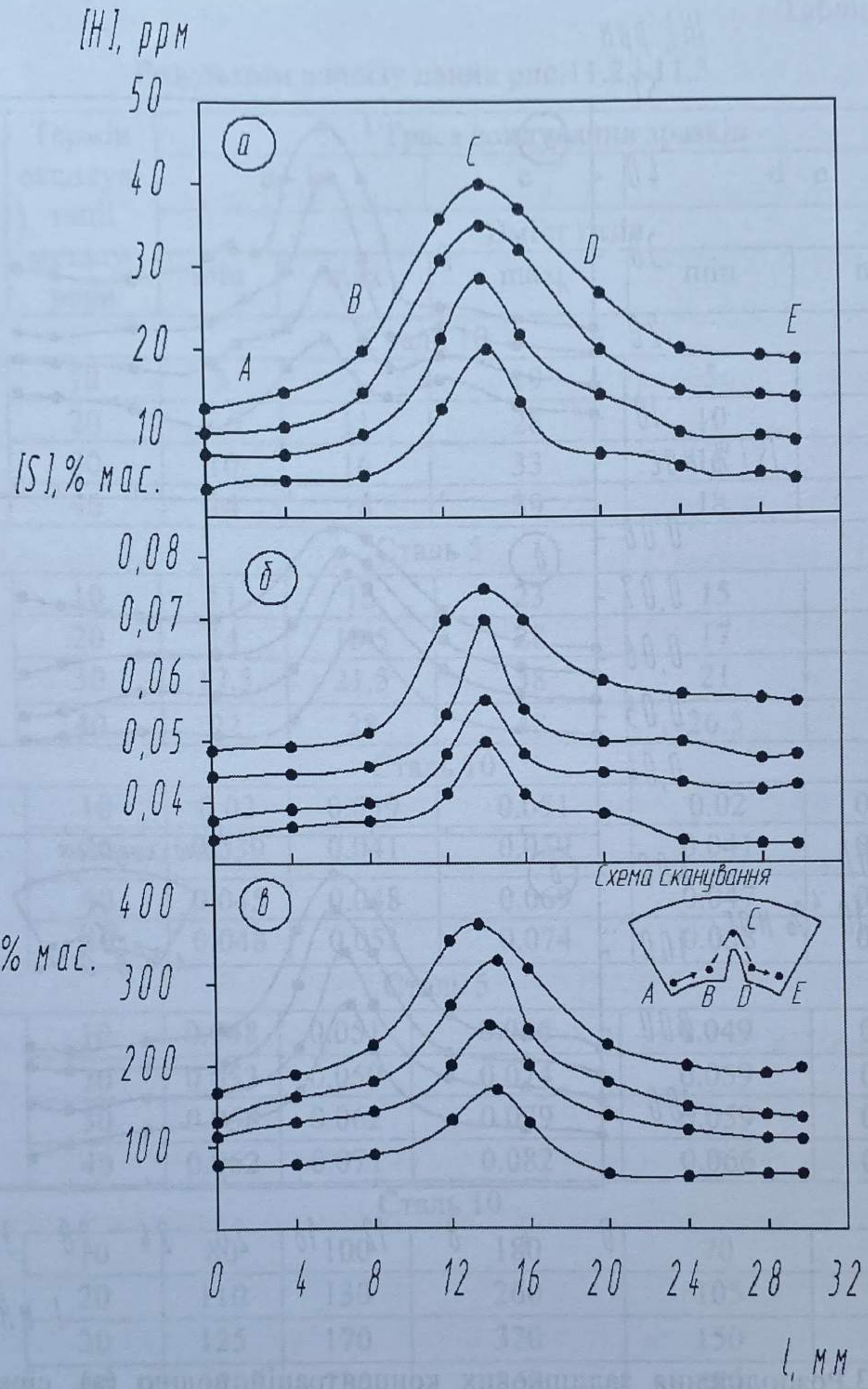


Рис.11.2.Розподілення залишкових концентрацій водню (а); сірки (б) і кисню (в) в металі кріплень, довготривало експлуатованих на гідротехнічних спорудах. Матеріал стінок кріплень – сталь 10.

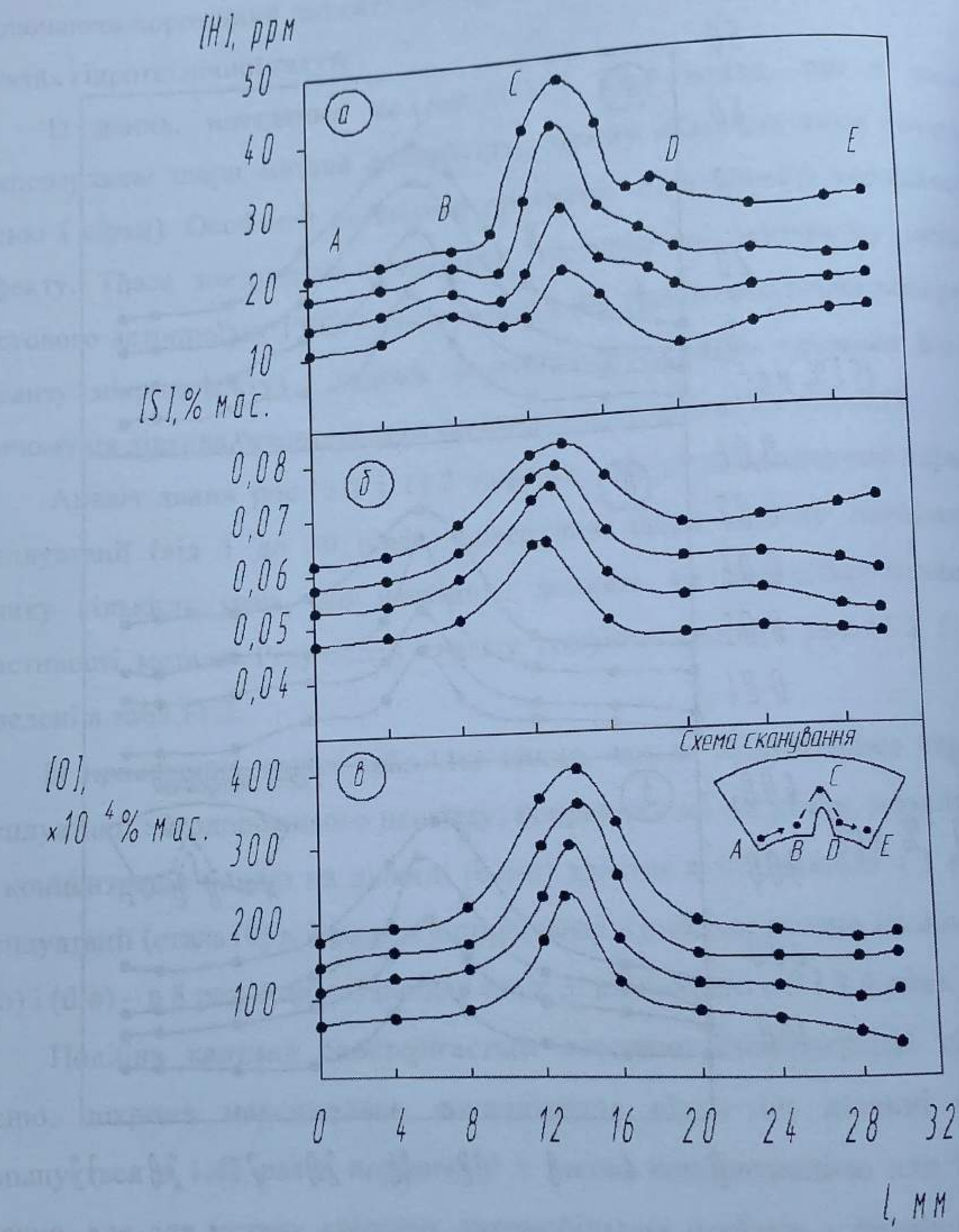


Рис.11.3.Розподілення залишкових концентрацій водню (а), сірки (б) і кисню (в) в металі огорожуючих кріплень автомобільних проїздів, довготривало експлуатованих на гідротехнічних спорудах. Матеріал кріплень – сталь 5.

Таблиця 11.2

Результати аналізу даних рис.11.2 і 11.3

Вміст газів	Термін експлуа-тації металу, роки	Траса зондування зразків				
		α - b		c	d - e	
		Вміст газів				
		min	max	max	min	max
Сталь 10						
[H], ppm	10	3	5	19	5	8
	20	7.5	11	28	10	11
	30	10	16	33	15	16
	40	14	18	39	18	19
Сталь 5						
[H], ppm	10	11	16	23	15	13
	20	14	18.5	28	17	18
	30	17.5	21.5	38	21	22
	40	22	28	48	26.5	30
Сталь 10						
[S], % мас.	10	0.02	0.039	0.051	0.02	0.029
	20	0.039	0.041	0.059	0.041	0.045
	30	0.045	0.048	0.069	0.047	0.048
	40	0.048	0.051	0.074	0.058	0.059
Сталь 5						
[S], % мас.	10	0.048	0.051	0.066	0.049	0.048
	20	0.053	0.059	0.074	0.059	0.052
	30	0.058	0.062	0.079	0.059	0.059
	40	0.062	0.071	0.082	0.066	0.066
Сталь 10						
[O], $x10^4$% мас.	10	80	100	180	70	80
	20	110	130	260	105	145
	30	125	170	320	150	170
	40	170	230	360	180	225
Сталь 5						
[O], $x10^4$% мас.	10	60	95	230	50	75
	20	105	130	300	125	180
	30	130	170	370	150	170
	40	175	225	405	175	200

Аналогічна тенденція спостерігається щодо вмісту кисню в поверхневих шарах корозійних продуктів, узятих з поверхні мостових кріплень, з різним терміном експлуатації. Так, для сталі марки 10 максимальна концентрація кисню в продуктах корозії на ділянці (b-c-d) збільшується в 2 рази зі збільшенням терміну експлуатації кріплень з 10 до 40 років. В той же час концентрація кисню на ділянці (b-c-d) збільшується в 4.2 рази в порівнянні з такою ж на ділянках (α-b) і (d-e) для подібних термінів експлуатації мостових конструкцій. Така ж тенденція, по відношенню до вибраних ділянок порівняння, зберігається і для сталі марки 3 – відповідно максимальна концентрація зростає в 1.75 і 5.8 раз.

Результати вимірювань мікротвердості та вмісту водню з характером їх розподілу по перерізу стінки кріплень з різним терміном експлуатації представлені на рис.11.4-11.6.

Із даних, наведених на рис.11.6, видно, що в процесі довготривалої експлуатації гідротехнічних споруд відбувається сильне наводнення металу, яке безпосередньо веде до його окрихчення (підвищення твердості), що підтверджується результатами, показаними на рис.11.4 і 11.5. Зокрема, з рис.11.6 і 11.7 видно, що наводненню поверхневих шарів (до ≈1 мм) особливо піддаються труби з великим терміном експлуатації (10-40 років). Так, дослідна сталь 10 з терміном експлуатації 10 років в середині стінки має вміст водню приблизно 3.2-3.3 ppm, а в поверхневих шарах відповідно: у внутрішньому (переріз Б) – 8.8ppm і у зовнішньому (переріз А) - 5.5ppm. В той же час сталь з терміном експлуатації, наприклад 20 і 30 років, мають вміст водню відповідно: у внутрішньому шарі - 11.5ppm і 14.3ppm, а у зовнішньому відповідно: 8.8ppm і 10ppm, тобто збільшення терміну експлуатації з 3 до 20 і 30 років спричиняє ріст вмісту водню у приповерхневих шарах з внутрішньої сторони стінки кріплень в 1.3 рази (10 років) і 1.62 рази (20 років), а із зовнішньої сторони стінки відповідно – в 1.6 рази (10 років) і в 1.85 рази (20 років).

Аналогічна тенденція спостерігається і для дослідної сталі марки 3 з таким же терміном експлуатації. Так, при терміні експлуатації 3 роки вміст водню в середній ділянці стінки мостового тавру рівний приблизно 3.5-4.2ppm, в той же час при терміні експлуатації 10 і 20 років вміст водню змінюється наступним чином: з внутрішньої сторони стінки труби – 15.5ppm (10 років) і 18ppm (20 років), а із зовнішньої сторони відповідно – 10.6ppm (10 років) і 13.3ppm (20 років). Таким чином, збільшення терміну експлуатації сталей марки 3 з 3-х до 10 і 20 років визиває суттєве наводнення поверхневих шарів метала особливо з внутрішньої сторони стінки, зокрема вміст водню збільшується: для внутрішніх шарів в 3.8 раз (10 років) і 4.5 раз (20 років), а для зовнішніх шарів стінки відповідно – в 2.6раз (10 років) і 3.3 раз (20 років).

Аналіз результатів вимірювання твердості сталей з різним терміном експлуатації показав наступне (рис.11.4 і 11.5). Так, сталь 3 з терміном експлуатації 3 роки має наступні значення мікротвердості по перерізу стінки труби ($H_\mu \cdot 10^7$, Па): середина – 68-73; внутрішня сторона – 125; зовнішня сторона – 108. Сталь з термінами експлуатації 10 і 20 років має наступні значення мікротвердості ($H_\mu \cdot 10^7$, Па): внутрішня сторона – 175 (10 років); 196 (20 років), а із зовнішньої сторони – 138 (10 років) і 157 (20 років). Таким чином, збільшення терміну експлуатації труб з 3 до 9 і 12 років приводить до росту мікротвердості для зовнішніх шарів стінки - 1.3 рази (10 років) і 1.45 раз (20 років), а для внутрішніх шарів стінки - 1.43 рази (10 років) і 1.6 раз (20 років).

Така ж тенденція спостерігається і для сталі марки 10. Так, в порівнянні з граничним значенням мікротвердості (65 $\cdot 10^7$ Па; сталь неексплуатована), збільшення терміну експлуатації, наприклад до 20 років, спричиняє ріст мікротвердості до $152 \cdot 10^7$ Па (зовнішня сторона), а до 30 років – відповідно до $182 \cdot 10^7$Па (внутрішня сторона), тобто спостерігається збільшення мікротвердості в 2.3 рази (зовнішня сторона) і в 2.8 рази (внутрішня сторона).

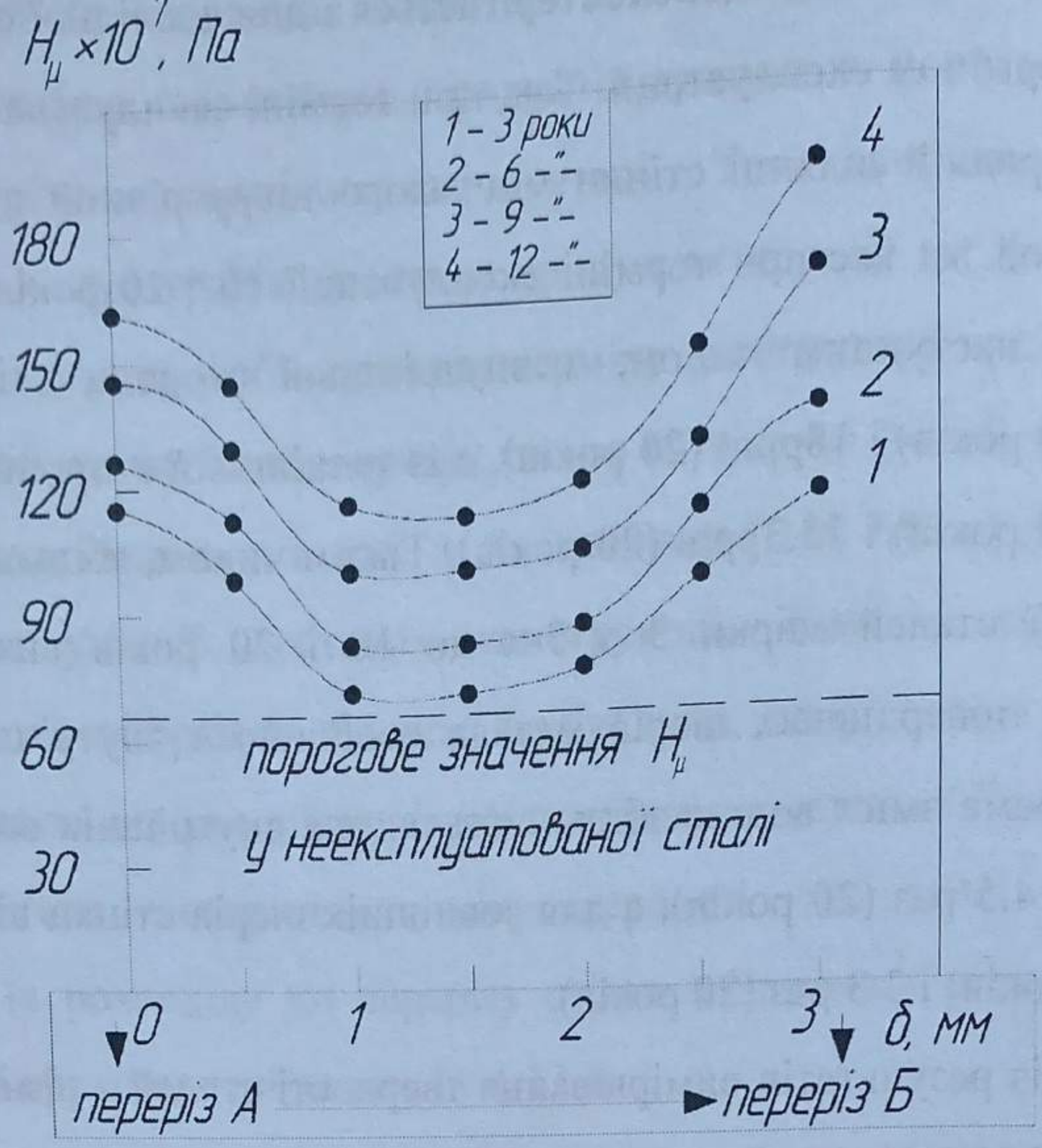


Рис.11.4.Характер розподілу мікротвердості по перерізу стінки труби гідротехнічної споруди. Сталь 5.

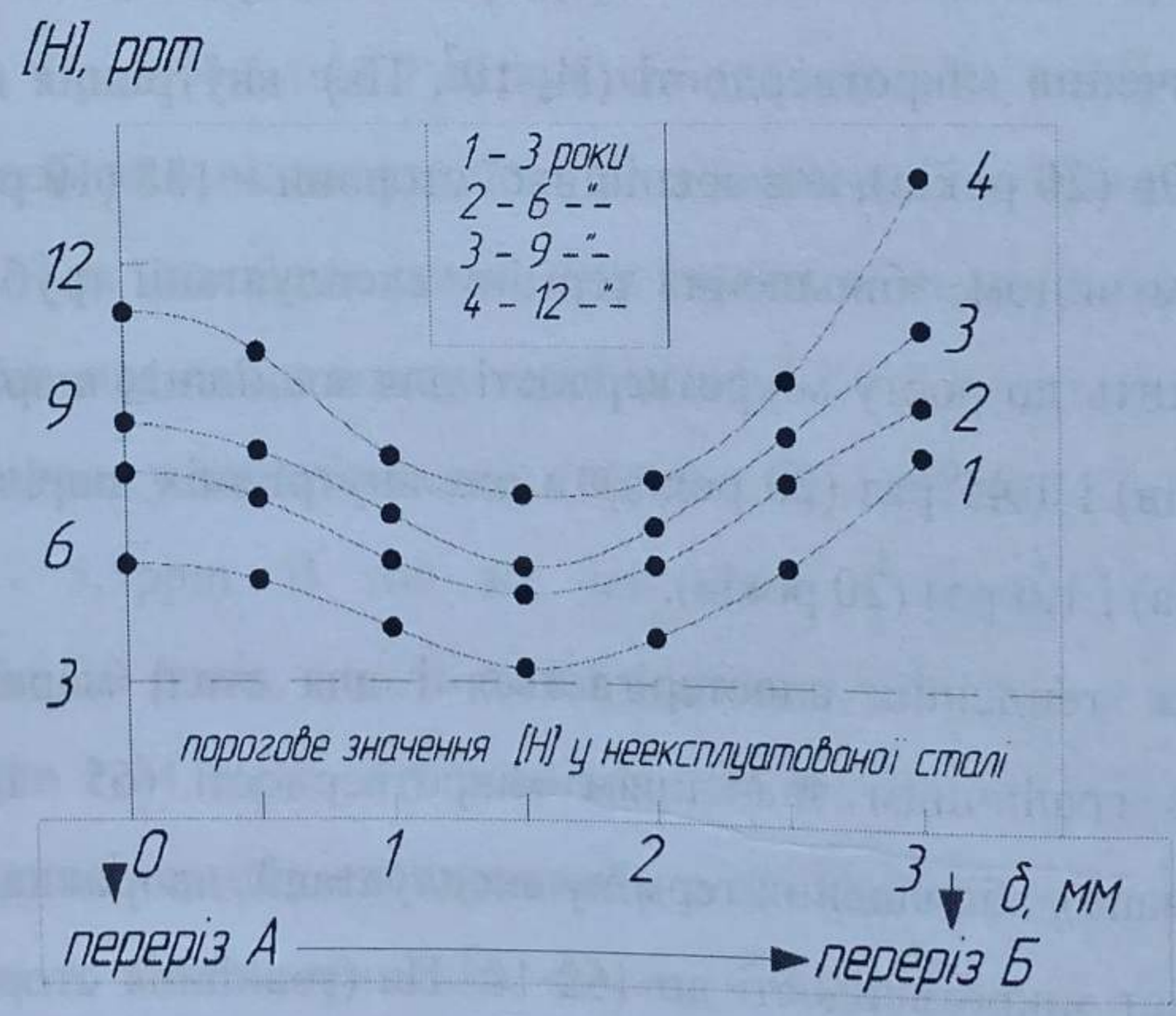


Рис.11.5.Характер розподілу водню по перерізу стінки труби гідротехнічної споруди. Сталь 10.

Збільшенні терміну експлуатації сталі 10 до 12 років спричиняє значний ріст мікротвердості поверхневих шарів стінки труби до $180 \cdot 10^7$Па (зовнішня сторона) і до $200 \cdot 10^7$Па (внутрішня сторона), тобто збільшення відбувається в порівнянні з попереднім граничним значенням в 2.8 раз (зовнішня сторона) і в 3.1 раз (внутрішня сторона).

На рис.11.6 представлені результати досліджень розподілу водню і мікротвердості по тілу стінки гідротехнічних систем із сталі марки 20 з різними термінами експлуатації. Видно, що мікротвердість експлуатованих сталей зростає в порівнянні з неексплуатованими з $70 \cdot 10^7$Па до: $108 \cdot 10^7$Па (20 роки); $145 \cdot 10^7$Па (30 років); $163 \cdot 10^7$Па (40 років) і $190 \cdot 10^7$Па (40 років), тобто в: 1.5 раз (10 роки); 2.1 раз (20 років); 2.3 раз (30 років) і 2.7 раз (40 років). Це можна пояснити наводненням металу в процесі довготривалої експлуатації, що підтверджується даними, приведеними на рис.11.6(б). Так, не експлуатована сталь 10 має граничне значення поглинутого водню в розмірі 4.5ppm. В процесі експлуатації значення вмісту водню в поверхневих шарах як із зовнішньої, так із внутрішньої сторін стінки труб різко зростає, зокрема до наступних значень (в ppm): 10 (10роки); 14 (20 років); 16.5 (30 років) і 19 (40 років), тобто в: 2.2 раз (10 роки); 3.1 раз (20 років); 3.68 раз (30 років) і 4.2 раз (40 років).

Спостереженнями встановлено, що в результаті значного наводнення і окрихчення корпусів насосів, метал становиться настільки крихкий, що вже в ході підготовки зразків для дослідження вони розтріскуються і руйнуються при затяжці в слюсарних тисках. Металографічними дослідженнями виявлені масивні багатошарові продукти корозії на внутрішній поверхні корпусів насосів з признаками водневої атаки, значні виразки з розрихленням метала і подальшим його розшаруванням, яке проходить паралельно реакційній поверхні, поверхневі “водневі” пухирі (блистері).

Рентгеноспектральним аналізом в зовнішніх шарах продуктів корозії трубних конструкцій з терміном експлуатації 10 років (сталь 3 і 10) встановлена присутність (сталь 10): сірки (до 2.55%); кисню до 18%, а

також кальцію (до 0.76%); кремнію (до 1.68%) і марганцю (до 1.98%). В пластівчастих частинках коричньового кольору під зовнішнім шаром виявлені сірка і марганець (відповідно 2.37% і 4.56% мас.). Аналогічна картина спостерігається і для трубної сталі марки 5: вміст сірки в продуктах корозії досягає майже 3% і кисню до 18.6% мас.

Використовуючи Оже-електронну спектрометрію (метод дискретно-точкового аналізу), додатково досліджували розподіл елементів в напрямку від зовнішньої поверхні продуктів корозії до самого метала труби і далі в глибину ii стінки.

Глибинний профіль розподілення деяких елементів (Fe, S, O, C) приведений на рис.11.6 (сталь 10) і 11.7 (сталь 5). Інформаційна глибина отриманих профілограм (900 мкм) охоплює сумарний шар продуктів корозії - 250 мкм; перехідну зону між цим шаром і зовнішньою поверхнею труби - близько 130 мкм, а також близький до неї метал на глибину до 430 мкм. Дані рис.11.6 і 11.7 підтверджують присутність в продуктах корозії сірки, кисню, марганцю та ін. Додатково виявлений вуглець, який раніш без використання метода Оже не був знайдений, так як відноситься до легких елементів.

Насичення поверхневих шарів сталі елементами зі значною орбітальною хмарою (O, C, S) можна, на наш погляд, пояснити:

а) деградацією і разрихленням поверхневих шарів сталі з утворенням численних колекторів і несуцільностей;

б) високою концентрацією в металі шахтних кріплень і корпусів насосів, а значить і на їх поверхні вказаних елементів (або їх з'єднань, наприклад, FeO, Fe_2O_3, FeS і ін.).

В цілому механізм водневого руйнування в присутності сірки і кисню, на наш погляд, можна пояснити наступним чином.

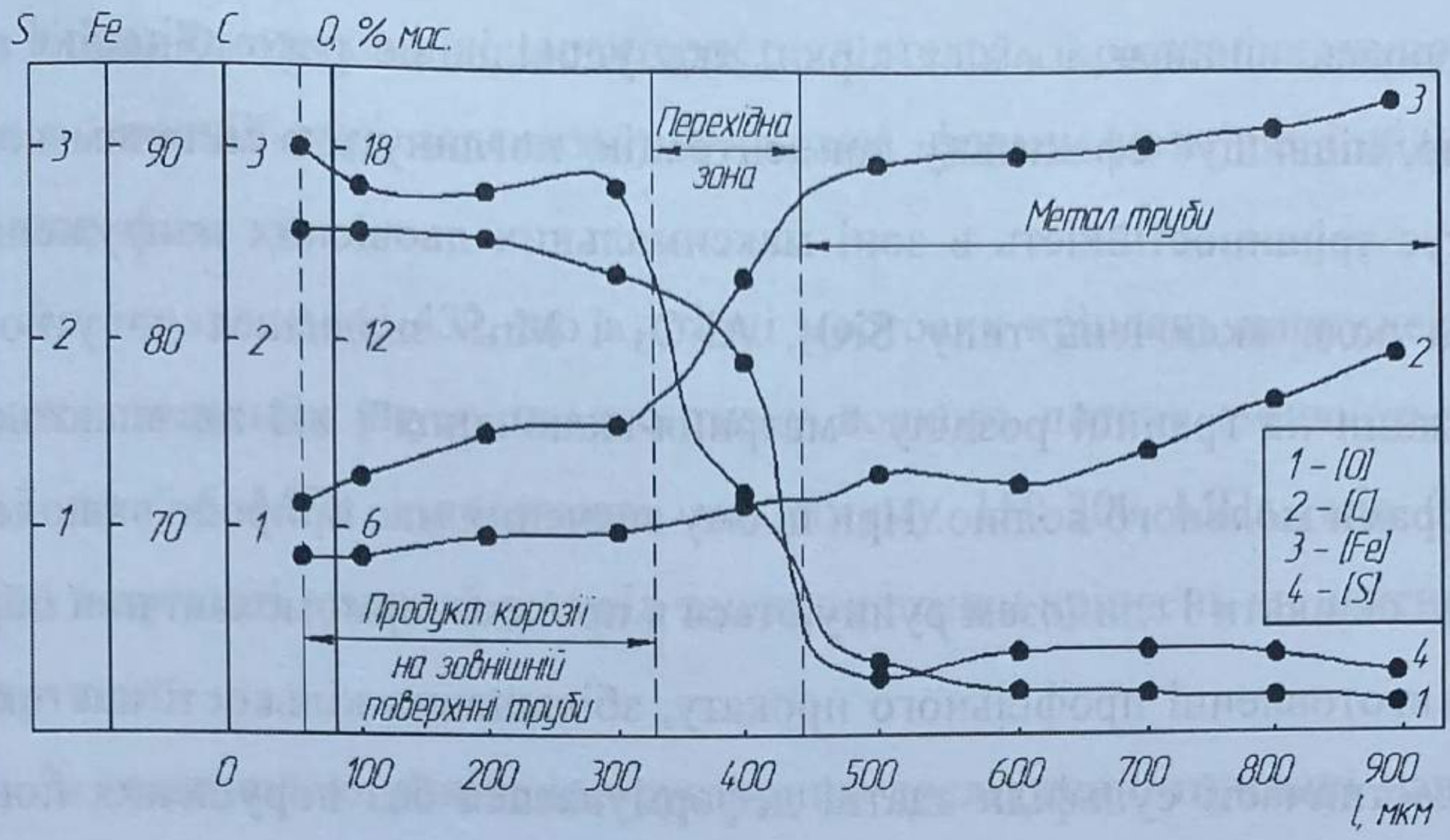


Рис.11.6.Глибинні профілі розподілу заліза, вуглецю, сірки і кисню в продуктах корозії і поверхневих шарах металу мостових кріплень гребель, експлуатованих на протязі 20 років. Сталь 10 (метод Оже).

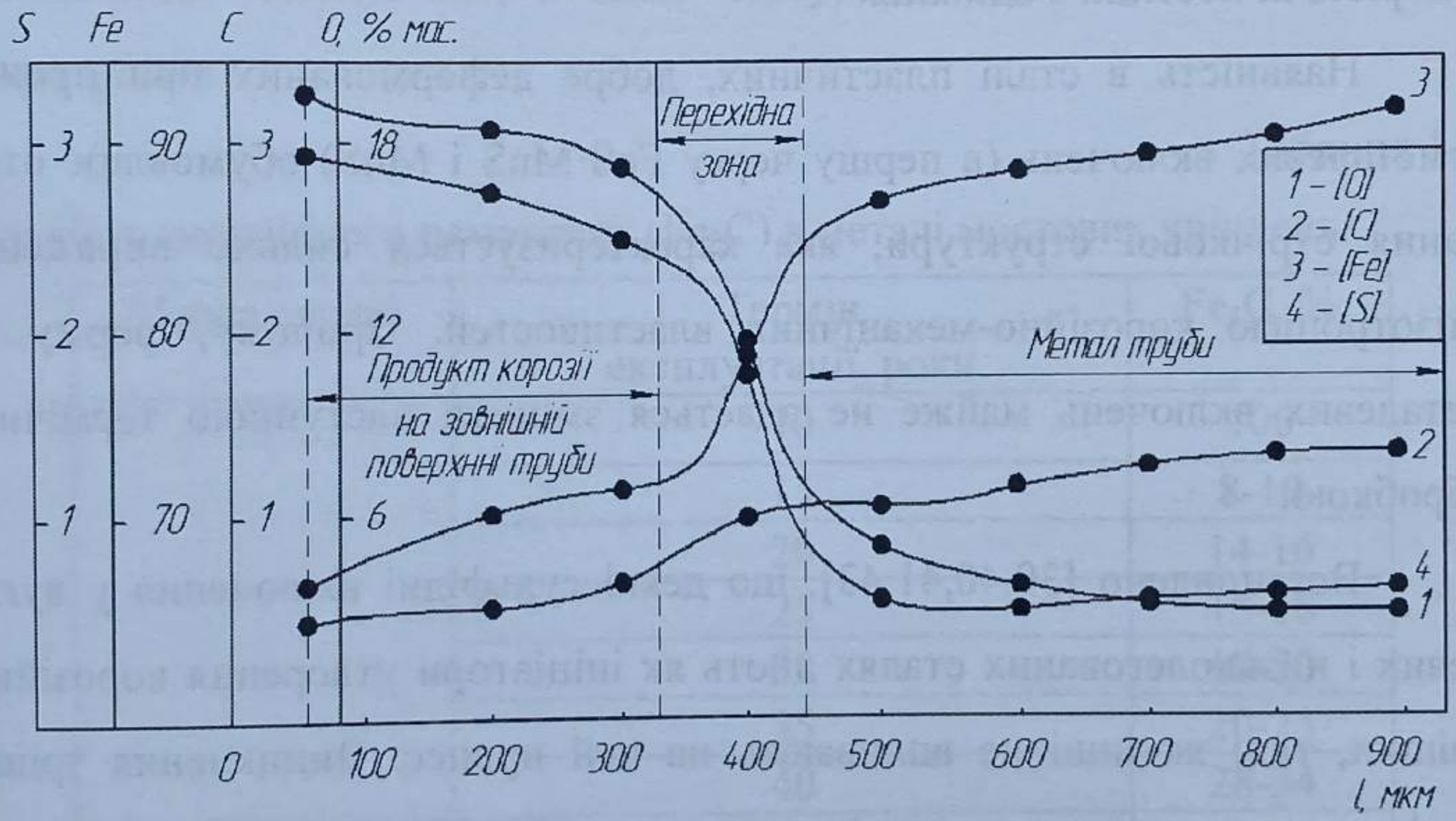


Рис.11.7.Глибинні профілі розподілу заліза, вуглецю, сірки і кисню в продуктах корозії і поверхневих шарах металу мостових кріплень, експлуатованих на протязі 20 років. Сталь 5 (метод Оже)

Атомарний водень може проникати в метал раніше, чим утворюються молекули. Умовою для цього, крім малого радіуса водню, може бути наявність неметалевих вкраплень (сульфідів і оксидів), які являються колекторами водню і місцями його інтенсивного проникнення в метал. На

ці процеси впливає і вміст сірки, яка уповільнює рекомбінацію атомів водню, підвищує ефективну концентрацію поглинутого металом водню і знижує тріщиностійкість в зоні максимальних двовісних напружень. Основна роль включень типу SiO_2, Al_2O_3 і MnS зводиться до утворення порожнин на границі розділу "матриця-включення", які виявляються колекторами мольного водню. При цьому значення має природа включення - крихкі сіликати і глинозем руйнуються в процесі термомеханічної обробки при виготовленні профільного прокату, збільшення кількості пасток, тоді як пластиничасті сульфіди здатні деформуватися без порушення поверхні розділу.

Атомарний водень вільно проникає в метал, накопичуючись в дефектах прокату або вступаючи у взаємодію з сульфідними включеннями, утворюючи нестійкі з'єднання.

Наявність в сталі пластичних, добре деформованих при прокаті, неметалевих включень (в першу чергу FeS·MnS і MnS) обумовлює отримання стрічкової структури, яка характеризується сильно вираженою анізотропією корозійно-механічних властивостей. Причому, форму неметалевих включень майже не вдається змінити наступною термічною обробкою.

Встановлено [39,40,41,43], що деякі сульфідні включення у вуглецевих і низьколегованих сталях діють як ініціатори утворення корозійних тріщин, тоді як інші не впливають на цей процес. Виникнення тріщин пов'язано, в основному, з розміщенням визначених неметалевих включень, а по мірі свого росту тріщини становляться міжзеренними.

В наших дослідженнях отримані металографічні дані використовувалися в якості параметрів для протиставлення вихідного стану сталей мостових кріплень і трубних конструкцій гідротехнічних споруд з їх експлуатованим станом, а також для протиставлення структурних особливостей руйнування зразків, характеру розповсюдження втомлених тріщин в сталях у вихідному (не експлуатованому) і експлуатованому

стані. Корозійно-механічні характеристики сталей гідротехнічного призначення в значній мірі залежать від складу, форми, розмірів і кількості карбідних фаз.

Встановлено [41,43], що в стінці мостових кріплень напруження за рахунок коливання внутрішнього тиску водного потоку змінюються від 0.5-0.7 до 5-6 МПа і досягають максимуму 150-200 МПа, або 0.4-0.5 границі текучості в залежності від товщини стінки кріплень чи інженерних конструкцій.

За допомогою рентгеноструктурних досліджень отримані дані, які свідчать про розпад цементиту (табл.11.3), а також про перерозподіл цементиту в перліті, а перліту і цементиту в гідротехнічних сталях в процесі довготривалої експлуатації (табл.11.4), що в результаті веде до зниження металу, яке, в свою чергу, полегшує процес зародження мікротріщин.

Таблиця 11.3

Кількість розпавшого цементиту (Fe_3C) в металі мостових кріплень

Марка стпалі	Термін експлуатації, роки	Fe_3C, %
5	10	100
	15	8-10
	20	14-16
	25	16-18
	30	18-20
	35	20-23
	40	28-34
10	5	100
	10	5-8
10	15	13-16
	20	19-21
	30	22-24
	35	27-29
	40	30-33

Таблиця 11.4

Значення об'ємної частки цементиту в перліті, перліту і цементиту в гідротехнічних сталях

Марка сталі	Термін експлуатації, роки	$\delta_п$, % в сталі	$\delta_ц$,% в перліті	$\delta_ц$,% в сталі
5	5	34.5	17.9	5.6
	10	32.6	16.3	5.4
	15	31.2	14.8	5.2
	20	28.7	13.2	4.9
	25	28.2	12.7	4.4
	30	27.8	11.5	4.3
	40	27.1	10.7	3.9
10	5	33.8	18.3	6.6
	10	31.7	16.8	6.3
	20	29.6	15.7	5.9
	25	27.4	14.6	5.5
	30	25.9	13.7	4.9
	35	23.7	12.9	4.3
	40	21.0	12.3	3.8

Спеціальними експериментами, виконаними разом зі спеціалістами Інституту електрозварювання ім.Є.О.Патона НАНУ, встановлено, що з ростом терміну експлуатації мостових конструкцій суттєво зменшується масова частка цементиту (Fe_3C) в металі (рис.11.8). При цьому найбільш сильно зменшується частка цементиту в сталях після 10 років експлуатації в умовах гідротехнічних споруд.

Відомо [41,43], що під дією змінних напружень в кристалічних зернах відбувається генерація додаткових дислокацій як у феритних зернах, так і в перлітних. Рухомі дислокації перерізають цементитні пластинки, уносячи при цьому частину атомів вуглецю. Фрагментація перлітних зерен приводить до зміни морфології цементитних пластин, в результаті чого частина цементиту менше критичного розміру розчиняється, а частина роздрібнюється, так що перестає давати самостійні рентгеновські рефлекси, в зв'язку з чим не має можливості їх ідентифікувати.

Крім того, атоми вуглецю, які звільнилися в результаті розпаду цементиту, накопичуються в полосах ковзання, переходячи в твердий розчин, а також на границях зерен і в мікротріщинах, де утворюються зародки нових карбідних частинок.

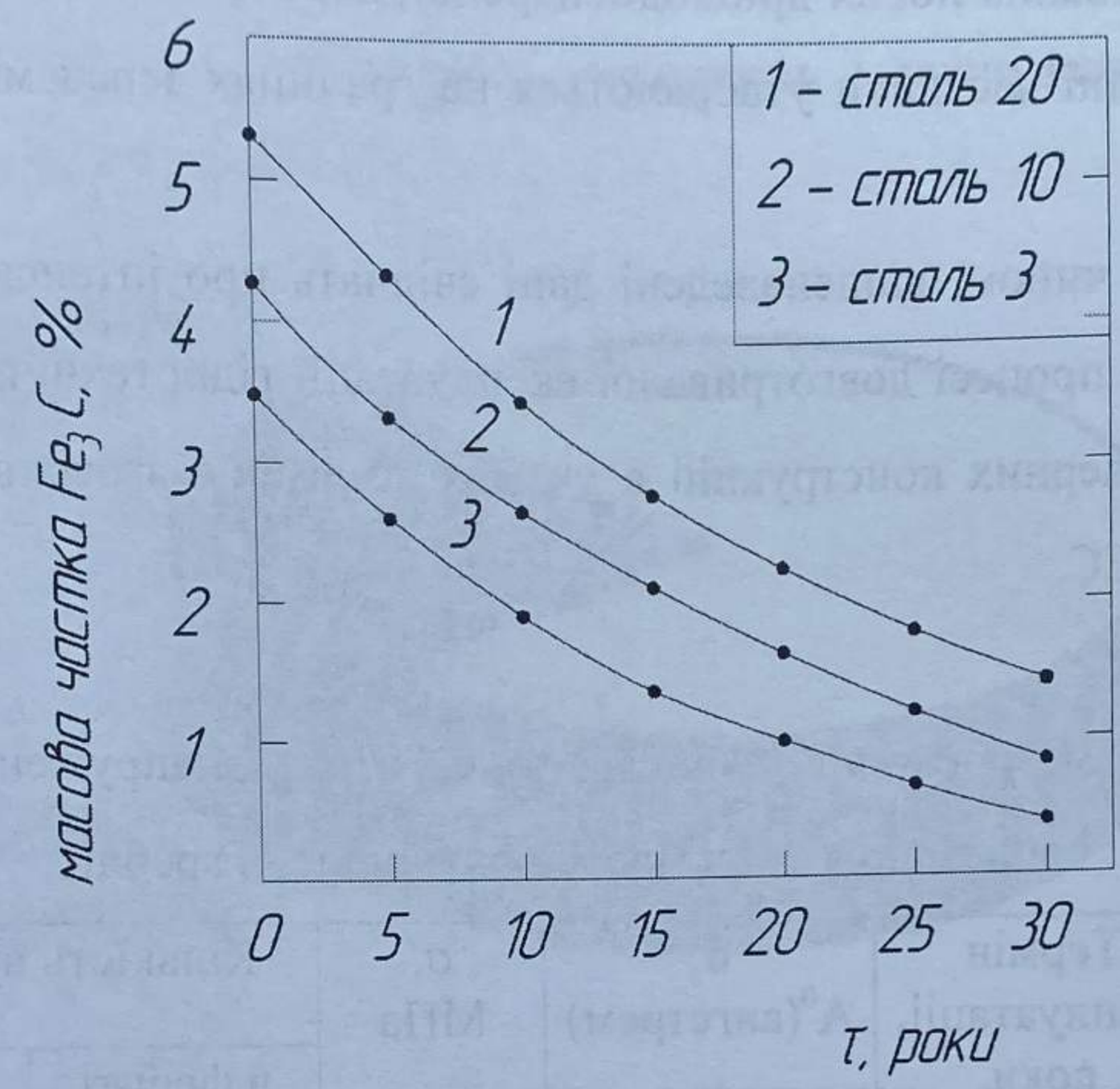


Рис.11.8.Зміна кількості цементиту в сталі в залежності від терміну експлуатації мостових укріплень гідротехнічних споруджень

Вищевикладені процеси, як правило, приводять до локального окрихчення металу гідротехнічних металоконструкцій, а при сприятливих умовах (при знакозмінних циклічних навантаженнях) поблизу цих частинок утворюються мікропори, коагуляція яких приводить до утворення тріщин.

З використанням методів рентгеноструктурного аналізу були виміряні параметри кристалічної гратки α-матрици, дана оцінка рівню пружних викривлень гратки (мікронапружень викривлень), а також розподілення вуглецю у фериті і сталі (табл.11.5). Як видно із отриманих даних, збільшення терміну експлуатації сталевих мостових укріплень автошляхових переїздів приводить до збільшення значень параметра

об'ємно-центрированої кубічної кристалевої гратки α-твердого розчину і росту мікронапружень в структурі, при цьому частина вуглецю із розпавшого цементиту переходить на границю α-матрици. Друга частина, мабуть, залишається на дислокаціях, переходячи в мікротріщини, а також йде на формування нових дрібнодисперсних карбідних частинок; відносно крупні карбідні частинки утворюються на границях зерен між перлітом і феритом.

Таким чином, вищенаведені дані свідчать про інтенсивну деградацію метала в процесі довготривалої експлуатації гідротехнічного устаткування і інженерних конструкцій в умовах корозійно-агресивних робочих середовищ ГЕС.

Таблиця 11.5

Значення параметрів кристалічної гратки α-Fe, мікронапружень і розподілу вуглецю в сталі мостових укріплень греблі

Марка сталі	Термін експлуатації, роки	α, A^0(ангстрем)	σ, МПа	Кількість вуглецю, %	
				в фериті	в цементиті
3	5	2.8665	85	0.018	0.082
	10	2.8669	102	0.022	0.079
	15	2.8672	123	0.026	0.074
	20	2.8677	145	0.030	0.073
	25	2.8680	162	0.033	0.070
	30	2.8689	186	0.036	0.068
	40	2.8692	197	0.039	0.065
10	5	2.8665	94	0.021	0.12
	10	2.8671	126	0.028	0.087
	15	2.8678	134	0.031	0.083
	20	2.8683	163	0.036	0.079
	25	2.8688	192	0.041	0.076
	30	2.8692	210	0.051	0.074
	40	2.8696	243	0.055	0.072

РОЗДІЛ 12. МЕХАНІЗМИ КОРОЗІЙНИХ УШКОДЖЕННЬ ГІДРОТЕХНІЧНОГО УСТАТКУВАННЯ

Як свідчать результати технічної діагностики та численні обстеження гідротехнічного устаткування та допоміжних інженерних металоконструкцій, переважна більшість ушкоджень і руйнувань спричинена локальною корозією (рис.12.1).

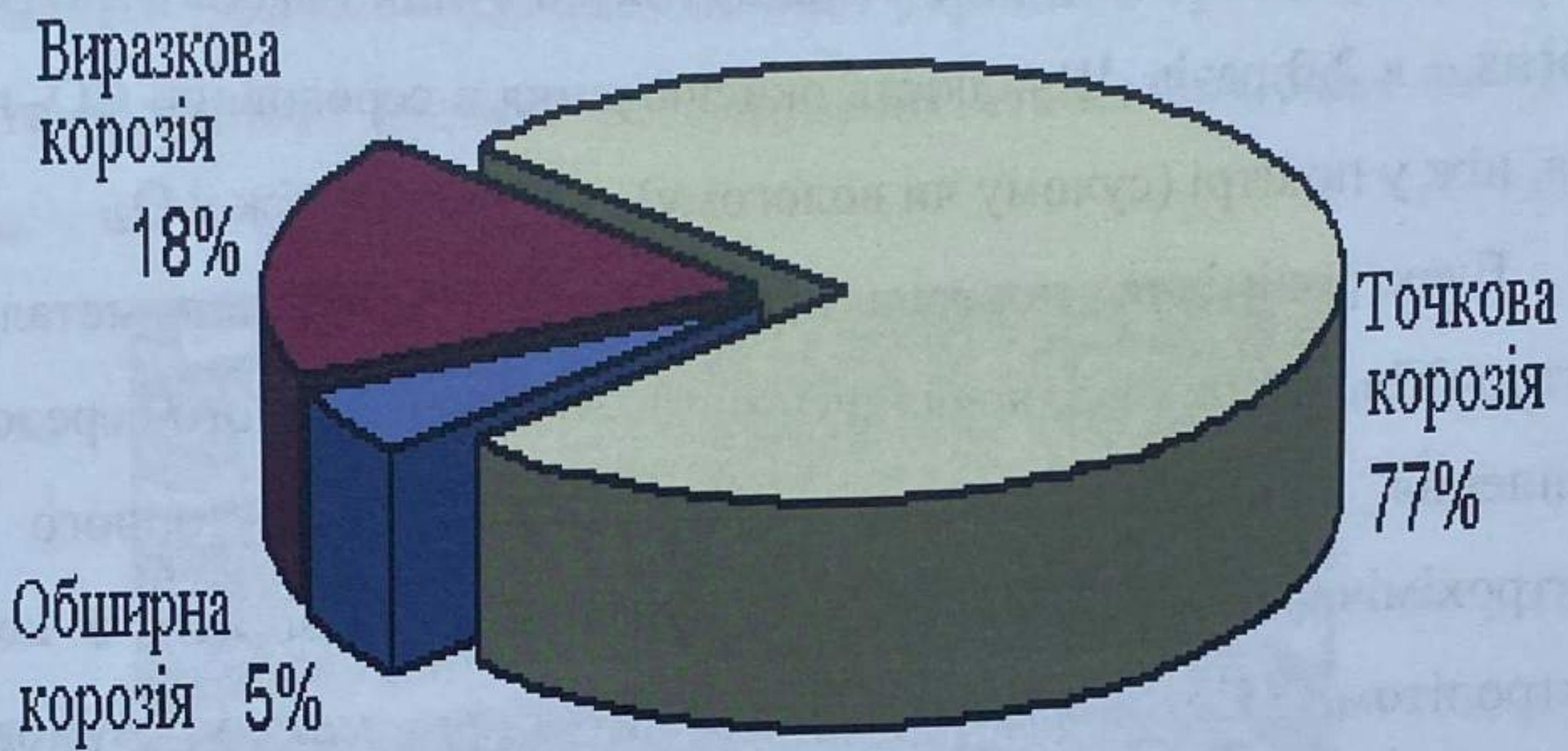


Рис.12.1. Розподіл числа корозійних пошкоджень у металі мостових укріплень ГЕС

Відомо[1-3,6,7-16,19,25,27,31,34,37,42,43,55,57,58,62,63,69,70,83-86,88,91-101,105-108], що корозійні пошкодження металу відбуваються внаслідок хімічного чи електрохімічного впливу середовищ. Хімічна корозія перебігає у разі взаємодії металу із сухими газами, водами і рідкими розчинами-електролітами. Газова корозія активно розвивається в присутності таких хімічно-активних елементів середовища, як кисень (O_2), окисел вуглецю (CO) і двооксид вуглецю (CO_2). Серед процесів газової корозії, найбільш часто трапляються окиснювання металу за високих температур (50-100^{0}C і більше) за рахунок взаємодії з киснем повітря чи в продуктах переробки сировини.

На поверхні вуглецевої сталі газова корозія виявляється у вигляді оксидних плівок уже при температури 200-300^{0}С. З підвищенням температури до 400-500 ^{0}С, у зв'язку з утворенням під дією внутрішніх напружень тріщин у захисній плівці, швидкість корозії збільшується і утворюється окалина [3,20,45,46].

Досліди з утворення оксидів на чавунах у різних газових середовищах показали [60,61], що швидкість корозії з підвищенням температури від 500 до 800^{0}С збільшується в сухих газах в 1.1-1.3 разів і у вологих – в 2.0 разів. Швидкість окиснювання в середовищі CO_2 не тільки вища, ніж у повітрі (сухому чи вологому), але і вища, ніж у O_2.

Електрохімічна корозія відбувається за дії на метал рідких електролітів, наприклад, водяної фази (суміші) агресивного середовища на укріплення шахтних виробок, у якого немає протекторного захисту. Електрохімічну корозію спричиняє неоднорідність металу в контакті з електролітом. Неоднорідний фізичний стан металу зумовлюється відмінністю між зерном і його границею, неоднорідністю структури (ліквація, газові бульбашки та неметалеві включення). Рівний напружений стан суміжних ділянок деталі під навантаженням змінює фізичний стан навіть однорідного металу. Таким чином, існування на поверхні металу мікроділянок з різними електричними потенціалами є причиною утворення великої кількості гальванічних мікроелементів, унаслідок роботи яких відбувається корозія.

На швидкість корозії впливає температура (з її підвищенням корозія підсилюється) і швидкість омивання середовищем металевої поверхні. У багатьох металоконструкціях гідротехнічних споруд трапляється щілинна корозія, за якої корозійні пошкодження зосереджені в зазорі між поверхнями [49]. Особливо це проявляється в зоні термічного впливу зварювального з'єднання, де спостерігається різко виражена гетерогенна структура [64,65]. Малодоступні для кисню чи електроліту ділянки поверхні металу зварювального шва стають анодом відносно іншої

поверхні. Поверхні, до яких кисень чи електроліт має вільний доступ, стають катодом.

На швидкість корозії інтенсивно впливає присутність водню в технологічних середовищах (наприклад, забруднення повітря чи розчину промисловим сірководнем H_2S). Встановлено [49,78], що зразки із вмістом водню 10мл/100г і вище руйнуються крихко з безліччю тріщин у зоні зламу. Особливо наводнювання металу відіграє велику негативну роль в експлуатаційній надійності гідротехнічних укріплень греблі [78,79]. На рис.12.2 представлено водневе розшарування стінки подібних мостових укріплень.

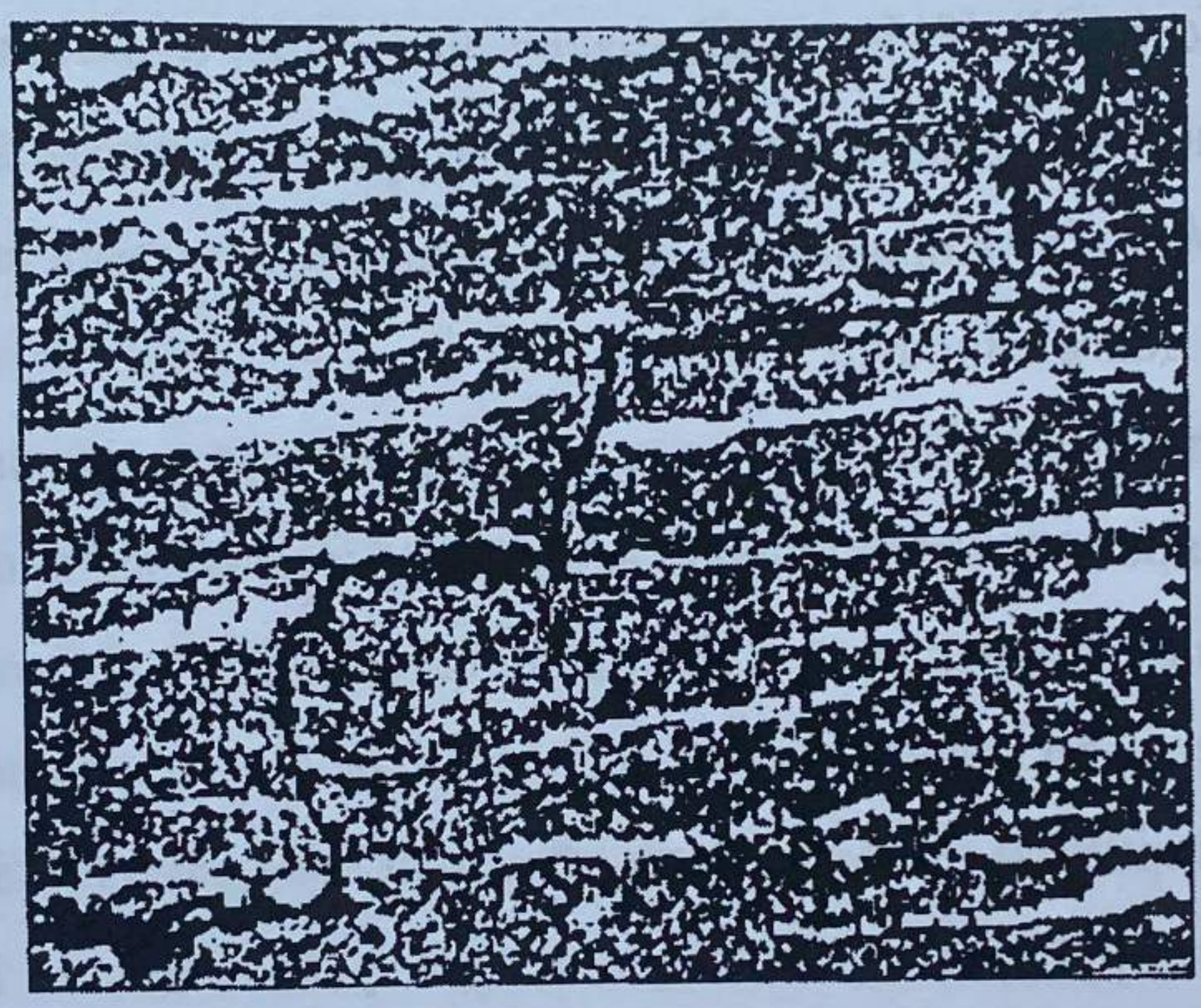


Рис.12.2.Водневе розшарування поверхні стінки сталевого мостового укріплення (сталь марки Ст5), яке призвело до розвитку мікротріщини по тілу стінки

При контакті металу технологічного устаткування з робочим середовищем-електролітом можливі два випадки корозійних процесів [26,33,78]:

1)Метал має негативний електродний потенціал згідно реакції:

$Me^+ + e^- + nH_2O = Me^+ \cdot nH_2O + \Theta$, деMe^+ - іон-атом; e^- - електрон; $Me^+ \cdot nH_2O$ – гідратований іон ;Θ – надлишковий електрон.

Ця реакція відбувається за умовою, що енергія гідратації більша за енергію зв'язку іон-атома металу з напіввільними електронами;

2) Метал має позитивний електродний потенціал згідно реакції:

$Me^+ \cdot nH_2O = Me^+ + nH_2O$, де $Me^+ \cdot nH_2O$ – іон-атом; Me^+ - катіон ; nH_2O – вода.

Ця реакція може відбуватися за умовою, що енергія гідротації менша за енергію зв'язку іон-атома з електронами.

Залежно від значення електродних потенціалів, метали розташовують у ряд напружень відносно водневого потенціалу, який беруть за "ноль", тобто співвідношення потенціалів дає змогу порівнювати корозійну стійкість металів. За ними можна оцінювати ефективність захисних покриттів, підбирати матеріали для протекторного захисту обладнання, яке експлуатується в корозійних середовищах, для забезпечення його надійності і довговічності.

Слід звернути увагу на існування двох видів електрохімічної корозії, які можуть проявлятися у випадку корозійних пошкоджень гідротехнічнго устаткування і інженерних сталевих конструкцій ГЕС, зокрема з водневою та кисневою деполяризацією [49,78,79]. Корозія з водневою деполяризацією характеризується виділенням газоподібного водню. За цим різновидом корозії руйнується більшість металів у кислотах та інших кислих технологічних середовищах гідротехнічних споруд.

При корозії з кисневою деполяризацією, для роботи гальваноелементу необхідний приток кисню, який потрапляє різними шляхами в технологічну суміш. За таким механізмом у нейтральних середовищах кородують сталі, алюмінієві та інші сплави.

Із аналізу корозійних процесів можна зробити наступні висновки:

1)при корозії завжди руйнується анод, тобто електрод із більш негативним потенціалом;

2)катод при корозії не руйнується і на ньому відбувається процес деполярізації, тобто відведення електронів;

3)при водневій деполяризації електрони нейтралізуються іонами водню і з поверхні катода виділяється газоподібний водень;

4)при кисневій деполяризації електрони відводяться киснем, розчиненим в електроліті, який потрапляє з повітря чи разом з середовищем.

Таким чином, деполяризація призводить до значного зближення значення потенціалів електродів і зниження швидкості корозії.

Відомо[7-14,50,64,67], що при зародженні мікротріщини розвиваються процеси анодного розчину метала, яке супроводжується генерацією іонів водню. Механізми виділення водню можуть реалізовуватися згідно реакцій Фольмера-Тафеля [48]: $(H^+) + e^- \rightarrow H_{адс}$, а за нею слідує рекомбінація адсорбованого атомарного водню з утворенням адсорбованого молекулярного водню: $H_{адс} + H_{адс} = (H_2)_{адс}$. Але існує ще один механізм Фольмера-Гейровського, при якому відбувається електрохімічна рекомбінація наявного на поверхні атомарного водню з розряженими H^+-іонами з безпосереднім утворенням $(H_2)_{адс}$ (реакція електрохімічної десорбції):

$$H_{адс} + (H^+) + e^- \rightarrow (H_2)_{адс}.$$

Оба розглянуті механізми представлені на рис.12.3[50].

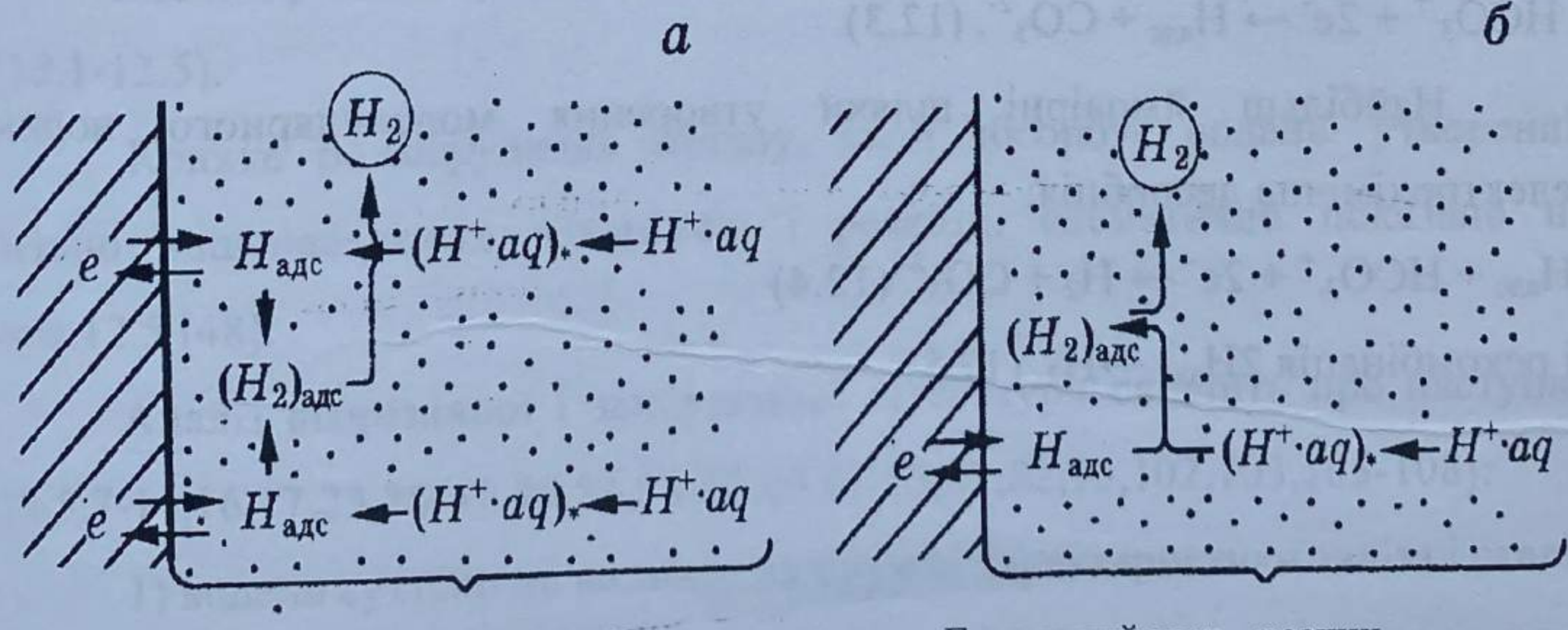


Рис.12.3. Схема реакції катодного виділення водню: а) – по механізму Фольмера-Тафеля; б) – по механізму Фольмера-Гейровського.

Асоціація атомарного водню з дефектами структури метала, наприклад, порами, пастками, дислокаціями може уповільніть їх рух в процесі пластичної деформації, що веде до водневого окрихчення метала.

Механізм корозії поверхні металу гідротехнічних споруд, контактуючих з середовищами, які можуть містити кисень, водень і сірку (у вигляді сполуки H_2S) і утворення газових бульбашок при катодному виділенні водню може протікати згідно реакції Фольмера-Тафеля (рис.12.4) [50]:

$H_2S + e^- \rightarrow H_{адс} + HS^-$;

$H_2S + H_{адс} + e^- \rightarrow H_2^{(г)} + HS^-$

чи згідно реакції Фольмера-Тафеля :

$H_2S + e^- \rightarrow H_{адс} + HS^-$;

$2H_{адс} \rightarrow H_2^{(г)}$

Автори [16,32,34-36] вважають, що утворення адсорбованих на поверхні метала атомів водню обумовлено реакцією розряду іонів гідроксила:

$H_3O^+ + e^- \rightarrow H_{адс} + H_2O$ (12.1)

і паралельним відновленням інших донорів - протонів:

$H_2S + 2e^- \rightarrow 2H_{адс} + S_{адс}^{2-}$ (12.2)

$HCO_3^+ + 2e^- \rightarrow H_{адс} + CO_3^{2-}$. (12.3)

Найбільш ймовірні шляхи утворення молекулярного водню: електрохімічна десорбція:

$H_{адс} + HCO_3^+ + 2e^- \rightarrow H_2 + CO_3^{2-}$ (12.4)

і рекомбінація $2H_{адс} \rightarrow H_2$. (12.5)

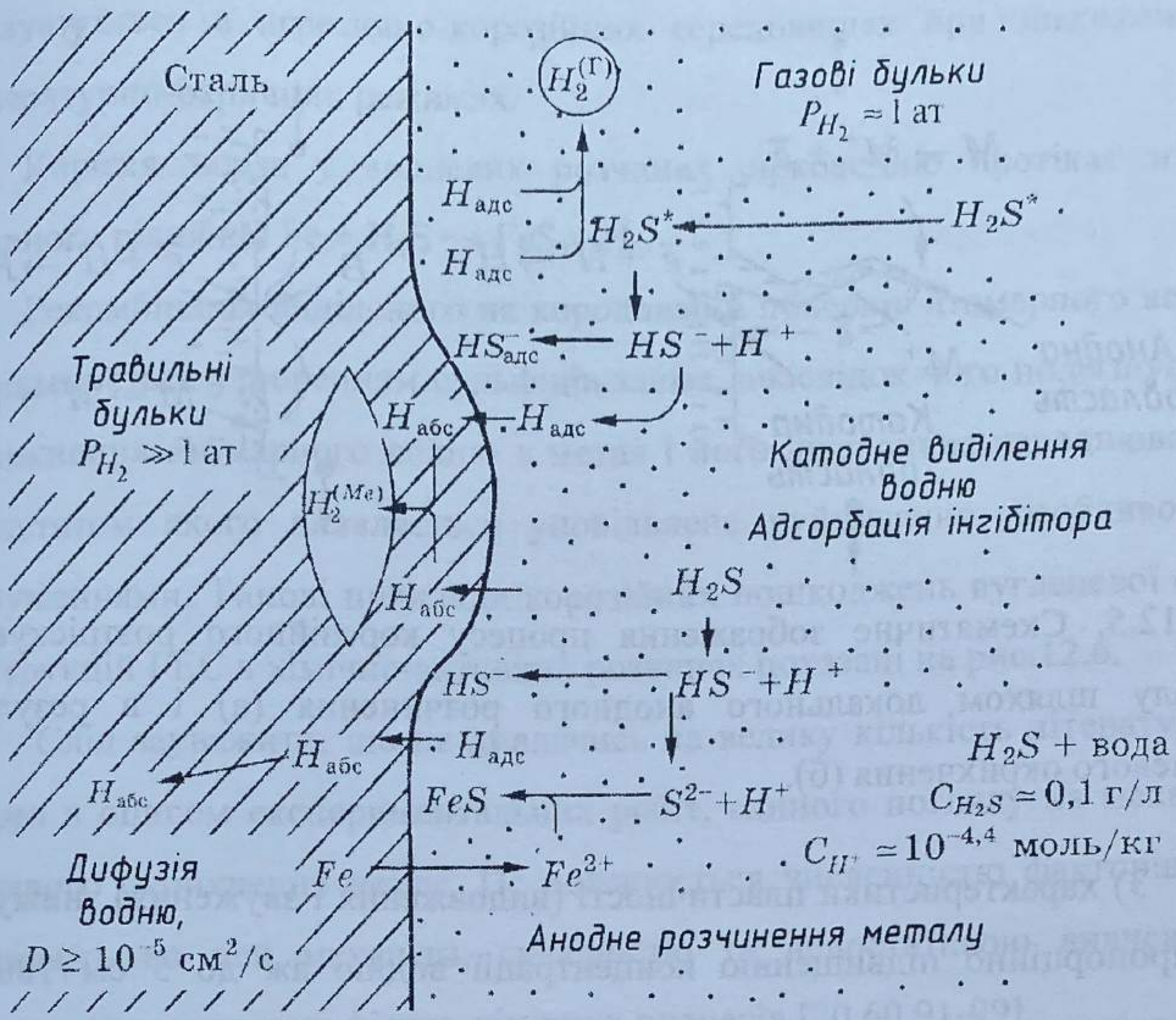


Рис.12.4.Механізм корозії низьковуглецевої сталі у хімічно-активному середовищі, утримуючому сірку і водень, і утворення пухирів при катодному виділенні водню по механізму Фольмера-Тафеля.

В даному випадку, лімітною може бути будь яка із приведених стадій (12.1-12.5).

Крихке розшарування металу, який абсорбує водень, утворений згідно вищенаведених міханізмів і реакцій, схематично показано на рис.12.5 [48].

Аналіз вітчизняної і закордонної літератури свідчить про наступне [4,5,7-14,16,17,23,36-41,45,54,58-62,64,67,73,81,82,95,102,103,105-108]:

1) водень суттєво не впливає на пружні характеристики заліза і сталі;

2) за вмісту водню до 0.1см^3/100г твердість сталі не змінюється, хоча границя міцності зменшується, руйнівне напруження знижується пропорційно підвищенню концентрації водню;

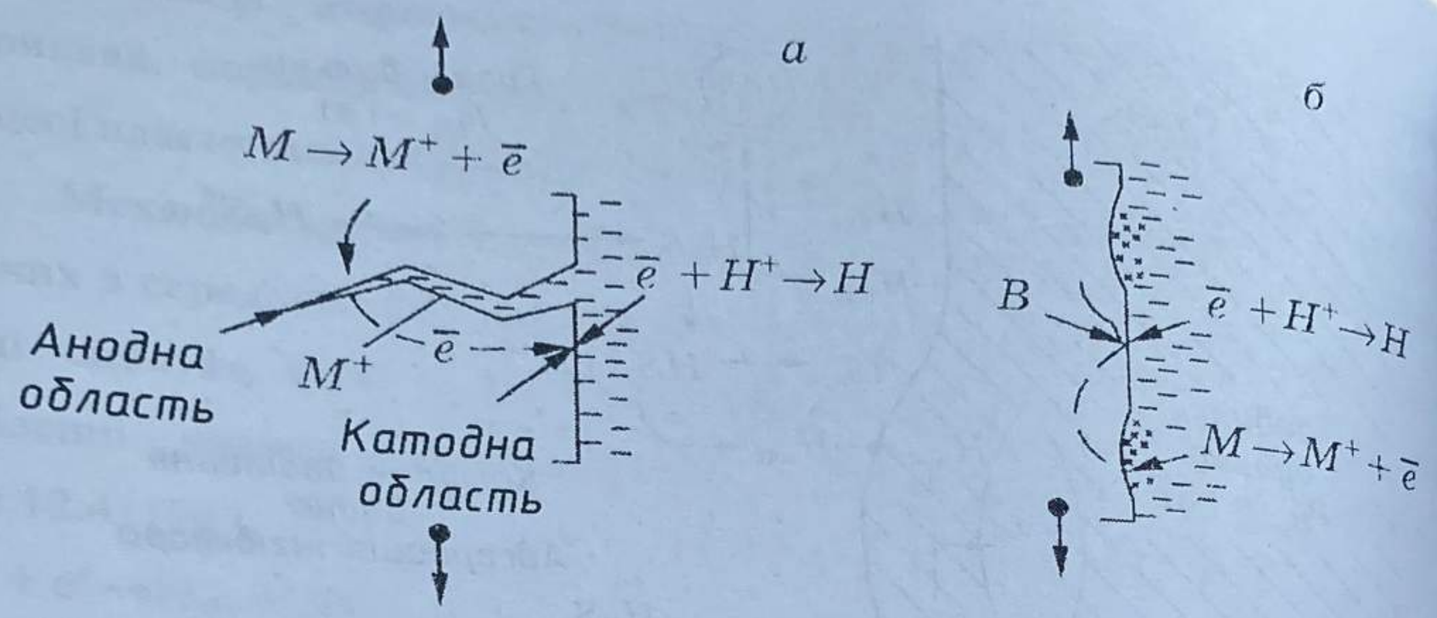


Рис.12.5. Схематичне зображення процесу корозійного розтріскування металу шляхом локального анодного розчинення (а) і в результаті водневого окрихчення (б).

3) характеристики пластичності (видовження і звуження) знижуються пропорційно підвищенню концентрації водню аж до 5 $см^3/100г$, за подальшого збільшення вмісту водню пластичність залишається на низькому рівні ;

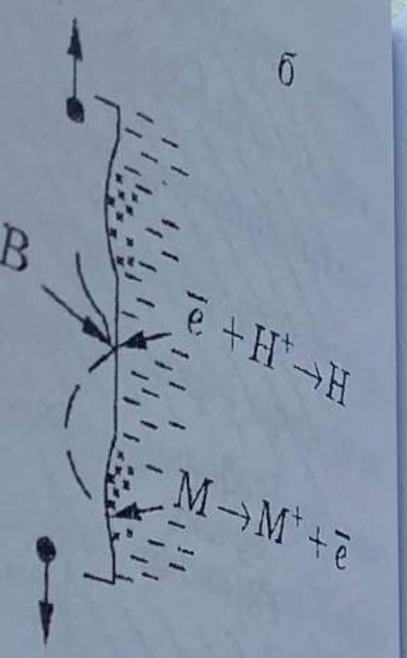
4) окрихчення сталі під впливом водню виявляється в інтервалі – мінус 100 до $+100^0C$; за наявності водню характер руйнування сталі змінюється;

5) замість типового для пластичного металу в'язкого руйнування, спостерігається крихке руйнування;

6) інтенсивність окрихчення металу під впливом водню залежить від структури і виду термічної обробки сталі та інших чинників;

7) для прояву крихкості потрібен водень, здатний дифундувати в процесі навантаження обладнання.

Незважаючи на те, що вищенаведені особливості впливу водню на властивості сталі стосуються різних деталей, можна з великою ймовірністю припустити, що ці положення до деякої міри будуть справедливі для сталі мостового укріплення та гідротехнічного устаткування, яке



експлуатується в агресивно-корозійних середовищах при знакозмінних температурно-баричних режимах.

Корозія заліза у водневих розчинах сірководню протікає згідно сумарного рівняння $Fe + H_2S \rightarrow FeS + H_2$.

Рекомбінація виділеного на кородованій поверхні атомарного водню уповільнюється утворенням сульфідів заліза, внаслідок чого полегшується проникнення атомарного водню в метал і його інтенсивне наводнювання, результатом якого виявляється уповільнене руйнування, особливо під напруженнями. Типові приклади корозійних пошкоджень вуглецевої сталі конструкцій ГЕС в хімічно-активних розчинах показані на рис.12.6.

Слід зауважити, що не дивлячись на велику кількість літературних джерел з описом експериментальних робіт, єдиного погляду на механізм водневого окрихчення немає. Це пояснюється численністю факторів, що впливають на цей механізм, складністю та недостатньою вивченістю окремих елементарних фізико-хімічних процесів [20,60,91-99].

Розрізняють кілька видів водневого окрихчування [58-62]. Їх поділяють на дві групи: окрихчування першого роду, обумовлене джералами, що є у вихідному металі внаслідок підвищення вмісту водню; окрихчення другого роду зумовлене джерелами, що розвиваються в металі з підвищеним вмістом водню в процесі пластичного деформування.

Теорії водневого окрихчення можна розділити на чотири групи [4,6,40]:

1) теорія тиску молекулярного водню, відповідно до якої окрихчування – це результат тиску молекулярного водню в макро- і мікропорах, а також у тріщинах в середині металу. Тиск виникає внаслідок молізації атомарного водню;

2) адсорбційні гіпотези, що пояснюють зниження руйнівного напруження внаслідок зменшення поверхневої енергії в середині тріщин, що спричинено адсорбцією водню (водень діє як ПАР);

3) теорія взаємодії водню з граткою металу; водень є одним із видів дефекту, що знижує міцність когезійного металевого зв'язку;

4) теорія, яка грунтується на взаємодії водню з дислокаціями; водень блокує дислокації.

Для захисту металів від впливу водню за підвищених температур і тисків рекомендуються такі методи: легування сталі сильними карбідоутворюючими елементами (церій, кальцій, хром, молібден, ванадій, ніобій і титан); плакування сталі металами, що мають більш низьку водопроникність (мідь, алюміній, сталь 08Х13 та ін.); використання інгібіторів проникнення водню в метал [5,18,21,23,28].

РОЗДІЛ 13. ДОСЛІДЖЕННЯ ДЕГРАДАЦІЇ МЕТАЛЕВОГО ГІДРОТЕХНІЧНОГО УСТАТКУВАННЯ

Методика досліджень.Комплекс досліджень ушкодженого корозією металу гідротехнічного устаткування (сталь 5 і 06Х1) з довготривалим терміном експлуатації (від 0 до 40 років) включав, поряд зі стандартними, також спеціальні види досліджень, зокрема: різні варіанти рентгеноспектрального аналіза з використанням растрового електронного мікроскопу "JSM-35CF" (фірма "Джеол", Японія),"SEM-515" з мікроаналізатором "Link" фірми"Philips", скануючу Оже-електронну спектроскопію (мікроаналізатор "AES-2000"). Крім того, вміст і характер розподілу в металі водню, сірки і кисню визначали методом локального мас-спектрального аналіза з лазерним мікрозондом, а також методом плавки проб металу в потоці несучого газу з використанням установки фірми "Leco".

Результати досліджень. Поєднання корозійного ураження метала з його значним локальним наводненням, окисленням і окрихченням встановлено для більшості дослідних випадків корозійного ушкодження сталевих конструкцій діючих ГЕС. Уявлення про це дають дані табл.13.1, в якій наведені результати досліджень вмісту газів (кисню і водню) в металі.

Видно, що з підвищенням терміну експлуатації гідротехнічного устаткування, особливо з 5 до 15 років, наводнення і окислення відбувається як в матриці основного метала, так і в поверхневих шарах металоконструкцій. Причому, різко зростає концентрація водню, сірки і кисню навколо корозійних виразок (рис.13.1), що спричиняє окрихчення поверхневих шарів металу, яке, в свою чергу, сприяє утворенню мікрокаверн, від яких беруть початок мікротріщини, які служать осередком відкладень осаду із карбонатів, гідрокарбонатів та інших солей.

Таблиця 13.1

Результати вимірювання вмісту газів в металі опорних стінок греблі

Термін експлуатації, роки	Середні значення вмісту газів, 10^{-4} % мас.	
	В матриці основного металу	Уздовж зовнішньої поверхні
ВОДЕНЬ		
Сталь не експлуатаційна (із резерву)	2.49	2..55
10	2.76	3.17
20	3.21	4.38
30	4.12	5.42
40	4.52	6.74
КИСЕНЬ		
Сталь не експлуатаційна (із резерву)	3.12	3.18
10	3.47	3.94
20	3.73	4.36
30	4.21	5.82
40	4.58	6.75

Примітка: В таблиці приведені середні значення із 6-ти вимірювань. Відхилення значень від середніх не перевищують 10%.

Про окрихчення поверхневих шарів металу свідчать дані рис.13.2, зокрема різке зростання мікротвердості навколо корозійних виразок, особливо це чітко проявляється з ростом терміну експлуатації мостових кріплень.

Така ж картина вимальовується і при дослідженнях зразків мостових кріплень із сталі 06Х1(рис.13.3) і 10 (рис.13.4) з різними термінами експлуатації.

Траса зондування (рис.13.3) проходила по краю непошкодженої поверхні поблизу корозійної виразки (ділянка α-b і c-d), а також по металу, безпосередньо розташованому біля корозійних уражень (ділянка b–c). Таке значне наводнення (до 10-12 *ppm*) пояснюється спільною дією як агресивного технологічного середовища, так і циклічністю змін температурно-баричного режиму в обмеженому гідротехнічному просторі. В другому

випадку (рис.13.4) траса сканування (А-В-С-Д) проходила по зовнішньому шару продуктів корозії (А-В), по чистому металу (С-Д), по перехідній зоні від продуктів корозії до основного металу (В-С). Саме в цій зоні концентрація водню виявилася максимальною (в залежності від терміну експлуатації гідротехнічних конструкцій вона складає 8.7-12*ppm*). Одиниця вимірювання вмісту водню в залізі дорівнює: 1*ppm* =0.0001% (по масі) = 0.00553%(ат.) = 0.087% (об'ємн.) =1.11 см^3/100г.

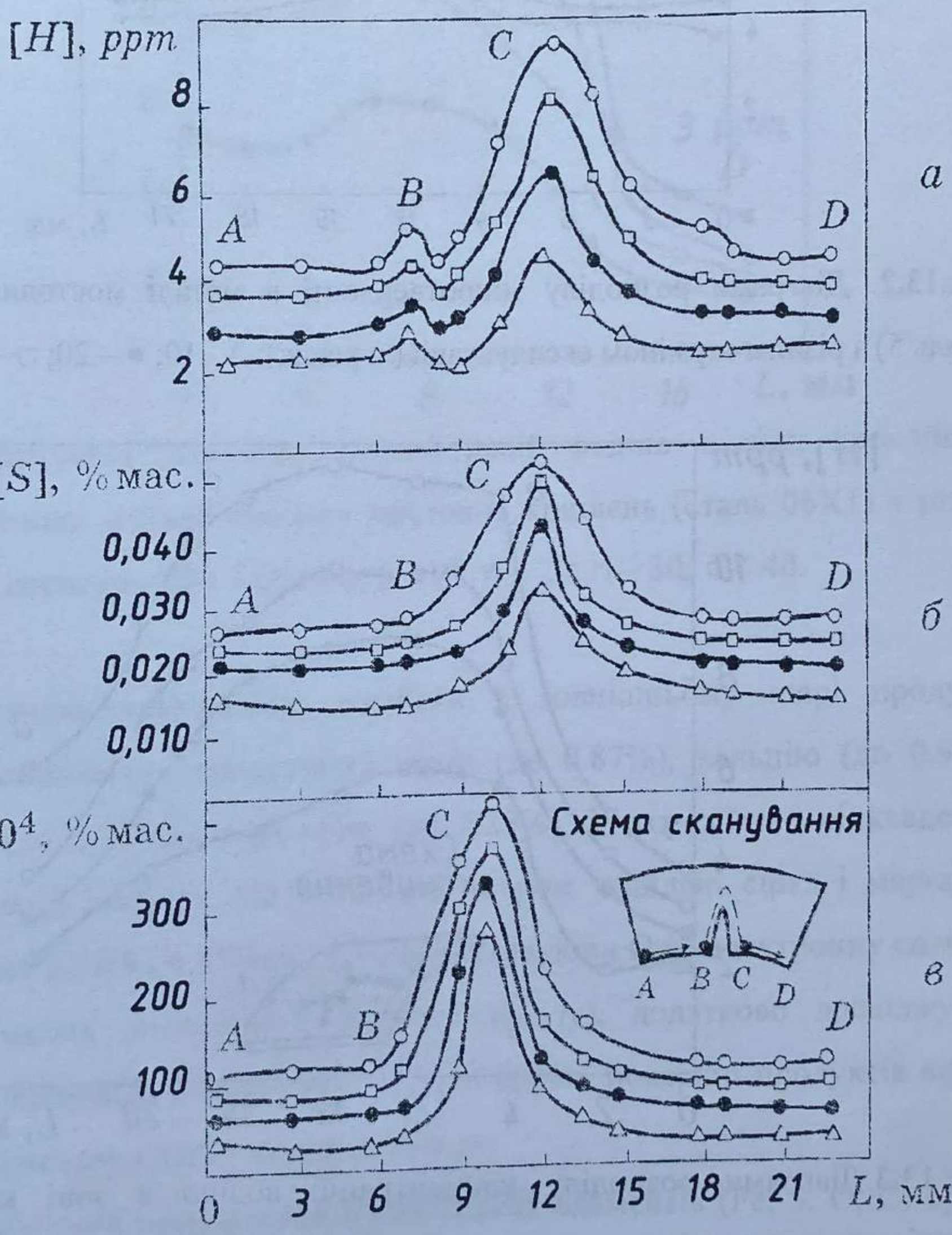


Рис.13.1. Діаграми розподілу залишкових концентрацій водню (а), сірки (б) і кисню (в) в металі опорних укріплень греблі (сталь 5) з різним терміном експлуатації (в роках):Δ - 10; ● - 20 ; □ – 30; ○ – 40.

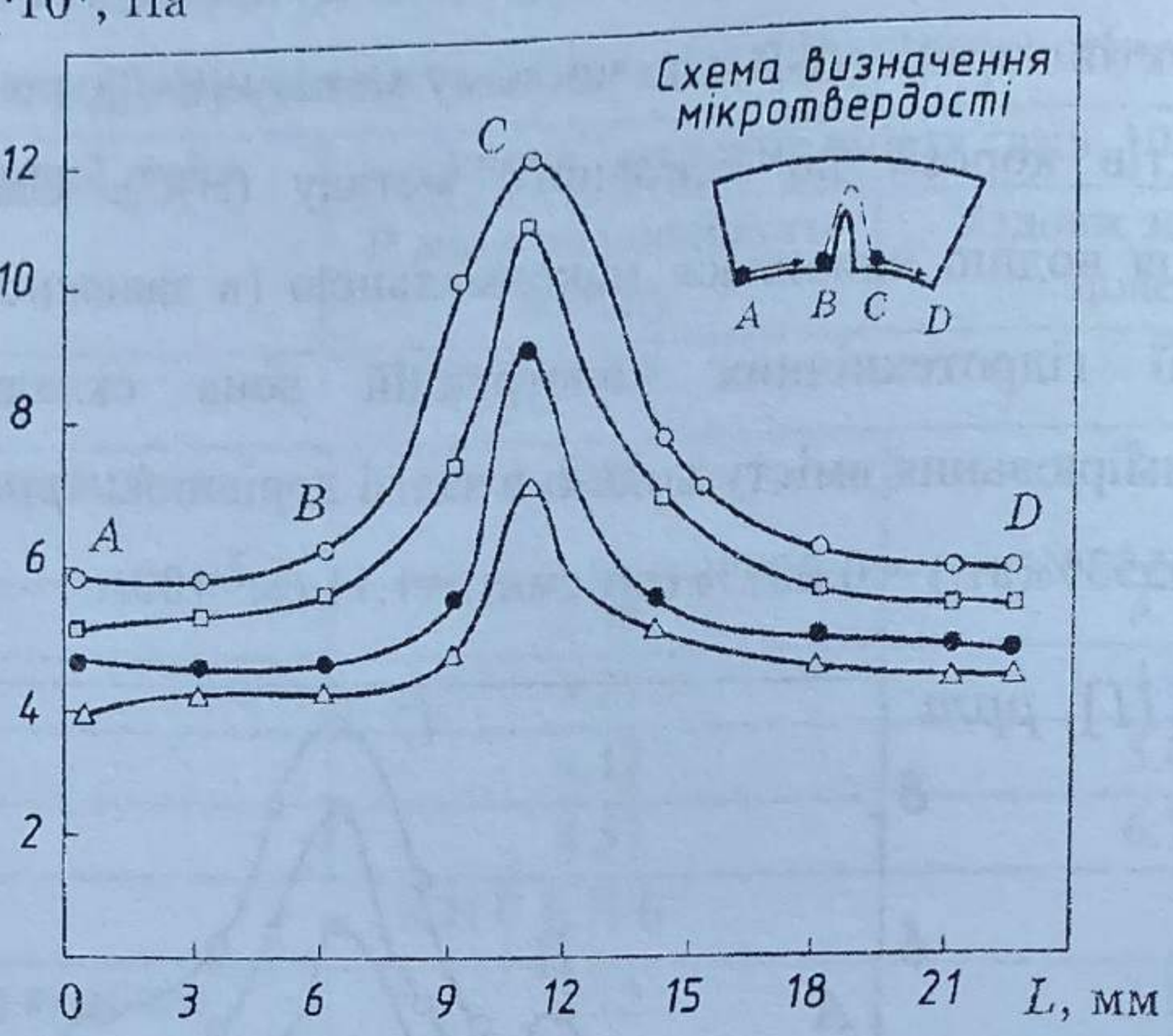


Рис.13.2. Діаграми розподілу мікротвердості в металі мостових кріплень (сталь 5) з різним терміном експлуатації (в роках): Δ - 10; ● – 20; □ – 30; ○ – 40.

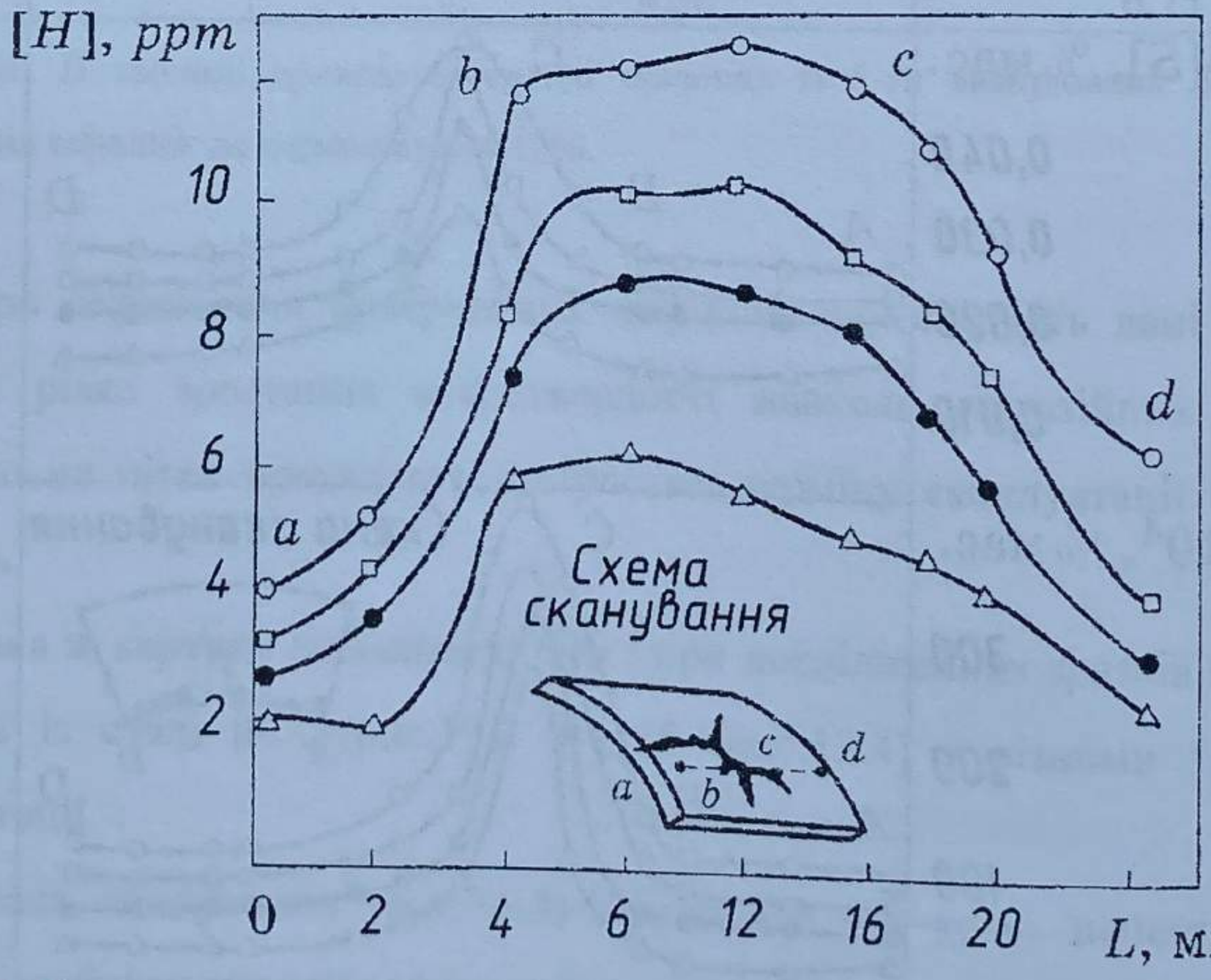


Рис.13.3.Діаграми розподілу концентрацій водню в зоні корозійного розтріскування металу мостових кріплень (сталь 10) з різним терміном експлуатації (в роках): Δ - 10; ● – 20; □ – 30; ○ – 40.

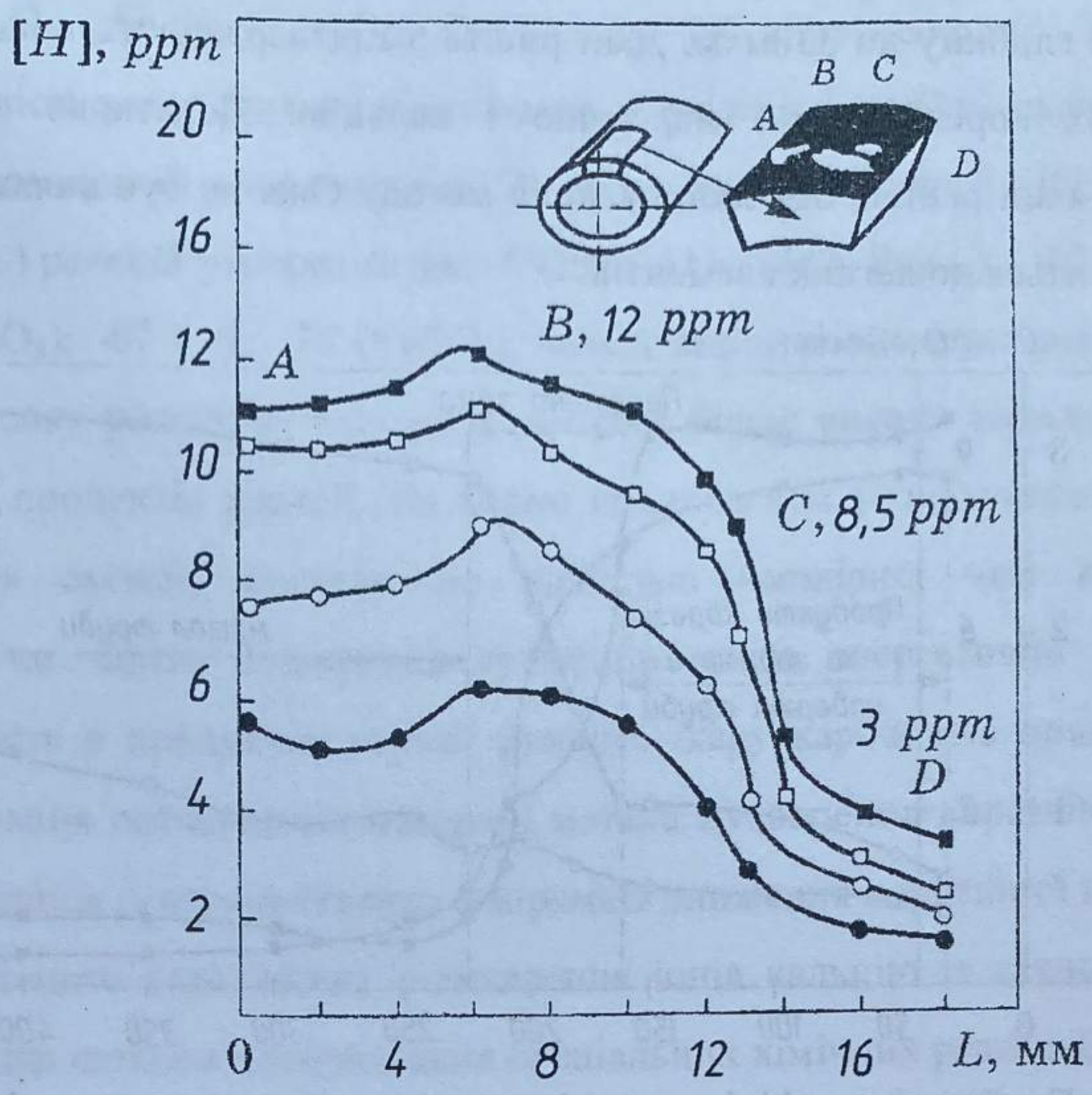


Рис.13.4.Діаграми розподілу концентрацій водню в зоні корозійного розтріскування метала опорних мостових кріплень (сталь 06Х1) з різним терміном експлуатації (в роках): Δ - 10; ● – 20; □ – 30; ○ – 40.

Рентгеноспектральним аналізом в зовнішньому шарі продуктів корозії встановлена присутність сірки (до 0.87%), кальцію (до 0.98%), кремнію (до 1.76%) і марганцю (до 2.25%). У корозійних відкладеннях коричньового кольору під зовнішнім шаром знайдені сірка і марганець (відповідно 2.56% і 4.15%мас.). Використовуючи Оже-електронну спектрометрію (метод дискретно-точкового аналізу), додатково досліджували розподіл елементів в напрямку від зовнішньої поверхні продуктів корозії до самого металу і далі у глибину стінки.

Глибинний профіль розподілу деяких елементів (Fe, S, O, C) приведений на рис.13.5. Інформаційна глибина отриманих профілограм (450мкм) охоплює сумарний шар продуктів корозії – 370мкм, перехідну зону між тім шаром і зовнішньою поверхнею труби – близько 100мкм, прилеглий до неї

метал на глибину до 330мкм. Дані рис.13.5 підтверджують присутність в продуктах корозії сірки, марганцю і кальцію. Додатково знайдений вуглець, який раніше без застосування методу Оже не був виявлений, так як відноситься до легких елементів.

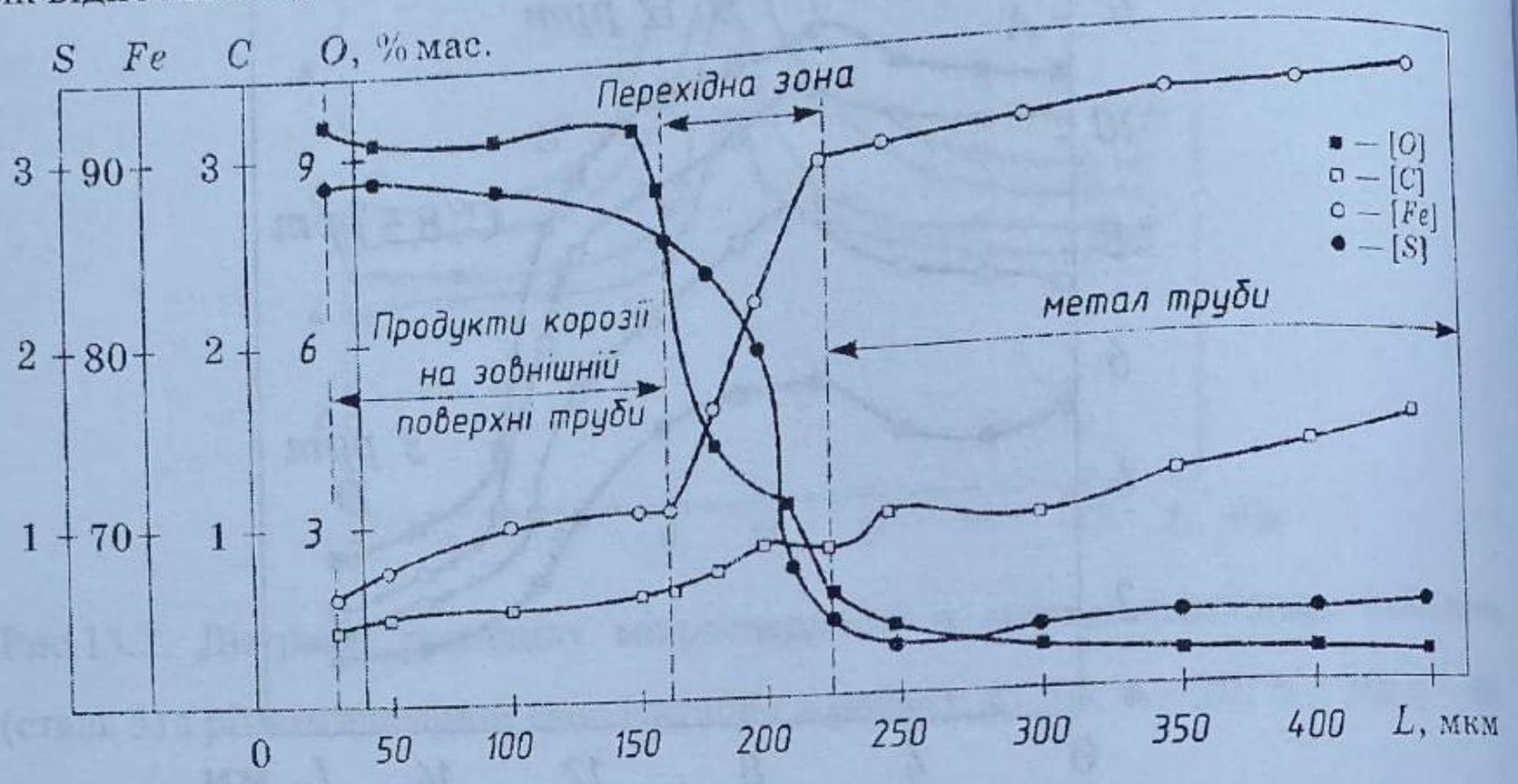


Рис.13.5. Глибинні профілі розподілу заліза, вуглецю, сірки і кисню в продуктах корозії і поверхневих шарах металу опорної стінки (сталь 5) з 35-ти річним терміном експлуатації (метод Оже).

Насичення поверхневих шарів сталі опорних стінок елементами зі значною орбітальною хмарою (O,C,S) можна, на наш погляд, пояснити: а)деградацією і розпушенням поверхневих шарів сталі з утворенням багатьох колекторів і несуцільностей; б)високою концентрацією в металі опорної стінки і на її поверхні вказаних елементів (чи їх сполук, наприклад, FeO, Fe_2O_3, Fe_3O_4, FeS та ін.).

Згідно даних хімічного і мікрорентгеноспектрального аналізу виявлено, що продукти корозії (рис.13.6), сформовані в середовищах з пониженим вмістом іонів кальцію, більш щільні, міцно зчеплені з металом і до певного часу добре захищають поверхню метала від контакту з корозійним середовищем. Із схематично відображеного рис.3.6 видно, що продукти корозії багатошарові, представлені чередуючими шарами фаз:

FeO, Fe_2O_3, Fe_3O_4, $CaCO_3$, $FeCO_3$ та їх сполученнями. Причому, послідовність утворення багатошарових продуктів корозії підтверджується термодинамічними розрахунками. Згідно значенням енергії Гібса (ΔG^0_{298}, кДж/моль) реакцій утворення фаз:-1929 (FeO); -1448(Fe_2O_3); -1023(Fe_3O_4); -496($CaCO_3$); -67 FeS; -33 ($FeCO_3$), більш від'ємні значення вказують на більш високу реакційну здатність метала і більш високу термодинамічну стійкість продуктів реакції. Як видно із наведених розрахункових даних, утворення оксидів енергетично найбільш ймовірно, чим карбонатів кальцію чи заліза. Утворення сульфідів заліза енергетично ймовірно. Присутність в продуктах корозії рихлого шару карбонатів приводить до відшарування останніх від поверхні метала і утворення виразків (каверн). А тому одним із перспективних напрямків зниження корозійної активності технологічного середовища є видалення іонів кальцію із технологічного середовища шляхом використання спеціальних хімічних реагентів [47,79].

Встановлено [45,46,49,50], чим більше часу перебуває система «активне середовище-метал» при температурі активного протікання окисно-відновлюваних і дифузійних процесів (t=80-90°C), тим товще окисна плівка, тобто прискорюється корозійний процес руйнування стінки труб. Окисні умови, що впливають на формування окисного прошарку, вказують на те, що іонно-аніонний склад водопарової суміші сприятливо впливає на добудову граток окисної поверхні, а не чистого металу.

Відомо [78,79], що електро-хімічні корозійні процеси відбуваються згідно механізмів водневої чи кисневої поляризації. Так, механізм взаємодії сталі з киснем в присутності агресивного середовища описується наступним рівнянням:$2Fe + O_2 + 2H_2O = 2Fe(OH)_{2(тв)}$. При цьому утворення карбонатно-оксидних продуктів корозії тісно пов'язане з анодним розчином металу, яке відбувається за реакціями:$CO_{2(газ)} + H_2O_{(пар)} = H_2CO_{3(адс)}$ і $Fe + H_2CO_{3(адс)} = FeCO_3 + 2H^+ + 2e$. При цьому катодна реакція преставляє собою відновлення водневих іонів у водень: $H^+ + e \rightarrow H_{адс} \rightarrow H_{абс}$,

де $H_{адс}$, $H_{абс}$ і $H_г$ – адсорбований і абсорбований на підшарку водень та молекулярний водень відповідно.

Електрохімічний механізм аеробної корозії відбувається за такої схеми [26,47,50]: а)на аноді:$Fe^0 \rightarrow Fe^{2+} + 2e$; $Fe^{2+} + 2OH^- \rightarrow Fe(OH)_2$; $2Fe(OH)_2 + 1/2O_2 + H_2O \rightarrow 2Fe(OH)_3$;

в) на катоді:$H^+ + e = H^0$; $H^0 + H^0 = H_2$; $H^0 + H^0 + 1/2O_2 = H_2O$; $1/2O_2 + H_2O + 2e = 2OH^-$.

Слід звернути увагу, що поверхневі іони $OH^-_{адс}$ вступають в електрохімічну взаємодію із залізом, тобто реалізується анодний процес розчинення заліза:$Fe + OH^- \rightarrow FeOH^-_{адс} \rightarrow Fe^{2+} + 2e$ чи $Fe + n(OH^-) \rightarrow Fe(OH)_{n(тв)} + ne$. Крім того, можливі такі реакції [23]:$Fe^{2+} + 2OH^- = Fe(OH)_2$; $4Fe(OH)_2 + O_2 + 2H_2O = 4Fe(OH)_3$.

Вищенаведені дані показують, що для усунення корозії металу та відкладення осадів солей на поверхні стінок опорних мостових кріплень греблі необхідно, на наш погляд, одночасно знижувати хімічну активність шахтного середовища з використанням різних реагентів, а стінки покривати антикорозійним захисним, наприклад, карбонітрированим, склопластиковим чи металопластиковим покриттям, для чого потрібно провести додаткові дослідження.

РОЗДІЛ 14. ДОСЛІДЖЕННЯ ПРИЧИН ДЕГРАДАЦІЇ МЕТАЛУ ЕКОЛОГІЧНО НЕБЕЗПЕЧНОГО ГІДРОТЕХНІЧНОГО УСТАТКУВАННЯ

Методика проведення досліджень. В якості зразків експериментальних досліджень служила вуглецева сталь гідротехнічного призначення марки 5 (границя міцності- 450МПа) з термінами експлуатації від 0 до 45 років.

Зразки з такої сталі вирізали із трубних конструкцій, які відіграють значну роль в подачі води в ГЕС (діаметр труб 200мм з товщиною стінки 9мм) в процесі їх ремонту з причини аварійних (несанкціонованих) відмов чи ушкоджень. Результати експериментальних досліджень тривало експлуатованих сталей порівнювали з аналогічними характеристиками металу таких же конструкцій з аварійного запасу.

Першу серію зразків піддавали механічним випробуванням, зокрема визначали показники тріщиностійкості – параметри критичної інтенсивності напружень (K_{1c}, МПа·м$^{1/2}$) та критичного розкриття тріщини (δ_c,мм), характеризуючих опір метала крихкому руйнуванню. Випробування, з метою визначення параметрів в'язкості руйнування, проводили на устаткуванні моделі "Інстрон" (Великобританія) по стандартній методиці [53,54,56,71,89].

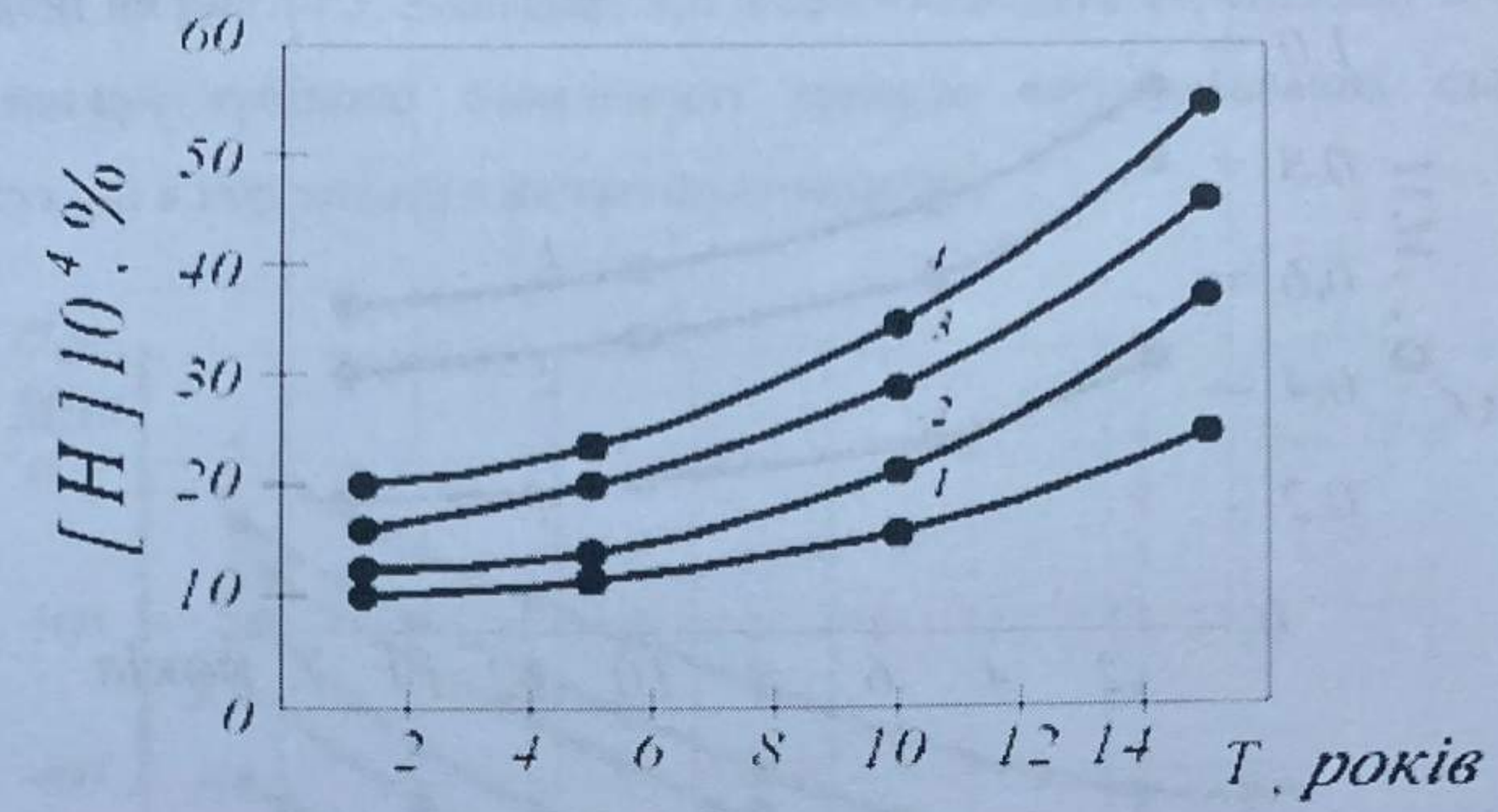
Другу серію зразків на коррозійно-водневе розтріскування проводили по методиці згідно вимогам Міжнародноі асоціації корозійників NACE, відповідно яким база випробувань складає 720 год при $P=0.8\cdot\sigma^{min}_{0.2}$ (де $\sigma^{min}_{0.2}$ – мінімально допустиме значення границі текучості сталі), pH5-6; для ВІР (воднем ініцийоване розтріскування) – коефіцієнти довжини тріщини CLR≤6 % й товщини тріщини CTR≤3% [104,105]. Корозійно-механічні випробування проводили на установці гиревого типу УСМР-6 під вантажем $\sigma^{min}_{0.2}$, осесиметрично розтягуючи в загальній ванні серію із шести циліндричних зразків. Для дотримання принципу ідентичності умов випробувань всіх зразків одночасно, була розроблена спеціальна

конструкція траверс, на які кріпилися зразки. Модельний розчин підігрівався за допомогою електропечі з реостатом. Регулювання навантаження відбувалося переміщенням вантажу уздовж плеча ричага і зміною ваги навантаження [56]. В якості критерію оцінки стійкості матеріалу в корозійному середовищі служила величина граничного напруження σ_{ssc} (ssc – sulfide stress charaking), яка дозволяє порівнювати сталі різних марок і виробників по спротиву корозійним руйнуванням.

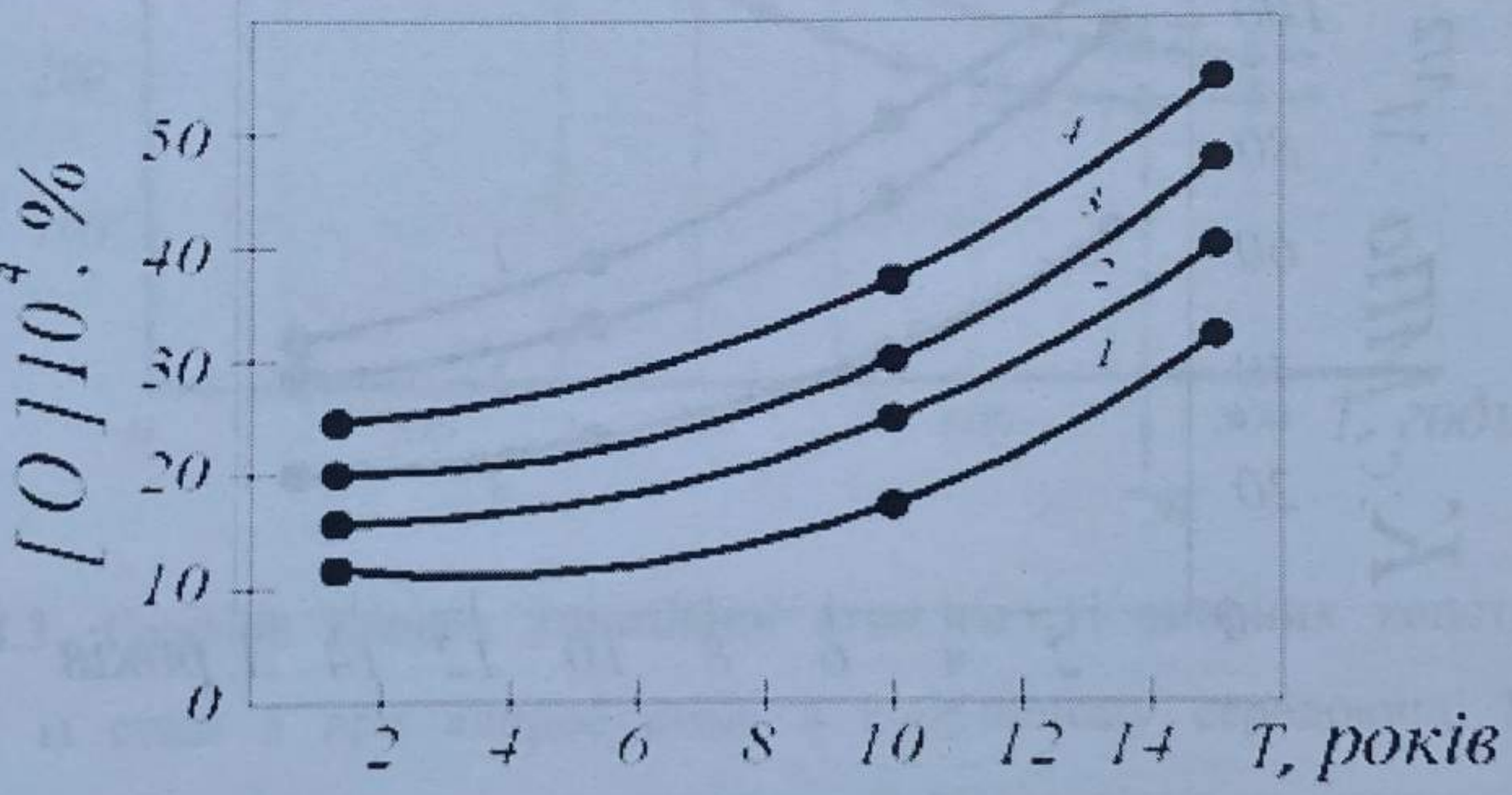
Комплекс металографічних досліджень ушкодженого металу гідротехнічних конструкцій включав, крім стандартних, також рентгеноспектральний аналіз з використанням растрового електронного мікроскопа «JSM-35CF" (фірма "Джеол", Японія). Для рентгенофазного аналізу використовували стандартну картотеку PDF [50,61].

Вміст й характер розподілу в металі водню і кисню визначали методом локального мас-спектрального аналізу з лазерним мікрозондом, а також методом плавки проб металу в потоці газу на установці фірми "Leco".

Результати досліджень. Приведені на рис.14.1 дані свідчать про значне наводнення, окислення та окрихчення металу опорних гідротехнічних укріплюючих стінок, що чітко проявляється після 10 років експлуатації й приводить, як правило, до корозійних ушкоджень з подальшим руйнуванням металевої стінки. Причому, на адсорбцію кисню і водню значно впливає температура навколишнього середовища і тиск бокової гірничої породи, з ростом яких як наводнення, так і окиснення металу збільшується, що спричиняє до його окрихчення й зниження опору агресивній дії корозійного середовища й зовнішнього тиску. Причому, адсорбція газів (кисню й водню) сильно зростає в області корозійних виразок (каверн). Як видно з даних рис.14.2, в процесі тривалої експлуатації значно знижуються в'язко-пластичні властивості металу (K_{1c},δ_c), особливо більш чітко це проявляється при високих температурах й тисках на опорну стінку.

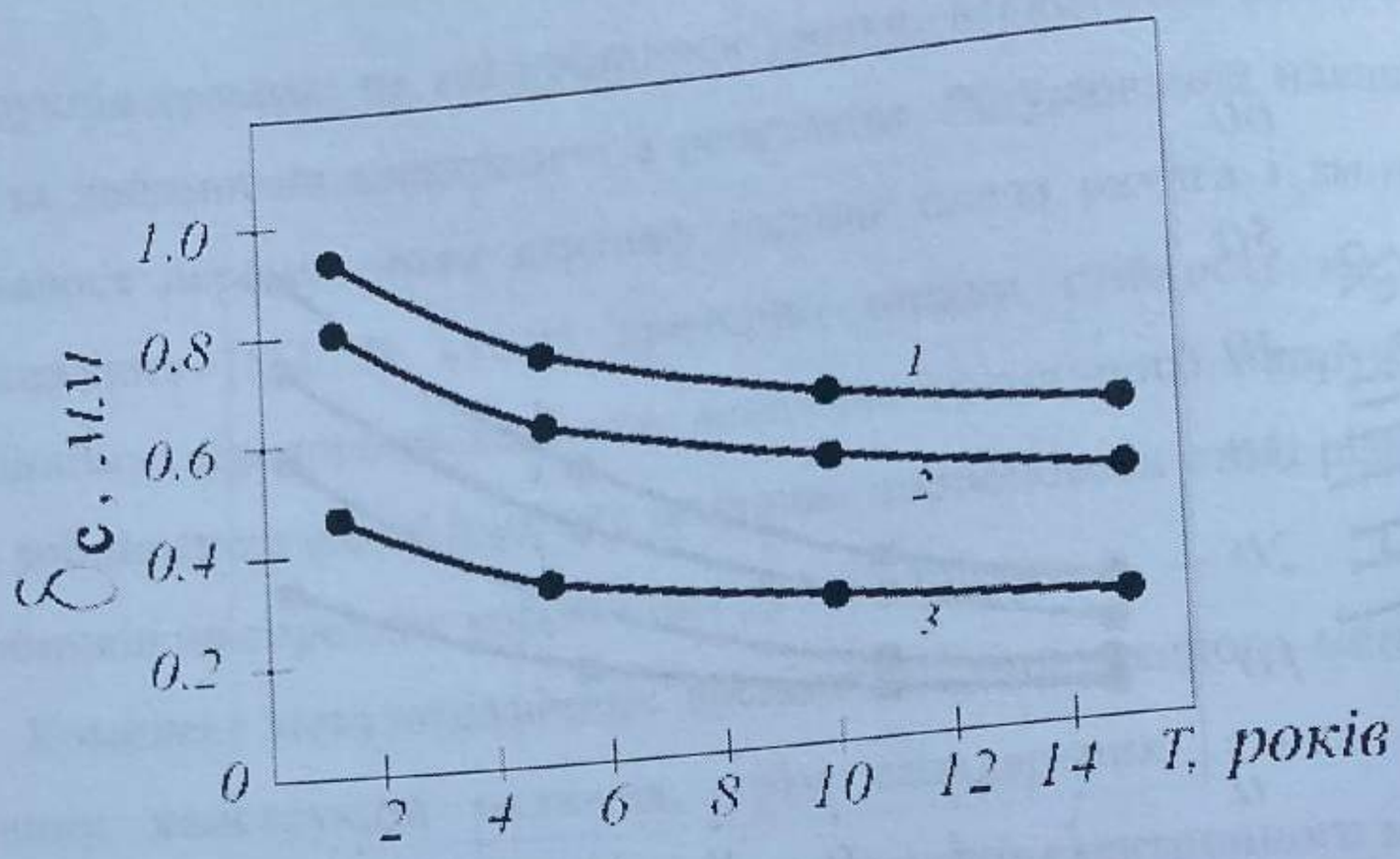


а)

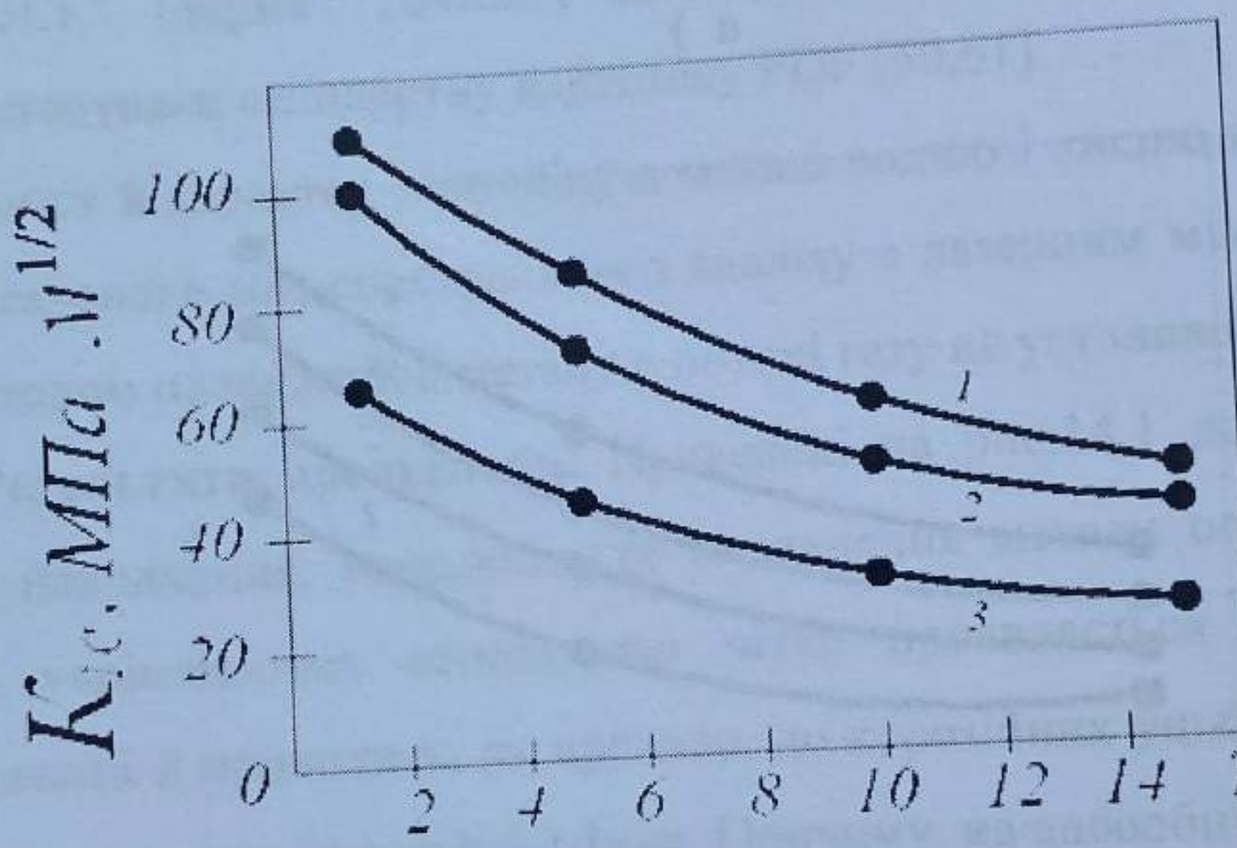


б)

Рис.14.1.Графіки вмісту розчинених газів в металі опорних укріплюючих стінок греблі в залежності від терміну їх експлуатації. Позначення: 1 – P=7 атм; t =50^{0}C; 2 – P=15атм; t =80^{0}C; 3 –P=30атм; t=100^{0}C ; 4 – P=40атм;t =150^{0}C.



а)



б)

Рис.14.2. Графіки залежностей параметрів тріщиностійкості K_{1c} й δ_c металу опорної стінки кріплення греблі від терміну експлуатації. Позначення: 1 – Р=7 атм; t =50^0С; 2 – Р=15атм; t =80^0С; 3 –Р=30атм; t=100^0С ; 4 –Р=40атм;t =150^0С.

Розрахунком визначено показники водневого розтріскування ВІР для сталей, експлуатованих більше 10-ти років, складає: CLR=3.1-5% , а CTR=1.5-2.6%, що відповідає технічним умовам на сталеві конструкції, які призначені для роботи в умовах підвищених температур (60-80^0С) й тисків (20-100 *ата*) [104,105].

Результати експериментальних корозійно-втомлених досліджень, які приведені на рис.14.3, показали, що воднево-кисневе середовище в 1.5-2.5 рази знижує границю втомленості тривало експлуатованих сталевих конструкцій в порівнянні з не експлуатованими.

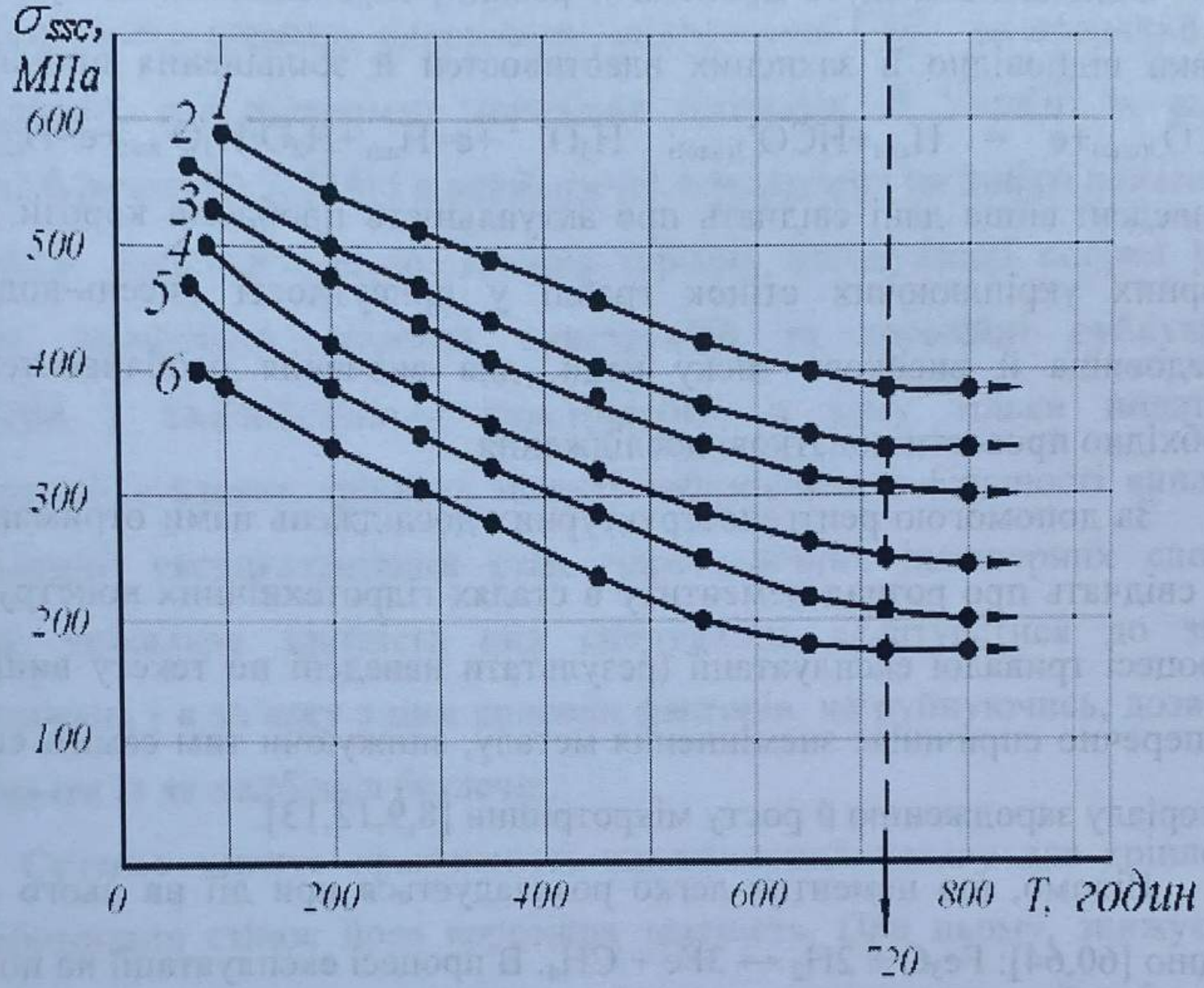


Рис.14.3. Графіки кривих корозійної втомленості опорних конструкцій греблі із сталі 5 при випробуванні в корозійному середовищі NACE. Позначення: терміни експлуатації (в роках): 1 – не експлуатована сталь; 2 – 10; 3 – 20; 4 – 30; 5 – 40; 6 – 45.

На нашу думку, корозійні ушкодження сталевих конструкцій опорних укріплень греблі в присутності кисню й води відбуваються згідно хімічної реакції:

$4Fe_{(тв)} + 3O_{2(г)} + 2H_2O_{(пар)} = 2Fe_2O_{3(тв)} + 2H_2O_{(пар)}$.

Утворення атомів водню і аніонів гідроксилу проходить за катодними реакціями: $8H_2O + 8e = 8H_{ad} + 8OH^-$; $H_2O = H^+ + OH^-$. Захисні оксид-гідрооксидні й карбонатні плівки (осади) на поверхні стінок

гідротехнічних конструкцій і устаткування утворюються згідно наступни реакцій [45,46]: $Fe + 2H_2O = Fe(OH)_{2тв}+2H^+ + 2e$; $Fe+2H_2CO_3 = Fe(HCO_3)_2+H_2$;$Fe(HCO_3)_2= Fe^{2+}+2HCO^-_3$; $HCO_3 =H^++CO_3^{2-}$;$Fe(HCO_3)_2= Fe^{2+}+2HCO_3^{2-}$;$Fe^{2+} + CO_3^{2-} = FeCO_{3(тв)}$.

Одночасно можуть проходити реакції, спричиняючи зміну в склад плівки відповідно її захисних властивостей й збільшення проникності $H_2CO_{3(адс)}+e = H_{адс}+HCO^-_{3(адс)}$; $H_3O^- +e=H_{адс}+H_2O$;$H_3O^-_{адс}+e=H_{адс}+H_2O$

Приведені вище дані свідчать про актуальність проблеми корозії металу опорних укріплюючих стінок греблі у присутності кисень-водневого середовища й високого тиску води, для вивчення особливостей якої необхідно провести додаткові дослідження.

За допомогою рентгеноструктурних досліджень нами отримані дані, які свідчать про розпад цементиту в сталях гідротехнічних конструкцій в впроцесі тривалої експлуатації (результати наведені по тексту вище), що безперечно спричиняє знеміцнення металу, знижуючи тим самим спротив матеріалу зародженню й росту мікротріщин [8,9,12,13].

Відомо, що цементит легко розкладується при дії на нього атомів водню [60,64]: $Fe_3C + 2H_2 \leftrightarrow 3Fe + CH_4$. В процесі експлуатації на поверхні металу чи на поверхні мікропорожнини утворюються активні центри, в яких відбувається дисоціація молекул водню й проникнення атомарного водню в глибину металу, що й приводить до зародження мікротріщин в металі, що й як наслідок, спричиняє в цілому деградацію сталевих елементів гідротехнічних конструкцій.

РОЗДІЛ 15. ДОСЛІДЖЕННЯ ТРИВАЛОЇ ВТОМЛЕНОСТІ МЕТАЛУ ПІДПІРНИХ СТІНОК АРКОВОГО ПРОХОДУ ГАЛЕРЕЇ

В гідротехнічному будівництві часто використовують сталеві таврові і двотаврові кріплення зокрема металеві підпірні стінки земляної вставки автодорожнього переїзду спорудами Дніпровської ГЕС , як основний тип конструкцій, для підтримки дорожних естакадів. В Україні їх частка складає близько 90 % [14] і в найближчій перспективі ця цифра помітно не зміниться, оскільки з-за збільшення терміну експлуатації споруд різко зростає зношеність сталевих конструкцій та корозійні руйнування арматури в залізобетонних конструкціях, а тому тільки податливі конструкції сталевих кріплень можуть забезпечити в більшості випадків задовільний експлуатаційний стан гідротехнічних інженерних споруд. Майже унікальна здатність цих споруджень адаптуватися до зміни навантажень і в зв'язку з цим силових факторів, не руйнуючись, дозволяє розглядати їх як найбільш безпечні.

Суттєво знижує ефективність використання металу для кріплення залізобетонних стінок його корозійна здатність. При цьому, знижується несуча здатність як самого профілю кріплення, так і конструкції в цілому. В табл.15.1 і 15.2 наведені характеристики підземних і безпосередньо технічних вод басейну Київського водосховища "Київська ГЕС".

Таблиця 15.1

Корозійні характеристики вод в басейні Київської ГЕС

pH	Загальна мінералізація, г/л	Хімічний склад, мгдм^3 /екв				Агресивність на $SO_4^{2-} + Cl^-$
		Cl^-	SO_4^{2-}	Mg^{2+}	HCO_3^-	
6.8	1.5	460	321	75	123	< 3 г/л

Корозія (руйнування металу) є результатом взаємодії навколишнього середовища з металами. В залежності від умов контактування металу з корозійно- активними розчинами розрізняють корозію внаслідок повного

зануренння; неповного зануренння; періодичного змачування, а також струмну.

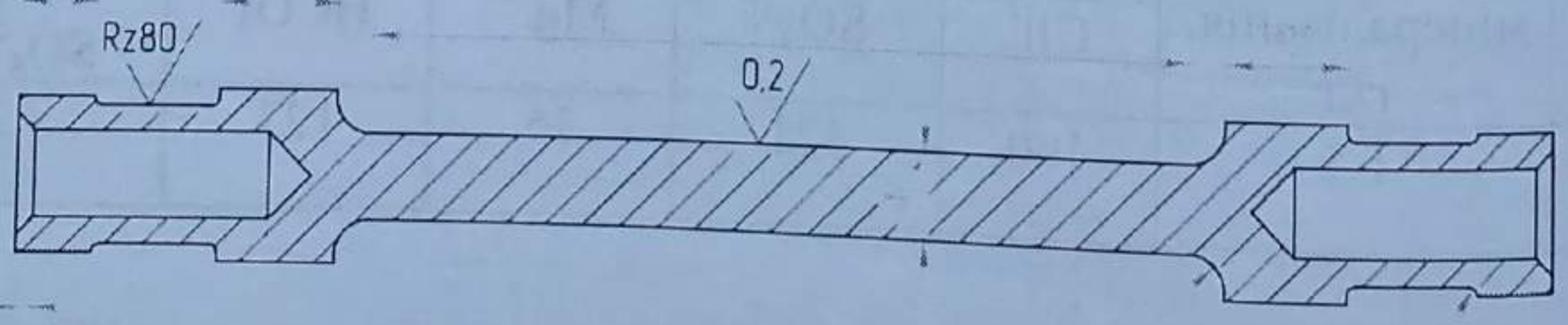
С точки зору механізма корозійного процесу корозія буває хімічна електрохімічна і біохімічна. В промислових умовах гідротехнічних споруд чаще всього може мати місце біологічна корозія з поступовим переходом до електрохімічного виду корозії.

Таблиця 15.

Корозійні характеристики технічних вод біля греблі Київської ГЕС

Назва ГЕС	pH	Σ мінералізація, г/л	Хімічний склад, мг·дм^3 / екв				Коефіцієнт корозійного середовища	Агресивність на метал $SO_4^{2-}+Cl^-$
			Cl^-	SO_4^{2-}	Mg^{2+}	HCO_3^-		
Київська	6.4	3.5	1584	12	61.2	8.5	8.7	>3г/л
Запоріжська	5.7-6.9	3.65	2041	23	153	16.0	15.3	>3г/л
Каховська	6.4	2.6	1570	20.1	154	12.6	14.9	>3г/л
Каневська	7.1	3.4	1273	18.7	34.5	22.8	13.4	<3г/л

Матеріал і методика досліджень. Зразок для експериментальних випробувань на втомлену міцність показаний на рнс.151. Всі зразки виготовляли із сталі стінок мостових сталевих двотаврових балок та підпірних стінок кріплень земляної насипі тривалого терміну експлуатації безпосередньо на об'єктах гідроелектростанцій.



а

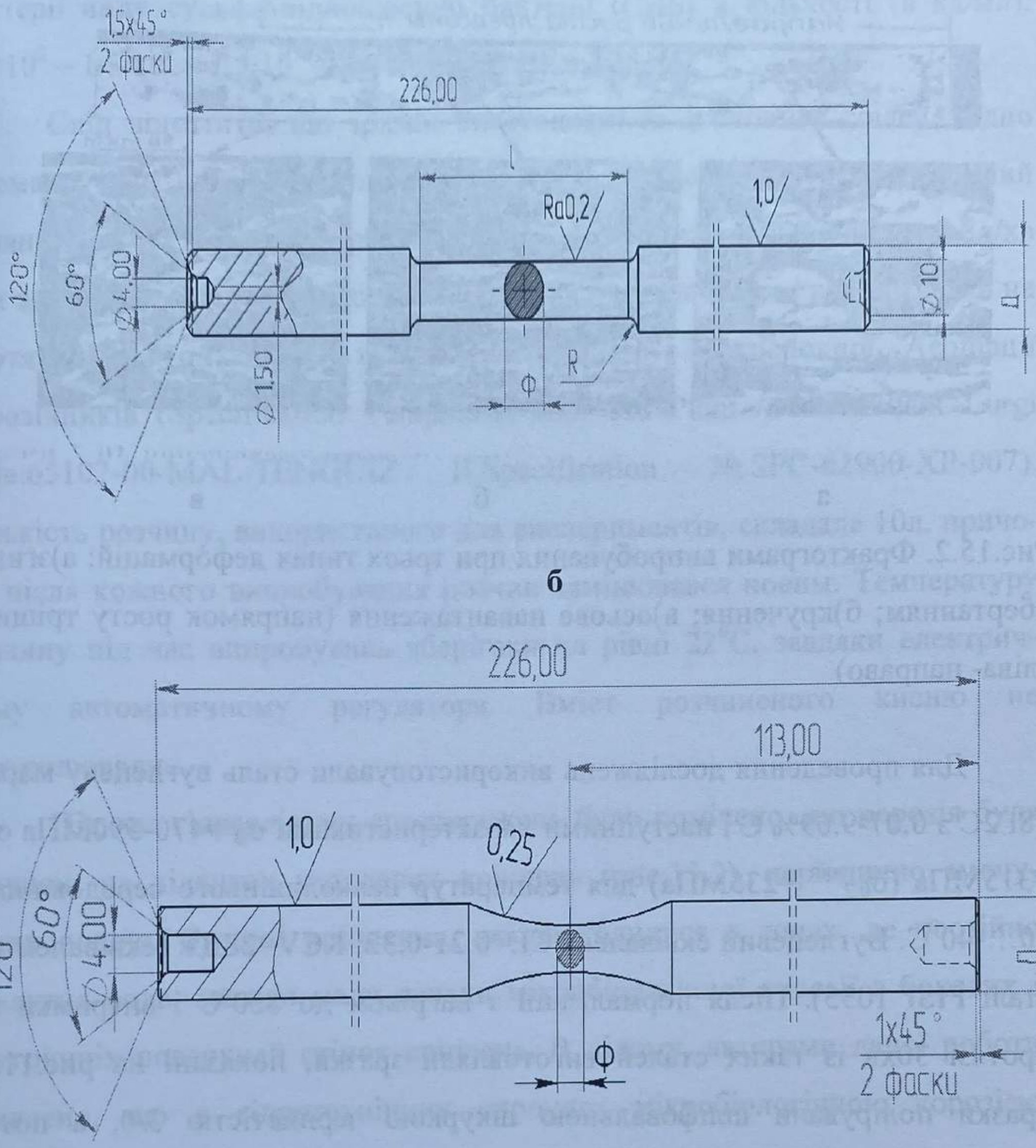
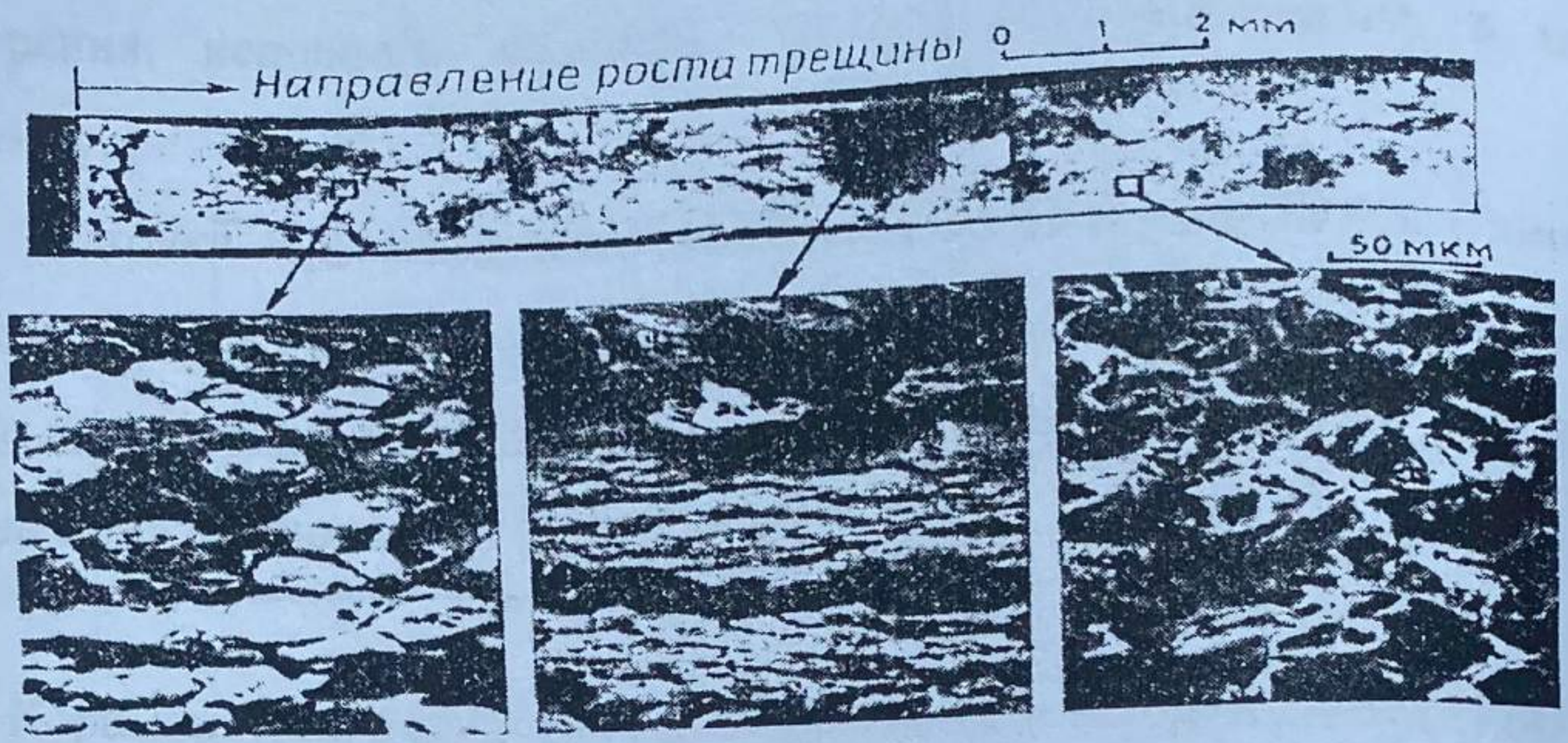


Рис.15.1. Зразки для випробувань на втомну (тривалу) міцність:

а – зразок для випробувань на кручення; б – зразок для випробувань при осьовому навантаженні; в – зразок для випробувань на згин при обертанні.

Картина фрактограм випробуваних при трьох типах деформацій: а)згин з обертанням; б)кручення; в)осьове навантаження (напрямок росту тріщин: зліва- направо) показана на рис.15.2.



швидкості навантаження 16.7 мм/с

а б в

Рис.15.2. Фрактограми випробуваних при трьох типах деформацій: а)згин з обертанням; б)кручення; в)осьове навантаження (напрямок росту тріщин: зліва- направо).

Для проведення досліджень використовували сталь вуглецеву марки 08Г2С з 0.07-9.09% С і наступними характеристиками σ_B =470-590МПа $\sigma_{0.2}$ =315МПа ($\sigma_{0.2}^{min}$ =235МПа) для температур навколишнього середовища -20…-40^{0}С. Вуглецевий еквівалент СЕ=0.21-0.32; КСV=28Дж (еквівалентну сталі FISI 1035). Після нормалізації з нагрівом до 860°С і витримки на протязі 30хв із таких сталей виготовляли зразки, показані на рис.11.1. Зразки полірували шліфовальною шкуркою зернистістю 3/0, а потім піддавали відпуску у вакуумній камері при 620°С на протязі 30 хв для зняття залишкових напружень.

Експериментальні випробування на корозійну втомленість (тривалу міцність) проводили при навантаженні згином. Зразки випробували на уставці моделі “Інстрон” (Великобританія), Випробування проводили на згин з нульовим середнім напруженням і частотою циклів 20Гц. Випробування були проведені в розчинах солі з концентраціями від 0.5% до 10%. Для порівняння результатів іноді випробування проводили на повітрі.

Бактерії виду гетеротрофних бактерій (ГТБ) вводили у воду в наступних кількостях (в кл/мл): $6.2\cdot10^6 – 2.2\cdot10^7$ - 3.1·!$0^8 – 25\cdot10^8$ - $1.5\cdot10^9$; а

бактерії виду сульфатвідновлюючі бактерії (СВБ) в кількості (в кл/мл): $1.0 \cdot 10^2 - 1.5 \cdot 10^2 - 1.5 \cdot 10^3 - 2.5 \cdot 10^4 - 1.5 \cdot 10^5 - 2.0 \cdot 10^6$.

Слід відмітити, що зразки виготовлені із дослідних сталей згідно формату (див рис.15.1) були напередодні повністю занурені у водний соляний чи бактеріальний розчин, який циркулював зі швидкістю 2.5л/хв між випробувальною камерою - ємністю 1л і резервуаром і витримували на протязі 720 год згідно вимог Специфікації Міжнародної Асоціації корозійників (Specification TenquizOil and Gas Plant //ProzessPlant.-Lurgi code:65102-00-MAL-TENGUIZ II.Specification №.SPC-62900-XP-007). Кількість розчину, використаного для експериментів, складала 10л, причому після кожного випробування розчин замінювався новим. Температуру розчину під час випробувань зберігали на рівні 22°С, завдяки електричному автоматичному регулятора. Вміст розчиненого кисню не контролювали.

Під час гідравлічних спостережень було помічено, що корозія була значною на ділянках металевих кріплень (рис.15.2), періодично змочуваних водою. Сталеві кріплення, які знаходилися в зонах, де постійно присутня вода, завжди мали ознаки мікробіологічної корозії з бокових і внутрішніх поверхней стінок кріплень. В цілому, авторами даної роботи виявлено, що в гідротехнічних спроудах мікробіологічною корозією уражено до 50-60% металевих кконструкцій кріплень, а також аркових галерей до шлюзів, перильних і бар'єрних огорож та сталевого обладнання системи водовідведення.

В процесі експлуатації залізобетонні підпірні стінки безпосередньо контактують з вологою, хімічно активними водами і навколишньою атмосферою. В результаті, сталеві та залізобетонні конструкції (зокрема, арматурні стрижні) піддаються різним видам корозії, серед яких відрізняють атмосферну, підводну, підземну, водневу, кисневу, газову та сірчано-кислотну хлоридну та мікробіологічну (бактеріальну).

Як показують обстеження і практика, в гідротехнічних спорудах одночасно можуть відбуватися корозійні процеси декількох видів, зокрема:

Атмосферна корозія протікає особливо інтенсивно, коли температура повітря досягає 50°С, повітряний потік характеризується значною швидкістю повітряної струйки і відносною вологістю, часто рівною 100 %.

Підводна корозія – це руйнування металу, зануреного в воду. Під водою знаходяться елементи фундаментних кріплень, прилегаючі до водовідливним канавок і підтопленим виробам, системи водозбірників, трубопроводів і т. д. Наявність у воді домішок солей і кислот прискорює процес. Підземна корозія виникає при дії на метал залізобетон підводного біологічно-агресивного середовища і мінеральних частинок. Воднева і газова види корозії характерні для металоконструкцій в гідротехнічних спорудах.

В гідротехнічних умовах корозія металу також класифікується по характеру руйнування. Найбільш небезпечною виявляється нерівномірна корозія.

Слід звернути увагу на роль прокатної окалини і іржавчини в процесах корозії металевих конструкцій, особливо арматурних стрижнів залізобетонних конструкцій в гідротехнічних умовах тривалого терміну експлуатації.

Відомо, що іржавчина на відміну від окалини, виникає в присутності вологи, коли $t < 100$ °С, а тому складається, в основному, із гідратованих окислів заліза. В загальному виді хімічний склад іржавчини виражається формулою [37,38]: $(FeO)_n \cdot (Fe_2O_3)_m \cdot (H_2O)_k$.

В шару іржавчини звичайно виявляються розчинені солі заліза і других катіонів. З-за рихлої структури на поверхні іржавчини дольше затримується волога, яка з'являється в результаті дренування річкових вод, а тому швидкість корозії підвищується.

В результаті агресивного впливу гідротехнічних умов попадаючи на окремі частини металевого кріплення вода накопичується, утворюючи

застойні зони (ділянки), що приводить до їх швидкому кородування. Практично встановлено, що тонкі плівки рідини діють більш активно і агресивно, тому коли між металевими частинами спостерігаються вузькі волосяні зазори, то процеси корозії протікають більш інтенсивно.

На швидкість корозії в гідротехнічних умовах також впливає тимчасова (карбонатна) жорсткість природних вод. В м'яких водах залізо кородує швидше. Жорсткі води мають схильність осаджати нерозчинені солі, наприклад $CaCO_3$ (особливо на катодних ділянках), що заважає дифузії кисню до металу [36]. В той же час, легкокорозчинні солі (хлориди, сульфати), які знаходяться в грунтах чи розчинені в грунтових водах, підвищують корозійну агресивність річкових вод, прискорюючи розвиток корозійних процесів. Це відбувається внаслідок активування металу присутніми в ньому іонами, в особливості іонами хлору, які, адсорбуючись на поверхні сталі і витискнюючи звідти кисень, сприяють руйнуванню окисних плівок і затруднюють пасивацію цієї поверхні.

Важливу роль в цьому процесі грають зважені у воді частинки, які по своїй корозійній активності можна розділити на три групи:

1. Корозійно-активні частинки. Це в більшості випадків частинки солей, наприклад, хлористого натрію, сірчанокислого натрію, сірнокислого амонію.

2. Корозійно-неактивні частинки, адсорбуючі з повітря корозійно-активні гази. Це частинки замулення днища біля гідроелектростанцій та шлюзових камер, присутність яких на металі сильно прискорює його корозію.

3. Корозійно-неактивні частинки, не адсорбуючі шкідливих газів.

Вологе повітря, як правило, містить в собі частинки курява, мінеральних порід і виділення газів. Найбільш агресивним по відношенню сталі виявляється сірнистий ангідрид, незначні домішки якого в повітрі різко підвищують швидкість атмосферної корозії [40]. Зважені частинки твердих і рідких речовин, осаджуючись на поверхні конструкцій, створюють центри конденсації вологи і сприяють розвитку корозії металу. В умовах деяких гідротехнічного ландшафту спостерігаєтьсяся явище,

коли частинки курява і мінеральних порід, при відсутності водопритоку з боку навколишнього середовища створюють захисну плівку, під якою процеси корозії тимчасово призупиняються.

Процесс атмосферної корозії заліза характеризується чередованням інтервалів, при яких реакція протікає із значною швидкістю чи майже зупиняється. Ці зміни в значній мірі залежать від величини притоку води до металу.

Під час експлуатації металовиробів на їх поверхні утворюється тонка плівка води. В зв'язку з цим корозія приймає електрохімічний характер. При цьому має місце процес окиснення металу, в результаті якого він, знаходячись в нестійкому стані, переходить в термодинамічно більш стійкий, внаслідок чого перетворюється в продукти корозії (окись, закись заліза). Структурні зміни в шару іржавчини проходять як в умовах «сухих», так і «вологих» періодів. Вони полягають в тому, що із аморфних продуктів чи ненасичених розчинів утворюються кристалеві з'єднання (різні модифікації гідроксидів заліза, солі заліза), відбувається процес утворення чи окиснення Fe_3O_4, спостерігаються перекристалізація і рост частинок продуктів корозії [51]. В залежності від умов експлуатації спостерігається появлення іржавчини різної степені компактності – від щільних безпористих до рихлих осипающихся шарів. В розрізі шар іржавчини володіє фізичною і хімічною анізотропією, і з точки зору механічного стану в нього можна виділити декілька підшарів (рис.15.3).

Вищерозглянуті умови експлуатації гідротехнічного устаткування і різних інженерних металоконструкцій незначно змінюються в межах водних басейнів гідроелектростанцій України.

Однак слід відмітити що річкові води виявляються найбільш корозійно-активними по відношенню до металевого устаткування, сильно мінералізовані, містять значну кількість іонів Cl^- і SO^{2-}_4 (табл.15.2). Їх загальна жорсткість коливається в межах 5…10 мг/екв, лужність pH = 6…7.2.

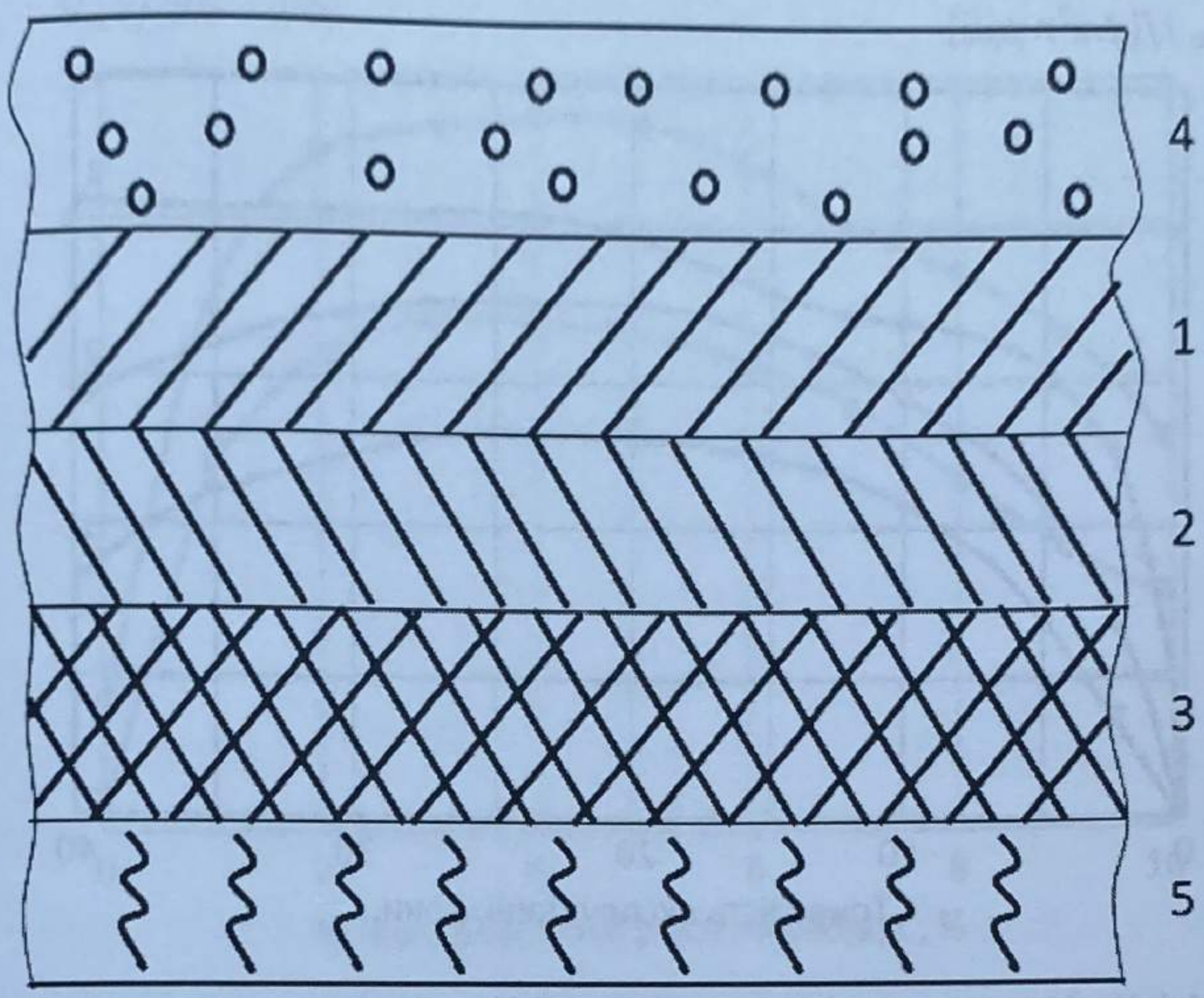


Рис.15.3. Схематична будова шару іржавчини на поверхні укріплюючої металевої стінки шахт. Позначення: 1 – зовнішній підшарок; 2 – середній підшарок; 3 – внутрішній підшарок; 4 – опавший підшарок; 5 - метал

Вміст мінеральних солей (сульфатів і хлоридів) в річкових водах здійснює значний вплив на розвиток процесів корозії металевих конструкцій, що в підсумку відображається на їх несучій здатності.

Як правило, проблему забезпечення стійкості прокородовавших ділянок сталевих і залізобетонних конструкцій гідротехнічних споруд вирішують в єдиному ключі – заміняють старе, пошкоджене корозією устаткування на нове. Оптимальне рішення даної проблеми вимагає детального вивчення процесу корозії металевого устаткування і в цілому інженерних конструкцій в гідротехнічних (натурних) умовах (рис.11.4).

Результати експериментальних досліджень наведені на рис.15.5; 15.6; 15.7.

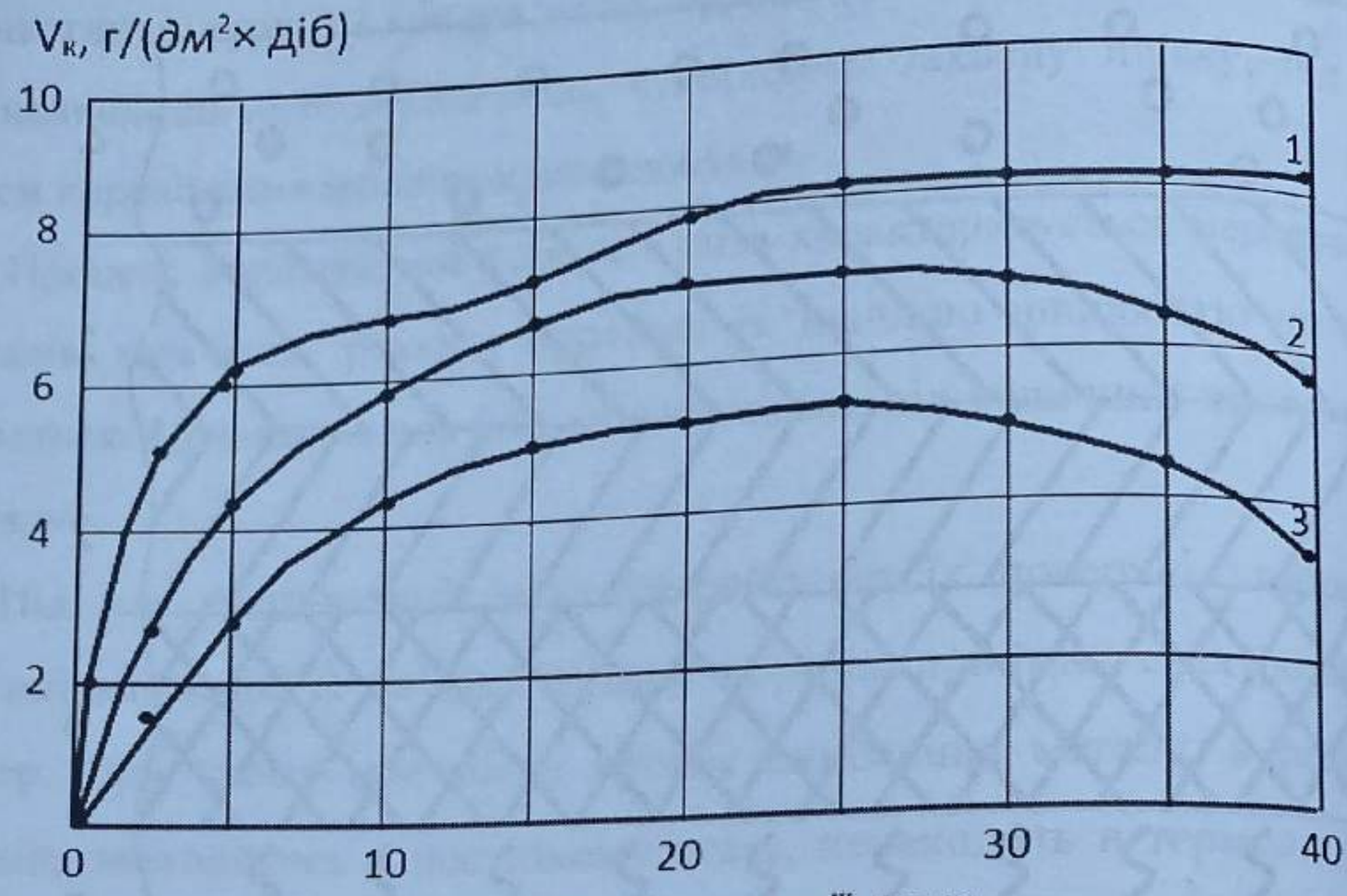


Рис.15.4. Графіки залежності швидкості корозії К (мм/рік) металу від терміну експлуатації, τ, гідротехнічного устаткування і конструкцій. Позначення: 1 – водоводи системи водовідведення; 2 – стінки аркового проходу до шлюзів; 3 – мостові двотаврові естакади на спорудах гідроелектростанцій.

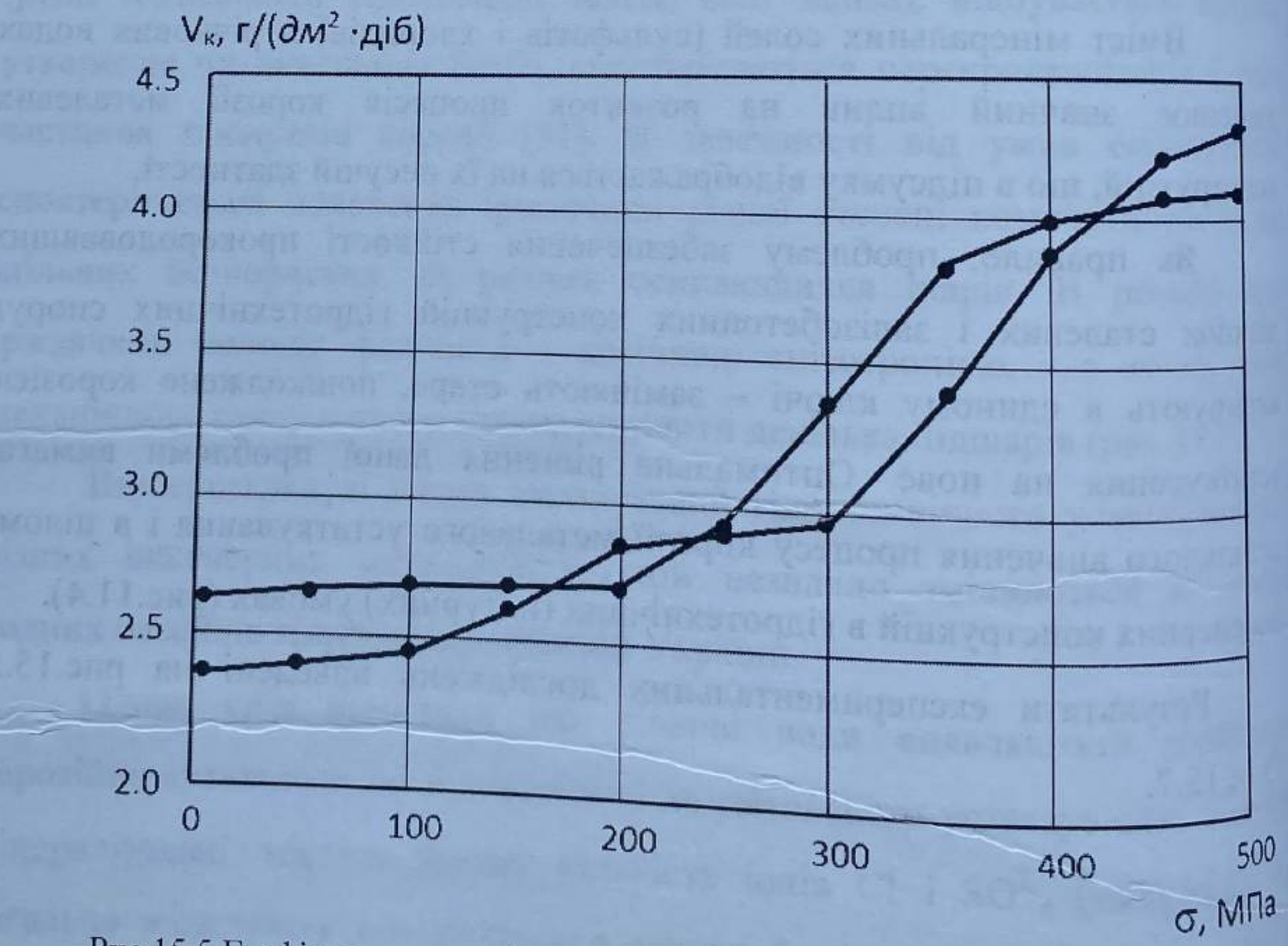


Рис.15.5.Графіки залежності швидкості корозії $V_{кор.}$ від діючих в стінках мостових конструкцій автодорожнього проїзду внутрішніх напружень σ.

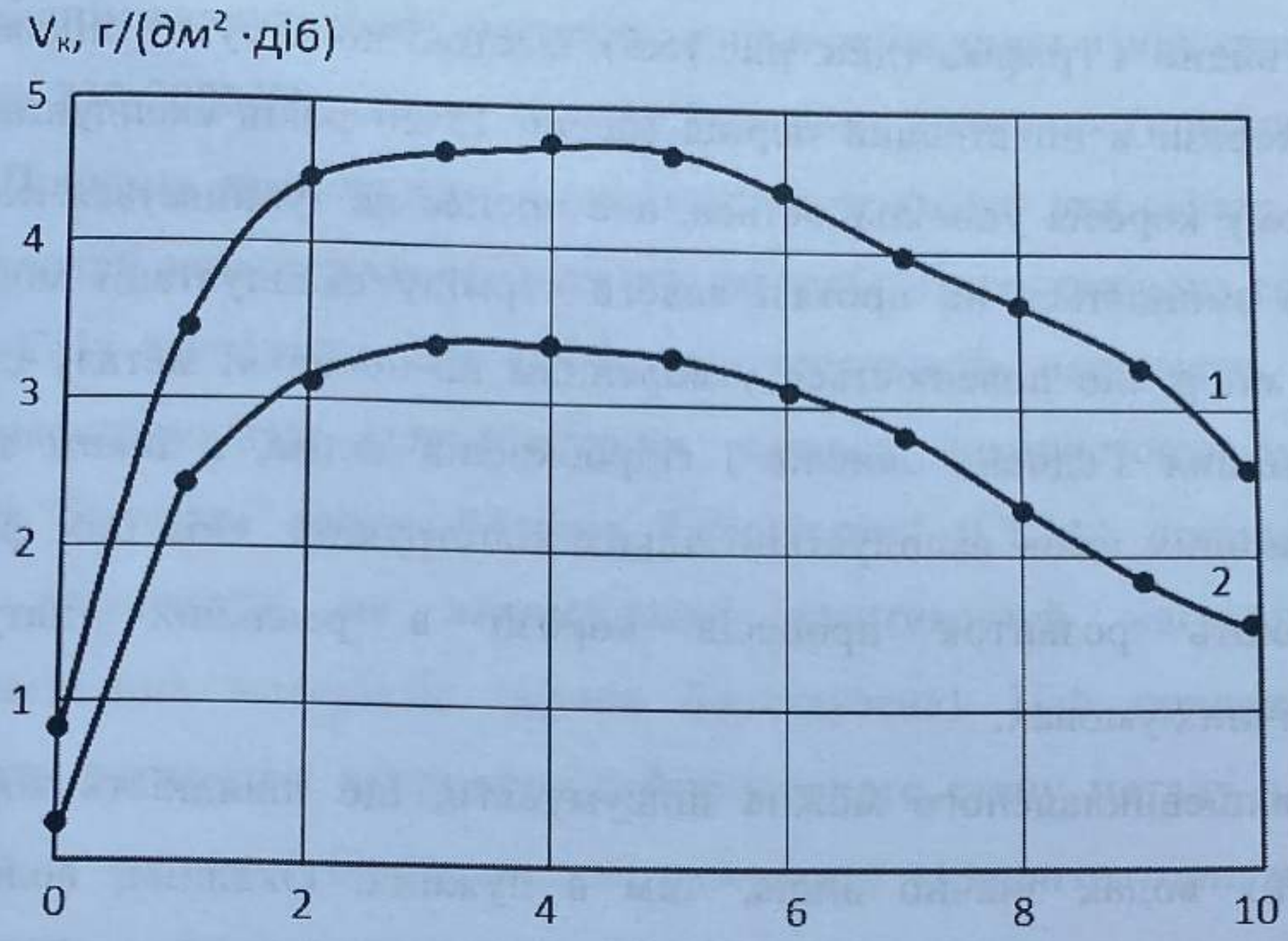


Рис.15.6.Криві залежності швидкості корозії $V_{кор}$ від концентрації солей в гідротехнічній воді. Позначення: 1, 2 – арматура залізобетонних опорних стінок. Термін експлуатації залізобетонних конструкцій в гідротехнічних спорудах (в роках): 1 – 50; 2 – 25.

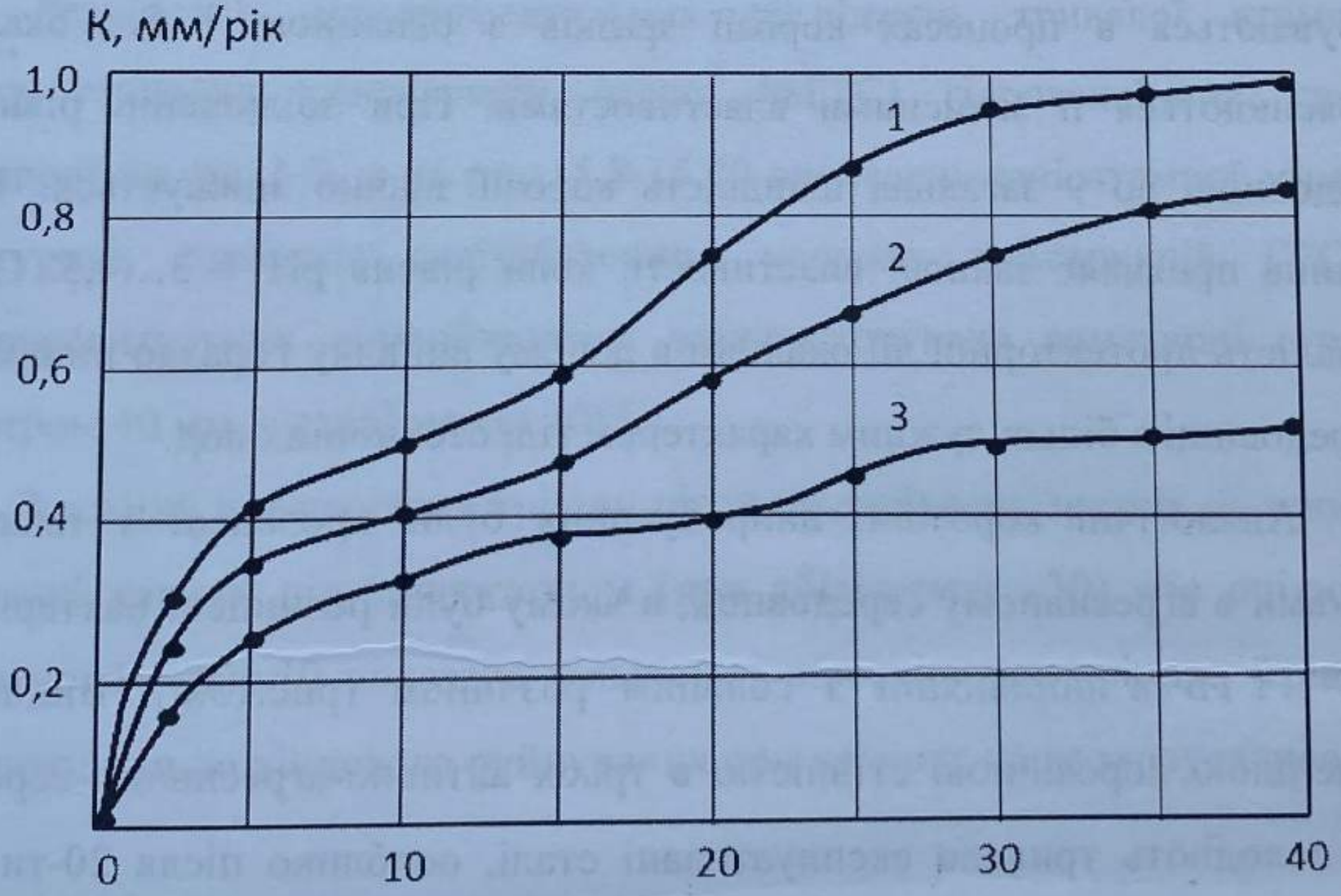


Рис. 15.7. Графіки залежності швидкості корозії К від терміну експлуатації, τ, гідротехнічних конструкцій. Позначення: 1 – арматурні стрижні підпірної стінки ; 2 – внутрішня стінка аркового проходу галереї до шлюзів; 3 – корпуси бар'єрної огорожі

Як видно з графіка (див. рис.15.5), мостові конструкції піддаються значній корозії в початковий період (перші 15-20 років експлуатації), в подальшому корозія уповільнюється, але процес не зупиняється. Корозія нелінійно змінюється на протязі всього терміну експлуатації мостових таврових опор, що пояснюється утворенням на поверхні металу стійких малорозчинних з'єднань окислів і гідроокислів заліза, а також зміною фізико-хімічних умов експлуатації таких конструкцій. Оба цих фактора уповільнюють розвиток процесів корозії в реальних (натурних) гідротехнічних умовах.

Із вищевикладеного можна підсумувати, що швидкість корозії в підкислених водах значно вища, чим в лужних. Окалина, володіючи захисними властивостями, на початковій стадії розвитку корозії (в гідротехнічних умовах (це 10-15 років), наібольш ефективна в нейтральних лужних розчинах. При цьому швидкість корозії знижується в діапазоні від 56 % (коли pH = 3) до 20…30 % (коли pH = 6…7,5). Зміни, які відбуваються в процесах корозії зразків з окалиною і без окалини, поюяснюються її захисними властивостями. При збільшенні рівня pH середовища до 9 загальна швидкість корозії значно знижується. Також окалина проявляє захисні властивості, коли рівень pH = 3…4,5. Однак, тривалість протекторної дії окалини в даному випадку гораздо нижча, чим в середовищі з більш лужним характером гідротехнічних вод.

Аналогічні корозійні випробування були проведені з такими ж зразками в агресивному середовищі, в якому були розчинені бактерії виду СВБ і ГТБ в порівнянні з соляним розчином (рис.15.6). Видно, що найменшою корозійною стійкістю в трьох активно-агресивних середовищах володіють тривало експлуатовані сталі, особливо після 20-ти років експлуатації. Причому, найбільшу корозійну агресивність проявили бактерії СВБ і соляний розчин з 3%NaCl, а найменшу – бактерії виду ГТБ.

Приведені на рис.15.4-15.7 залежності швидкості корозії зразків, які вирізані із різних сталевих об'єктів гідротехнічних споруд ГЕСз різним

внутрішнім напруженням, показали, що з підвищенням напружень в металі більше 250-300МПа значно зростає корозійне ураження (приблизно в 1.5 раз). Причому така тенденція притаманна особливо для стінок мостових конструкцій автодорожнього переїзду по греблі гідротехнічних споруд.

Слід зауважити, що для оцінки внутрішніх напружень в діючих металоконструкціях гідротехнічних споруд використовували прилад моделі "Stresscan" фірми "Argosy Teclnologies" (США), принцип роботи якого заснований на використанні властивостей магнітопружності феромагнітних матеріалів (шумів Баркхаузена). Цей прилад дозволяє виявляти параметри напружено-деформованого стану металу в дослідній локації, в автоматичному режимі знаходити концентратори механічних напружень і градієнти різниці механічних напружень, а також кількісно оцінити їх небезпеку, а також знаходити зони з остаточними пластичними деформаціями і зварювальними напруженнями. Принцип роботи цього дослідного приладу більш детально описаний в роботі [34].

Результати експериментальних досліджень тривалої втомності різних сталевих конструкцій (сталь 08Г2С) гідротехнічних споруд викладені на рис.1-9, а на рис.15.8-15.20 викладені дані втомної міцності арматурних стрижнів залізобетонних опорних конструкцій ГЕС. В експериментальних випробуваннях використовували арматурні стрижні діаметром 40 мм із сталі марки 20ГС.

Довжину поверхневих тріщин після випробувань зразків на згин при обертанні міряли під мікроскопом (при збільшенні х30) або оцінювали візуально. На рис.10 показана кількість і довжина цих тріщин. Тріщини, які приводили до кінцевого руйнування при вимірях не враховувалися.

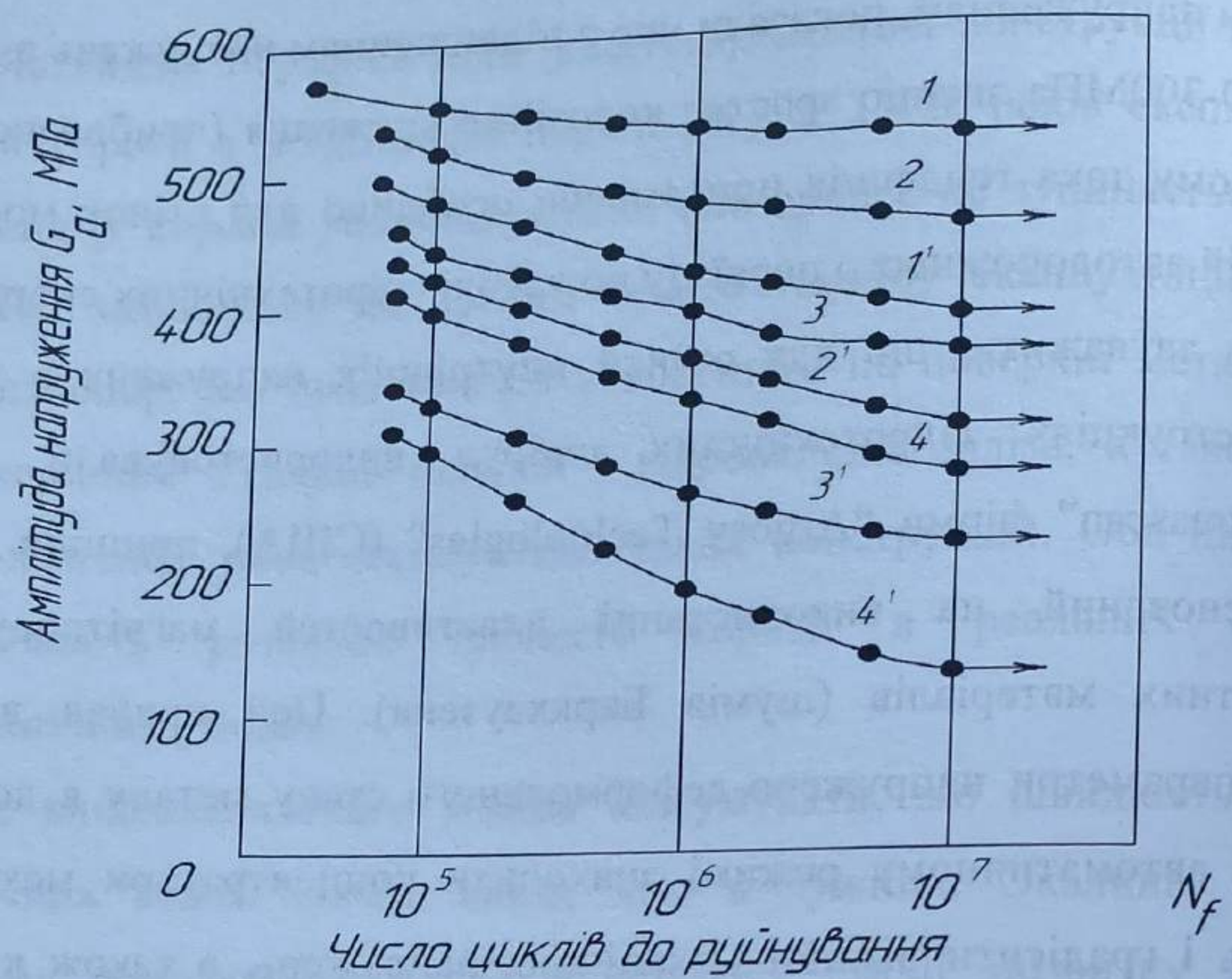


Рис.15.8. S-N - криві (випробування на згин при обертанні 30Гц). Позначення (в роках): 1 – 10; 2 – 20; 3 – 30; 4 – 40 (іонообмінна вода); 1', 2', 3' і 4' - в розчин з іонообмінною водою добавляли 5% NaCl.

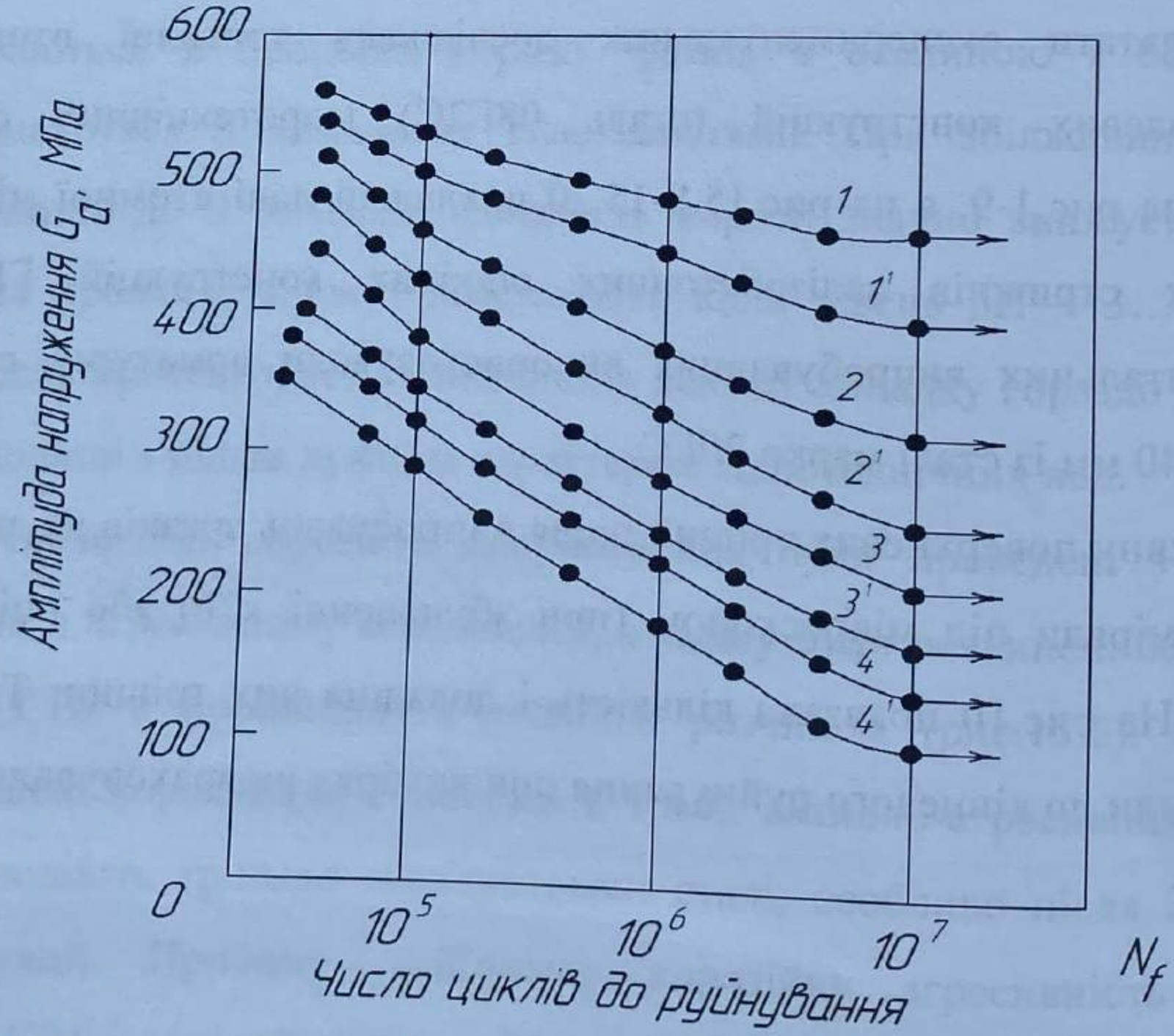


Рис.15.9. S-N - криві (випробування на осьове навантаження. Позначення (в роках): 1 – 10; 2 – 20; 3 – 30; 4 – 40 (іонообмінна вода); 1', 2', 3' і 4' - в розчин з іонообмінною водою добавляли 5% NaCl.

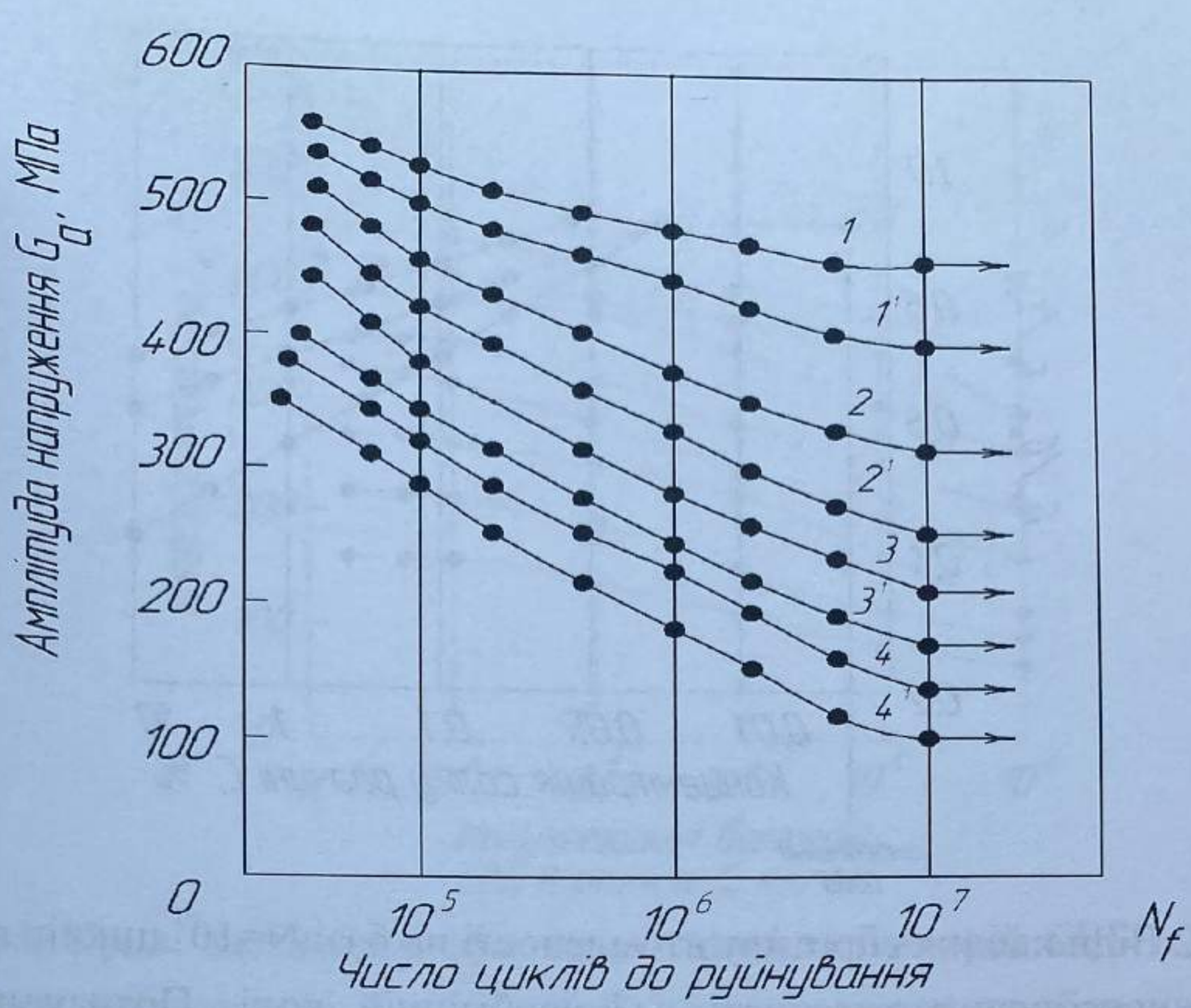


Рис.15.10. S-N - криві (випробування на деформацію кручення, 20Гц). Позначення (в роках): 1 – 10; 2 – 20; 3 – 30; 4 – 40 (іонообмінна вода); 1', 2', 3' і 4' - в розчин з іонообмінною водою добавляли 5% NaCl

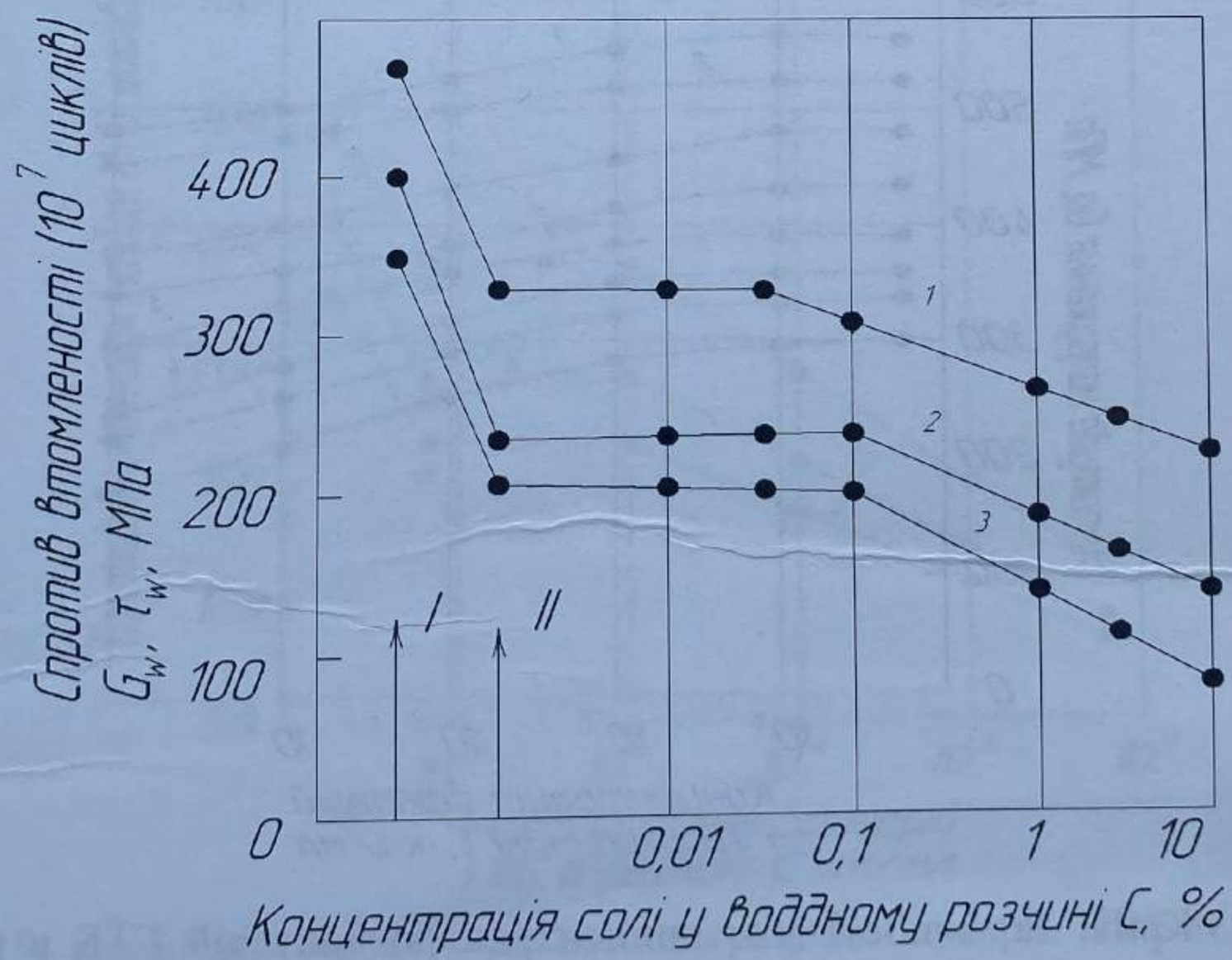


Рис.15.11. Криві залежності між концентрацією солі в розчині і тривалою втомленістю на базі 10^7 циклів Позначення I - повітря; II – водопровідна вода; 1 – згин; 2 – осьове навантаження; 3 – кручення.

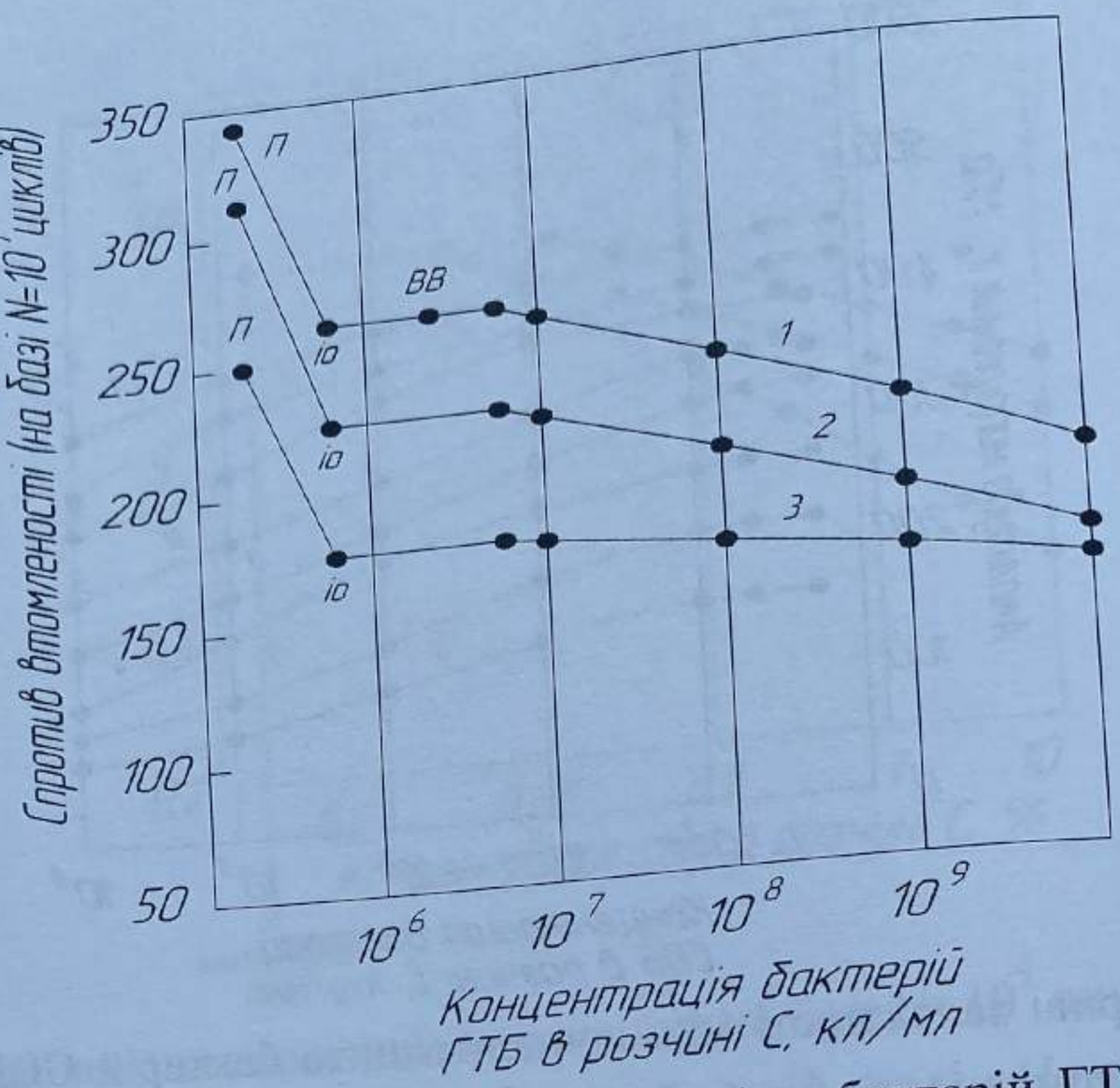


Рис.15.16. Криві залежності між концентрацією бактерій ГТБ в розчині і спротивом втомленості на базі $N=10^7$ циклів при експлуатації опірних мостових прогонів таврових балок тривалістю 40 років. Позначення: 1 - згин при обертанні; 2- осьове навантаження; 3 – кручення; ВВ - водопровідна вода; П – повітря; іо – іонообмінні вода.

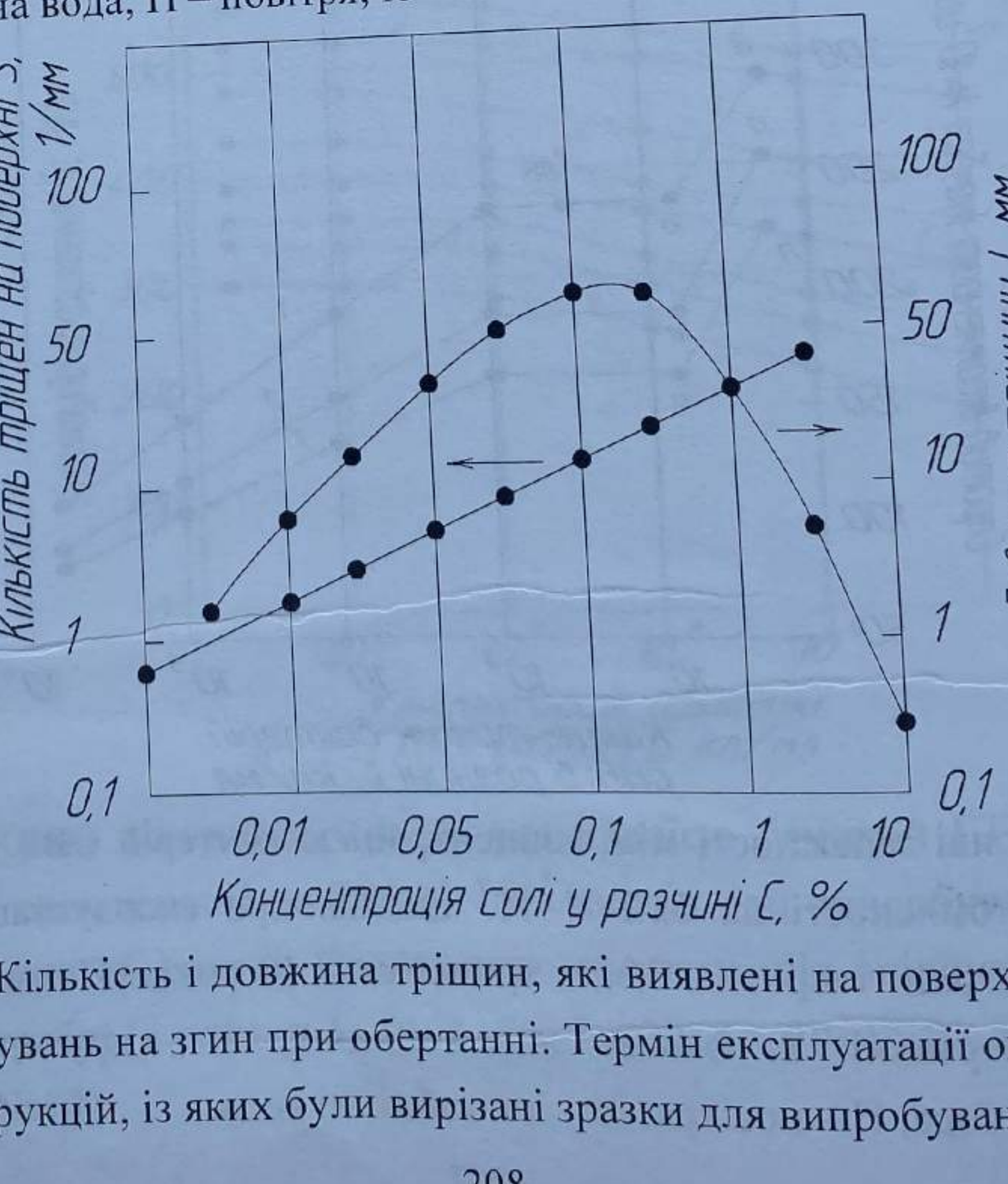


Рис.15.17.Кількість і довжина тріщин, які виявлені на поверхні зразків після випробувань на згин при обертанні. Термін експлуатації опорних мостових конструкцій, із яких були вирізані зразки для випробувань – 40 років.

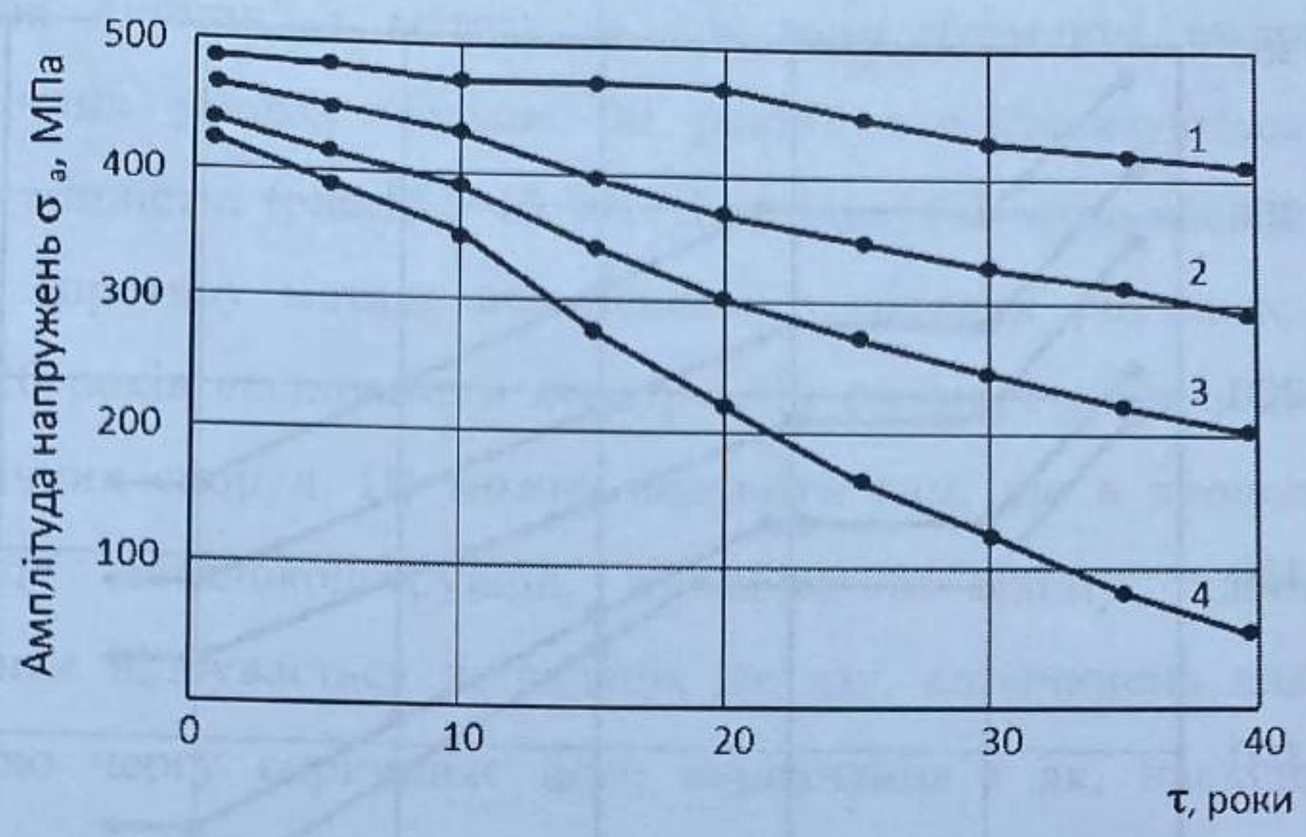


Рис.15.18.Графіки залежності при випробуванні на деформацію згин зразків вирізаних з арматури мостових конструкцій побудованих на спорудах греблі Київської ГЕС. Втомні випробування на базі =10^7 циклів. Позначення: 1 – випробування на повітрі; 2 – випробування в середовищі з 3% NaCl; 3 – випробування в середовищі з бактеріями ГТБ ($2.5 \cdot 10^6$ кл.); 4 – випробування в середовищі з бактеріями СВБ ($5 \cdot 10^7$ кл.).Арматура діаметром 60мм, сталь марки 20ГС.

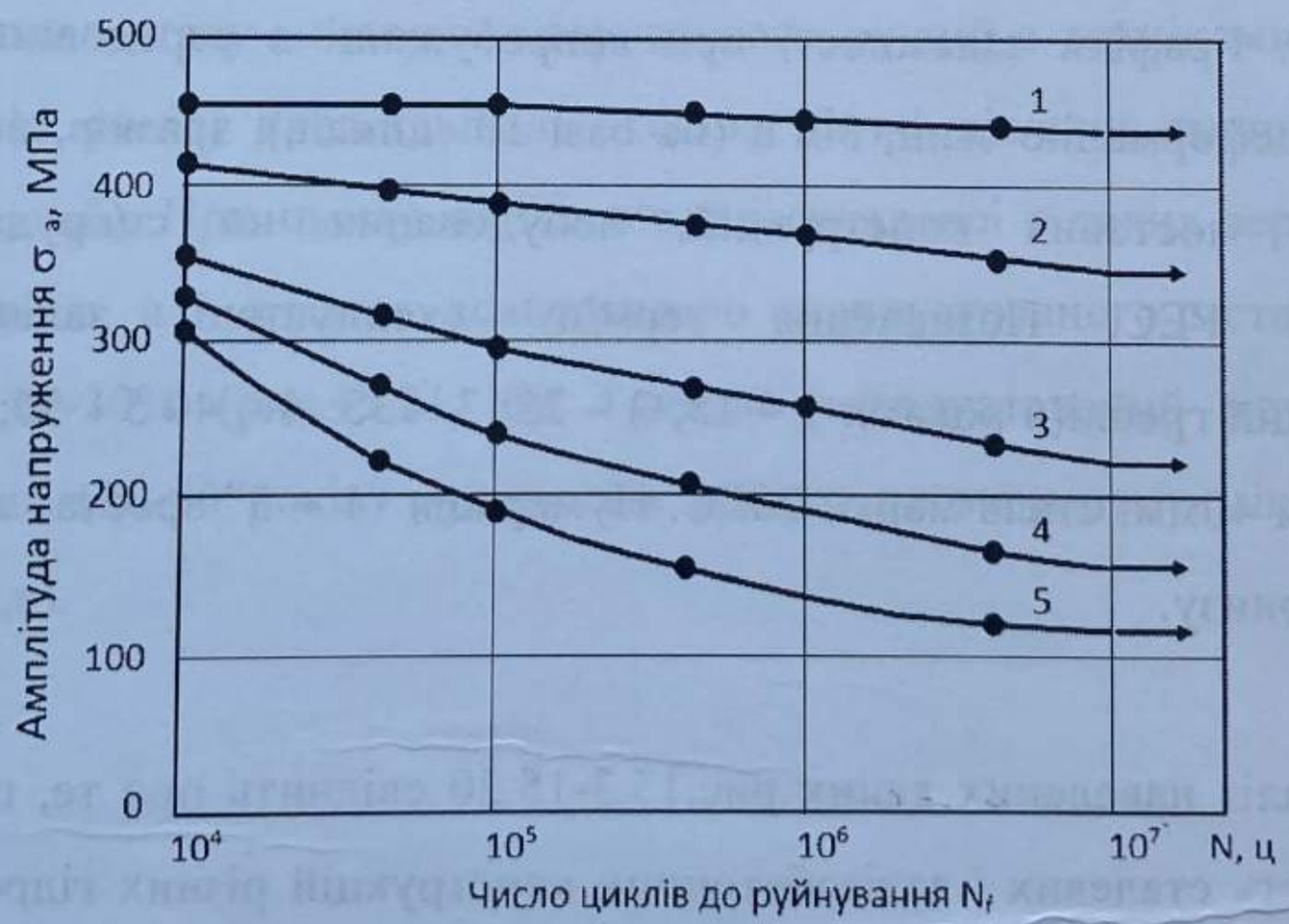


Рис.15.19.Графіки залежності при випробуванні в середовищі соляної води (NaCl -3% =30г/л) на деформацію осьове навантаження, 20Гц, зразків, вирізаних з арматури мостових конструкцій, побудованих на спорудах греблі Київської ГЕС. Позначення терміну експлуатації залізобетонних конструкцій греблі(в роках): 1 – 15; 2 – 25; 3 – 35; 4 – 40 5 - 50; Арматура діаметром 40мм, сталь марки 20ГС.

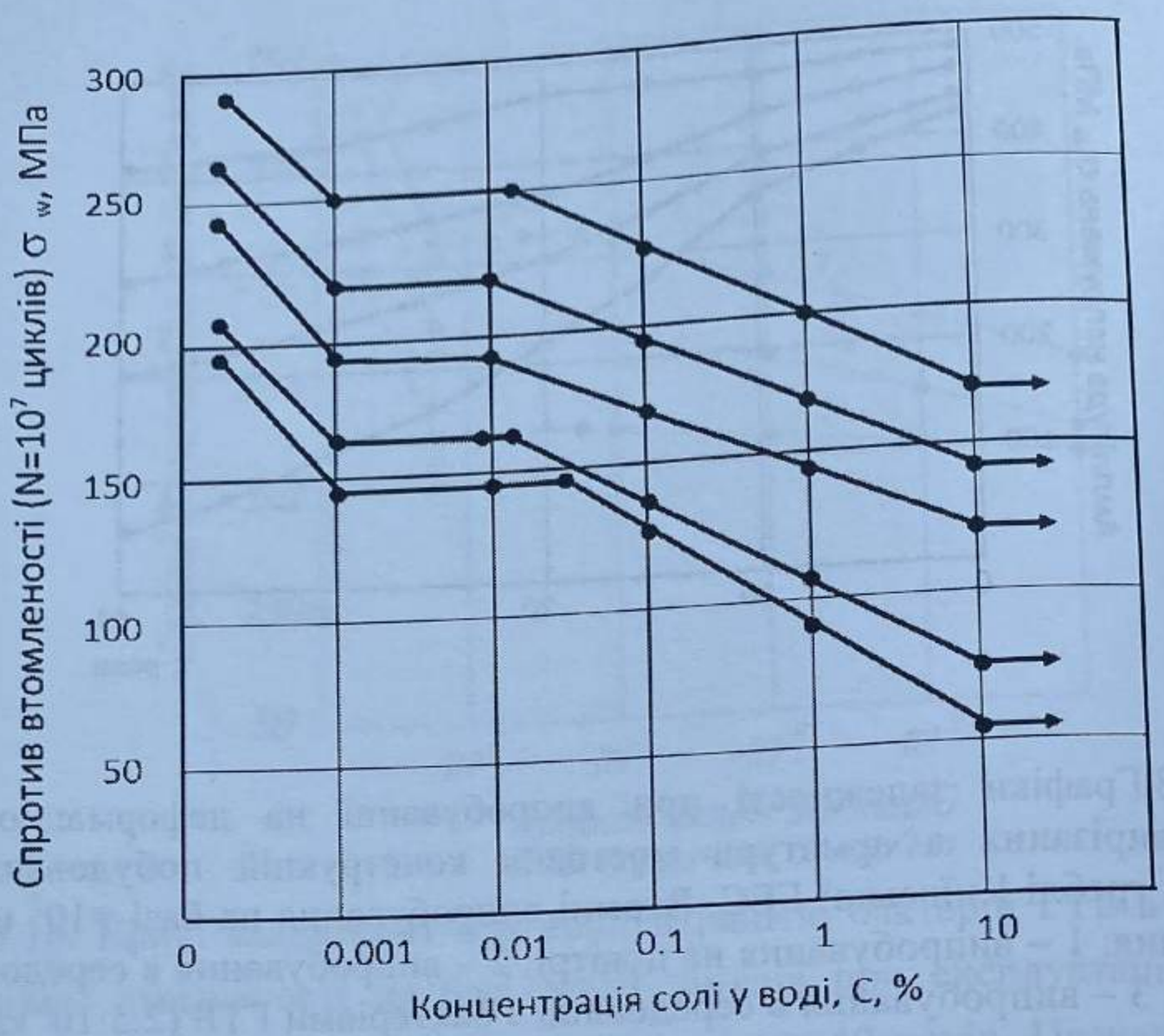


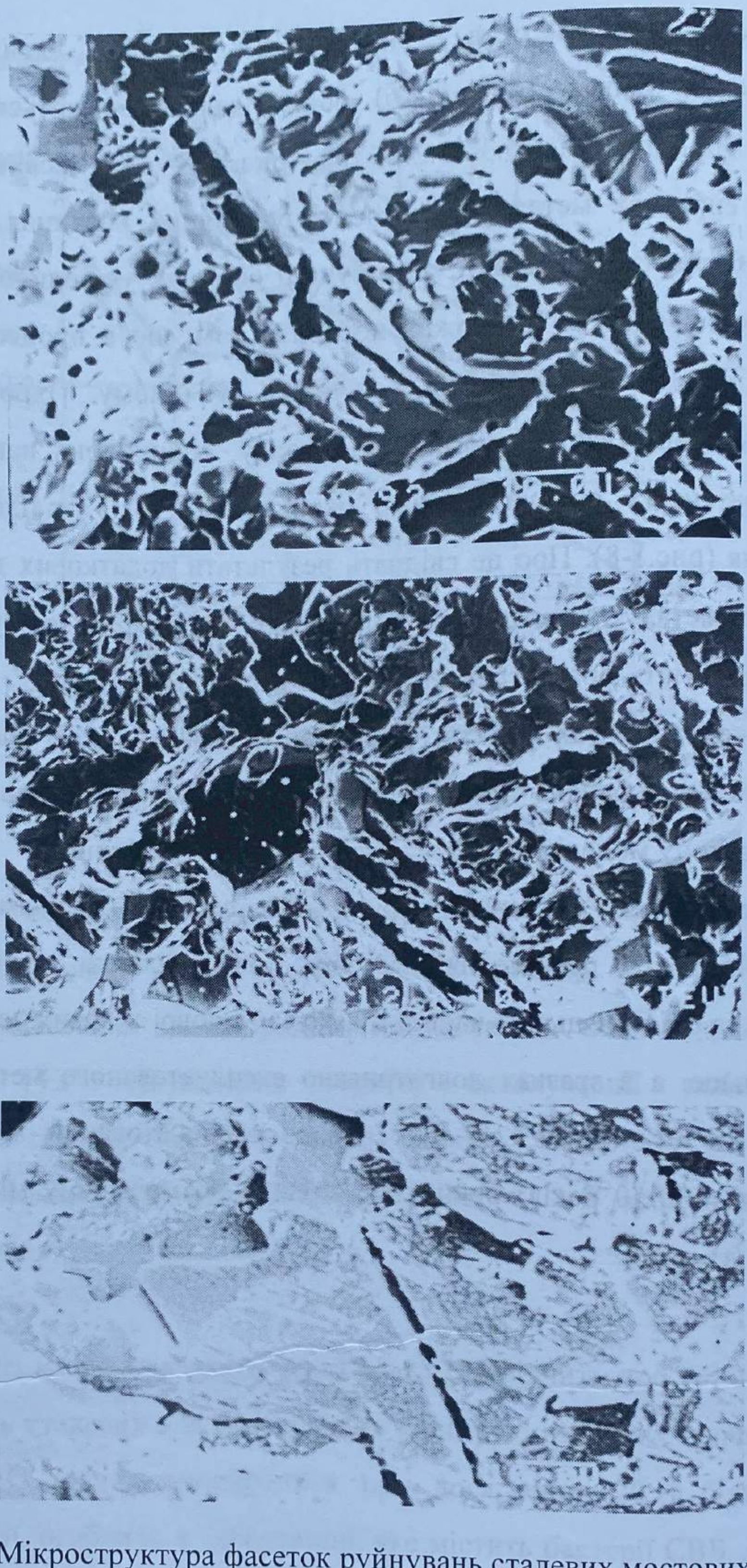
Рис.15.20. Графіки залежності при випробуванні в середовищі соляної води на деформацію згин, 30Гц (на базі 10^7 циклів), зразків, вирізаних з арматури мостових конструкцій, побудованих на спорудах греблі Київської ГЕС. Позначення терміну експлуатації залізобетонних конструкцій греблі(в роках): 1 – 15; 2 – 25; 3 – 35; 4 – 40 5 - 50; Арматура діаметром 40мм, сталь марки 20ГС. Нумерація "1 – 5" зростає від верхніх кривих донизу.

Аналіз наведених даних рис.15.3-15.20 свідчить про те, що тривала втомленість сталевих і залізобетонних конструкцій різних гідротехнічних споруд ГЕС значно зменшується при досягнення 20 і більше років експлуатації, особливо в середовищі, яке містить бактерії СВБ, які в свою чергу спричиняють сильну корозійну ушкодженість опорних мостових конструкцій в порівнянні з іншими модельними середовищами (див. вищенаведені рисунки). Причому, звертає на себе увагу той факт, що

зразки, які вирізані з металу із тривалим терміном експлуатації в гідротехнічних умовах (більше 20 років), характеризуються низькою тривалою міцністю (рис.15.3-15.20). Дані рис.15.7 чітко засвідчили різке зниження спротиву метала втомленості в соляних розчинах, особливо після 10-20 років експлуатації конструкцій опорних укріплюючих стінок гідротехнічних споруд. Це можна пояснити тим, що в процесі тривалої експлуатації металоконструкцій, а також в цілому гідротехнічного устаткування відбувається деградація металу, спричинена наводненням, яке в свою чергу спричиняє його окрихчення і як, наслідок, крихке руйнування (рис.1-8). Про це свідчать результати додаткових досліджень наводнення металу та металографічні дані стосовно характеру руйнування, що підтверджують фрактографічні результати (рис.15.11).

В експериментах фрактографічні дослідження зломів зразків після механічних випробувань проводили із залученням растрового електронного мікроскопу моделі "JSM-35CF" фірми "Джеол" (Японія).

Зломи металу мостових опорних конструкцій з термінами експлуатації (10-15 років) представляють собою в'язкі ділянки ямочного типу (рис.15.21, а,б). При цьому частка в'язкоі складовоі в таких зернах рівна 85% і більше, а в зразках довготривало експлуатованого металу (25-35 років) – 25-30% (рис.15.21, б). Тривало експлуатований метал таких конструкцій (30-50 років) руйнується крихко по механізму мікровідколу (рис.15.21,в).



а

б

в

Рис.15.21.Мікроструктура фасеток руйнувань сталевих мостових топорних конструкцій гідротехнічних споруд (сталь 08Г2С) з різними термінами експлуатації: в – крихке руйнування на зернах перліту; а, б – в'язке руйнування на зернах фериту.Терміни експлуатації (в роках): а,б – 10-15 років в – 40-50 років6: а-в – х2000;

РОЗДІЛ 16. ДОСЛІДЖЕННЯ АРМАТУРНИХ СТРИЖНІВ ЗАЛІЗОБЕТОННИХ КОНСТРУКЦІЙ МОСТОВИХ АВТОДОРОЖНІХ ПЕРЕЇЗДІВ ПО ГРЕБЛІ ГЕС

Корозія бетону і залізобетону в рідких середовищах

На мостові конструкції і транспортні спорудження впливають різні рідкі агресивні середовища. Це прісні річкові води (опори мостів), залізобетонні конструкції станцій ГЕС шлюзів і греблі грунтові води, атмосферні осадки у вигляді дощу, туманів, промислові водні стоки, лужні і кислі середовища і т.п.

Згідно сучасним уявленням, корозію бетону і залізобетону класифікують в рідких середовищах на 3 вида:

I вид – корозія, повязана з дією водних середовищ з малим вмістом солей з переважно нейтральною реакцією (pH=6,8÷7,2);

II вид – корозія при дії вельми агресивних середовищ, наприклад, кислот, лугів, деяких солей, таких, як хлориди натрію чи магнію;

III вид – корозія, обумовлена проникненням в пори бетону рідких середовищ, які містять компоненти, утворюючі з поровою рідиною чи цементним камнем нерозчинні кристалеві зєднання.

Кожний вид корозії характеризується своїми особливостями, специфічними фізико-хімічними процесами і реакціями, які визначають характер корозійного руйнування. В залізобетоні, наряду з корозією бетону, може протікати корозія сталевої арматури. Крім того, спостерігаються і специфічні види корозії, повязані, наприклад, з дією на бетон і залізобетон бактерій, грибів, водоростлів і т.п.

Корозія бетону і залізобетону в атмосферних умовах

Атмосферна корозія – найбільш розповсюджений вид корозії. При цьому на бетон діють такі фактори атмосфери, як температура (коливання

температур), вологість, наявність в атмосфері газів, осаду у вигляді дощу, снігу і т.п.

Суха атмосфера (відносна вологість <60%) для бетону і залізобетону безпечна. При вологості більше 60% на поверхні бетону і в капілярах починає конденсуватися волога, в якій розчиняються різні гази, які знаходяться в атмосфері. В залежності від типу атмосфери (промислова, морська, сільська і т.п.) в ній можуть міститься різні гази, від розчинності яких в плівці вологи і в обємі капілярів і пор бетону буде створюватися різне агресивне середовище. Тому всі гази, присутні в тій чи іншій атмосфері, ділять на 3 групи в залежності від їх здатності впливати на процеси взаємодії з $Ca(OH)_2$. Згідно роботи [16] до першої групи відносяться гази, утворюючі з $Ca(OH)_2$ малорозчинні чи нерозчинні солі з невеликим обємом продуктів реакції. Це пари плавикової, оцетної, щавелевої кислот, CO_2 і деякі інші. Так, при наявності в атмосфері малих концентрацій CO_2 в поровій волозі бетону чи поверхневій плівці може протікати реакція:

$$CO_2 + Ca(OH)_2 \rightarrow CaCO_3\downarrow + H_2O$$

Утворений карбонат кальцію по обєму ненабагато перевищує обєм $Ca(OH)_2$ і не представляє великої небезпеки для міцністних властивостей бетону. Більш того, при оптимальній концентрації CO_2 в повітрі бетон може навіть ущільнюватися. Однак надлишкова підвищена концентрація CO_2 може приводити до розчинення осаду з утворенням розчиненого бікарбонату:

$$CaCO_3 + H_2O + CO_2 \rightarrow Ca(HCO_3)_2,$$

який, вимаючись з бетону, збільшує обєм пор і знижує його міцність.

Друга небезпека при наявності в атмосфері таких газів полягає в тому, що при їх дії на порову рідину відбувається зниження величини pH, тобто часткова нейтралізація, і при досягненні $pH<11,0\div11,5$ може початися корозія сталевої арматури і бетон почне розтріскуватися.

До другої групи атмосферних газів відносяться гази, які утворюються при взаємодії з $Ca(OH)_2$ нерозчинні обємні продукти реакції. Це SO_2,

SO_3, H_2S. Такі гази при взаємодії з вапняком $Ca(OH)_2$ утворюють сульфат кальцію:

$Ca(OH)_2 + SO_3 \rightarrow CaSO_4\downarrow + H_2O$;

$Ca(OH)_2 + H_2S \rightarrow CaS\downarrow + 2H_2O$;

$CaS + 2O_2 + H_2O \rightarrow CaSO_4 + H_2O$.

Отриманий алебастр $CaSO_4$, як було відмічено вище по обєму більш, чим в 2 рази більший, чим $Ca(OH)_2$, і бетон спочатку ущільнюється, а потім його поверхневі шари починають під дією внутрішніх напружень відшаровується від тіла бетону і конструкція, в цілому, поступово руйнується. Атмосфери, які містять такі гази, виявляються вельми агресивними по відношенню до бетону і залізобетону.

Третя група атмосферних газів – гази, які утворюють при взаємодії з $Ca(OH)_2$ розчинені солі. До таких газів відтносять галогени (Cl_2, Br_2) і галогенводневі кислоти (HCl, HBr, HJ), деякі органічні летучі кислоти (HCOOH, CH_3COOH). При взаємодії з цими газообразними речовинами утворюються розчиняємі солі, які вимиваються з бетону, при цьому збільшується пористість бетону, знижуються міцністні властивості. Хлор і галогенводневі кислоти можуть спричиняти інтенсивну корозію сталевої арматури, внаслідок чого буде відбуватися розтріскування бетону уздовж арматури. До третьої групи відносяться і азотмісні оксиди NO, NO_2, а також азотмісні пари кислот HNO_2, HNO_3 і аміак NH_3. В результаті їх попадання в поровий простір бетону протікають реакції утворення розчинних нітратів, наприклад:

$2NO_2 + Ca(OH)_2 \rightarrow Ca(NO_3)_2 + H_2O$,

які, поступово вимиваючись, роблять структуру бетону рихлою, поровий простір насичується солями, які виявляються гігроскопічними.

Гігроскопічні продукти, такі, наприклад, як нітрат амонію, хлорид амонію, збільшують швидкість поглинання вологи з атмосфери (приблизно в 2 рази), сприяють насиченню бетону водою і польшому його руйнуванню. Всі азотмісні гази виявляються агресивними по відношенню

до бетону і безпечними по відношенню до сталевої арматури. ПЕроцес корозійного руйнування залізобетону під дією хлорид-іонів наведений на рис.16.3; 16.4.

Бетонні і залізобетонні конструкці, эксплуатирующиеся в различных атмосферных условиїях, сприймають ввплив різних факторів. Із багатого числа факторів, визначаючих стан атмосфери, найбільш небезпечними по дії на бетон і залізобетон виявляються підвищена вологість і коливання температури. На рис.16.1 представлене схематичне зображення захисту бетона від агресивної дії навколишнього середовища.

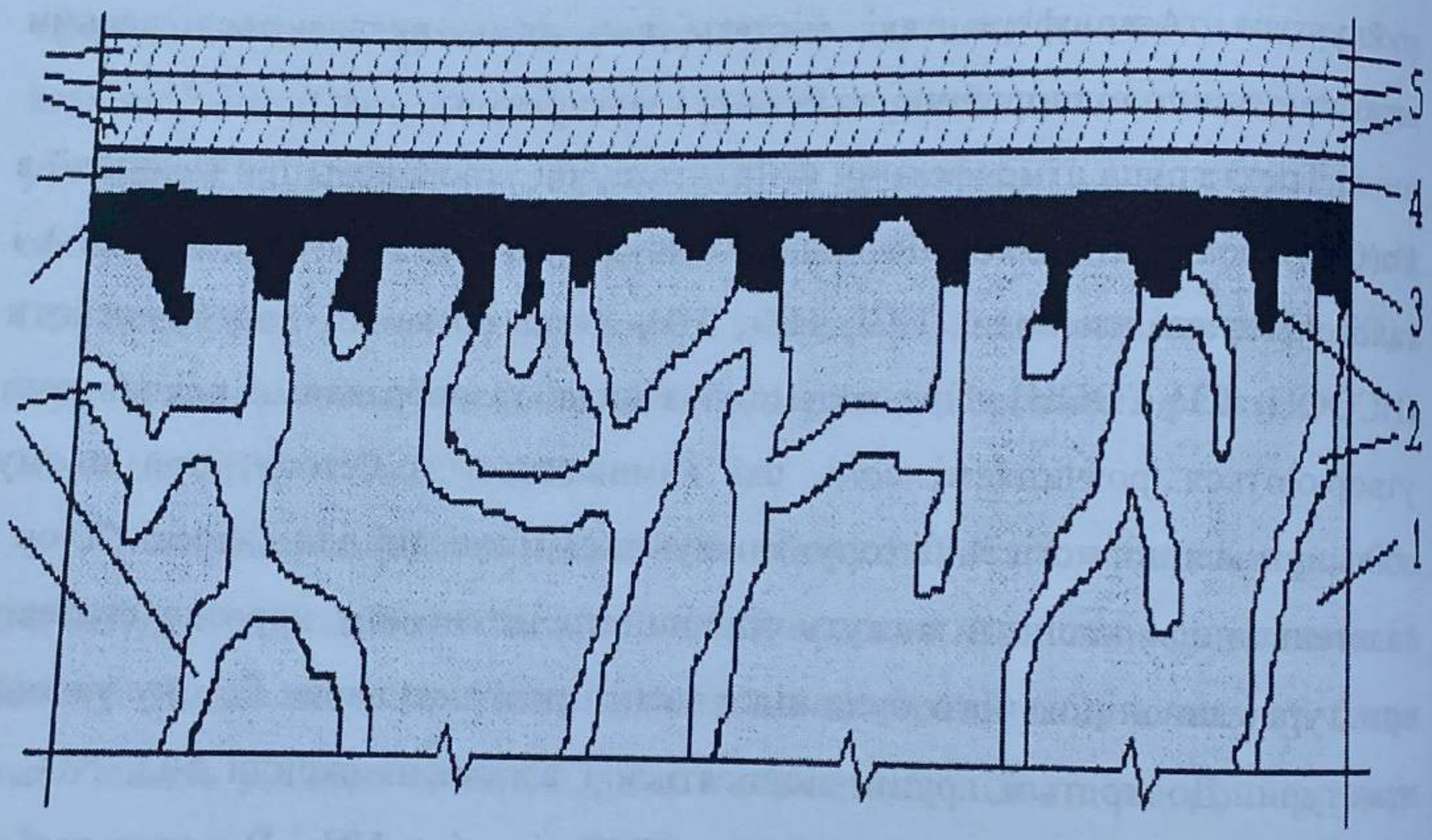


Рис. 16.1. Схема захисту лакофарбовими матеріалами поверхні бетону: захисна поверхня; 2 — каверни і пори в бетоні; 3 — грунтовка (пропитка); 4 — шпатльовка; 5 — основні покривні шари покриття.

На рис.16.2 предсталена схема корозії сталі в залізобетонній конструкції.

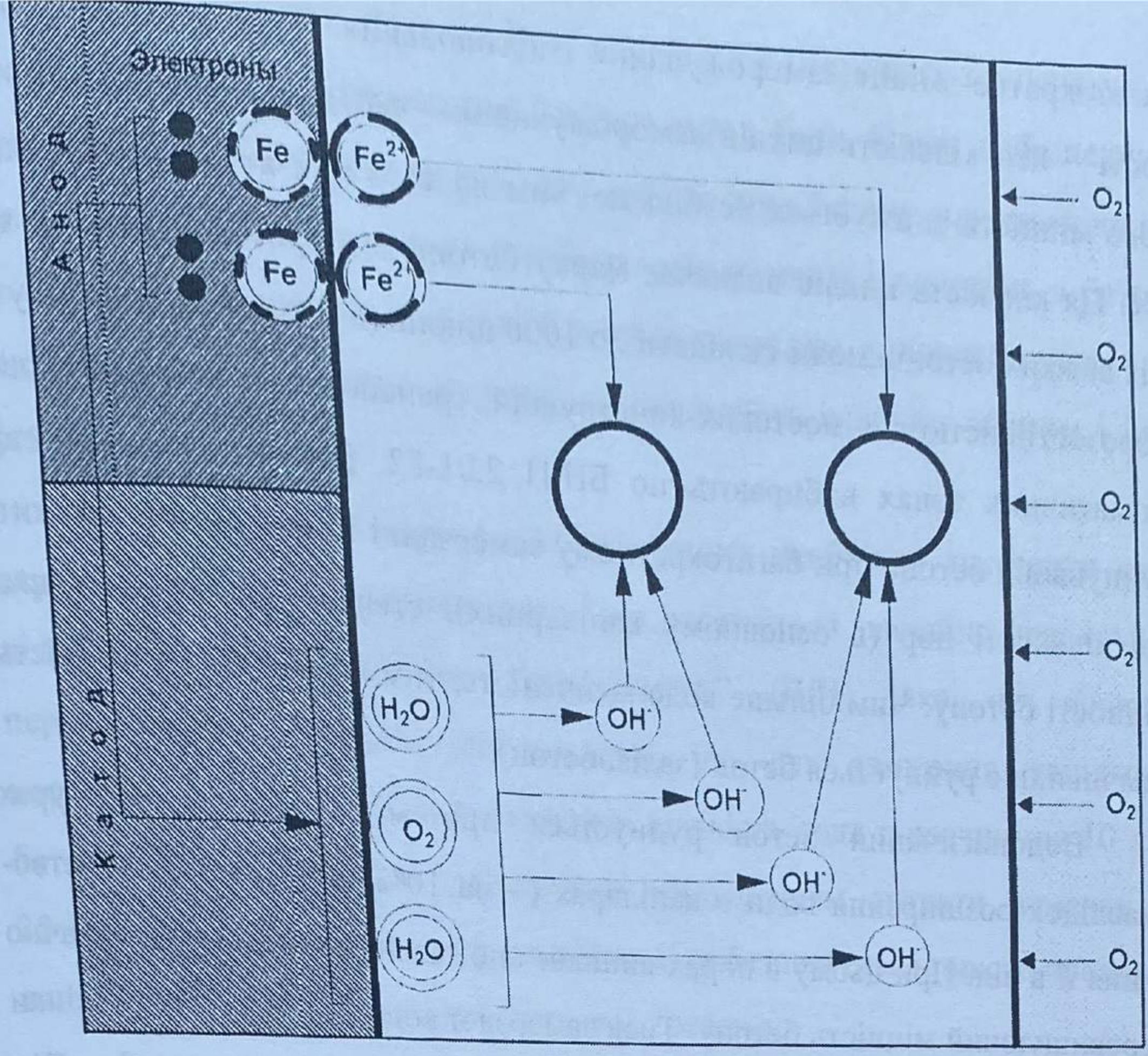


Рис.16.2.Схема корозії сталі в бетоні Позначення 1 – арматура 2 – електроліт (плівка вологи) 3 – бетон; кружками позначені зєднання $Fe(OH)_2$

Підвищена вологість і контакт бетону з водою приводять до насичення цього пористого матеріалу вологою; максимальне поглинання води (водонасиченість) складає для важких бетонів від 4 до 8% від маси бетону, для легких бетонів вона може досягати 25%. Водонасиченість бетону суттєво знижує його деформаційні і міцністні характеристики. При періодичному зволожуванні і висиханні відбувається розрив внутрішніх звязків між компонентами цементного камня і зниження міцності бетону. Наряду з водонасиченням значно впливає на його міцність і деформативність температурна дія і змінне заморожування і відтаювання. В цьому випадку слід сказати про морозостійкість бетону. Під морозостійкістю бетону розуміють його здатність в насиченому водою стані витримувати

багатократне змінне заморожування і відтаювання. Критерій морозостійкості – цео кількість циклів заморожування – разморожування, при якій його міцність знижується не більше, чим на 15% при втраті маси менше 5%. Ця кількість циклів визначає марку бетона за морозостійкістю F, яка для важких бетонів може складати до 1000 циклів (F1000). Марка бетону за морозостійкістю для мостових конструкцій, транспортних споруд в різних кліматичних зонах вибирають по БНіП 2.01-82. Швидкість и характер руйнування бетона при багатократному замерзанні і відтаюванні залежить від кількості пор (в основному капілярних), степені насичення водою, міцності бетону. Чим більше водонасиченість, тим нижче морозостійкість, тим швидше руйнується бетон (залізобетон).

Водонасичений бетон руйнується при мінусових температурах внаслідок розширення води в капілярах (~ на 10%) в результаті перетворення її в лід. При цьому в порах виникає аномально високий тиск, значно перевищуючий міцність бетону. Тиск замерзлої води передається на стінки пор, мікротріщин, створюючи в них високі розтягуючі напруження. Під впливом цих внутрішніх напружень виникають мікротріщини в кристалевих структурах цементного камня, розриви в гелевих структурах порового простору. Відбувається поступове накопичення локальних мікротріщин, які, зливаючись, переростають в магістральні тріщини. Встановлено, що розтягуючі напруження при змінному замороженні і відтаюванні бетону спричиняють постійне знеміцнення його і руйнування.

В теперішній час відсутня єдина теорія, яка б пояснювала механізм руйнування бетону при заморожуванні – відтаюванні. Однак багаточислені експериментальні дані свідчать, що морозне руйнування бетону повязано з дією багатьох зовнішніх і внутрішніх факторів: впливом льоду при кристалізації, температурними коливаннями, різними коефіцієнтами термічного розширення компонентів цементного камня, термічною несумісністю компонентів бетону (заповнювачів і звязуючого), гідравлічним тиском замерзлої в порах і капілярах води. Так, при 0^0C розширення льоду значно

переважає розширення бетону; тому перехід від мінусових температур до позитивних (тобто відтаювання бетону) може бути більш небезпечним, чим замерзання. Суттєво прискорює руйнування бетону при циклічному заморожуванні – відтаюванні наявність розтягуючих напружень в бетоні, солей протиобледенітелів у воді (зокрема хлоридів), утворення кристалогідратів при охолодженні зєднань, які володіють великим обємом і інші фактори.

Для збільшення морозостійкості бетону необхідно зменшити капілярну пористість, водопроникливість, що досягається звичайно правильним підбором співвідношенням "вода/цемент" (В/Ц), яке не повинно перевищувати 0,30-0,35. Встановлено, що для зниження капілярної пористості на 1% необхідно зменшити кількість води в розчині на 10 л/м^3 бетону; такий же ефект досягається збільшенням витрати цементу на 20÷25кг/м^3. Підвищення морозостійкості забезпечується також пропарюванням бетону згідно певного теплового режиму.

Значного підвищення морозостійкості можна отримати оптимальним підбором мінералогічного складу цемента. Встановлено, що підвищений вміст трьохкальцієвого алюмінату, введення молотих мінеральних домішок, пористих заповнювачів знижують морозостійкість бетонів. Тому для підвищення морозостійкості використовують цементи з мінімальним вмістом трьохкальцієвого алюмінату (<8%), щільні (важкі) заповнювачі з вулканічних порід.

Суттєво підвіщують морозостійкість спеціальні домішки, які володіють поверхневою активністю, суперпластифікатори, гідрофобізуючі рідини. Пластифікуючі домішки типу ЛСТ підвищують морозостійкість бетону, як за рахунок зниження водоспоживності бетонних сумішів на 9-12%, так і за рахунок повітрязалучення і утворення в цементному камні замкнутих пор. Суперпластифікатори знижують водоспоживність бетонних сумішів на 20-30%, суттєво зменшуючи капілярну пористість.

В останній час використовують комплексні домішки, які збільшують морозостійкість, забезпечують високі міцністні властивості, збіцльшують стійкість до соляної корозії, покращують технологію приготовлення бетонів (знижують В/Ц), ущільнюють бетон.

Корозія арматури в залізобетоні

Одна з найбільш небезпечних і розповсюджених причин руйнування залізобетонних конструкцій мостових споруджень – корозія сталевої арматури [15].

В бетоні сталева арматура знаходиться в контакті з поровою рідиною, яка володіє pH>11,8. Вплив лужного середовища на сталь переводить її в пасивний стан, обумовлений формуванням на поверхні металу гідроксидів заліза. Крім того, шар бетону, який дотикається до арматури, в тій чи іншій степені, володіє ізолюючою здатністю і захищає її від корозії. Корозійний процес на сталі може розвитися в тому випадку, коли будуть створені умови для протікання електрохімічних парціальних реакцій: катодного процесу деполярізації і анодного процесу розчинення. Це можливо в тому випадку, коли порушується пасивна плівка, тоді до поверхні сталі проникає кисень (деполярізатор катодного процесу), створюються локальні катодні і анодні ділянки і виникає різниця потенціалів, тобто формуються мікрогальванопари (див. рис.16.2-16.4).

Руйнування пасивної плівки, захищающої метал, можливо по наступним причинам: 1) зниження pH порової рідини до величини нижче 11,8; 2) проникнення до поверхні сталі агресивних хлорид-іонів і 3) прискорення анодних процесів розчинення сталі. Зниження pH порової рідини можливо при утворенні розчинених речовин і вимиванні їх з цементного камня; це може проходити при дії водних розчинів кислот, солей, агресивних газів. Крім того, в бетоні завжди достатньо вологи, необхідної для зниження pH. Враховуючи, що бетон має достатньо високу пористість, вельми висока імовірність проникнення до поверхні

арматурної сталі кисню – деполяризатора катодного процесу. Структурна неоднорідність арматурної сталі, наявність різного роду включень, внутрішні напруження і т.п. створюють умови появлення мікрогальванопар, їх активного функціонування, локалізації корозійних процесів, які можуть проявлятися у вигляді пітингів, виразок.

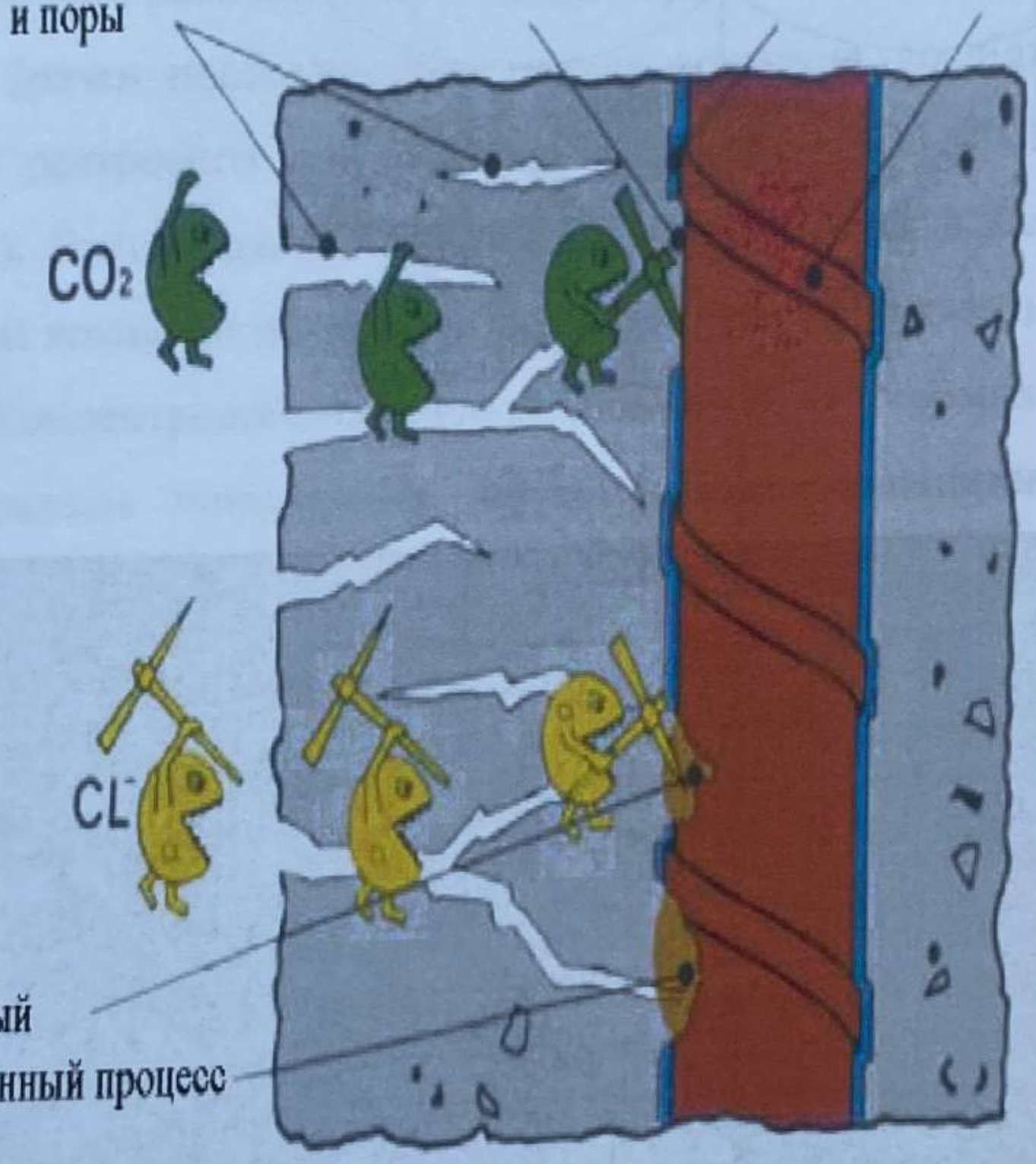


Рис.16.3Локальна корозія арматурних стрижнів в залізобетоні

Таким чином, для стальної арматури створюються умови для виникнення і інтенсивного протікання корозійних процесів. Ті процеси можуть прискорюватися завдяки іншим факторам: наявністю тріщин в бетоні, які полегшують проникнення агресивних середовищ до сталевої арматури, власною корозією цементного камня, наявністю блукающих струмів, недостатньою товщиною шару бетона.

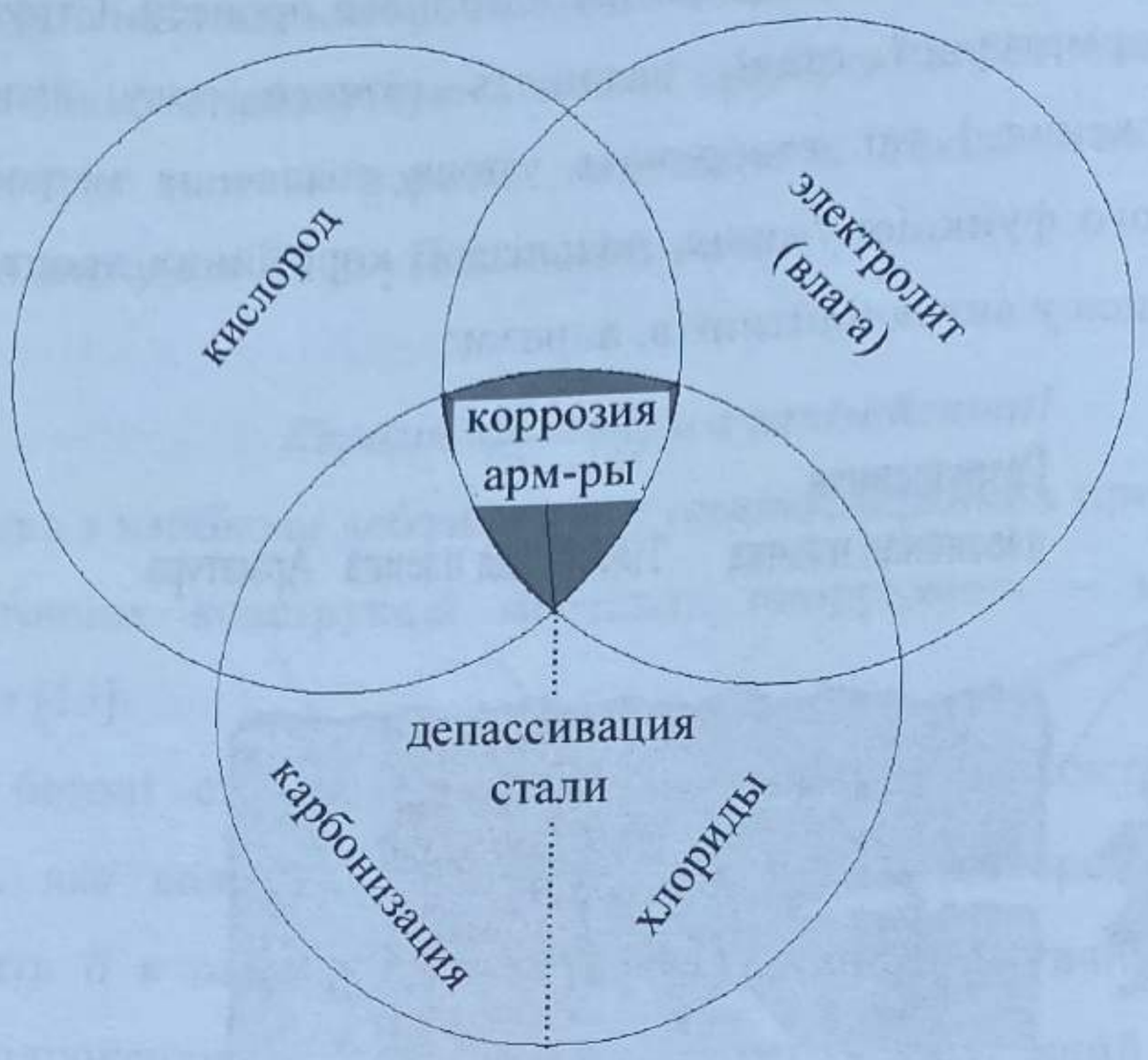


Рис.16.4.Умови виникнення корозії арматури

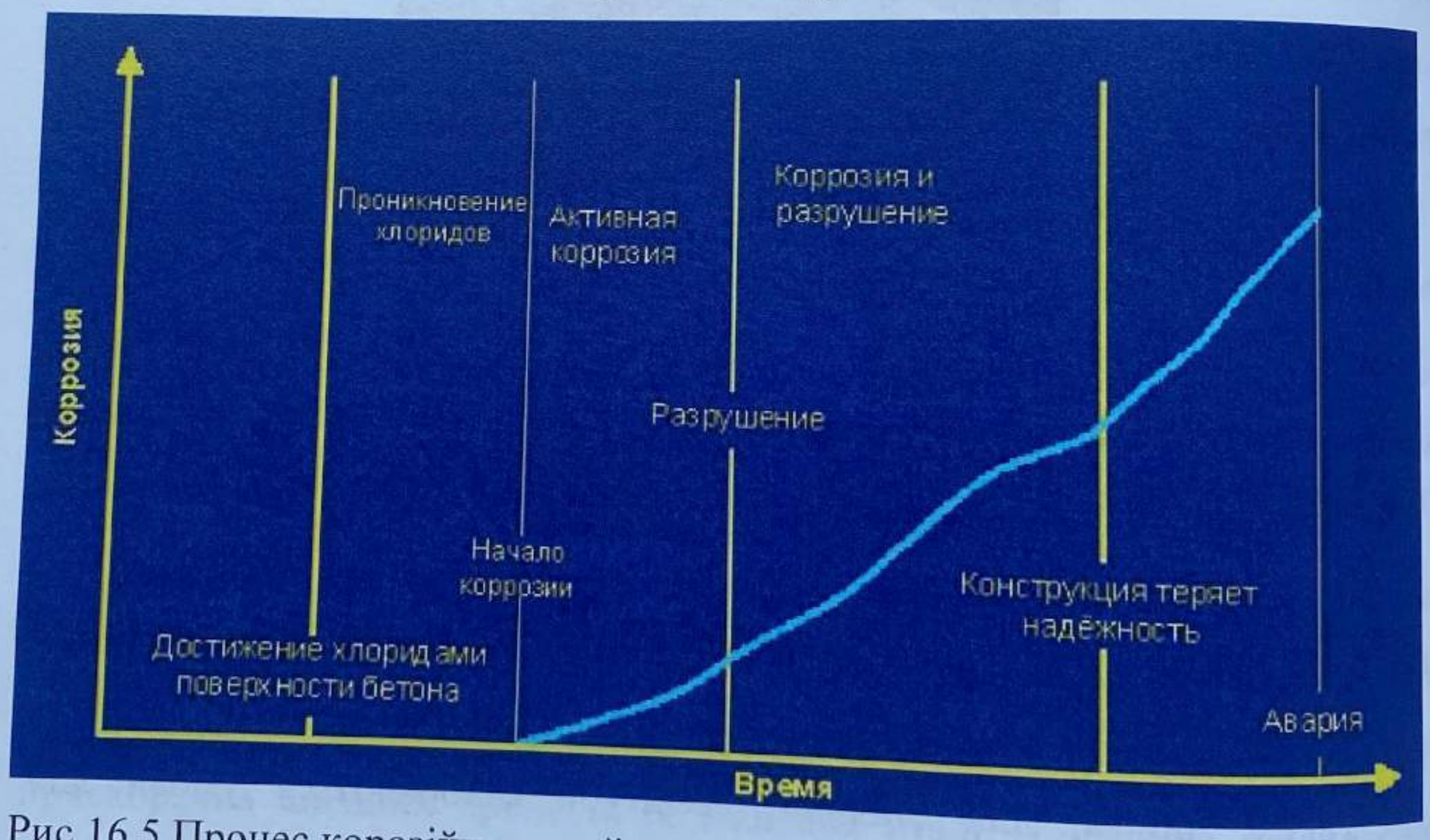


Рис.16.5.Процес корозійного руйнування залізобетону при дії хлоридів

В результаті протікання корозійних процесів на сталі проходить зниження механічних властивостей металу, появлення тріщин корозійного розтріскування, особливо для напруженої арматури; утворення продуктів

корозії великого обєму, відшарування бетону від арматури. В кінцевому підсумку, це приводить до руйнування залізобетона.

Методика досліджень. Об'єктом досліджень служили фрагменти арматурних стрижнів залізобетонних конструкцій, вирізані в процесі вимушеного чи планового ремонту із аварійних залізобетонних конструкцій гідротехнічних споруд ГЕС з різними термінами експлуатації: від 0 (аварійний запас) до 50 років. В дослідженнях використовували зразки арматури, виготовлених із сталі марки 20ГС і Ст5. Діаметр арматури – 32мм. Зразки пошкодженого металу арматури досліджували з використанням растрового електронного мікроскопа JSM-35CF (фірма "Джеол", Японія). Вміст водню і характер розподілу його в металі труб вивчали методом локального мас-спектрального аналіза з лазерним мікрозондом.

Концентраційний розподіл елементів на окремих ділянках корозійних уражень поперечного перерізу арматурних стрижнів вивчали за допогою вторичноі іонної мас-спектрометріі (установка "LAS-2000" з приладом MS-156) [50,61].

Мікротвердість визначали відповідно ГОСТ 9450-80 з використанням алмазної піраміди разом з металографічним мікроскопом. Зразки для вимірювань твердості готували подібним чином, як макрошліфи [21].

Результати вимірювань мікротвердості та вмісту водню з характером іх розподілу по поперечнеому перерізу арматурних стрижнів залізобетонних мостових прогонів по греблі ДніпровськоїГЕС з різним терміном експлуатації предсталені на рис.16.6-16.9.

Із даних, наведених на рис.3.6 і 3.7, видно, що в процесі довгогрівалої експлуатації залізобетонних конструкцій в складі гідротехнічних споруд відбувається сильне наводнення металу, яке безпосередньо приводить до його окрихчення (підвищення твердості), що підтверджується результатами, показаними на рис.3.4 і 3.5. Зокрема, із рис.3.6 і 3.7 видно, що наводненню поверхневих шарів (до ≈10 мм) особливо піддаються труби з великим терміном експлуатації (20-50 років). Так, арматурна сталь

20ГС з терміном експлуатації 10 років в середині перерізу має вміст водню приблизно 3.2-3.3 ppm, а в поверхневих шарах відповідно: у внутрішньому (переріз А) – 5.5ppm і у зовнішньому (переріз Б) - 8.6ppm. В той же час арматура з терміном експлуатації, наприклад 40 і 50 років, мають вміст водню відповідно: у внутрішньому шарі - 8.8ppm і 10ppm, а у зовнішньому відповідно: 11.5ppm і 14.3ppm, тобто збільшення терміну експлуатації з 10 до 30 і 50 років спричиняє ріст вмісту водню у приповерхневих шарах з внутрішньої сторони стінки труби в 1.3 раза (30 років) і 1.62 раза (50 років), а із зовнішньої сторони стінки відповідно – в 1.6 раза (30 років) і в 1.85 раза (50 років).

Аналогічна тенденція спостерігається і для арматурної сталі марки 5 з таким же терміном експлуатації. Так, при терміні експлуатації 10 років вміст водню в середній частині поперечного перерізу арматури рівний приблизно 3.5-4.2ppm, в той же час при терміні експлуатації 30 і 50 років вміст водню змінюється наступним чином:з внутрішньої сторони стінки бетону – 10.6ppm (30 років) і 13.3ppm (50 років), а із зовнішньої сторони відповідно – 15.5ppm (30 років) і 18.1ppm (50років). Таким чином, збільшення терміну експлуатації сталей марки 5 з 10-ти до 30 і 50 років спричиняє суттєве наводнення поверхневих шарів металу арматури особливо з внутрішньої сторони стрижня, зокрема вміст водню збільшується: для внутрішніх шарів в 2.6 раз (30 років) і 3.3 раз (50 років), а для зовнішніх шарів стінки відповідно – в 3.8раз (30 років) і 4.5 раз (50 років).

Аналіз результатів вимірювання твердості сталей з різним терміном експлуатації показав наступне (рис.3.4 і 3.5). Так, сталь 20ГС з терміном експлуатації 10 років має наступні значення мікротведості по перерізу стінки труби ($H_\mu \cdot 10^7$,Па): середина – 68-73; внутрішня сторона –108; зовнішня сторона – 125. Сталь з термінами експлуатації 30 і 50 років має наступні значення мікротвердості ($H_\mu \cdot 10^7$, Па): внутрішня сторона – 138 (30 років); 157 (50 років), а із зовнішньої сторони – 145 (30 років) і 175 (50 років). Таким чином, збільшення терміну експлуатації арматури 20ГС з 10

до 30 і 50 років приводить до росту мікротвердості для зовнішніх шарів стінки - 1.43 раз (30 років) і 1.5 раз (50 років), а для внутрішніх шарів стінки - 1.3 раза (30 років) і 1.45 раз (50 років).

Така ж тенденція спостерігається і для сталі марки 5.Так,в порівнянні з пороговим значенням мікротвердості ($65 \cdot 10^7$ Па; сталь неексплуатована), збільшення терміну експлуатації, наприклад до 30 років, спричиняє ріст мікротвердості до $182 \cdot 10^7$Па (зовнішня сторона), а до 50 років – відповідно до $152 \cdot 10^7$Па (внутрішня сторона), тобто спостерігається збільшення мікротвердості в 2.8 раза (зовнішня сторона) і в 2.3 раза (внутрішня сторона).

Збільшенні терміну експлуатації сталі 5 до 50 років спричиняє значний ріст мікротвердості поверхневих шарів перерізу арматурних стрижнів до $200 \cdot 10^7$Па (зовнішня сторона) і до $180 \cdot 10^7$Па (внутрішня сторона), тобто збільшення відбувається в порівнянні з попереднім пороговим значенням в 3.1 раз (зовнішя сторона) і в 2.8 раз (внутрішня сторона).

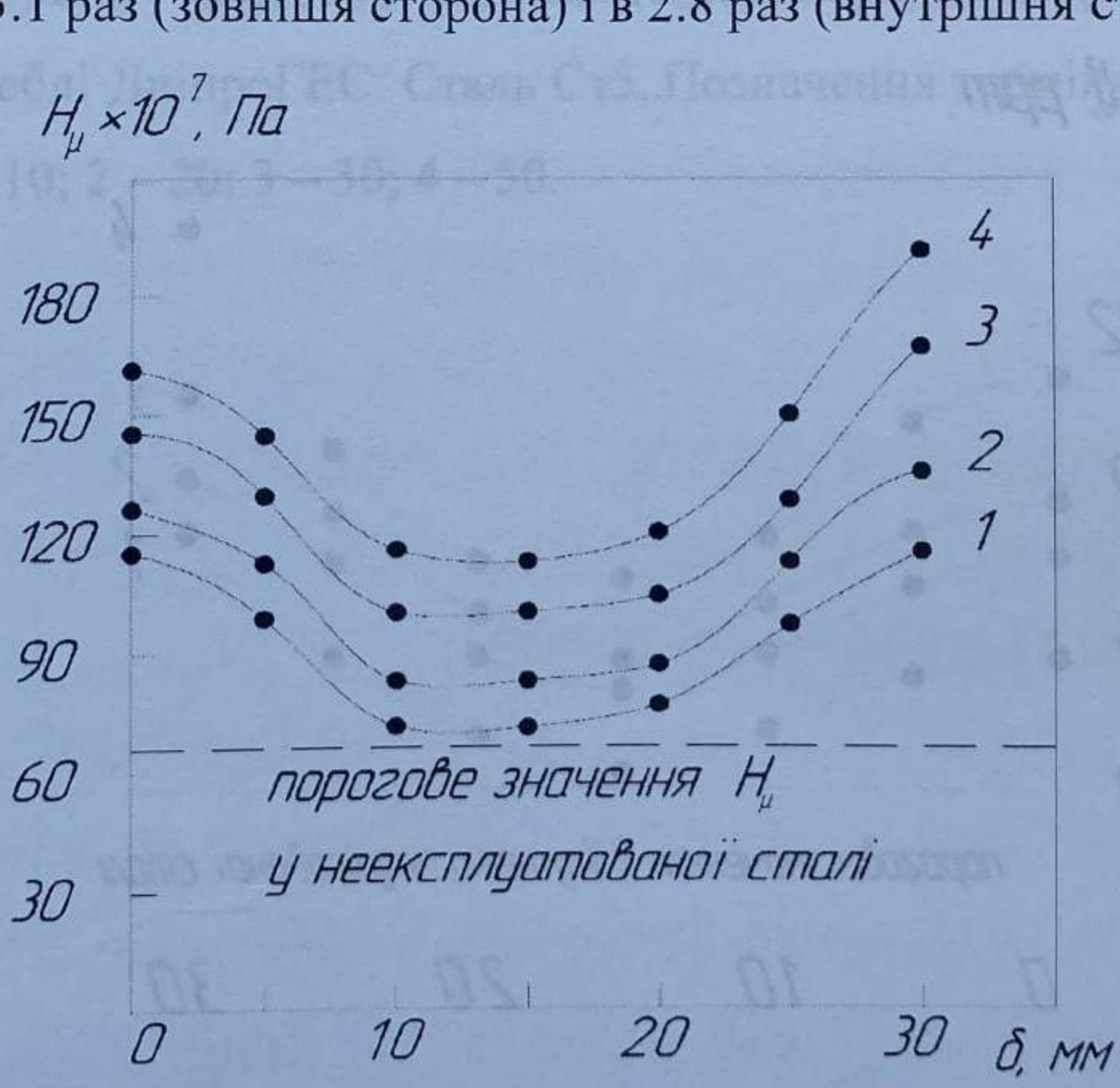


Рис.16.6.Характер розподілу мікротвердості по поперечному перерізу арматурних стрижнів опорних мостових залізобетонних прогонів автомобільного проїзду по греблі ДніпроГЕС. Сталь 20ГС..Позначення терміну експлуатації (в роках): 1 – 10; 2 – 20; 3 – 30; 4 – 50.

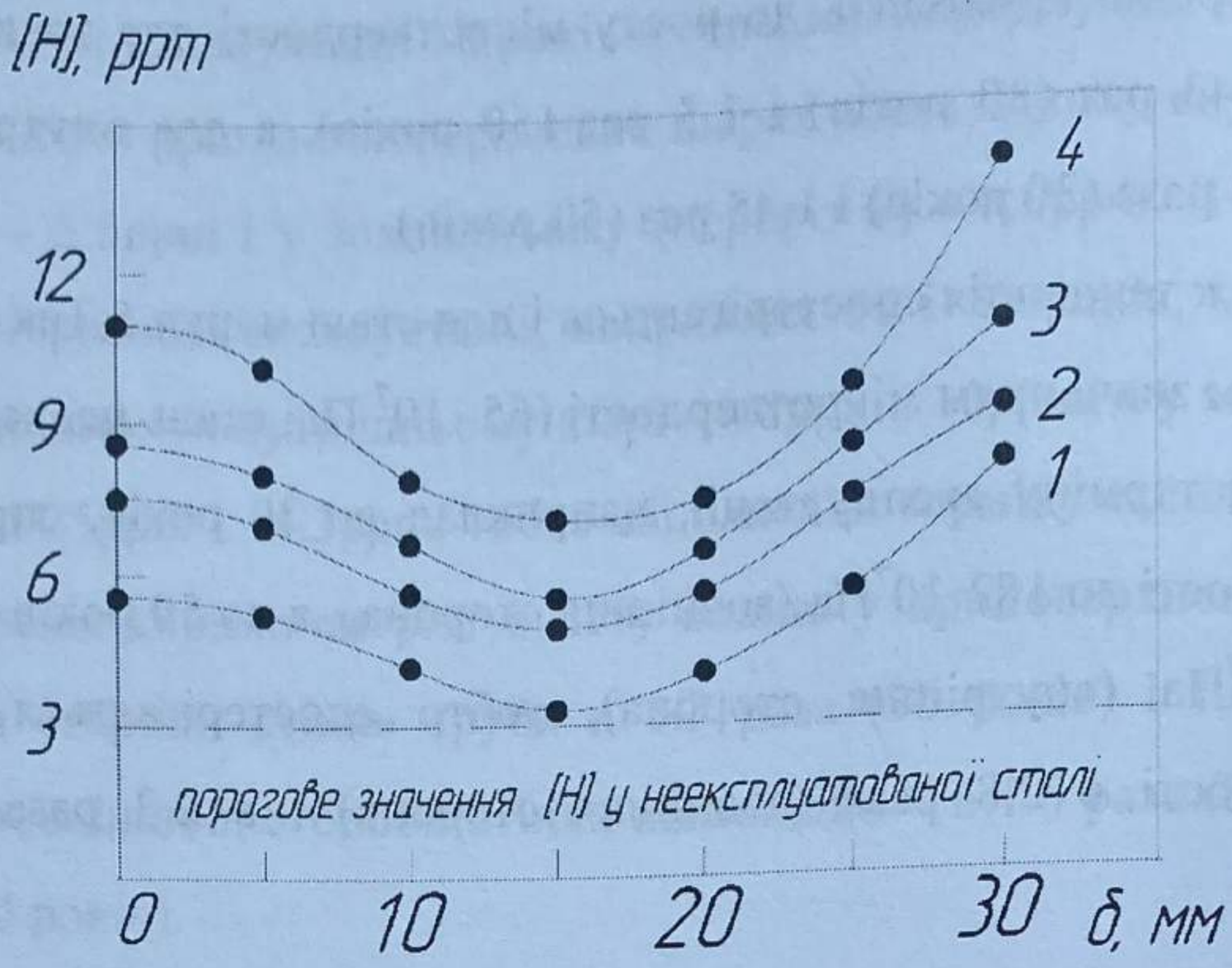


Рис.16.7.Характер розподілу мікротвердості по поперечному перерізу арматурних стрижнів опорних мостових залізобетонних прогонів автомобільного проїзду по греблі ДніпроГЕС. Сталь 20ГС..Позначення терміну експлуатації (в роках): 1 – 10; 2 – 20; 3 – 30; 4 – 50.

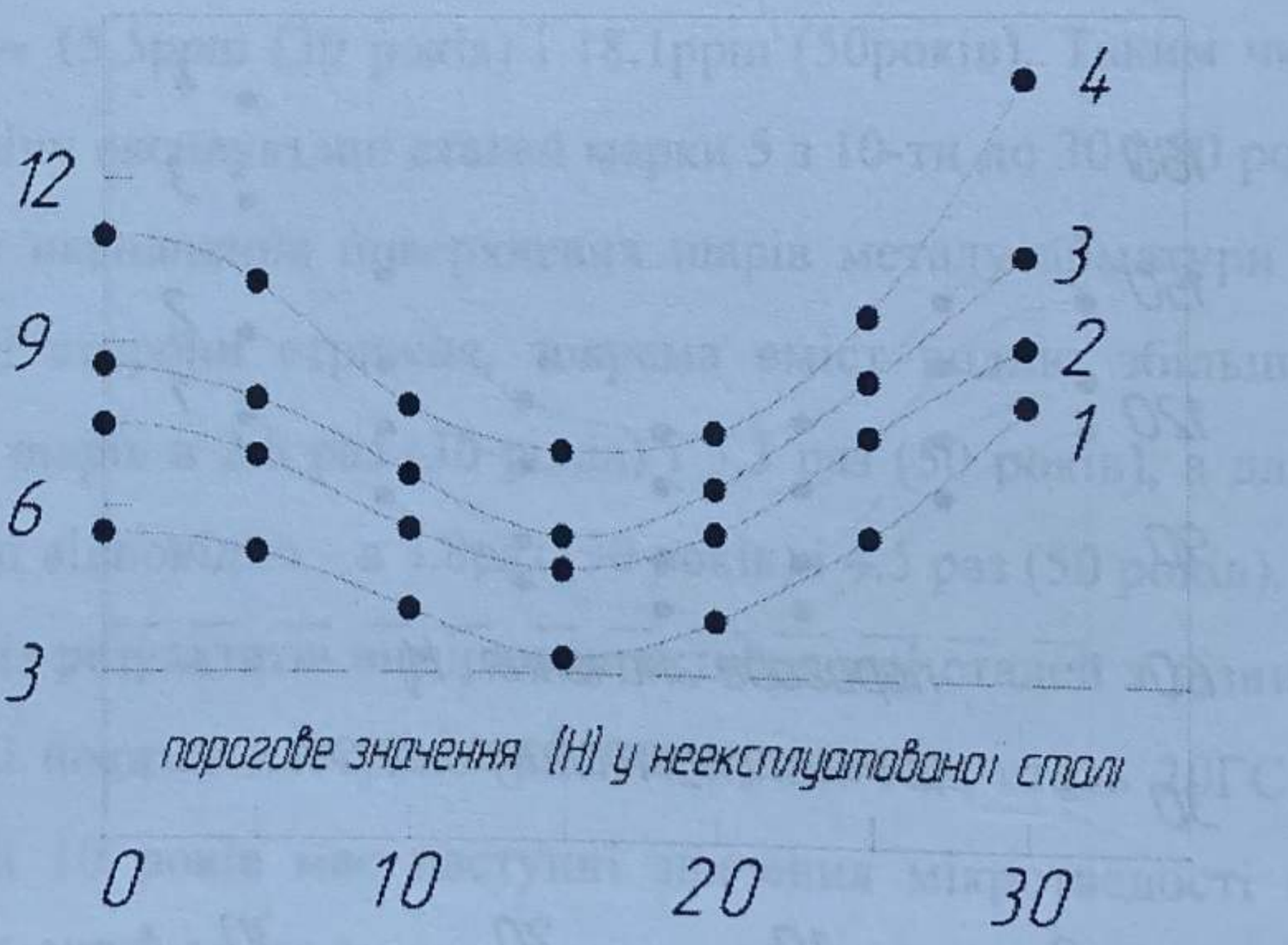


Рис.16.8.Характер розподілу водню по поперечному перерізу арматурних стрижнів опорних мостових залізобетонних прогонів автомобільного проїзду по греблі ДніпроГЕС. Сталь Ст5..Позначення терміну експлуатації (в роках): 1 – 10; 2 – 20; 3 – 30; 4 – 50.

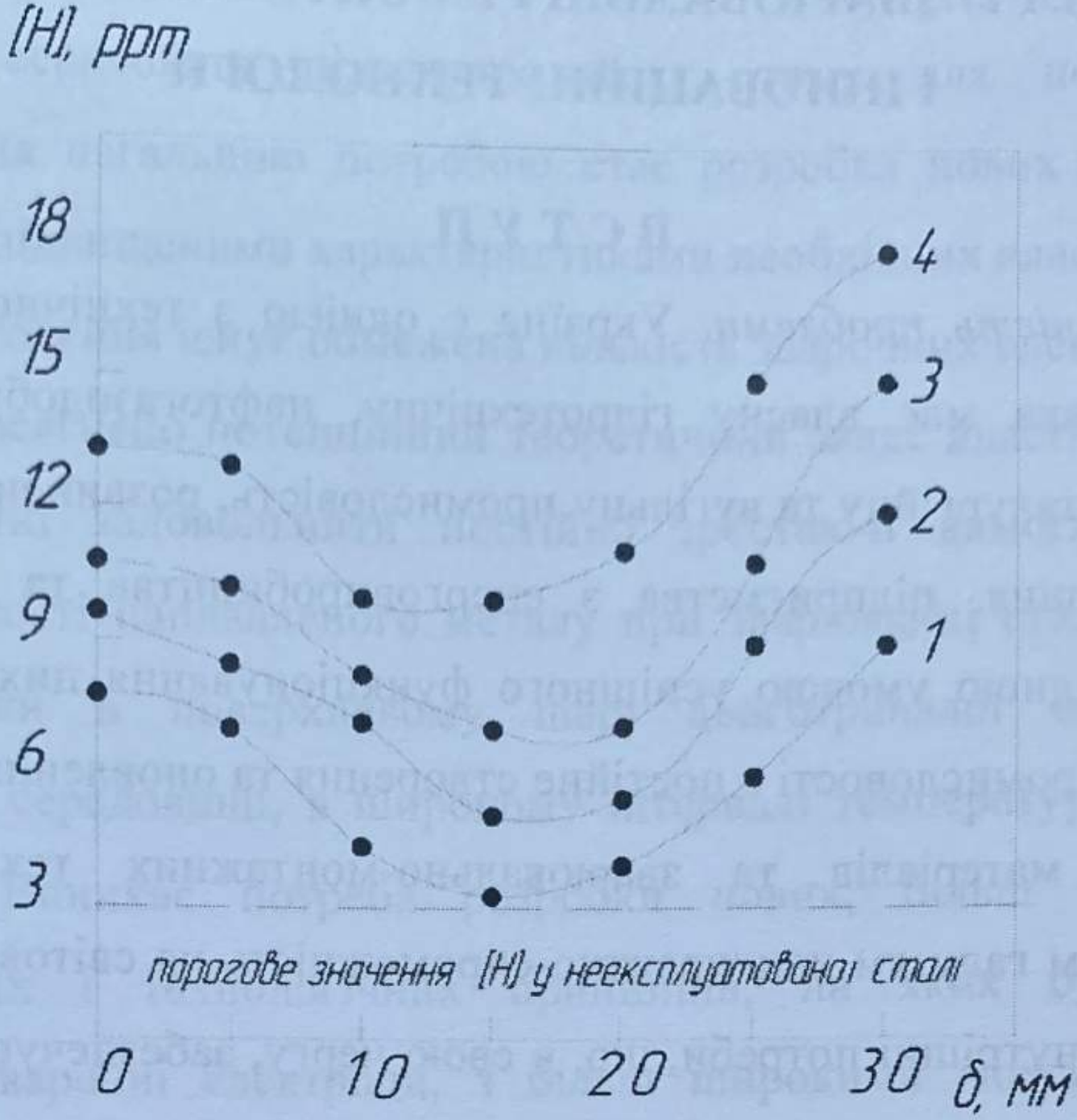


Рис.16.9.Характер розподілу водню по поперечному перерізу арматурних стрижнів опорних мостових залізобетонних прогонів автомобільного проїзду по греблі ДніпроГЕС. Сталь Ст5..Позначення терміну експлуатації (в роках): 1 – 10; 2 – 20; 3 – 30; 4 – 50.

РОЗДІЛ 17.ЗВАРЮВАЛЬНІ РЕМОНТНІ ЕЛЕКТРОДИ І ІННОВАЦІЙНІ ТЕХНОЛОГІЇ

В С Т У П

Актуальність проблеми. Україна є однією з технічно розвинених країн світу, яка має власну гідротехнічну, нафтогазодобувну, нафтопереробну, металургійну та вугільну промисловість, розвинені промислове машинобудування, підприємства з енерговиробництва та енергопостачання. Необхідною умовою успішного функціонування цих найважливіших галузей промисловості є постійне створення та оновлення відповідних електродних матеріалів та зварювально-монтажних технологій, що забезпечує цим галузям конкурентно-спроможність на світовому ринку та задовольняє внутрішні потреби, що, в свою чергу, забезпечує енергетичну незалежність України.

В процесі експлуатації устаткування і інженерних, зокрема, гідротехнічних систем, сірчанокислотного, сланцехімічного, металургійного, гірничого, енергетичного інш. виробництв метал ряда конструкцій безпосередньо контактує із сірковмісними, корозійно-агресивними агентами при підвищених температурах і тисках. Це приводить до інтенсивної корозії, розрихленню і насиченню поверхневого шару метала сіркою (елементною чи у вигляді різних з'єднань, зокрема сульфідів заліза, оксисульфідів) з концентрацією до 0.6%.

Ремонт, шляхом зварювання таких металоконструкцій при їх частковій заміні, пов'язаний з великими трудовитратами, спричиненими необхідністю механічного видалення поверхневого шару, так як без такої операції в металі шва при зварюванні стандартними електродами утворюються тріщини, як правило, гарячі (кристалізаційні), пори і несплавлення.

А тому, існуючі традиційні електродні матеріали та технології їх використання вже зараз суттєво обмежують передову конструкторсько-технічну і технологічну думку щодо ремонту устаткування і трубопро-

відних мереж довготривалої експлуатації особливо в умовах корозійно-агресивних середовищ підземних шахт, тому для подальшого їх вдосконалення нагальною потребою стає розробка нових зварювальних електродів з підвищеними характеристиками необхідних властивостей.

На сьогодення існує обмежена кількість зварочних електродів, в яких практично досягнеио потенційний теоретичний запас властивостей і вони вже не здатні задовольнити постійно зростаючі вимоги підвищення тріщиностійкості наплавленого металу при зварюванні сталей з високим вмістом сірки в поверхневому шарі довготривалої експлуатації в агресивному середовищі, в широкому інтервалі температур (+40…-40°С) [3-7,10-31]. Виникає потреба розробки нових, більш прогресивних, металургійних і технологічних принципів, на яких було створено традиційні зварочні електроди, з більш широкими можливостями для практичної відповідності сучасним вимогам.

У даній роботі, для забезпечення високих корозійно-механічних і експлуатаційних властивостей зварювальних з'єднань конструкційних матеріалів із низьковуглецевих сталей гідротехнічного устаткування, трубопроводів та інших об'єктів промисловості, застосований ефективний підхід, що базується на інноваційній розробці нових електродів з високими зварювально-технологічними і корозійно-механічними властивостями, які найповніше адаптовані до можливостей сучасних зварочно-монтажних технологій при ремонтах металоконструкцій з високим вмістом сірки в поверхневому шарі. Такий підхід дозволяє суттєво покращити властивості наплавленого метала та управляти ними застосовуючи технології, які базуються на використанні економно модифікованих та недефіцітних речовин. Розробка нових зварочних матеріалів, які характеризуються високою тріщиностійкістю наплавленого метала, що притаманно технологіям по забезпеченню зварювальних швів високої якості, відкриває ще більш широкі можливості задоволення актуальних вимог сучасного гідротехнічного будівництва.

Метою роботи є вирішення важливої народно-господарської проблеми підвищення довговічності та надійності зварювальних металоконструкцій гідротехнічної, металургійної, хімічної та машинобудівної промисловості, зниження втрат, пов'язаних з корозійно-механічними ушкодженнями і руйнуваннями конструкційних матеріалів, та розширення можливостей створення сучасних гідротеплоенергетичних трубопровідних (транспортних) систем та технологічного устаткування шляхом розробки прогресивних зварювальних електродів на основі нових металургійних і технологічних принципів забезпечення високих зварювально-монтажних і корозійно-механічних властивостей наплавленого метала.

Практична цінність та перспективність результатів розробки. Практична цінність отриманих результатів обгрунтовується численими експериментальними випробуваннями як в лабораторних умовах, так і на багатьох нафтогазових родовищах і підприємствах вугільного машинобудівництва та промисловим виготовленням нових інноваційних зварювальних електродів на заводах і приватних підприємствах із створенням нових робочих місць для впровадження інноваційних зварювально-монтажних і ремонтних технологій з відновлення металоконструкцій гідротехнічного призначення (трубопроводів, запорної арматури, резервуарів, ємностей для зберігання хімічно-агресивних сумішей та інш.), які, в процесі довготривалої експлуатації, піддаються інтенсивному насиченню елементною сіркою (до 0.6%), що спричиняє інтенсивну корозію і необхідність несанкціонованих зупинок в роботі окремих агрегатів чи обладнання та вимагає термінового відновлювання.

Перспективність результатів розробки заключається в постійному запиті на нові електроди в сполученні з інноваційною технологією відновлювання ушкоджених металоконструкцій і виробів, які дають можливість швидко і ефективно виконувати ремонтно-відновлювальні роботи за короткий термін, з мінімальними трудовими, матеріальними і

фінансовими ресурсами в порівнянні з існуючими, традиційними методами ремонту.

Практична цінність та перспективність результатів розробки створюють науково-технічну і практичну базу для енергетичної незалежності України, так як значно подовжують строки експлуатаційної безаварійної служби трубопровідних систем, гідротеплотехнічного, металургійного, шахтного та іншого обладнання, яке задіяне в енергетичній галузі народного господарства.

Наявність сучасного високотехнологічного наукового обладнання та ефективність його у процесі впровадження інноваційних технологій. При розробці нових зварювальних електродів марки АНМ-1, в процесі проведення системних і комплексних наукових досліджень, використовували високоточне сучасне обладнання, зокрема для вивчення стабільності горіння дуги змінного струму і переносу електродного метала була задіяна інформаційно-аналітична система моделі АНМ-2; автомат для зварювання штучними електродами; сучасні інверторні випрямлювачі виробництва Інституту ім.Є.О.Патона Національної акдемії наук України, а також для оцінки якості зварювальних швів застосовували контроль-тренажери власної розробки.

Відповідність роботи пріорітетним напрямам розвитку науки і техніки та інноваційній діяльності. Представлена робота цілком відповідає пріорітетним напрямам розвитку науки і техніки, зокрема інноваційна розробка прогресивної відновлювальної технології із застосуванням нових зварювальних електродів марки АНМ-1 виконували в рамках цільової комплексної Програми наукових досліджень “Ресурс-3”, яка прийнята Президією національної академії наук України на 2018-2020 р.

На об’єкт інтелектуальної власності, яким виявляється розроблена нова марка зварювального електроду АНМ-1, отримано 1-не авторське свідоцтво про винахід та 1-ин Патент на корисну модель.

Для впровадження інноваційної технології із застосуванням нових електродів АНМ-1 по відновленню працездатності обладнання і металоконструкцій, піддатих інтенсивному процесу корозії з подальшим руйнуванням, було створено загалом більше 100 робочих місць по таким професійним напрямкам – електрозварювальники, газорізчики, слюсарі, рихтовщики та обслуговуючий персонал.

РОЗДІЛ 1. ТЕОРЕТИЧНІ ОБГРУНТУВАННЯ ТА ФУНДАМЕНТАЛЬНІ НАУКОВІ ЗАСАДИ РОБОТИ

1.1.Основна наукова ідея роботи

Основна наукова ідея полягає в тому, що причиною руйнувань зварювальних з'єднання гідротехнічного обладнання чи нафтогазопроводів та інших металоконструкцій довготривалої експлуатації, поверхневий шар металу яких насичений сіркою (до 0.1-0.6%), виявляється низька стійкість наплавленого металу проти утворення гарячих тріщин в процесі зварювання, тобто в процесі ремонтної зварки утворюються тріщини, які унеможливлюють подальшу експлуатацію відремонтованих металоконструкцій чи обладнання, так як це в подальшому може привести до руйнувань [14-17,32-38]. А тому, була висловлена ідея стосовно того, що для забезпечення високої тріщиностійкості при ремонтному зварюванні металевого обладнання, профільного прокату чи трубопроводів довготривалої експлуатації, поверхневий шар яких насичений сіркою, необхідно, щоб в електродному покритті замість феросплавів, зокрема феромарганця, використовувати марганець металевий.

Крім того, була висловлена також гіпотеза стосовно легування наплавленого метала зварних з'єднань марганцем металевим тільки через електродне покриття, а не через електродний легований марганцем дріт, що повинно забезпечити менше його вигорання в процесі зварювання і стабільне легування і модифікування структури метала шва, що буде

сприяти підвищенню стійкості проти утворення гарячих тріщин, так як марганець металевий здатний більш ефективно зв'язати сірку в хімічно-стійке з'єднання, яке нерозчиняється в розплавленому металі, і видалити його в шлак.

Причому, поєднання високих зварювально-технологічних властивостей з одночасним розкисненням і легуванням наплавленого метала марганцем металевим в одному електродному матеріалі надає йому неординарний комплекс характеристик з високими показниками, особливо тріщиностійкістю зварювального шва. Запропонований теоретичний підхід дозволив створити нові інноваційні електроди з унікальними властивостями, які використано для розв'язання низки проблем, що виникають в гідротехнічній, нафтогазодобувній, нафтопереробній, металургійній, хімічній при ремонті металоконструкцій з високим вмістом сірки в поверхневих шарах, подовження їх довговічності та надійності в процесі довготривалої експлуатації в агресивних середовищах, заощадження витрат на ремонт з причин корозійно-механічних ушкоджень і руйнувань.

1.2. Науковий підхід до побудови роботи

Властивості зварювальних з'єднань, які включають наплавлений метал і зону термічного впливу, залежать від якості електродів, покриття яких представляє багатокомпонентна система, яка, в свою чергу, включає газову, шлакову, розкислюючу і легуючу складові. На сьогоднішній день у світі існують дві принципово різних теоретичних підходи при розробці нових електродів, призначених для зварки вуглецевих і низьколегованих сталей гідротехнічного і машинобудівного призначення, забезпечуючих високу тріщиностійкість наплавленого металу, основними з яких є: 1) вибір газошлакоутворюючої системи основного (фтористо-кальцієвого) виду, здатної забезпечити якісний шов при виконанні зварки на постійному струмі зворотньої полярності, в основу якої закладена ідея забезпечення

дрібнокрапельного переносу метала, якісного формування наплавленого метала і високих механічних властивостей метала шва за рахунок високого вмісту в покритті мармура ($CaCO_3$), плавикового шпата (CaF_2), розкилювачів – FeMn і FeSi. Але, як показала багаторічна практика, такі електроди нетехнологічні у виготовленні в заводських умовах на конвейєрній лінії "прес-термічна піч", до того їх можна використовувати для зварювально-монтажних і ремонтних робіт низьковуглецевих сталей з вмістом сірки не більше 0.04%, в противному випадку із збільшенням вмісту сірки, зокрема від 0.05 до 0.6%, в процесі зварювання металоконструкцій утворюються гарячі тріщини і пори, що не дозволяє отримати якісний шов [14-17,21,22].

2)вибір газошлакоутворюючої системи на базі рутила і целюлози, яка забезпечує зварку на змінному струмі, прийнятну технологічність у виготовленні в заводських умовах, але зварювальні шви на низьковуглецевих сталях з високим вміст сірки (більше 0.04-0.05%) дуже сприйнятливі до утворення гарячих тріщин і пор, що неминуче веде до тріщиноутворення і, таким чином, не відповідають вимогам Державних Стандартів при виконанні чи ремонті монтажних з'єднань трубопроводів та обладнання довготривалої експлуатації в корозійно-агресивних середовищах. В якості розкислювачів і легуючих компонентів в газошлакообразуючій системі таких електродів використовують феросплави (наприклад, феромарганець, феросілицій та інш).

Таком чином, два шляхи вирішення проблеми ремонтно-монтажної зварки низьковуглецевих сталей обладнання довготривалої експлуатації, які насичені сіркою в розмірі (0.06-0.6%), не призводять до бажаного результату – отриманню бездефектних, тобто якісних швів. Аналіз великої кількості електродних покриттів вітчизняного і зарубіжного виробництва (більше 60 марок) показав, що розробники електродів та технологи зварювального виробництва вибирали один шлях зниження до мінімуму (≈

0.03-0.04%) вміст сірки в наплавленому металі – це за рахунок, в основному, феромарганця.

З точки зору наведених вище міркувань, при створенні нових зварювальних електродів, придзначених для ремонтної зварки в монтажних умовах гідротехнічних споруд та підприємств сірчанокислотних, сланцевохімічних, енергетичних, металургійних та харчових виробництв, дуже перспективним є підхід, який протилежно відрізняється від розглянутих. Реалізувати цей підхід можливо із застосуванням нової наукової концепції створення універсальних електродів для зварки в усіх просторових положеннях з високими зварочно-технологічними властивостями, в основу якої закладені принципи вибора оптимального вмісту і співвідношення основних газошлакоутворюючих компонетів (слюди, кварцевого піска, ільменіта) ільменітового покриття, а також оптимальної розкислючої і легуючої системи, яка базується тільки на одному компоненті – марганці металевому. В результаті були отримані: дрібнокрапельний перенос розплавленого метала, висока стабільність горіння дуги постійного і змінного струму при забезпеченні високих технологічних властивостей електродів при зварюванні в монтажних умовах (незначне розбризкування метала, легка відділяємість шлакової кірки, якісне формування метала шва) при зварці в різних просторових положеннях і змінному монтажному зазорі стика; забезпечення високої корозійно-механічної тріщиностійкості, особливо проти утворення гарячих тріщин зварних швів при будівництві, ремонті і експлуатації в умовах хімічно-агресивних середовищ.

Заманні перспективи використання оптимальних складів і співвідношень основних газошлакоутворюючих компонентів системи (FeO-SiO_2-TiO_2 –$MgCO_3$) та оптимальної системи розкислення і легування наплавленого метала на базі одного порошку – марганця металевого - для розв'язання складних практичних і металургійних завдань, витікають з можливості забезпечити, перш за все, якісне розкиснення і глибоку

десульфурацію метала шва. Теоретично одна і та ж газошлакоутворююча (ільменітова) система в комплексі з нетрадиційною системою розкислення і легування (тільки одним марганцем металевим) дозволяє отримати зварювальні електроди з наперед заданими технологічними і корозійно-механічними властивостями, які оптимізуються на базі великого масиву експериментального матеріалу із залученням аналітично-вимірювальної системи, сучасного дослідницького обладнання та нейромережевого аналізу отриманих результатів.

Завданням роботи є створення нового класу зварювальних матеріалів з високими показниками властивостей, перш за все, високої стійкості наплавленого метала проти утворення гарячих тріщин при зварюванні і ремонті обладнання, в поверхневих шарах метала якого міститься велика кількість сірки (до 0.6%), на основі газошлакоутворюючої і розкислюючо-легуючої системи, в яких поєднані дрібнокрапельний перенос метала, висока стабільність горіння дуги, низьке розбризкування метала, висока якість формування швів в різних просторових положеннях з низьким вмістом шкідливих домішок (неметалевих включень, водню, сірки), високі корозійно-механічні і технологічні характеристики метала шва шляхом реалізації на практиці технологічних і металургійних принципів взаємодії між компонентами вибраних систем.

З металургійної теорії плавлення електродного покриття і кристалізації метала шва, особливо в монтажних умовах стиків профільного прокату чи трубопроводів та обладнання довготривалої експлуатації, в поверхневих шарах метала яких, як правило, високий вміст сірки (до 0.6%), відомо, що одним з основних дефектів зварювальних швів виявляються кристалізаційні тріщини, які, в свою чергу, представляють собою одну з різновидностей гарячих тріщин. Вони зароджуються в нерівновісному температурному інтервалі крихкості (ТІК) і можуть розвиватися при охолодженні в підсолідусному інтервалі температур (нижче $T^{o}_{сол}$).

Утворення кристалізаційних тріщин обумовлено низькою деформаційною здатністю метала шва при високих температурах і виникненням терморозтягуючих напружень в зварювальному шві в момент мінімальної пластичності. Температурний інтервал утворення кристаліза-ційних тріщин залежить від хімічного складу метала шва. Для вуглецевих конструкційних сталей він складає 1200-1350°С [3-7].

Тріщини, в переважній більшості випадків, виявляються недопустимим дефектом, тобто можуть бути причиною крихких руйнувань в процесі виготовлення та експлуатації конструкцій. Тому потрібно приймати всі заходи як металургійні, так і технологічні для попередження їх зародженню і наступному розвитку.

Слід відмітити, що при кристалізації низьковуглецевих сталей, коли виникають тонкі, рідкі прошарки по границях зерен, відбувається різкий перехід деформаційної здатності від кристалів до рідини, тобто пружність метала скачкообразно змінюється. Визначено, що при зварюванні вуглецевих сталей рідкий прошарок утворює переважно сульфідна фаза (Fe+FeS). Характер виділення сульфідної фази залежить від вмісту, перш за все, сірки в порціях металу, який кристалізується останнім.

Одною з головних причин утворення кристалізаційних тріщин при зварюванні низьковуглецевих сталей є утворення легкоплавких сульфідів, зокрема заліза (FeS) і його евтектики (FeS+Fe) – $T^{o}_{пл}$ =990°С. Коли прийняти температуру початку кристалізації низьковуглецевої сталі в середньому 1560°С, а тому в інтервалі 1560–990°С, тобто в температур-ному інтервалі крихкості 570°С, під впливом термодеформаційних процесів починають інтенсивно утворюватися кристалізаційні (гарячі) тріщини, що недопустимо для подальшої експлуатації металевих гідротехнічних конструкцій та обладнання [3-7,14-17].

В рідкій вуглецевій сталі сірка знаходиться в стані розчину, але розчинність її в твердій сталі мала (нижче 0.015-0.020%), завдяки чому під час затвердіння вона концентрується в рідкій сталі. При досягненні

насичення з рідкої сталі починають виділятися сульфідні домішки, а їх утворення відбувається до закінчення кристалізації. При високих температурах сірка в значній ступені розчинима також в твердому залізі. Але, при затвердінні здійснюється виділення рідкої фази по границях зерен, при чому кількість легкоплавкої евтектики зростає при пониженні температури. Утворюющаяся евтектика кристалізується в останню чергу.

В процесі нагріву електродного покриття марганець металевий, попадаючи в крапельному вигляді в розплавлену ванну, дуже активно взаємодіє з сіркою, яка знаходиться в атомарному стані, в результаті чого утворюється хімічно стійке з'єднання сульфіду марганця (MnS), не розчинене в розплавленій ванні, а тому в процесі кристалізації металу воно витісняється в шлак, який потім легко видаляється після закінчення зварювальних робіт. Таким чином, сірка, завдяки марганцю металевому, видаляється з розплавленого металу, що забезпечує високу стійкість зварювального шва проти утворення гарячих тріщин, пор і інших дефектів, що сприятиме підвищенню спротиву зварювальних конструкцій руйнуванню.

Таким чином, запропоновані інноваційні ознаки в сполученні з раніше відомими дозволяють отримати новий позитивний ефект, що полягає в підвищенні експлуатаційного, безаварійного ресурсу зварювальних з'єднань гідротехнічних конструкцій і обладнання.

Отже, при зварюванні новими електродами марганець металевий, маючи більш високу хімічну спорідненість до сірки, ніж менш активний феромарганець, з'єднує її в хімічну стійку сполуку, яка не розчиняється в рідкому металі розплавленої ванни і видаляється в процесі кристалізації в шлак. Таким чином забезпечується висока стійкість металу зварювального шва проти утворення гарячих тріщин, а тим самим підвищується стійкість зварювального стику проти руйнування в процесі експлуатації.

Виходячи із теоретичних предпосилок і практичної доцільності, необхідна сполука властивостей електрода досягається при певному вмісту

і співвідношенні основних компонентів покриття, кількість яких повинна знаходитися в оптимальних концентраціях.

В фундаментальній частині роботи експериментально було доведено, що основу побудови нових електродних покриттів ільменітового виду складає газошлакоутворююча система (FeO -SiO_2-TiO_2-$MgCO_3$) з переважною кількістю ільменіта (FeO•TiO_2) в покритті. Металургійні предпосилки вбачають, що в багатокомпонентній системі окислів, якою є зварювальний шлак, ільменіт (FeO•TiO_2) грає дуже важливу роль [21-31].

Для дослідження оперативних властивостей електродів (переносу електродного метала і стабільності горіння дуги) застосовували швидкодіючу аналітично-вимірювальну систему, спеціально розроблену для експериментальних досліджень. Крім того, експериментально доведено, що високі корозійно-механічні властивості зварних швів в широкому інтервалі змін температур і агресивних середовищ досягаються на базі оптимальної розкислюючо-легуючої системи на базі марганцю металевого та кремнію, який попадає в зварювальну ванну з піску кварцевого при плавленні покриття.

Пошуку термодинамічно рівноважних станів газошлакової системи SiO_2-FeO•TiO_2-[S] та SiO_2-FeO•TiO_2-FeS , а також взаємозв'язку між цими системами, показниками тріщиностійкості і вмістом розчиненої в металі шва сірки присв'ячено багаторічну працю з побудови діаграм станів шлакоутворюючих систем ільменітових електродних покриттів. Оскільки графічне зображення фазових рівноваг можливо лише для трьохкомпонентних (за рідким винятком чотирьохкомпонентних) сплавів, в роботі спочатку було досліджено модельні (спрощені) системи, що являли собою двофазові розтини, між якими було встановлено наявність певної взаємодії. Послідовне ускладнення систем шляхом добавки інших шлакових з'єднань та врахування взаємодії між цими фазами призвело до розробки багатокомпонентних шлакових систем, але первісно закладена

ідея використання в основі розкислюючо-легуючого компонента марганцю металевого при цьому неодмінно зберігалася.

Електроди АНМ-1 створені шляхом емпірічного пошуку оптимальної композиції покриття. Розроблений концептуальний підхід до вибору методів покращення зварювально-технологічних властивостей електродів, підвищення корозійно-механічних характеристик наплавленого металу був отриманий в результаті досліджень і випробувань більше **80 варіантів** дослідних покриттів і реалізований в новій марці електродів ільменітового виду.

Оптимальний склад покриття електродів АНМ-1 (в мас., %):

1.Слюда мусоковит – 10;

2.Ільменіт ($FeO \cdot TiO_2$) – 55;

3.Марганець металевий – 23-25;

4.Пісок кварцовий – 10;

5.Целюлоза – 2;

6.Сіликатна глиба (К-Na) – 12 (до ваги сухої шихти);

7.Зварювальний дріт Св-08 (на 1 тонну електродів близько 730 кг дроту діаметром 4 мм).

Витрати матеріалів на виготовлення 1 тони електродів АНМ-1

Найменування матеріалу	По рецепту	Коефіцієнт втрат	З урахуванням втрат
Слюда-мусковит	10	1.4	38.9
Ільменіт	55	1.2	183.5
Марганець металевий	23	1.3	90.4
Пісок кварцовий	10	1.25	34.8
Целюлоза	2	1.2	6.7
Сіликатна глиба (К-Na)	12	1.25	41.8
Зварочний дріт діаметром 4 мм	-	1.05	737.9

2.1. Експериментальні дослідження трьохкомпонентних електродних систем

Досліджували десульфурацію наплавленого металу, стійкість металу шва проти утворення гарячих тріщин та ударну в'язкість зварювального шва електродних трьохкомпонентних покриттів: ільменіт ($FeO•TiO_2$) – кварцевий пісок (SiO_2) – марганець металевий (Mn); ільменіт ($FeO•TiO_2$) – кварцевий пісок (SiO_2) – феромарганець (FeMn).

Для дослідження впливу складa покриття в межах вказаних систем на десульфурацію, стійкість проти гарячих тріщин і ударну в'язкість, кількісного вираження цього впливу і суттєвого зменшення числа дослідів, раціонально застосування методів регресійного аналіза і попереднього математичного планування експеримента – сімплексно-решітчатого планування. Оскільки, конкретні електродні покриття не можуть бути реалізовані в усій досліджуємій області складів, на неї накладуються додаткові обмеження. В результаті область планування приймає складну форму. На такій області доцільно використовувати G – критерій оптимальності плана, який включає 22 експерименти і дозволяє мінімізувати максимальну величину дисперсії передбачених значень (рис.2.1). Застосування G – оптимального плану дозволяє гарантувати, що в області планування не з'являться точки, в яких точність оцінки поверхні відгуку не буде занадто низькою [1].

Синтез плану реалізовувався числовими методами на комп'ютері "Toshiba –A40".

Відповідно з вимогами плана, були виготовлені дослідні електроди (по 22 варіанта кожної системи) діаметром 4 мм і діаметром покриття – 6.4 мм. Вміст кожного компонента змінювався в межах від 0 до 100%, при цьому сумарний вміст трьох компонентів залишався незмінним і складав 100%. В якості зв'язующего використовували натрійове рідке скло в кількості 25% (зверх 100% до маси шихти) в усіх варіантах електродів. Зварювання виконували від трансформатора СТШ-500/80 на струмі 180А.

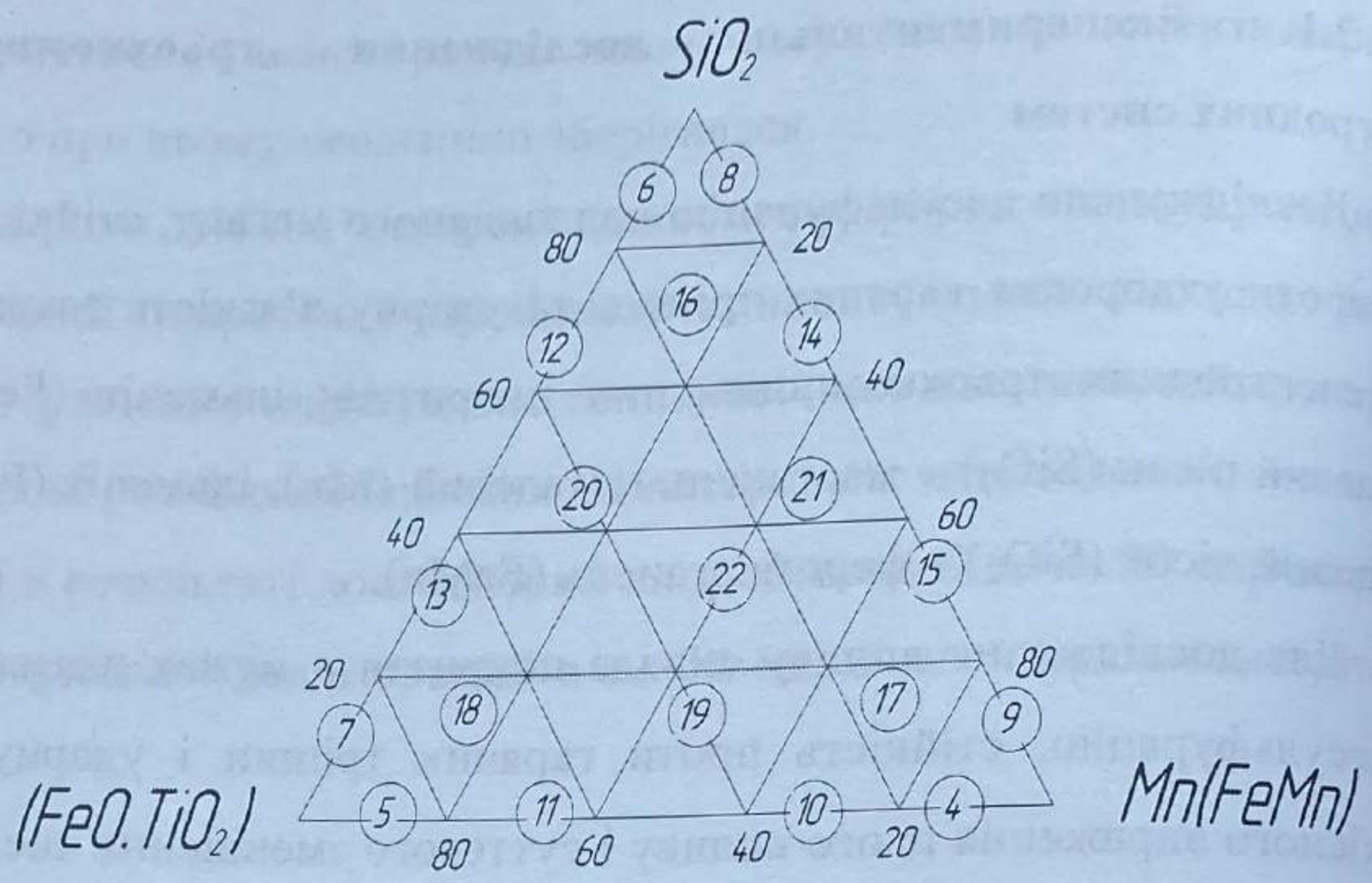


Рис.2.1. План експеримента на тройній діаграмі

По резутатах експериментів були побудовані рівняння численної регресії п'ятого порядку (коефіцієнти регресії значими на рівні $\alpha \leq 0.05$), які використовували для побудови ліній рівного рівня на тройних діаграмах. Адекватність отриманих рівнянь регресії перевірялася за допомогою F – критерія Фішера на 5% рівні значимості. Значення коефіцієнта кореляції r = 0.97-0.99, що свідчить про добру відповідність експериментальних даних заданим рівнянням регресії і можливості використання останніх в якості формальних розрахункових моделей.

На рис.2.2 представлена тройна діаграма системи покриттів ($FeO \cdot TiO_2$) – (SiO_2) – (Mn), на якій нанесені ізолінії однакового вмісту сірки в наплавленому металі. Для зручності відображення інформації на бокових сторонах діаграми показані бінарні системи: ($FeO \cdot TiO_2$) – (SiO_2); ($FeO \cdot TiO_2$) – (Mn); (SiO_2) - (Mn).

Розглянемо систему ($FeO \cdot TiO_2$) – (SiO_2). Отримані результати добре узгоджуються з літературними даними: зі збільшенням вмісту в покритті ільменіту і піску кварцевого зростає вміст сірки в наплавленому металі.

Найбільш низькі значення вмісту сірки в наплавленому металі (0.020-0.025%) спостерігаються в системі (SiO_2) - (Mn), коли вміст

марганцю в покритті складає 15-30%, що також підтверджується як літературними даними, так і відомостями з практики.

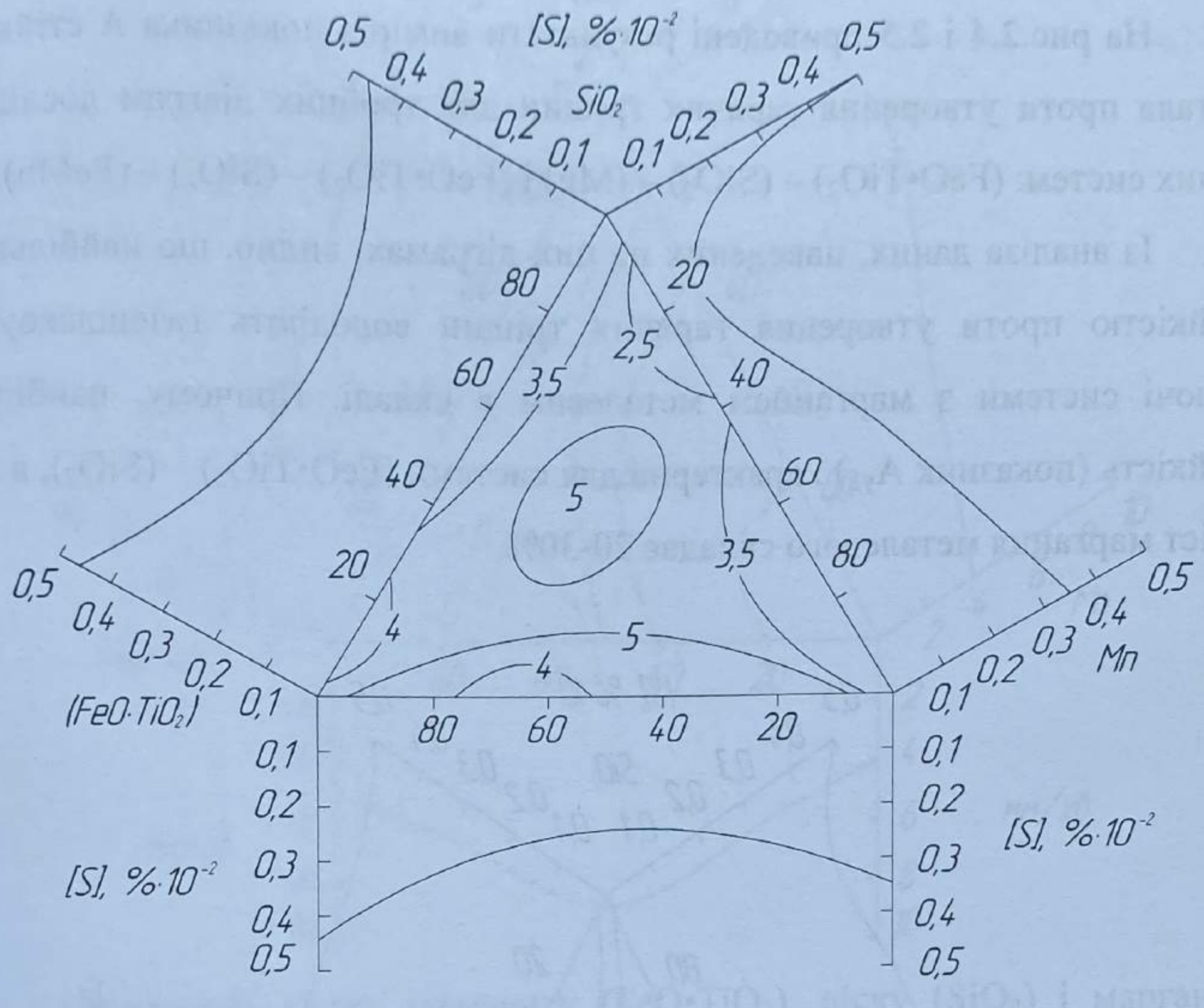


Рис.2.2.Взаємний вплив ільменіту ($FeO•TiO_2$), піску (SiO_2) і марганцю металевого (Mn) в електродному покритті на концентрацію розчиненої в наплавленому металі сірки (мол.,%)

Аналіз даних графіків, наведених на рис.2.3, показує на низьку ефективність десульфурації наплавленого металу феромарганцем в приведених газошлакоутворючих системах. Найбільш низький вміст сірки складає 0.45-0.47%, що, як правило, спричиняє утворення гарячих тріщин з подальшим руйнуванням зварювального шва. Низька десульфуруюча здатність феромарганця пов'язана з низькою термодинамічною активністю по відношенню до сірки марганцю, розчиненого в кристалічній гратці заліза. Для роз'єднання марганця від заліза потрібна енергія і певний час, а тому марганець за період декомпозиції цього з'єднання частково вигаряє та видаляється в шлак у вигляді оксидів. В цьому відношенні марганець

металевий по активності переважає феромарганець в 5-6 раз як по відношенню до сірки, так і до кисню.

На рис.2.4 і 2.5 приведені результати вимірів показника А стійкості метала проти утворення гарячих тріщин для тройних діаграм досліджуваних систем: $(FeO•TiO_2) – (SiO_2) – (Mn)$ і $(FeO•TiO_2) – (SiO_2) – (FeMn)$.

Із аналіза даних, наведених на цих діграмах, видно, що найбільшою стійкістю проти утворення гарячих тріщин володіють газошлакоутворюючі системи з марганцем металевим в складі. Причому, найбільша стійкість (показник $A_{уд}$) характерна для системи $(FeO•TiO_2) – (SiO_2)$, в якій вміст марганця металевого складає 20-30%.

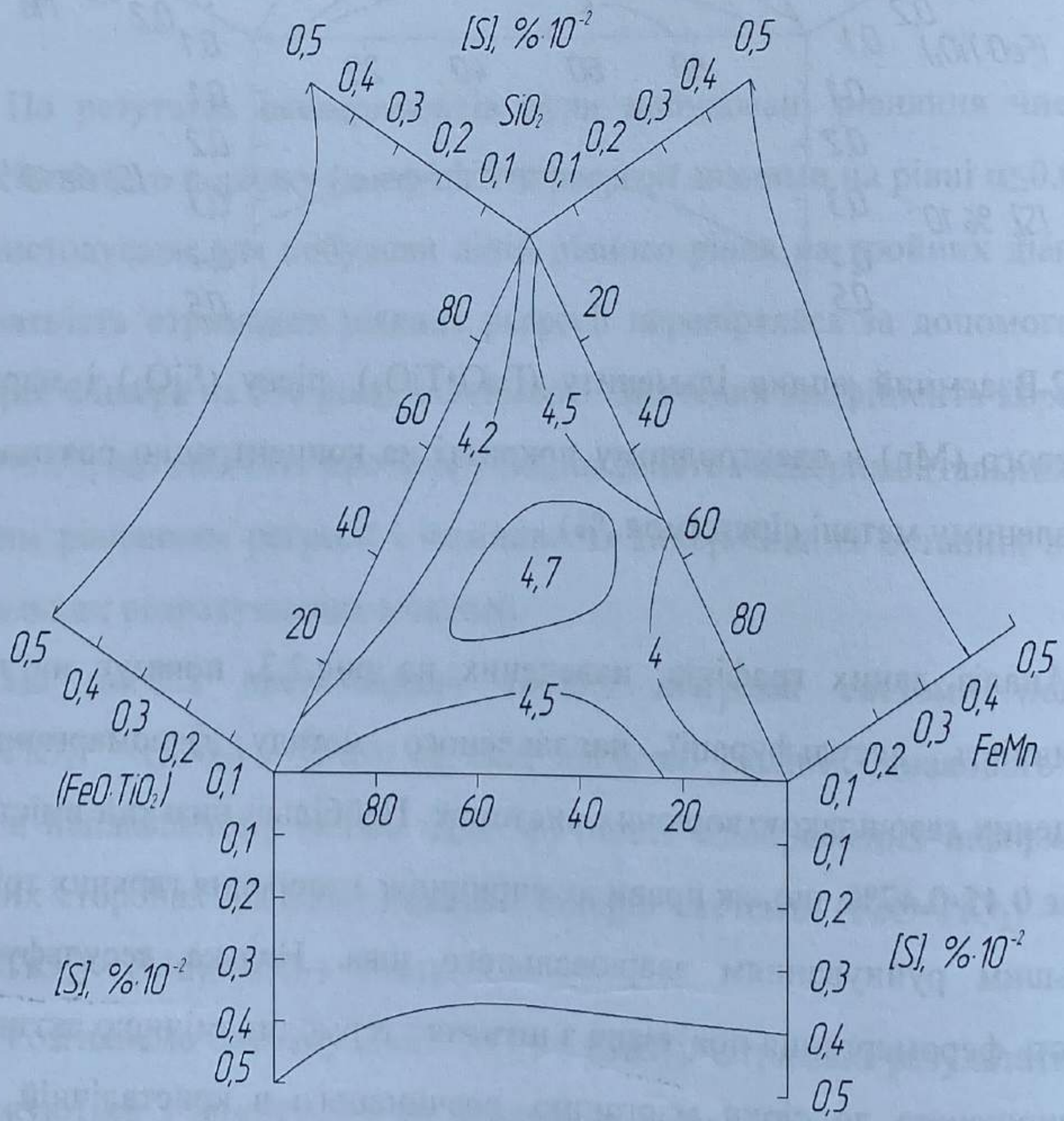


Рис.2.3.Взаємний вплив ільменіту $(FeO•TiO_2)$, піску (SiO_2) і феромарганцю (FeMn) в електродному покритті на концентрацію розчиненої в наплавленому металі сірки (мол.,%)

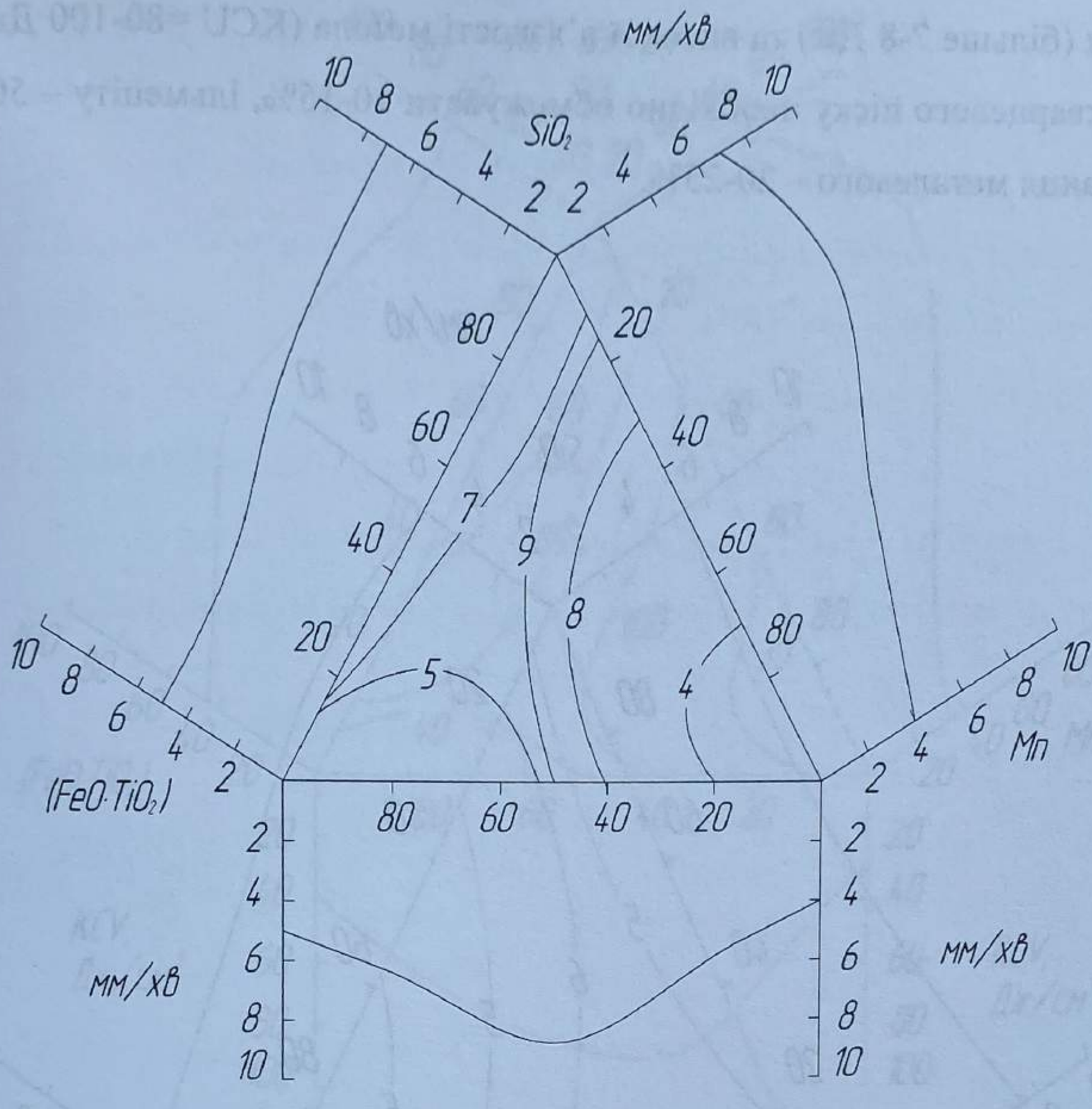


Рис.2.4.Взаємний вплив ільменіту ($FeO{\cdot}TiO_2$), піску (SiO_2) і марганцю металевого (Mn) в електродному покритті на стійкість проти утворення гарячих тріщин в наплавленому металі (А, мм/хв)

Аналогічна тенденція зберігається для в'язких властивостей наплавленого метала (ударна в'язкість по Менаже – круглий надріз) – див. рис. 2.6 і 2.7. Знову найбільш високі значення ударної в'язкості отримуємо для дослідних систем з вмістом марганцю металевого в кількості 25-30%. Це можна пояснити тим, що, крім видалення сірки в шлак у вигляді з'єднання (MnS), марганець роздріблює структуру та зменшує кількість неметалевих домішок у вигляді сульфідів та оксисуфідів в розплавленому металі, що значно підвищує в'язко-пластичні характерики металу.

Аналіз приведених результатів, викладених на діаграмах (рис.2.2-2.7), показує, що для отримання низького вмісту сірки (до 0.04%) в наплавленому металі, високої стійкості метала проти утворення гарячих

тріщин (більше 7-8 Дж) та високої в'язкості метала (KCU =80-100 Дж/см^2), вміст кварцевого піску необхідно обмежувати 10-15%, ільменіту – 50-60%, а марганця металевого – 20-25%.

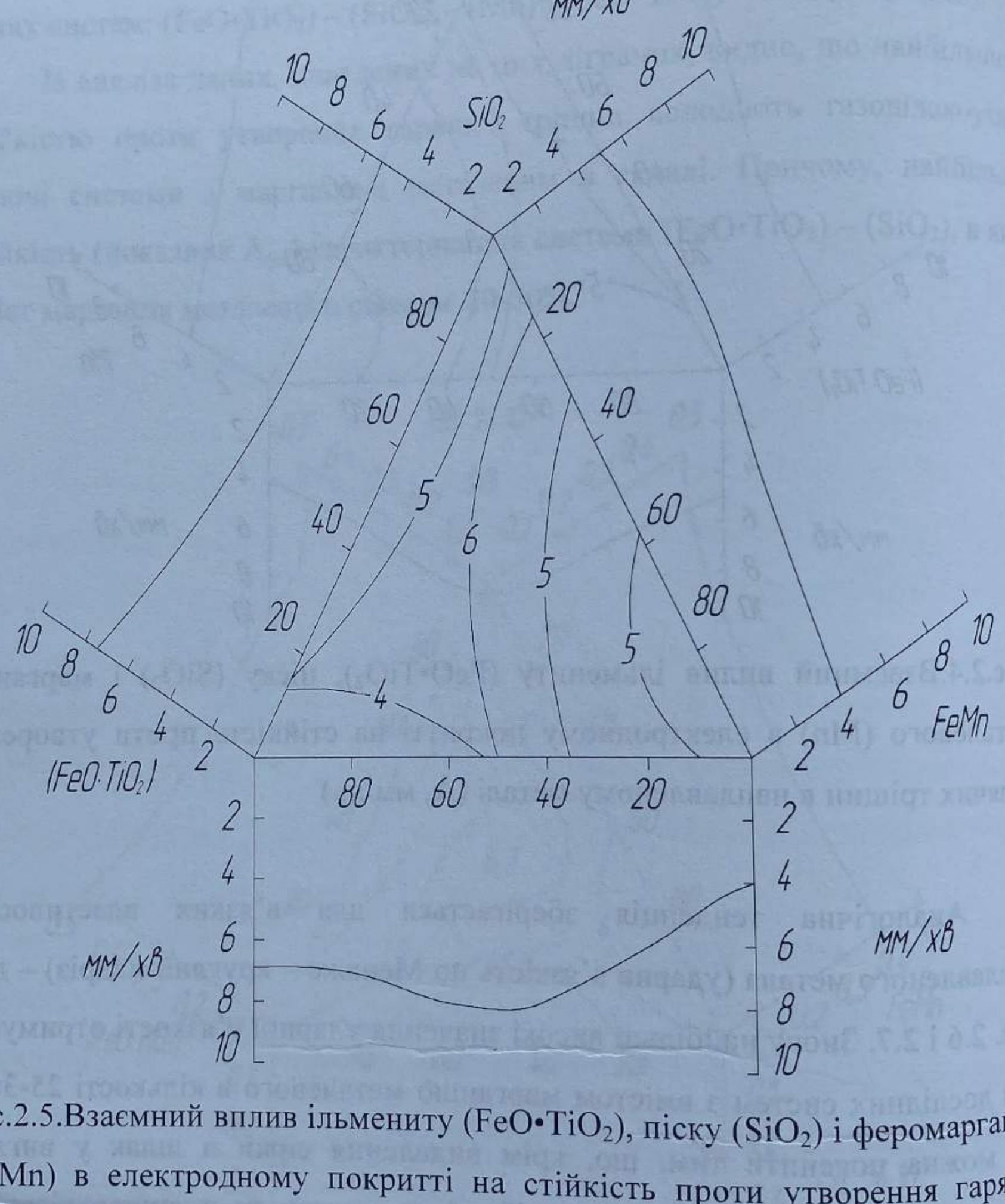


Рис.2.5.Взаємний вплив ільменіту ($FeO \cdot TiO_2$), піску (SiO_2) і феромарганцю (FeMn) в електродному покритті на стійкість проти утворення гарячих тріщин в наплавленому металі (А, мм/хв)

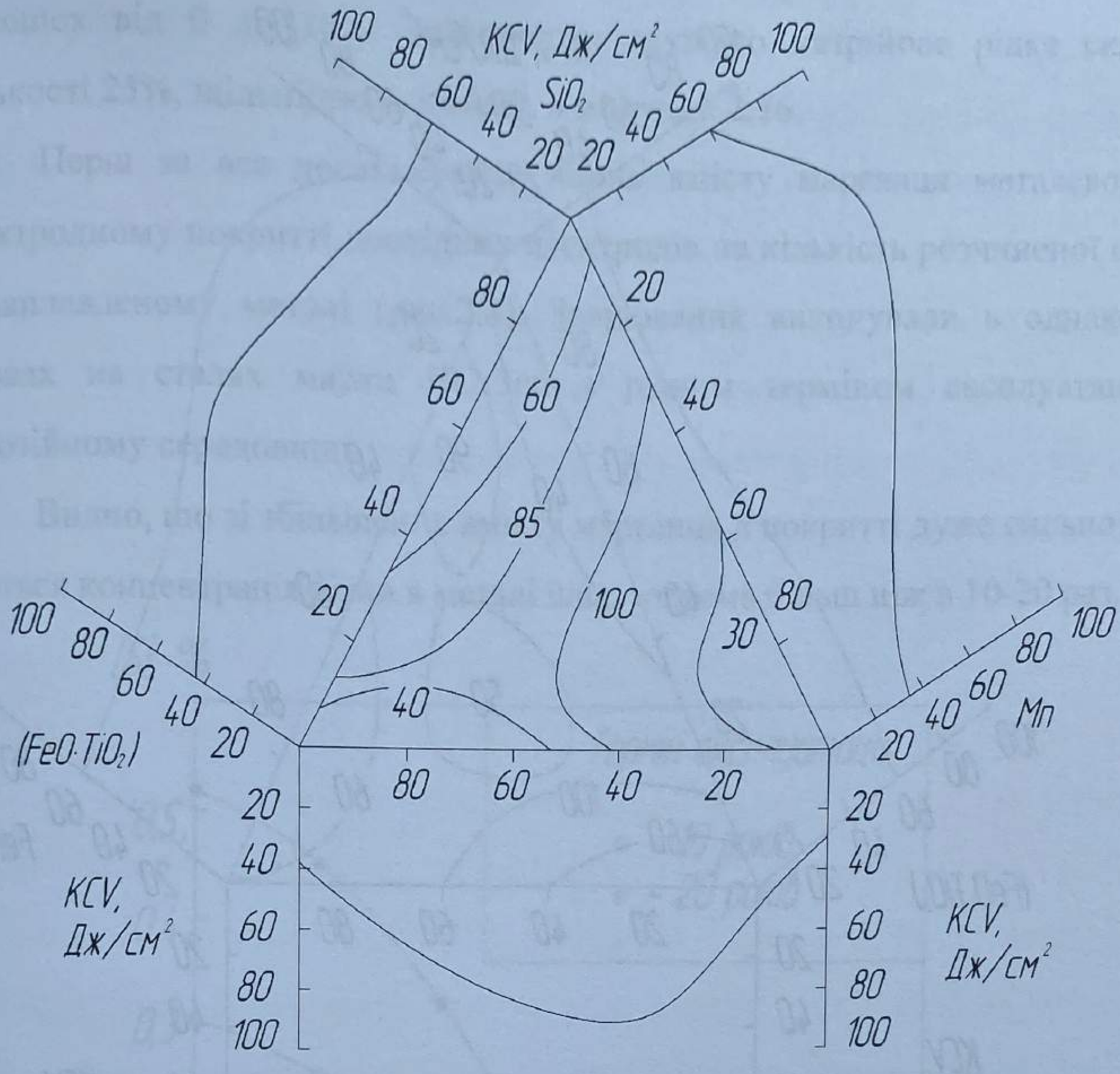


Рис.2.6.Взаємний вплив ільменіту ($FeO•TiO_2$), піску (SiO_2) і марганцю металевого (Mn) в електродному покритті на ударну в'язкість наплавленого металу (по Менаже))

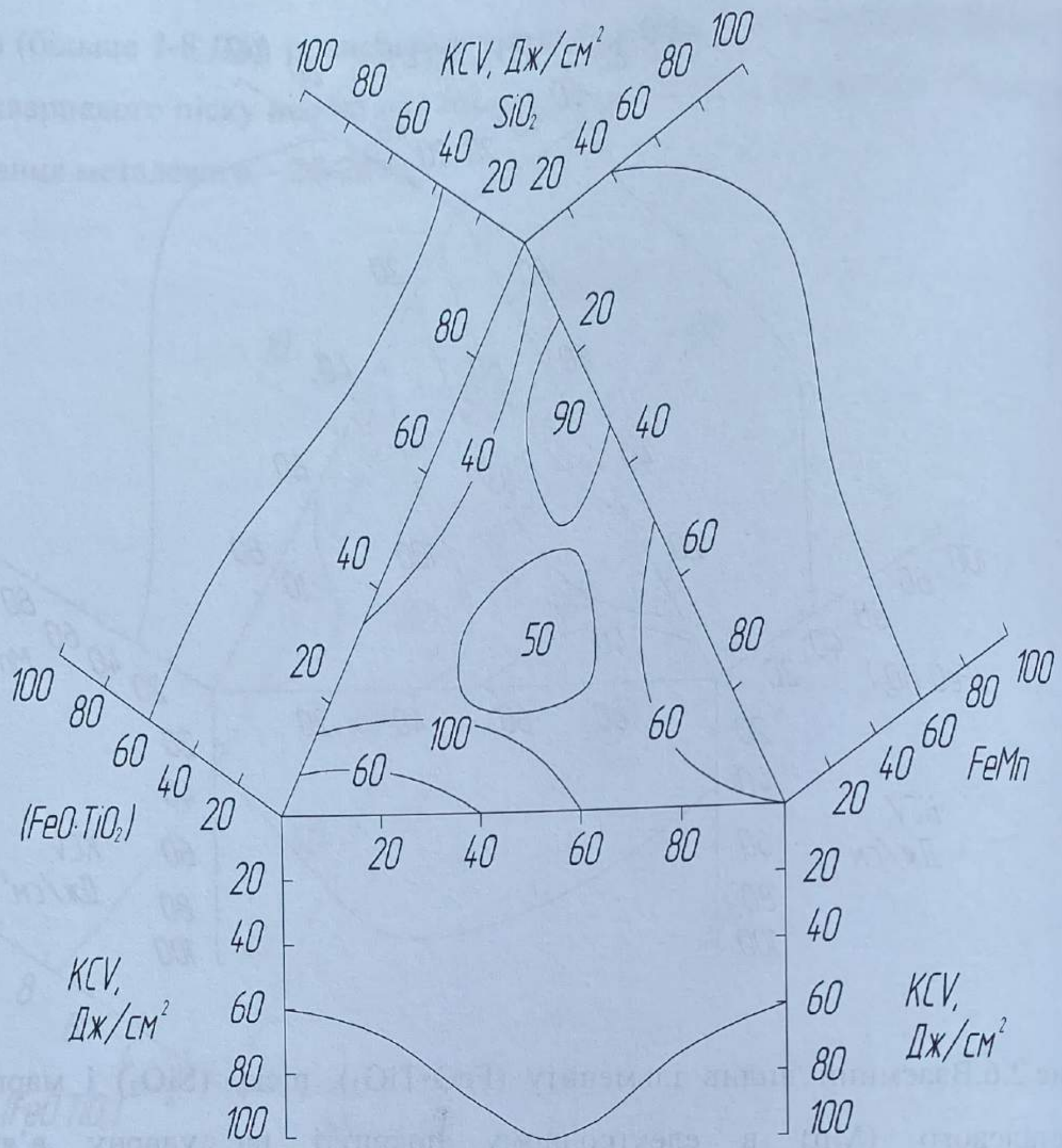


Рис.2.7.Взаємний вплив ільменіту ($FeO•TiO_2$), піску (SiO_2) і феромарганцю (FeMn) в електродному покритті на ударну в'язкість наплавленого металу (по Менаже)

2.2.Вплив марганцю металевого на швидкість корозії наплавленого метала

Для експериментів готовили електроди зі змінним вмістом марганця металевого в покритті (від 0 до 30%) – остальний склад покриття наступний (в %): ільменіт – 50; слюда-мусковит – 8; пісок кварцевий – 10; целюлоза – 2. Доповнювали склад покриття до 100%, вводячи залізний

порошок від 0 до 30%. Зв'язуючим служило натрійове рідке скло в кількості 25%, щільністю 1.55г/см^3, з модулем 2.76.

Перш за все досліджували вплив вмісту марганця металевого в електродному покритті дослідних електродів на кількість розчиненої сірки в наплавленому металі (рис.2.8). Зварювання виконували в однакових умовах на сталях марки ВСт3сп з різним терміном експлуатації в корозійному середовищі.

Видно, що зі збільшення вмісту марганця в покритті дуже сильно знижується концентрація сірки в металі шва, зокрема більш ніж в 10-20 раз.

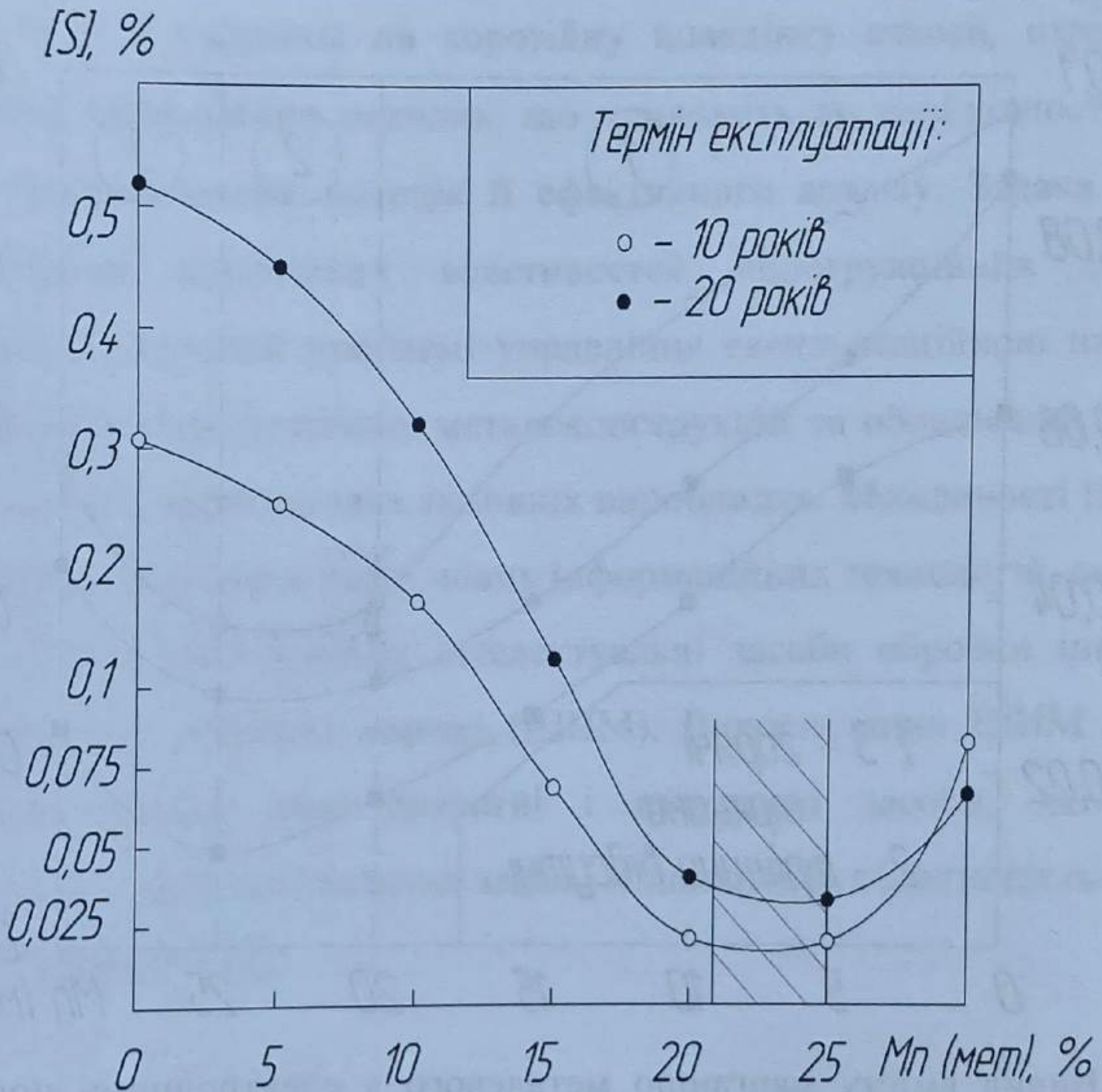


Рис.2.8.Вплив вмісту марганцю металевого в електродному покритті на концентрацію розчиненої сірки в наплавленому металі низьковуглецевої сталі ВСт3сп з різними термінами експлуатації в агресивному середовищі

Швидкість рівномірної корозії зразків розміром 60х10х2мм, які виготовляли із зварних швів, виконаних на сталях з різним вмістом сірки в поверхневих шарах після довготривалої експлуатації гідротехнічних

конструкцій, визначали за зменшенням маси зразків після корозійних випробувань (точність зважування складала 0.01 мг), потім перераховували на г/(м^2•год). Тривалість випробувань складала 144 год, циклами по 24 год. Продукти корозії видаляли шляхом витримки зразків в 10%-ному розчині лимонної кислоти при 60°С на протязі 1.5год, після чого їх обробляли оцтом і водою, просушували і зважували.

Результати вимірювань швидкості корозії метала шва і вмісту в наплавленому металі сірки приведені на рис.2.9.

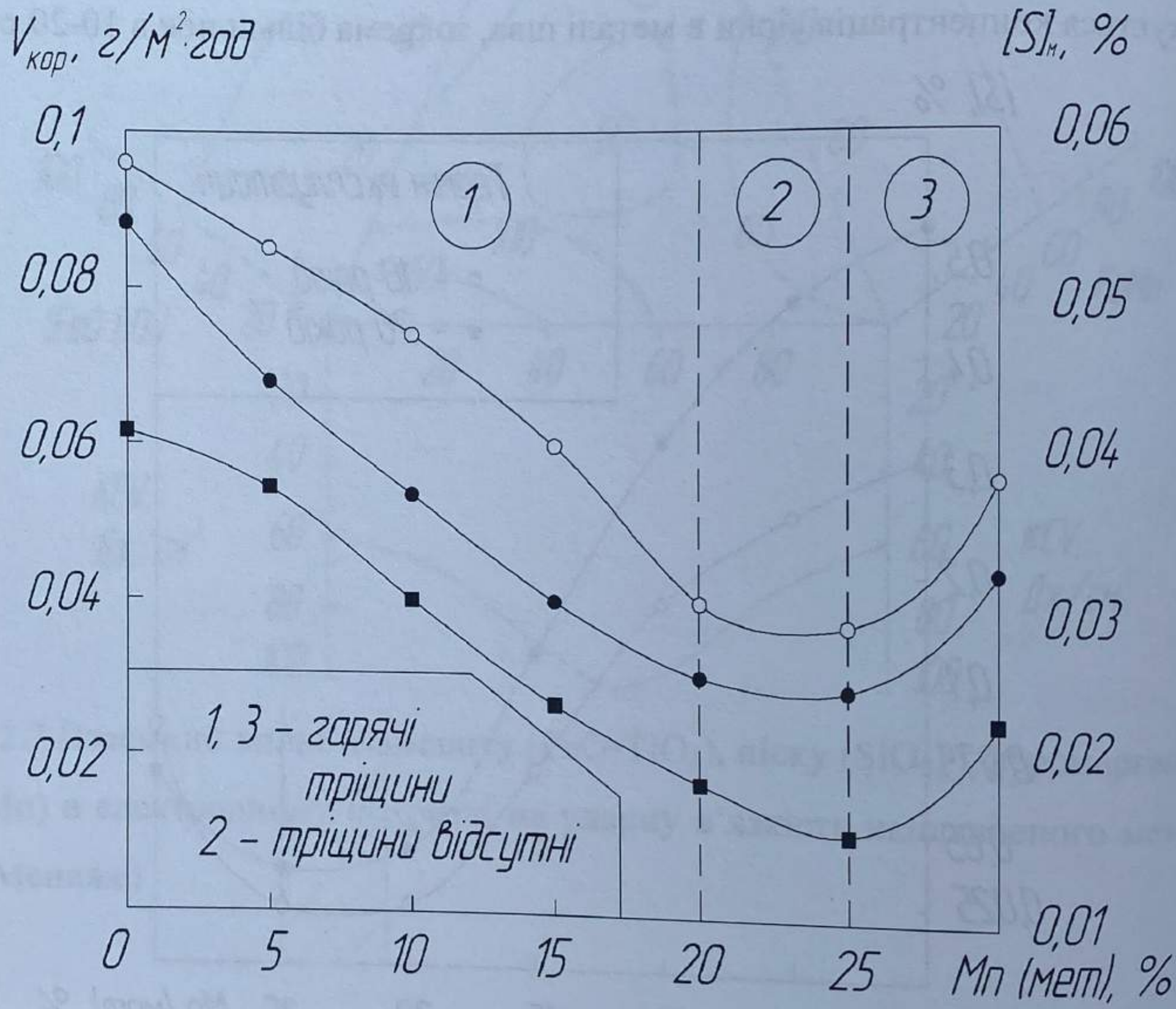


Рис.2.9.Вплив вмісту марганцю металевого в електродному покритті на концентрацію розчиненої сірки в наплавленому металі та на швидкість корозії зразків зварювальних швів корпусної низьковуглецевої сталі марки ВСт3сп тривалої експлутації. Позначення: о – сталь експлуатувалася 30 років в машинному залі гідротурбін (в поверхневому шарі глибиною до 1 мм вміст сірки складав ≈0.45%); ● – відповідно 20 років ([S] ≈ 0.32%); ■ – відповідно 10 років ([S] ≈ 0.25%)

Видно (див. рис.2.9), що з ростом вмісту марганця металевого в електродному покритті зменшується швидкість корозії, причому після 25-26% вона, наоборот, починає різке зростання. Найменша швидкість корозії для усіх сталей, які були залучені до досліджень, встановлена при 20-25% вмісту марганця в покритті. При цьому вміст сірки в такому випадку не перевищує 0.03%, що, як правило, не визиває утворення гарячих тріщин.

Аналіз літературних джерел і практичні дані свідчать про різномаїтість та великий об'єм експериментального матеріалу, який характеризує часто невизначеність і протиречивість інформациі стосовно впливу сірки і марганця на корозійну поведінку сталей, отриманій за допомогою традиційних методик, що приводить до необхідності пошуку нових, альтернативних методів її ефективного аналізу. Задача оцінки і прогнозування корозійних властивостей конструкційних сталей є ключовою в загальній проблемі управління експлуатаційною надійністю зварювальних гідротехнічних металоконструкцій та обладнання хімічних, металургійних, нафтогазових та інших виробництв. Можливості її рішення заключаються у використанні нових інформаційних технологій, складовою частиною яких виявляються інтелектуальні засоби обробки інформації, такі як штучні нейронні мережі (ШНМ). Використання ШНМ дозволяє створювати якісно нові апаратні і програмні засоби, які суттєво розширюють класи поставлених задач і підвищують ефективність аналізу і прогнозування [39-42].

Конструювання процеса навчання і аналіза результатів експериментів на основі ШНМ. В якості інструментального середовища для моделювання інтерфейсу вибрана система MATLAB (MATrix LABoratory - матрична лабораторія), яка розроблена спеціалістами Math Works, Inc і представляє собою язик програмування високого рівня для технічних обчислень. Перевагою системи MATLAB є ii модифікування з ціллю вирішення різних науково-практичних задач. Дана система має

відкриту архітектуру, що дозволяє чітко використовувати язик програмування для створення зручних і наглядних візуально-орієнтованих засобів аналізу, побудови і моделювання систем. Одним із пакетів сучасної версії системи MATLAB є Neural Networks (нейронні мережі), який містить засоби для побудови нейронних мережей, базующихся на поведінці математичного аналізу нейрона. Важним при використанні ШНМ є надбудова архітектури мережі і вагових зв'язків для ефективного виконання поставленої задачі, що реалізується в процесі навчання. Для конятруювання процеса навчання, по-перше, необхідно мати модель зовнішнього середовища, в якій функціонує нейронна мережа; знати доступну для мережі інформацію. По-друге, необхідно зрозуміти, як модифікувати вагові параметри мережі, які правила навчання управляють процесом надбудови.

Із існуючих трьох парадигм навчання, нами використовувався процес навчання "з вчителем", тобто вважали, що НМ володіє правильними відповідями (виходами мережі) на кожний вхідний приклад. Ваги (коефіцієнти) налаштовуються так, щоб мережа давала відповіді, як можна більш близьки до відомих правильних відповідей. Посилений варіант навчання "з вчителем" передбачає, що відома тільки критична оцінка правильності вихода НМ, але не сами правільні значення вихода.

Кожний алгоритм навчання орієнтований на мережу визначеної архітектури і призначений для обмеженого класу задач [30]. У питаннях впливу хімічно-агресивного середовища і його складових на корозійний стан металевого обладнання основною ціллю є забезпечення необхідної експлуатаційної надійності обладнання. При цьому основним показником є швидкість корозії основного метала та зварювальних швів, які забезпечують експлуатаційну надійність інженерної системи.

Як показує аналіз результатів навчання на невеликому об'ємі всіх можливих ситуацій, метод нейромережного моделювання можна застосовувати для визначення і прогнозування корозійних властивостей

матеріалу, які несимбатно змінюються під дією елементів хімічного складу сталі. Використання ШНМ дозволить, на наш погляд, виявити завуальовані і важкоаналізуємі зв'язки.

В даній роботі вперше предприйнята спроба створення і навчення ШНМ на основі обмеженого вибору експериментальних данних з ціллю отримання недостающих відомостей для коректного визначення і інженерного прогнозування корозійних властивостей сталей в широкому інтервалі змін температур.

Методика експериментів. Вибір структури НМ (число входів і виходів на кожному нейроні, міжнейронні зв'язки і інш.), здатній адекватно відтворити функціональні залежності дослідного процеса, реалізовували на основі свого досвіду, інтуіції і відомостей із літератури [25-27]. Структура НМ включає 4-и нейрони: 2 вхідні сигнали (значення концентрацій сірки та марганцю) і 1-ин вихідний – показник швидкості корозії метала. Таку НМ розглянутого типу в прийнятій термінології називають персептроном з одним схованим шаром нейронів. Як відмічають багато авторів [28,30], більшість прикладних задач пов'язано з використанням такого типу мереж, оскільки вони найбільш вивчені і навіть одного прихованого шару достатньо для вирішення багатьох задач, зокрема в області досліджень механіки руйнувань.

Оптимальна кількість нейронів в прихованому шарі НМ вибирали з використанням нейрогенетичного алгоритму, який забезпечує швидкий пошук оптимальноі структури НМ [25-27]. Для кожного із дослідних критеріїв механіки руйнувань трубної сталі аналізували 25 варіантів мережі. В процесі навчання НМ набір дослідних даних випадковим чином розділявся на дві групи – навчаючу (70% даних використовується безпосередньо для навчання) і тестову (30% даних використовується для контроля здатності НМ до узагальнення інформації).

В процесі навчання НМ всі дані навчаючої підмножини задіяли в процедурі визначення і зміни їх вагових коефіцієнтів (значимості) в

навчаючій мережі. Крім того, дані тестової підмножини в подібних процедурах не задіювали, так як їх основне призначення – постійний контроль здатності НМ до прогнозування данних, не використаних в процесі навчання. Процес навчання продовжували до тих пір, коли досягали мінімальної помилки на тестовій підмножині, при цьому оцінювали не тільки абсолютну величину помилки, але і тенденцію її зміни в процесі навчення нейромережі. Вибір алгоритма навчання визначали, в основному, швидкістю досягнення і якістю оптимальних параметрів навченої НМ.

Створені нейронні моделі визначали оптимальні значення критерія корозійного ушкодження – $V_{кор}$ по любому набору відомих параметрів – концентрації сірки і марганцю. Створені НМ були реалізовані за допомогою пакета Statistica Neural Network. З використанням навченої НМ були отримані узагальнюючі залежності швидкості корозії сталі від концентрацій сірки і марганця в металі і на їх основі виконаний прогноз щодо спротиву матеріалу труб корозійним руйнуванням.

За допомогою Visual Basik навчені НМ інтегрували в Exsel у вигляді програмних модулей, що дозволило швидко аналізувати великі масиви даних і візуально відображати результати роботи НМ стандартними засобами без розробки інтерфейсу користувача і системи “ввода-вивода” даних.

Для реалізації задач прогнозування властивостей сталей був використаний алгоритм зворотнього розповсюдження помилки чи подвійного функціонування, який володіє достатньою гнучкістю і добре справляється з подібними задачами. Нейромережі, використовуючі алгоритм подвійного функціонування, як правило, багатошарові (між первим і останнім шарами нейронів знаходяться приховані) і при навчанні інформація послідовно пропускається через шари. Отримані на виході помилки прогоняються через нейромережу в зворотньому напрямку і вихідні сигнали коректуються.

Перевага ідеї зворотнього розповсюдження заключається в тому, що вона дозволяє оцінити помилки для нейронів прихованих шарів. Відомі помилки, здійснені нейронами вихідного шару, виникають внаслідок невідомих поки що помилок нейронів прихованих шарів. Чим більше значення синаптичного зв'язку між нейроном прихованого шару, тим сильніше помилка першого впливає на помилку другого. Отже, оцінку помилки елементів прихованих шарів можна отримати, як зважену суму помилок наступних шарів. При навчанні інформація розповсюджується від низших шарів до висших, а оцінки помилок здійснені мережею – в зворотньому напрямку, що відображено у назві метода.

Простий варіант одного з кращих сучасних нейромережних алгоритмів (2-го покоління) - алгоритм подвійного функціонування, удосконалений варіант якого використаний в програмі "Модель", розробленої під керівництвом В.А.Охоніна (Інститут біофізики Сибірського відділення РАН, м.Красноярськ). Програма інтегрується в електронні таблиці "Microsoft Excel" і одним з її переваг є можливість використання ресурсів цього пакета, в тому числі й засобів оптимізації. Алгоритм подвійного функціонування описується наступними рівняннями: функціонування нейронів нейромережі

$$a_i^{k+1} = \frac{p_i^k}{\left(a + \left| p_i^k \right|\right)}, \qquad p_i^k = \sum x_{ij} a_j^k + A_i^k,$$

де a_i - стан вихідних нейронів (вихідні дані); k -номер такта функціонування нейромережі; i - номер нейрона; a -константа; a_j- стан других нейронів; x_{ij} - вага міжнейронних зв'язків; A - стан входів нейромережі (вихідні дані); j- номер входа нейрона.

Правило модифікації вагів зв'язків при навчанні мережи

$$x_{ij}^{m+1} = x_{ij}^m + \Delta x_{ij}^m \Delta t,$$

де m - номер цикла адаптації, Δt - шаг модифікації,

$$\Delta x_{ij}{}^{m} = -\sum_{k=0}^{p} \Delta_i^k a_j^k,$$

$$\Delta_i^{k-1} = \frac{\left(\sum x_{ij}\Delta_j^k + \frac{\partial H}{\partial a_i^k}\right)\left(1-\left|a_i^k\right|\right)^2}{a}.$$

де Δi для всіх k вираховується як

$$H = \frac{1}{2}\sum_{i,k}\left(a_i^k - \delta_i^k\right)^2,$$

Цільова функція для нейронної мережи

де δ_i- необхідний стан нейрона.

Описана процедура являється итераційною і закінчується при досягненні необхідної точності рішення задачі чи при закінченні часу, виділеного на навчання нейромережі.

Використання нейромережного аналіза дозволило отримати нейронну модель, здатну прогнозувати корозійні властивості сталей в залежності від їх хімічного складу і концентрації домішок.

В дослідах використовували легуючу домішку – марганець у порошкообразному металевому вигляді виробництва Нікопольського феросплавного заводу. Хімічний і гранулометричний склад марганця відповідав ГОСТам і ТУ.

Хімічний склад метала визначали стандартними методами (ГОСТ22536.1–88 і ГОСТ22536.6-88) і методом енергодисперсійного аналіза (з використанням енергодисперсійноі приставки “Link” та растрового електронного мікроскопа "JSM-35").

Результати експериментів і їх обговорення.

Перш за все слід відмітити, що дані, наведені на рис.2.9, отримані в обмеженому діапазоні умов, матеріалів і термінів випробувань, що не дозволяє провести масштабний аналіз залежностей критерія корозійних властивостей сталі від концентрації шкідливої домішки – сірки, а також

корисної, з металургійної точки зору, добавки – марганця. Очевидним виявляється тільки наявність визначених сімбатних (нелінійних) зв'язків між змінними величинами.

В той же час аналіз результатів, наведених на рис.2.9, однозначно показує на наступне. Із збільшенням вмісту в дослідних електродах легуючої добавки – марганцю покращуються корозійні параметри сталей. Найбільш низькі і стабільні значення показника $V_{кор}$ досягаються при вмісті марганцю в дослідних електродах в кількості 23-25%.

Із данних, приведених на рис.2.9, видно, що швидкість корозії зразків різко знижується зі зменшенням концентрації сірки в наплавленому металі, в зв'язку з чим необхідно обмежувати її вміст $\leq 0.025\%$.

Таким чином, отримані результати (див. рис.2.9) свідчать про складну залежність швидкості корозії від вмісту в дослідних сталях легуючої домішки – марганця і шкідливих вкраплень – сірки. Тому в такому випадку скористаємся для аналіза експериментальних даних нейромережним моделюванням.

Відомо [39-42], що структура і методи навчання ШНМ залежать від якісного масиву експериментальних даних, подаваємих на вхід ШНМ і складності вивчаємих корозійних процесів руйнування. Результати комп'ютерних експериментів по вибіру структури ШНМ і її наступному навчанні дозволили вибрати число нейронів в схованому шарі, причому помилка навчання і тестування вибраної структури НМ, недивлячись на різний алгоритм навчання, несуттєво відрізняється при аналізі критерія корозійного ушкодження (в якості прикладу в табл.2.1 приведені результати навчання і тестування ШНМ по критерію $V_{кор}$).

Середньоквадратичні помилки навчання і тестування складають відповідно 0.9-3.2 і 3.1-6.7%, що свідчить про добру навчаність ШНМ і її здатності з достатньо малою помилкою передбачати значення показника корозійних властивостей матеріалів.

В якості прикладу на рис.2.10 приведені деякі результати навчання ШНМ для критерія $V_{кор}$. Чим краще навчена ШНМ, тим ближче експериментальні і передбачені мережею значення $V_{кор}$, тобто крива залежності других від перших повинна розміщуватися під кутом 45 градусів до осів координат.

Таблиця 2.1

Оптимальні параметри ШНМ для прогнозування корозійного параметра $V_{кор}$ і помилка ШНМ при навчанні і тестуванні

Корозійний параметр на виході мережі	Кількість нейронів в схованому шарі мережі	Помилка навчання мережі	Помилка тестування мережі	Алгоритм навчання	Число циклів навчання
$V_{кор}$	6	0.047	0.0911	ЛМ	325
	6	0.034	0.0734	ССГ	267

Примітка: ЛМ – метод Левенберга-Маркара; ССГ – метод спуска по спорідненим градієнтам.

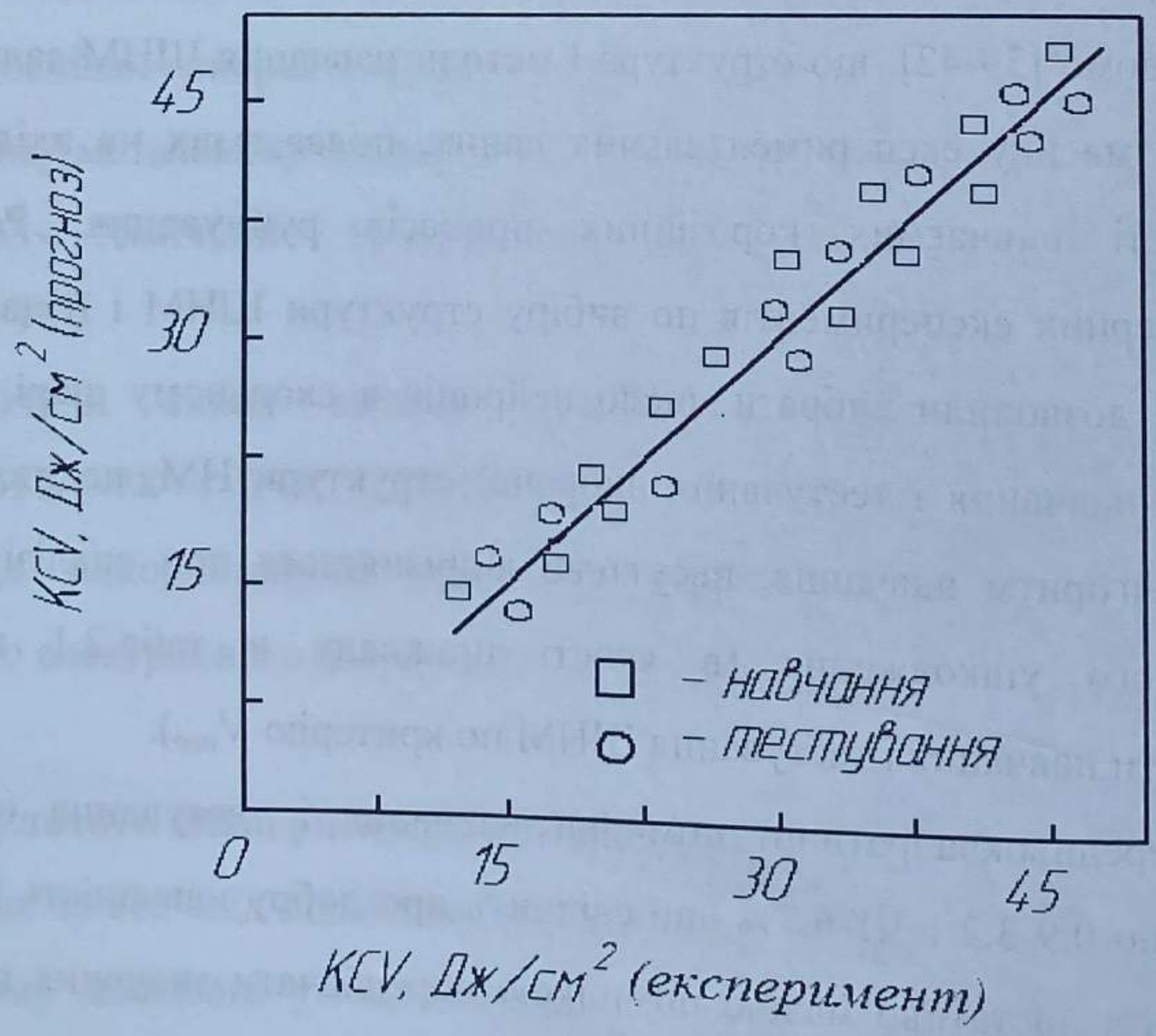


Рис.2.10.Залежність прогнозних навченою НМ значень $V_{кор}$ від експериментально встановлених

При оцінці впливу кожного з вхідних параметрів (концентрація легуючої добавки марганця і домішки сірки) на якість критеріїв значимості служила ступінь погіршення роботи ШНМ у випадку його відсутності [30].

Чутливість кожної змінної окремо навчаючої і тестової підмножини оцінювали по трьом параметрам – "Ранг", "Помилка" і "Відношення". Значення цих параметрів і їх роль при проведенні навчаючих і тестових операцій детально описана в роботах [27,28].

Із даних табл.2.2 видно, що сильніше всього на показник $V_{кор}$ впливає концентрація сірки значно слабше вміст марганця в металі . Таким чином, найбільш значним вхідним параметром для розглянутого показника корозійного ушкодження виявляється концентрація сірки в наплавленому металі.

Навчені ШНМ використовували для прогнозування показника корозійних ушкоджень $V_{кор}$ як в середині області експериментально апробованих параметрів, так і за її межами.

Таблиця 2.2

Вплив концентрацій марганця і сірки на показник корозійного ушкодження $V_{кор}$ зварювальних швів на низьковуглецевій сталі

Параметр	Вхідні змінні			
	Навчання		Тестування	
	концентрація		концентрація	
	Mn	S	Mn	S
Ранг	0.126	0.246	0.084	0.137
Помилка	0.156	0.293	0.123	0.243
Відхилення	10.433	17.784	8.938	12.136

Із застосуванням нейромережевого методу моделювання отримано прогнозну модель поведінки зварювального шва, виконаного на низьковуглецевій сталі марки 3, в корозійному середовищі (рис.2.11).

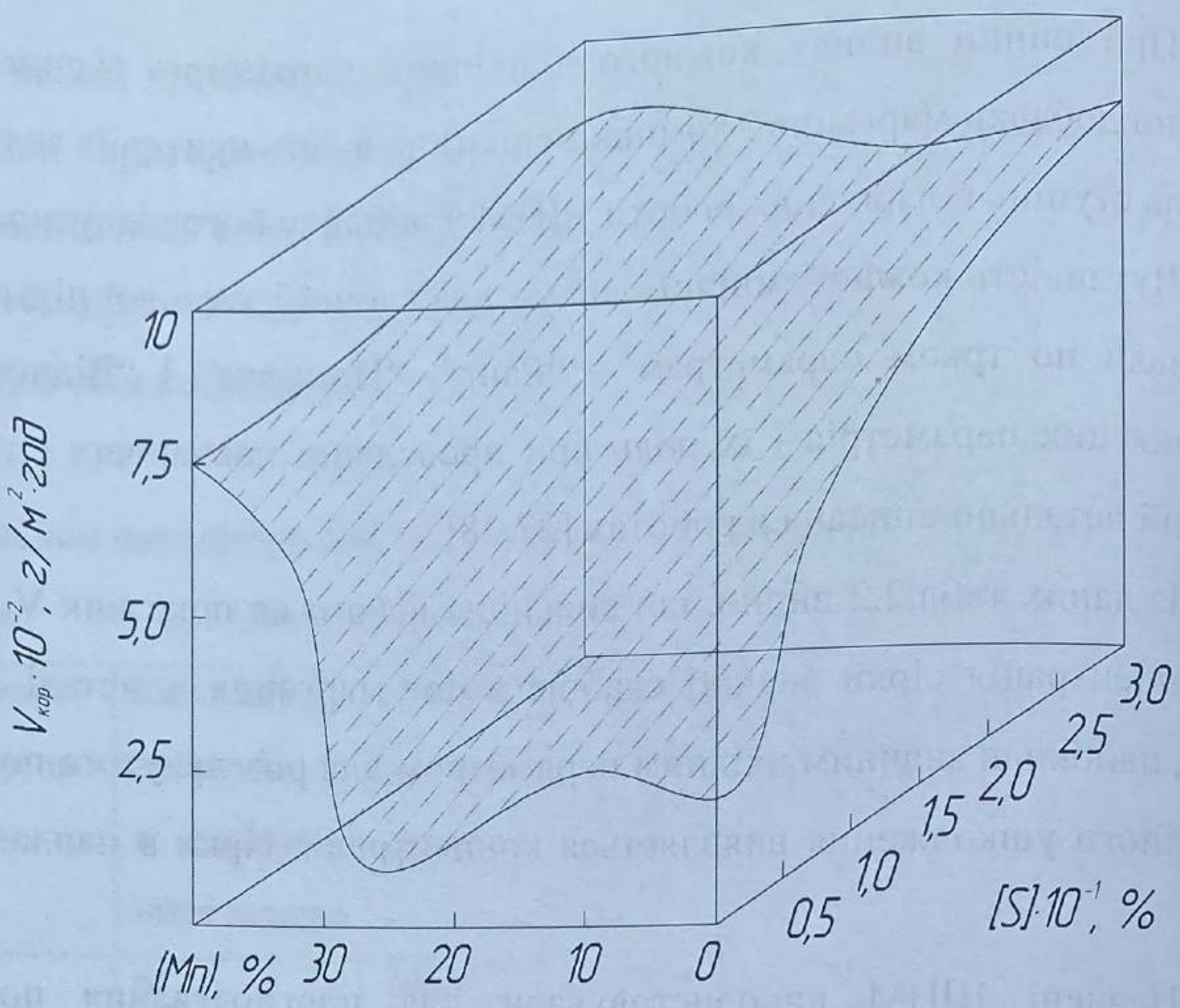


Рис.2.11.Нейромережний аналіз швидкості корозії зразків наплавленого металу в корозійно-агресивному модельному середовищі NACE з різним вмістом марганця металевого в електродному покритті і концентрації розчиненої в металі сірки

Із рис.2.11 видно одночасний сумісний вплив вмісту сірки в наплавленому металі і марганця металевого в електродному покритті на швидкість корозії зразків. В той же час можна ствердувати, що при вмісті марганця в покритті в межах 23-25% значно знижується схильність наплавленого метала до корозії. Це дозволило оптимізувати вміст марганцю металевого, який вводиться в покриття у вигляді порошка, обмеживши його діапазоном 22-25%.

Із даних, наведених на рис.2.8 і 2.9, видно, що збільшення вмісту марганця металевого в покритті суттєво знижує вміст розчиненої сірки в наплавленому металі. При чому така тенденція характерна для сталей з різним вмістом сірки в поверхневих шарах і з різним терміном експлуатації. Наприклад, для сталі з терміном експлуатації 20 років

початковий вміст сірки в поверхневому шарі метала (до 1 мм) складав близько 0.52%, то введення в покриття марганця металевого в кількості 20-25% дозволило знизити вміст сірки в наплавленому металі до 0.03-0.045%, тобто в 12.6-17.3 раз.

З використанням нейромережного методу аналізу отриманих експериментальних результатів була побудована просторова модель одночасного впливу вмісту сірки в поверхневих шарах метала гідротехнічного обладнання і марганця металевого в електродному покритті (рис.2.12), з якої видно області високої і низької стійкості проти утворення гарячих тріщин в процесі зварювання металу з різними термінами експлуатації в агресивному середовищі.

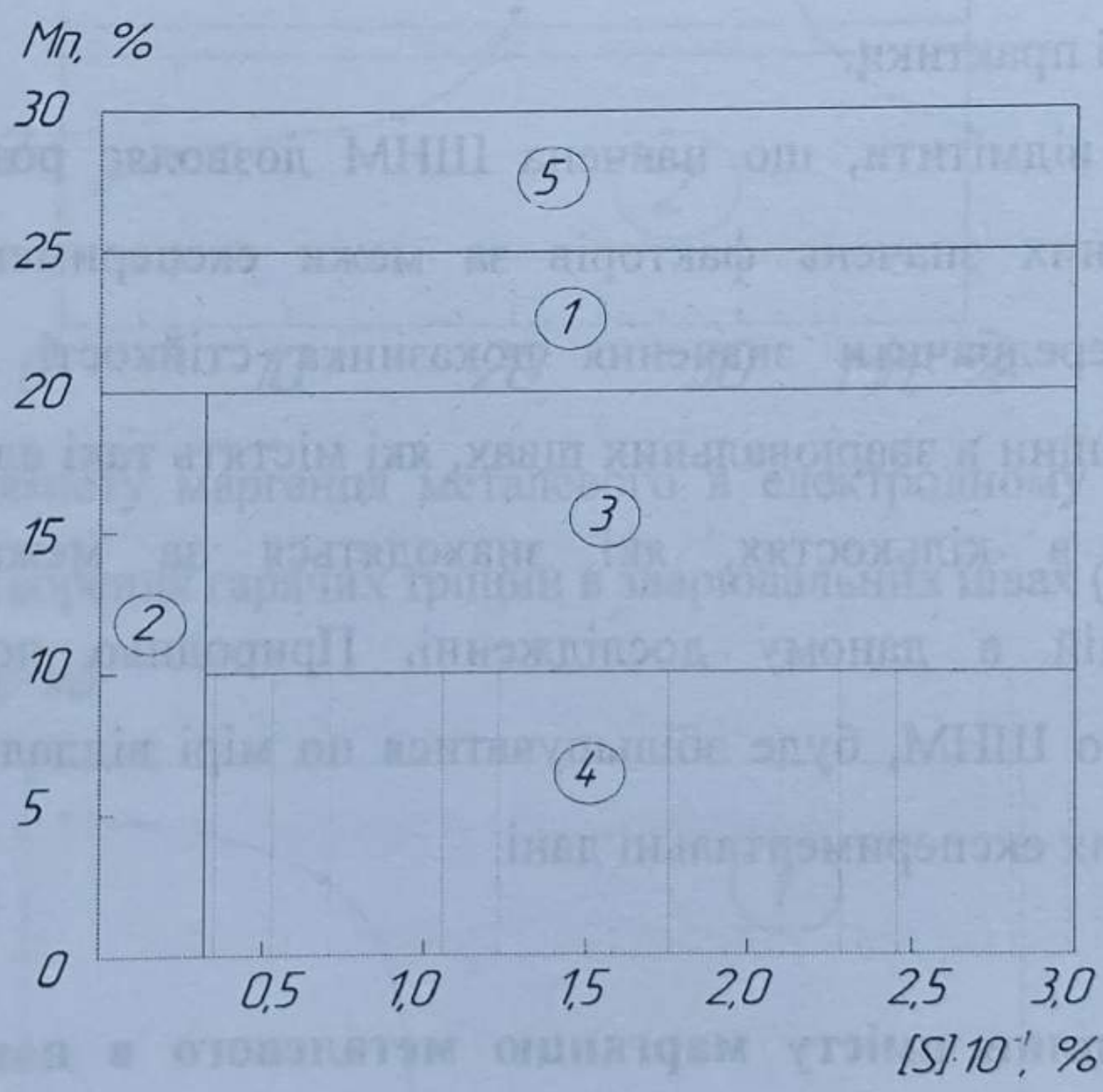


Рис.2.12.Передбачені НШМ області стійкості проти утворення гарячих тріщин в зварювальних швах, виконаних на низьковуглецевій сталі ВСт3сп з різним вмістом в поверхневих шарах сірки електродами АНМ з різним вмістом марганця металевого в покритті: 1 – області високої стійкості проти гарячих тріщин; 2 – область змінної стійкості; 3 – область невисокої стійкості; 4 – область дуже низької стійкості; 5 – область нестабільної стійкості

Щоб виявнити, який тип тріщиностійкості відповідає певним вмістам марганця в покритті і сірки в металі, необхідно було за допомогою навчених нейромережних моделей отримати набори залежностей виду $A = f(C_{Mn}, C_{Si})$ і визначити лінії цих залежностей для різних, наперед вибраних, критичних значень показника А. Ці лінії і будуть визначати границі станів у відношенні до тріщиностійкості. Аналіз отриманих результатів за допомогою нейромережного моделювання дозволив побудувати діаграму прогнозованих областей тріщиностійкості конструкційних низьковуглецевих сталей, довготривало експлуатуємих в корозійно-активних середовищах (рис.2.12). Отримані за допомогою нейромережного моделювання результати добре узгоджуються з даними, відомими з літератури і практики.

Слід відмітити, що навчена ШНМ дозволяє розширити діапазон прогнозованих значень факторів за межи експериментальних данних, зокрема передбачити значення показника стійкості проти утворення гарячих тріщин в зварювальних швах, які містять такі елементи, як сірку і марганець в кількостях, які знаходяться за межами розглянутих концентрацій в даному дослідженні. Природньо помилка прогнозу, видаваємого ШНМ, буде збільшуватися по мірі віддалення від границь, визначаючих експериментальні дані.

2.3.Вплив вмісту марганцю металевого в покритті і сірки в поверхневих шарах метала на стійкість наплавленого метала проти утворення гарячих тріщин

Кількісну оцінку схильності електродів до утворення гарячих тріщин проводили за методикою МВТУ ім.М.Є.Баумана на установці ЛТП-1-6М. Критерієм спротиву метала шва утворенню гарячих тріщин при зварюванні служив показник А (мм/хв), характеризуючий мінімальне значення швидкості деформування, при якій спостерігається утворення гарячих тріщин. Зварку виконували на змінному струмі на режимах

$I_{зв}$=180А, $U_д$=22-24В, $V_{св}$=14 м/год. Перед випробуваннями електроди прокалювали при температурі 260°С на протязі 1 год.

Результати експериментальних досліджень наведені на рис.2.13-2.15.

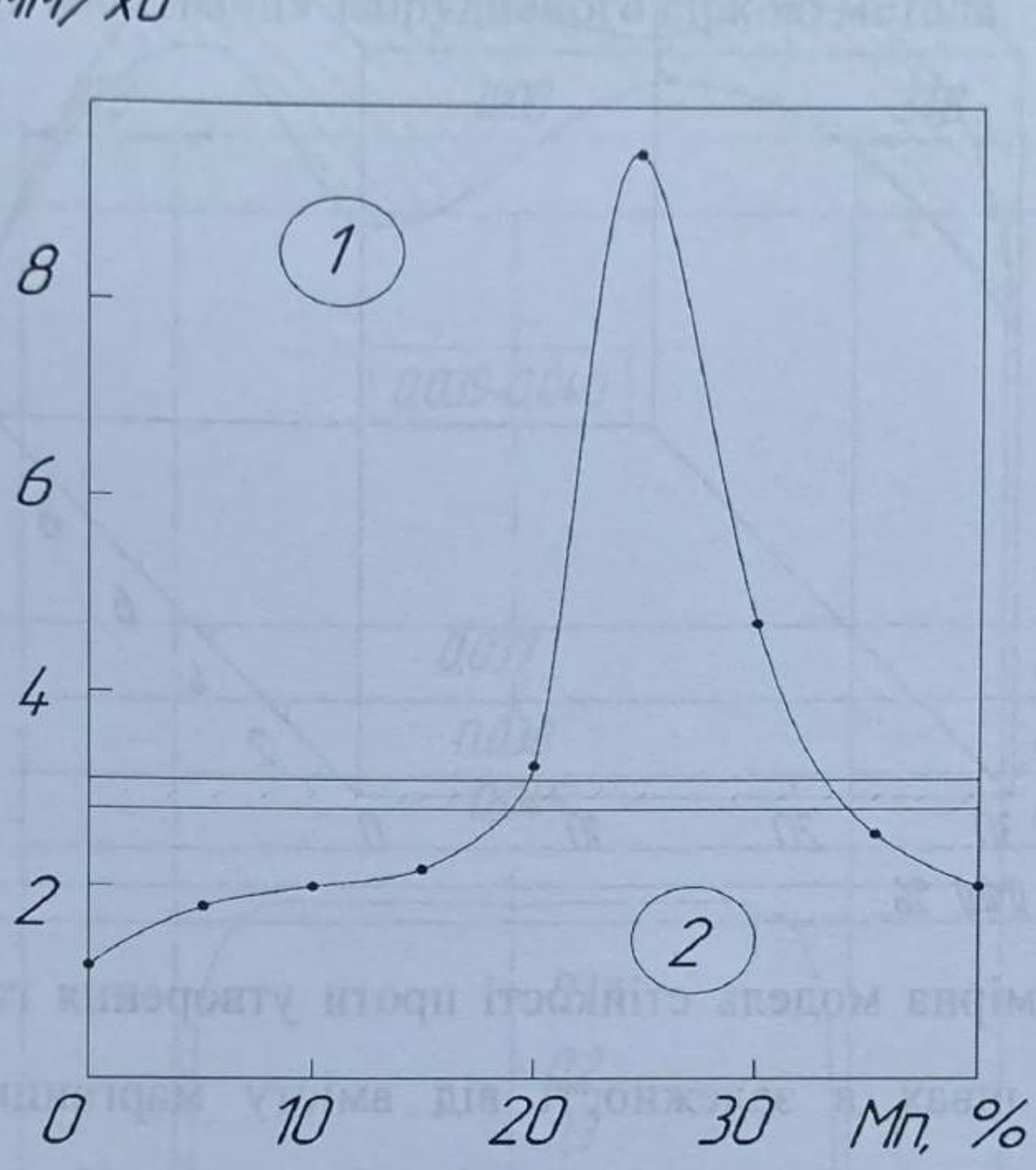


Рис.2.13. Вплив вмісту марганця металевого в електродному покритті на стійкість проти утворення гарячих тріщин в зварювальних швах (показник А)

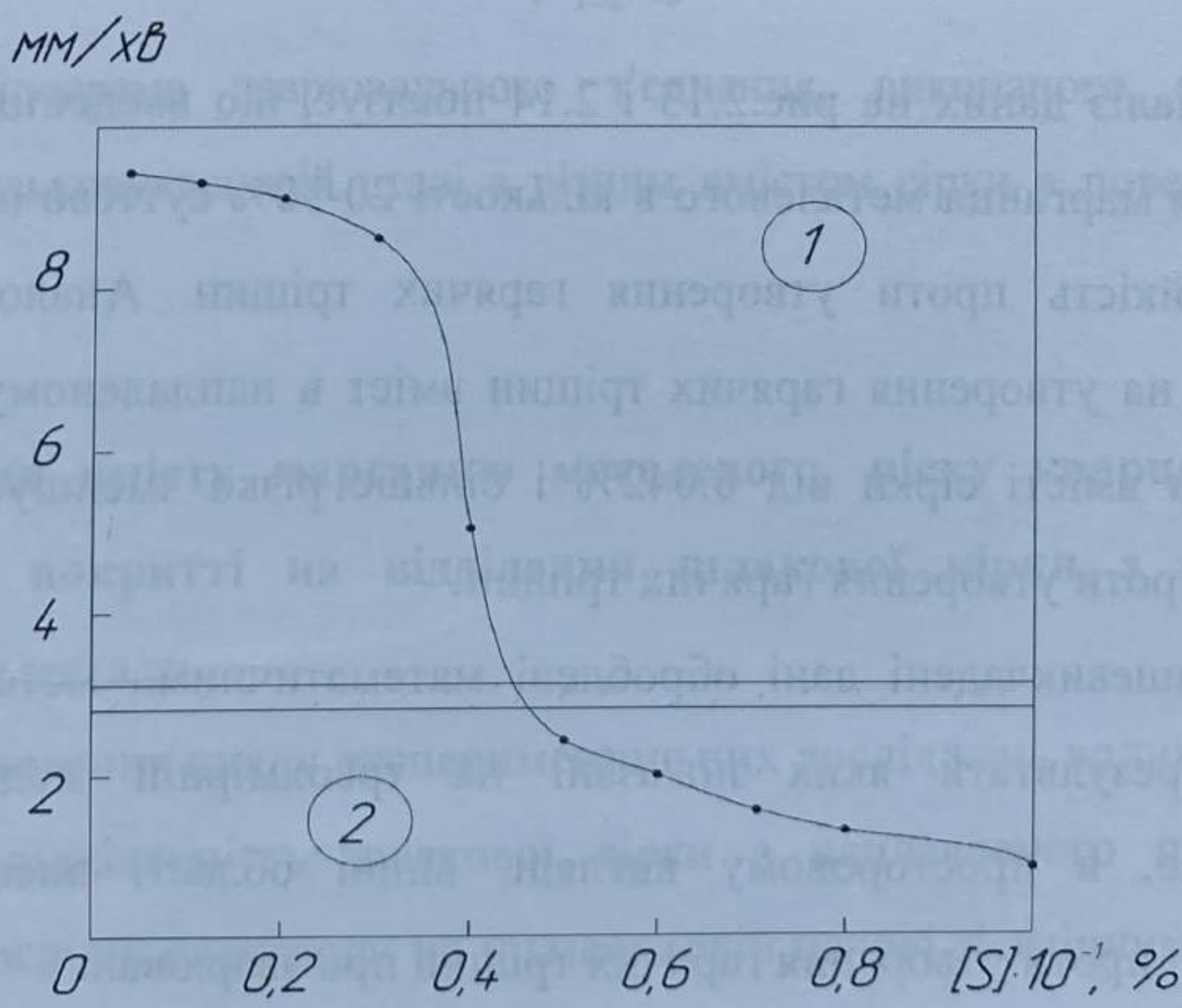


Рис.2.14. Вплив концентрації сірки в наплавленому металі на стійкість проти утворення гарячих тріщин в зварювальних швах (показник А)

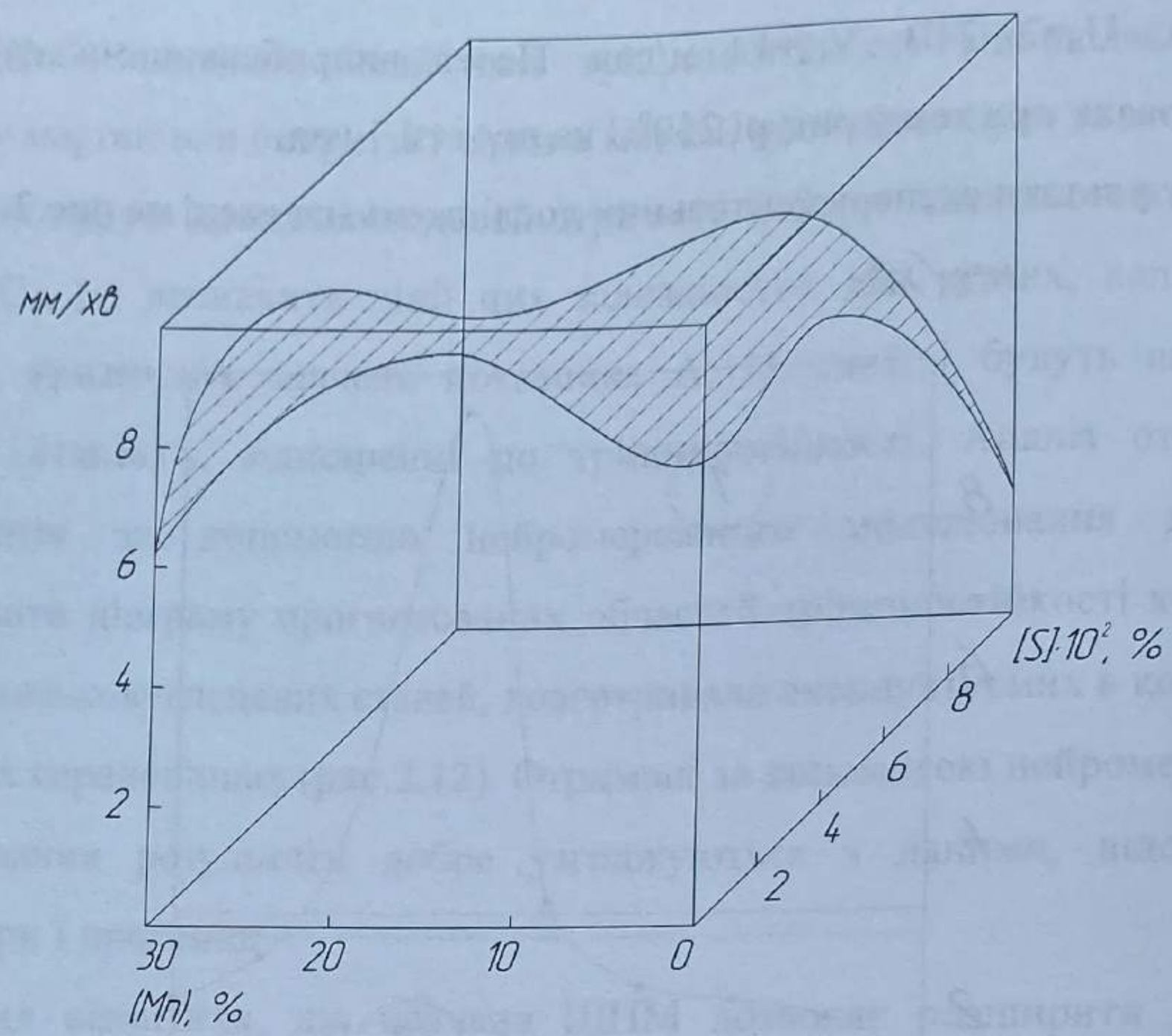


Рис.2.15.Трьохмірна модель стійкості проти утворення гарячих тріщин в зварювальних швах в залежності від вмісту марганцю металевого в електродному покритті і концентрації розчиненої сірки в поверхневих шарах метала довготривалої експлуатації в корозійному середовищі

Аналіз даних на рис.2.13 і 2.14 показує, що введення в електродне покриття марганця металевого в кількості 20-30% суттєво підвищує (в 4-5 раз) стійкість проти утворення гарячих тріщин. Аналогічним чином впливає на утворення гарячих тріщин вміст в наплаленому металі сірки. Так, при вмісті сірки від 0.042% і більше різко зменшується стійкість метала проти утворення гарячих тріщин.

Вищевикладені дані оброблені математичними методами моделювання, результати яких показані на трьохмірній моделі (рис.2.15). Наглядно, в просторовому вигляді, видні області високої і низької стійкості проти утворення гарячих тріщин при зварюванні.

На рис.2.16 представлена профілограма зварного з'єднання, виконаного ільменітовими електродами марки АНМ-1. Видно, що зварю-

вальний шов очищається від сірки і її вміст не перевищує 0.04-0.05 %, тобто зниження вмісту сірки відбувається більш ніж в 10 раз, що дозволяє гарантовано підвищити стійкість метала щва проти утворення гарячих тріщин в процесі зварювання забрудненого сіркою метала.

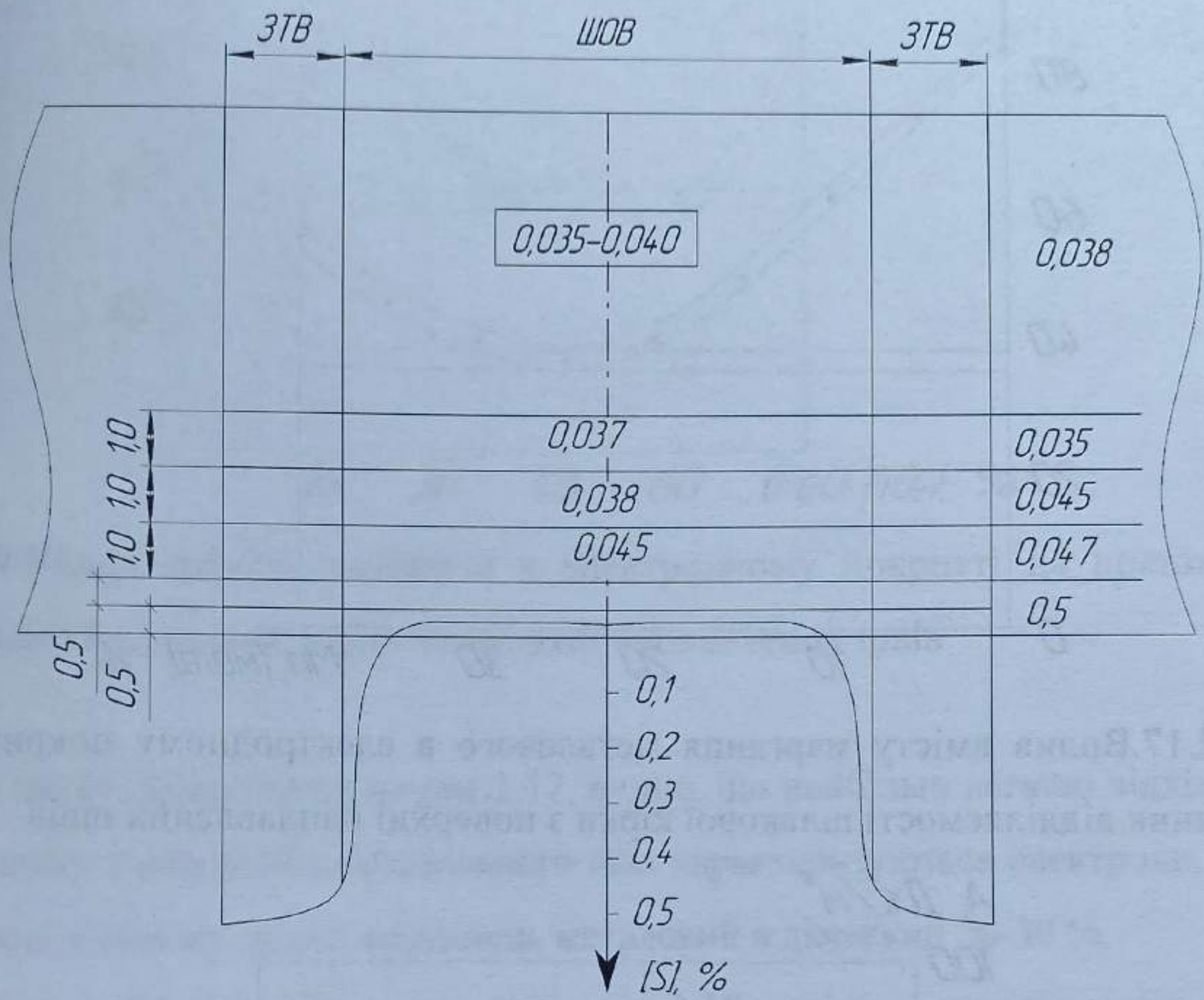


Рис.2.16.Профілограма зварювального з'єднання, виконаного електрода АНМ-1, на низьковуглецевій сталі з різним вмістом сірки в поверхневому шарі

2.4.Вплив вмісту марганцю металевого, піску кварцевого та ільменіту в покритті на відділення шлакової кірки з поверхні наплавленого металу

Для проведення циклу експериментальних досліджень впливу складу покриття на відділяємість шлакової кірки з наплавленого шва були виготовлені дослідні електроди на ільменитовій основі зі змінним вмістом ільменіту, піску, слюди мусковит та марганцю металевого (у вигляді порошка). Електроди виготовляли на натрійово-калійовому рідкому склі.

Результати вимірювань показника відділяємості шлакової кірки з поверхні одношарових зварювальних швів показані на рис.2.17-2.19.

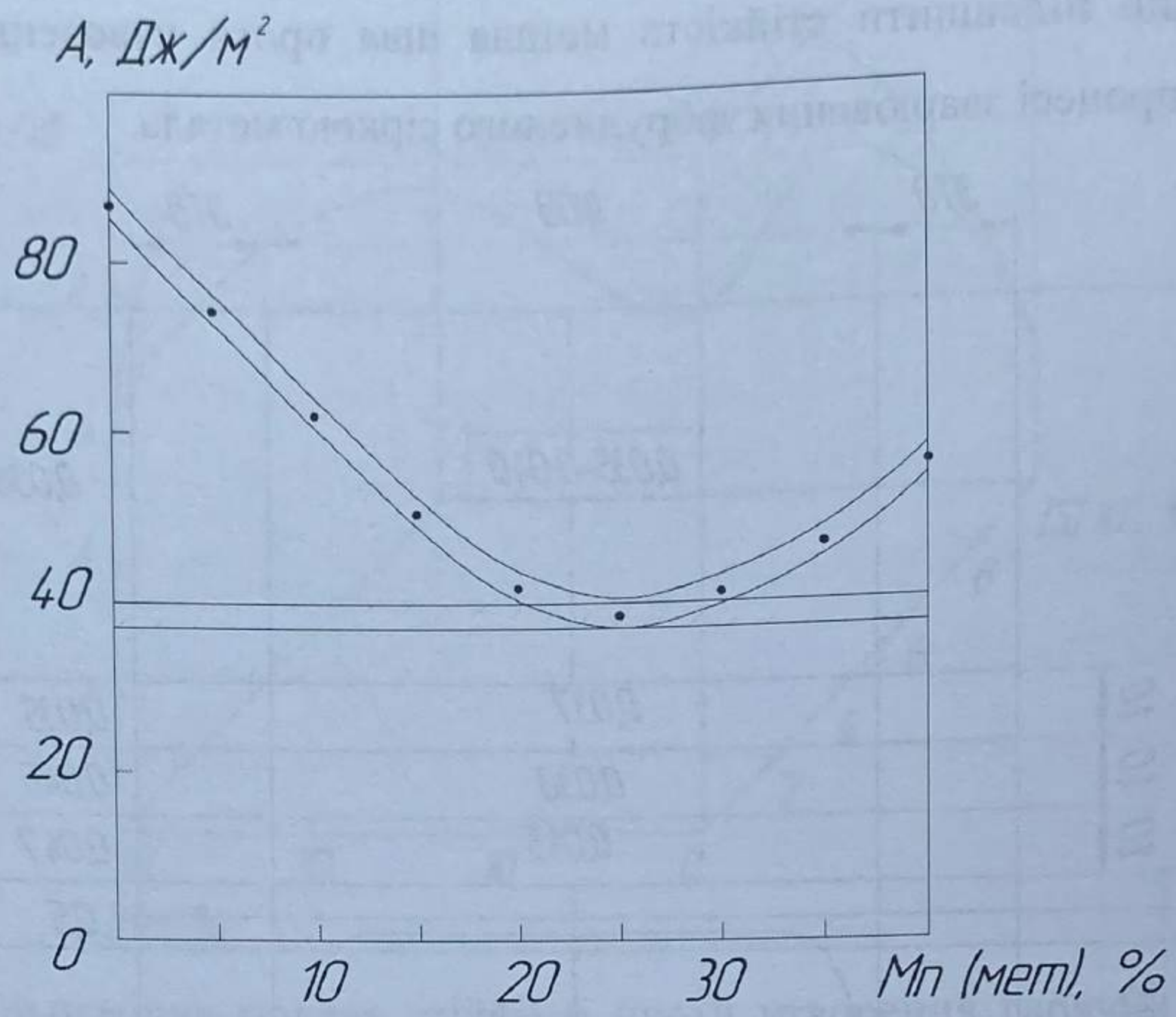


Рис.2.17.Вплив вмісту марганця металевого в електродному покритті на показник відділяємості шлакової кірки з поверхні наплавлених швів

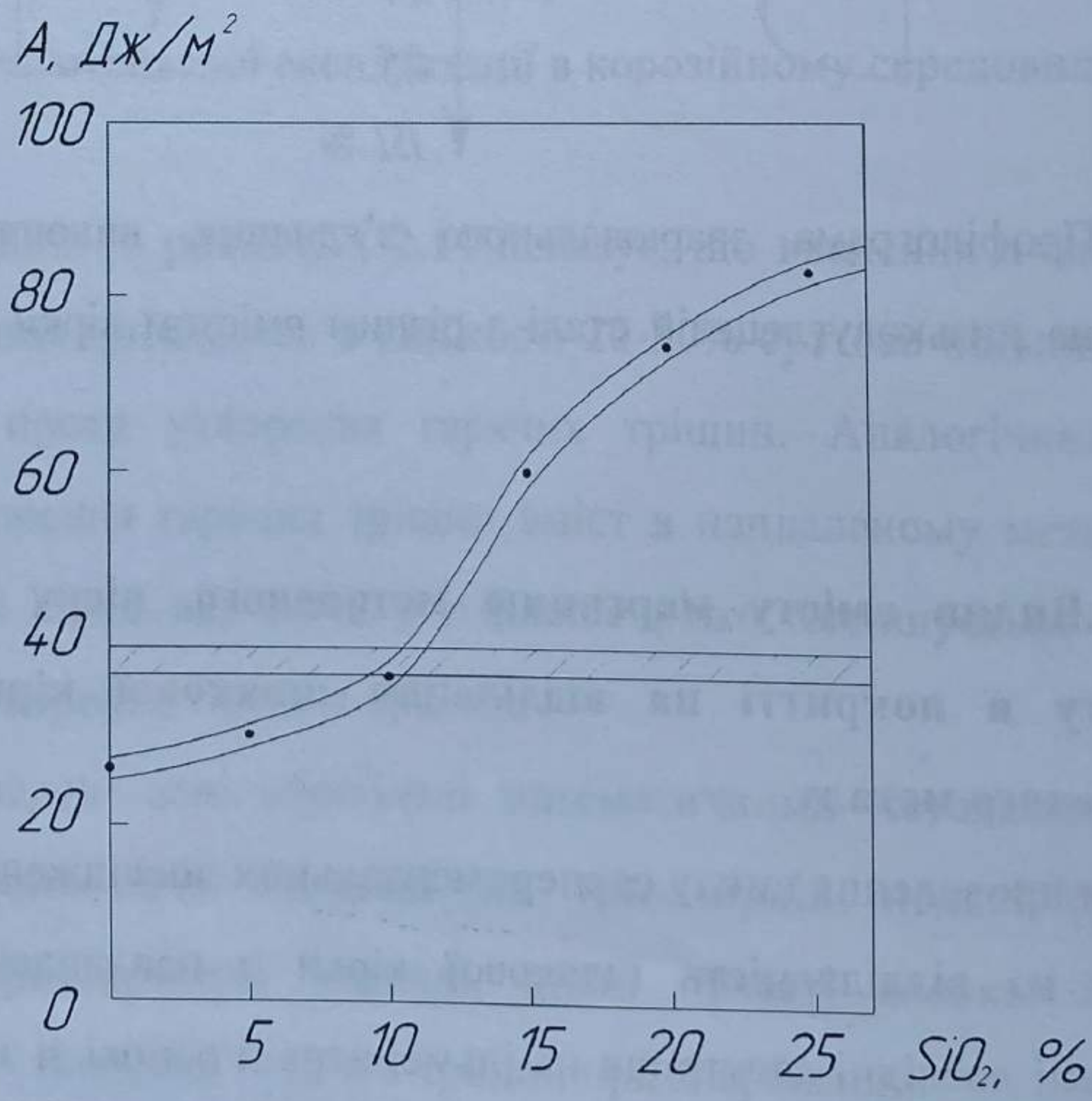


Рис.2.18.Вплив вмісту піска кварцевого в електродному покритті на показник відділяємості шлакової кірки з поверхні наплавлених швів

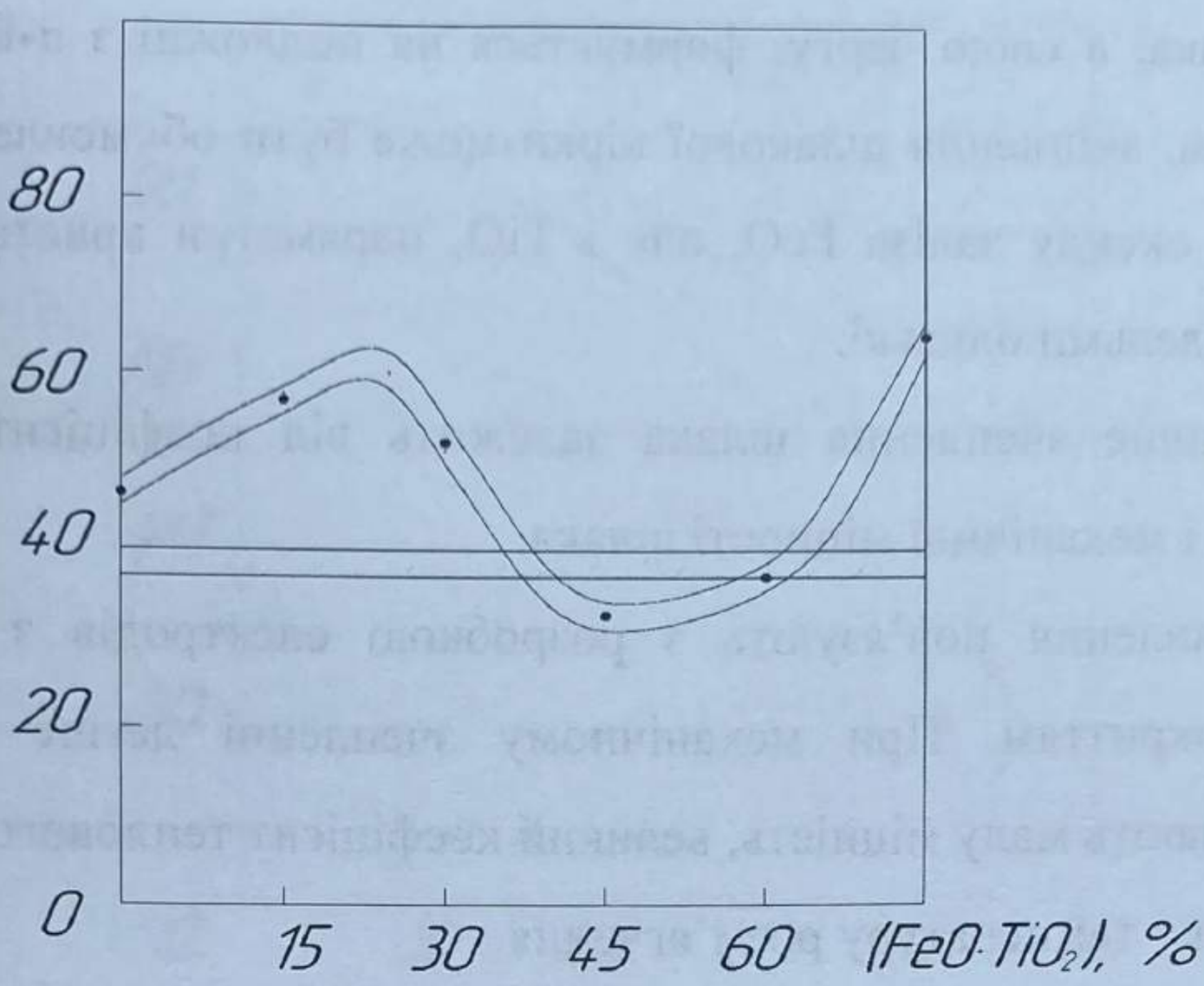


Рис.2.19.Вплив вмісту ільменита в електродному покритті на показник відділяємості шлакової кірки з поверхні наплавлених швів

Із даних, приведених на рис.2.17, видно, що найбільш легкою відділяємістю шлаку з поверхні зварювального шва характеризуються електроди, які утримують в своєму складі марганець металевий в діапазоні 20-30 %.

Слід звернути увагу на дані рис.2.18, звідки видно, що пісок кварцевий при вмісті в покритті більше 10% значно погіршує відділяємість шлака з поверхні шва, що добре узгоджується з даними, відомими з літератури і практики.

Найбільш складна залежність впливу вмісту ільменита в покритті на відділяємість шлакової кірки (рис.2.19). Так, при вмісті ільменита від 35 до 60% показник відділяємість шлаку з поверхні наплавленого метала має найбільш низькі значення, тобто шлак самовідділяється з поверхні метала, тобто не потрібно прикладувати зусилля для видалення шлаку. Погіршення відділяємості шлаку з поверхні метала при вводі в покриття ільмениту пояснюється утворенням в процесі кристалізації шлакової кірки епітаксиального шару із моноокисиду титана (TiO), яка міцно з'єднана з поверхневим шаром метала в силу майже близості значень параметрів

кристалографічної гратки TiO (α=4.235 Å – ангрестрем) з основою FeO (α=4.30Å), яка, в свою чергу, формується на подложці з α-Fe (α=2.86Å). Таким чином, зчіплення шлакової кірки може бути обумовлене не тільки утворенням оксиду заліза FeO, але і TiO, параметри кристалографічних граток яких вельми близькі.

Механічне зчеплення шлака залежить від коефіцієнта теплового розширення і механічної міцності шлака.

Їх появлення пов'язують з розробкою електродів з низькоокислюючим покриттям. При механічному зчепленні легше видаляються шлаки, які мають малу міцність, великий коефіцієнт теплового розширення і більш низьку температуру розм'ягчення.

Найбільш вірогідні значення коефіцієнта теплового розширення (КТР) отримують при використанні диференційного ділатометра системи "Шевенара" і вакуумного ділатометра з фотозаписом моделі DRV-49 фірми "Алеслер" (Швейцарія) [43,44].

Нами встановлено (рис.2.20), що відокремлюємість шлакової кірки покращується із збільшенням різниці між коефіцієнтом терморозширення метала і шлака, що співпадає з раніше отриманими даними дослідників [43,44]. Так, при більш низькому значенні коефіцієнта терморозширення метала шлакова кірка, охолоджуючись, буде стискаться повільніше, чим метал. При цьому виникають стискуючі (сколюючі) напруження і кірка буде відскакувати від поверхні метала самовільно. Це характерно для випадків зварювання у неглибоку розділку крайок стика. Наоборот, при зварюванні монтажних стиків, маючих глибоку V-образну розділку, зменшити заклинювання шлаку можна за рахунок його дуже високого КТР, значення яких повинно перевищувати КТР зварюємого метала у крайньому випадку в 2-3 раза (рис.2.21).

Отримані результати нами враховувалися при розробці нових електродних покриттів з метою підвищення зварювально-технологічних властивостей.

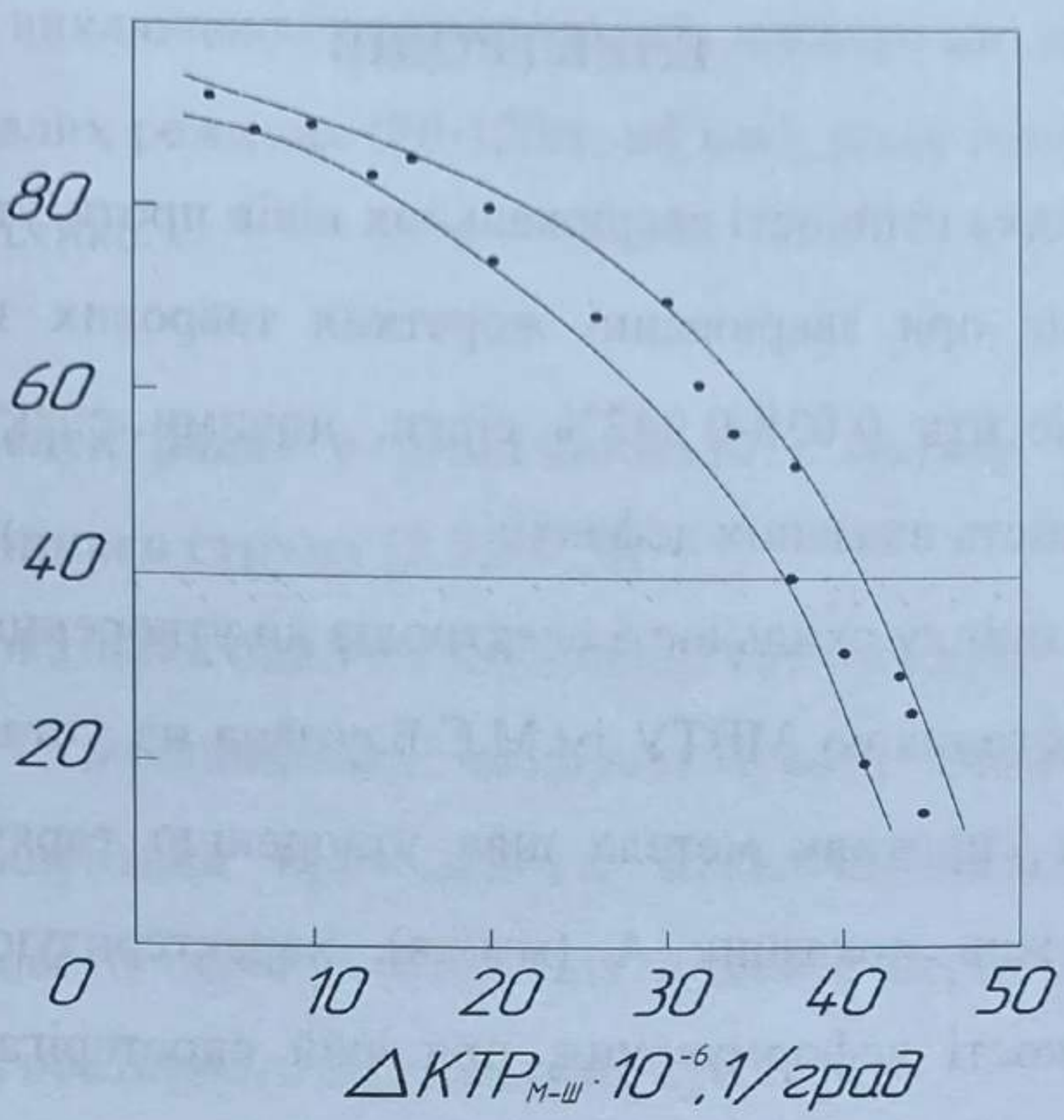


Рис.2.20.Залежність показника відділяємості шлака А від різниці між КТР метала і шлака. Режими зварювання: $I_{зв}$=180А; $U_д$=23-24В; діаметр електрода 4 мм

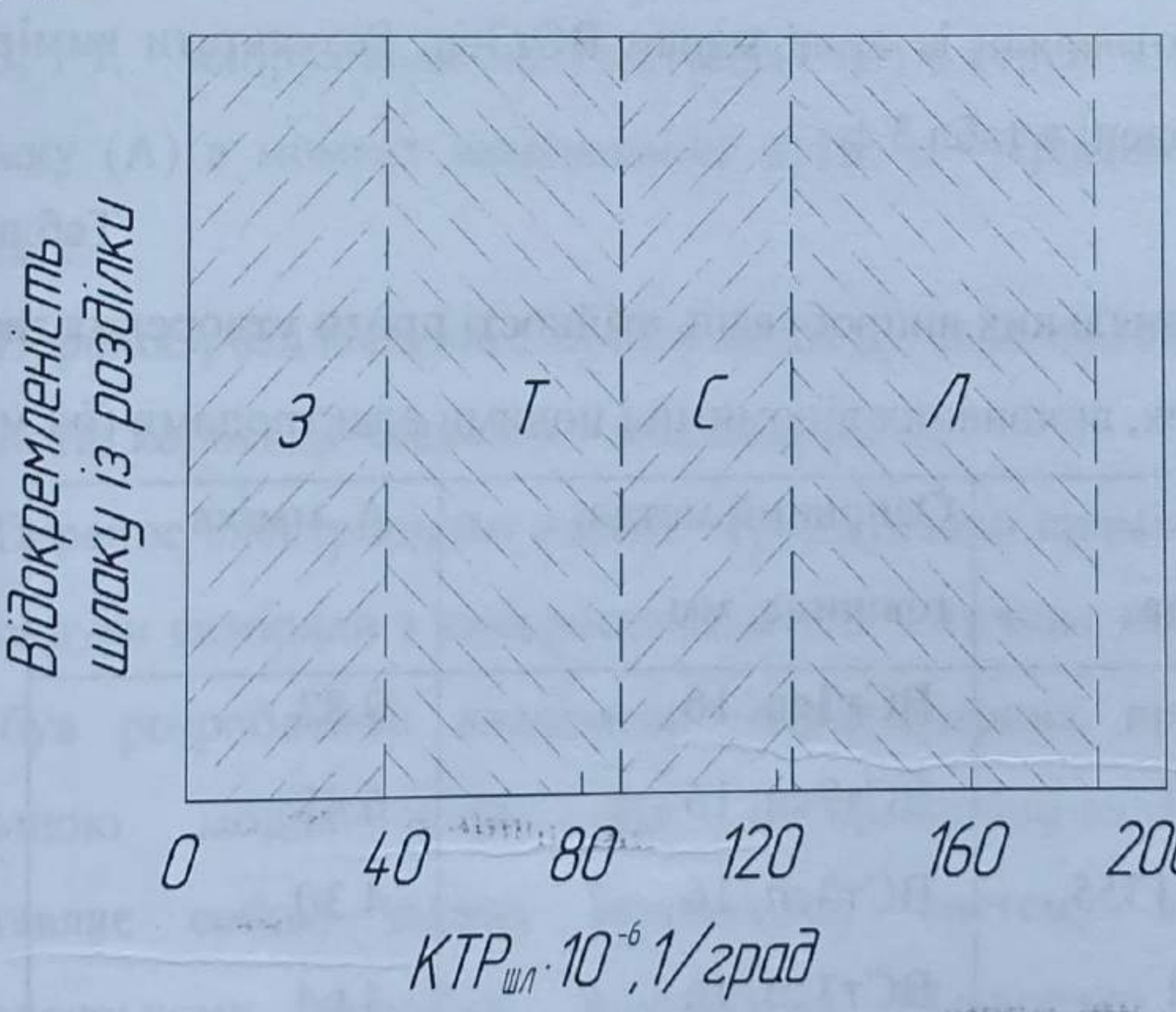


Рис.2.21.Залежність відокремлюємості шлака від його коефіцієнта термічного розширення при зварюванні в розділку. Області Л, С і Т – відповідно легка, середня і трудна відокремленість шлака із розділки; З – заклинювання шлака в розділці монтажного стика

РОЗДІЛ 3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ВИПРОБУВАННЯ НОВИХ ЕЛЕКТРОДІВ

Якісна оцінка стійкості зварювальних швів проти утворення гарячих тріщин виконана при зварюванні жорстких таврових з'єднань із сталі ВСт3сп, яка містить 0.038-0.042% сірки, новими електродами АНМ-1 показала відсутність вказаних дефектів.

Кількісну оцінку схильності електродів до утворення гарячих тріщин проводили за методикою МВТУ ім.М.Є.Баумана на установці ЛТП-1-6М [16]. Критерієм спротиву метала шва утворенню гарячих тріщин при зварюванні служив показник А (мм/хв), характеризуючий мінімальне значення швидкості деформування, при якій спостерігається утворення гарячих тріщин. Зварку виконували на змінному струмі на режимах $I_{зв}$=180А, $U_д$=22-24В, $V_{св}$=14 м/год. Перед випробуваннями електроди прокалювалися при температурі 360°С на протязі 1 год. Зразки для випробувань виготовляли із сталі марки ВСт3сп. Результати вимірювань показника А наведені в табл.3.1.

Таблиця 3.1

Результати порівняльних випробувань стійкості проти утворення гарячих тріщин в швах, виконаних відомими і новими електродами (ǿ4 мм)

Марка електрода	Основний метал, товщина, мм	А, мм/хв
АНМ-1	ВСт3сп, 16	9.82
АНО-27	ВСт3сп, 16	6.48
УОНИ-1355	ВСт3сп, 16	4.30
АНО-11	ВСт3сп, 16	4.64

Враховуючи, що критичне значення показника А для низьковуглецевих і низьколегованих сталей дорівнює 3-3.5 мм/хв, звертає на себе увагу висока стійкість проти утворення гарячих тріщин в швах, виконаних новими електродами.

Розроблені електроди володіють високими зварочно-технологічними властивостями, виключено "примерзання" електродів до виробів при зварюванні на малих режимах (90-120А, ǿ4 мм), шлак легко відділяється з розділки крайок стика.

Перенос електродного розплавленого металу і стабільність горіння дуги змінного струму [2,7,32-38]

В якості показника оцінки стабільності горіння дуги змінного струму авторами було запропоновано використовувати величину середньої швидкості нарощування проводимості міжелектродного проміжка на протязі преддугового періода, тобто від момента перехода струма через ноль до момента повторного запалювання дуги:

$$B_э = \frac{\gamma_э}{t_э} = \frac{I_э}{U_э t_э},$$

де $\gamma_з$ – проводимість дугового проміжка в момент запалювання дуги, $Ом^{-1}$;$U_з$ і $I_з$ - напруження на електродах (В) і струм в міжелектродному проміжку (А) в момент запалювання дуги; $t_з$ – тривалість преддугового періода, с.

Перенос розплавленого металу через дуговий проміжок оцінювали за тривалістю коротких замикань – показником $\tau_{кз}$.

Перенос електродного метала через дуговий проміжок і стабільність горіння дуги виміряли з використанням статистичних методів аналізу, для чого був розроблений аналізатор нестаціонарних процесів АНП-1 з подальшою модифікацією. Ця інформаційно-аналітична система представляє собою першу інноваційну систему в Україні і на постРадянському просторі, розроблена Макаренко В.Д. разом із спеціалістами Інституту ядерних досліджень НАН України і ІЕС ім.Є.О.Патона (Горпенюк В.М., Міліченко С.С., Пономарьов В.Є.) під керівництвом академіка НАНУ Походні Í.К. [33].

Приведена на рис.3.1 малогабаритна система АНП-2 відрізняється від першої моделі АНП-1 автономністю (має вбудовану мікроЕВМ), покращеними технічними характеристиками і призначається для роботи не тільки в лабораторних, але і в заводських умовах.

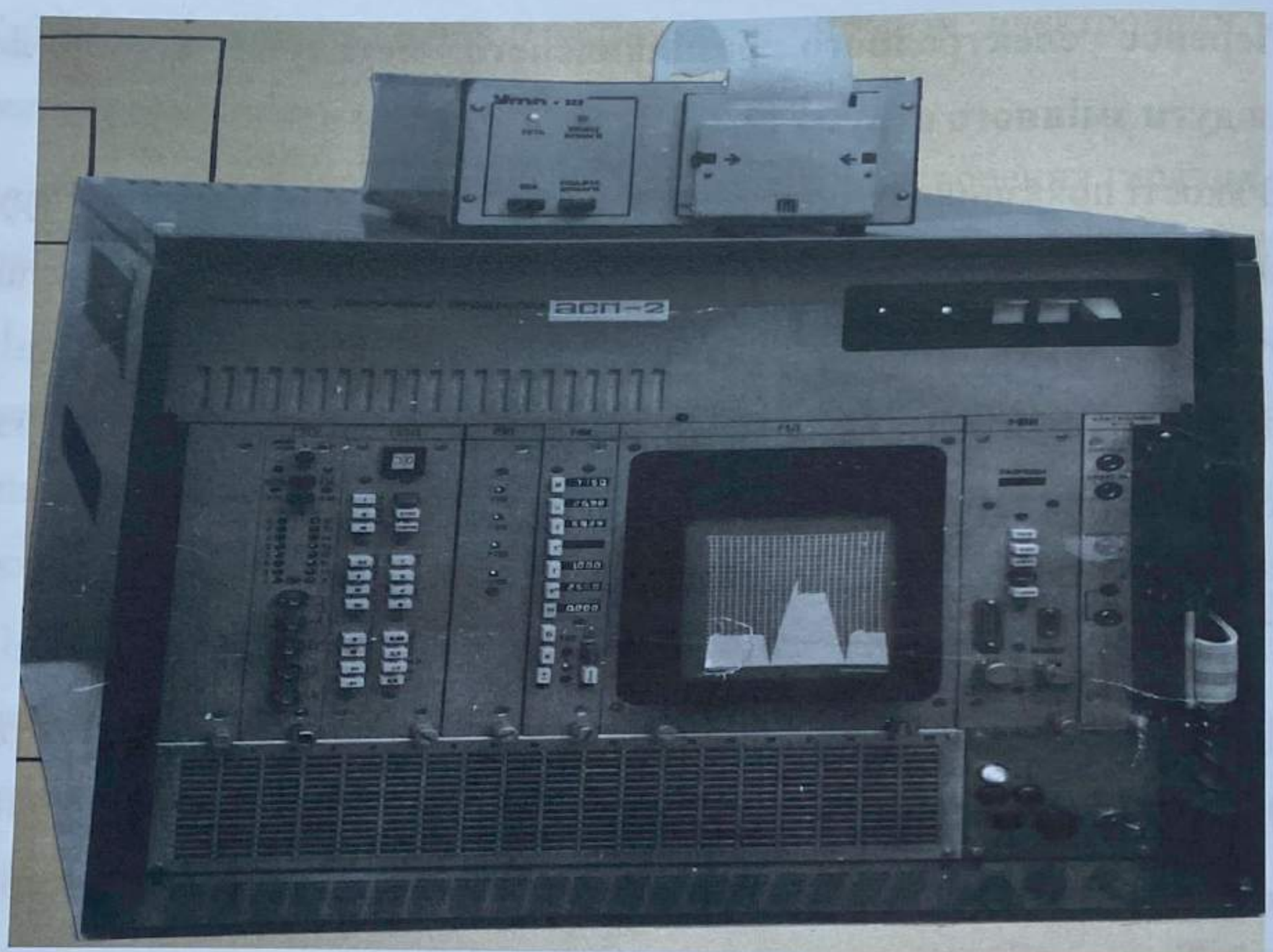


Рис.3.1. Інформаційно-вимірювальна система АНП-2

Інформайно-аналітична система АНП-2 дозволяє багатократно (в 100-1000 раз) скоротити термін статистичної обробки інформації з одночасним поглибленням її математичного аналіза.

Результати оцінки стабільності горіння дуги і характера переносу розплавленого метала приведені в табл.3.2. Зварку на змінному струмі проводили від трансформатора ТСД-500 з напруженням холостого ходу U_{xx} = 80В. Зварочний струм регулювали баластним реостатом. В якості джерела живлення при зварюванні постійним струмом служив генератор моделі SII фірми "Кельберг" (Германія).

Дані табл.3.2 показують, що електроди АНМ-1 характеризуються високою стабільністю горіння дуги і дрібнокрапельним переносом електродного метала. Зокрема, показник стабільності $B_з$ розроблених електродів майже в 3 рази вище, ніж електродів АНО-11, призначених для зварки змінним струмом.

Висока стабільність горіння дуги на змінному струмі дозволяє виконувати зварку новими електродами при використанні стандартних трансформаторів з невисоким напруженням холостого ходу ($U_{хх}$≥65В).

Таблиця 3.2

Результати вимірювань стабільності горіння дуги ($B_з$, $Ом^{-1}•с^{-1}$) і терміну коротких замикань ($\tau_{кз}$, мс). Електроди діаметром 4 мм

Марка електрода	160А	180А	110А	140А
	$B_з$	$B_з$	$\tau_{кз}$	$\tau_{кз}$
АНМ-1	291.5	312.4	9.6	6.8
АНО-27	178.2	194.8	12.0	9.1
Ferex 7018LT	111.9	126.1	16.7	13.2
Schwarz 3K	107.0	120.4	17.7	13.8
ОК48.23	114.3	143.4	17.5	14.5
АНО-11	102.8	139.8	17.9	15.3
48Н-11М	100.6	106.2	16.4	12.8
УОНИ-13/55	62.4	76.4	16.6	12.9
АНО-4	302.3	321.2	9.9	7.1

Суттєвою технологічною перевагою електродів АНМ-1 в порівнянні з УОНИ-13/55, АНО-11, ВП-6, ДСК-50, ОК48.23, Ferex 7018LT, Schwarz 3K і інш. виявляється те, що дрібнокрапельний перенос метала дозволяє виконувати зварку новими електродами в різних просторових положеннях на малих режимах ($I_{зв}$=90-140А для електродів ǿ4 мм), особливо у вертикальному і стельовому положеннях. Це важливо для зварки конструкцій із низьковуглецевих сталей, так як на малих струмах

досягається менший ввод тепла в зварочную ванну, що забезпечує дрібнозернисту структуру метала шва, сприяючу підвищенню його ударної в'язкості особливо при мінусових температурах.

По вмісту кисню і азоту в наплавленому металі нові електроди знаходяться на рівні серійно випускаємих електродів з покриттям основного вида, а по вмісту водню – в 1.3-1.5 раза нижче (табл.3.3), що забезпечує високу стійкість метала шва проти утворення пор. Низький вміст водню в наплавленому металі при зварюванні електродами АНМ-1, для яких характерний дрібнокрапельний перенос метала, спричинений скороченням часу існування крапель електродного металу і терміну їх взаємодії з атмосферою дуги.

Вміст дифузійного водню визначали витримкою зразків в гліцерині, а вміст остальних газів – методом вакуумної екстракції при розплавленні зразків на установці VH-6 фірми "Hereus" (Германія). Режим зварки: $I_{зв}$=180А,$U_д$=23-24В.

Таблиця 3.3

Вміст газів в наплавленому металі

Марка електрода	Вміст , $см^3/100г$			[N],%	[O], %
	$[H]_{діф}$	$[H]_{ост}$	$[H]_{сум}$		
АНМ-1	4.6	3.6	8.0	0.0058	0.042
УОНИ-1355	5.1	3.6	8.7	0.0067	0.047
АНО-11	3.7	2.4	6.1	0.0061	0.034

Характеристики розплавлення нових електродів приведені в табл.3.10.

Видно, що електроди АНМ-1 відрізняються низьким коефіцієнтом набризкування ($\alpha_{бр}$ =1.5-3.3%) і високою продуктивністю зварки {$\alpha_н$ =7.5-8.5 г/(А•год)}.

Таблиця 3.10

Характеристики розплавлення електродів

Марка електрода	Характеристики розплавлення				
	Коефіцієнт маси покриття, %	Вихід наплавленого метала, %	$G_н$, г/хв	$\alpha_{бр}$, %	$\alpha_н$, г/(А•год)
АНМ-1	35-40	84-90	22-26	1.5-3.3	7.5-8.5
УОНИ-1355	35-40	90-94	26-29	4.1-6.0	8.5-9.5
АНО-11	43-45	107-110	25-28	3.9-6.7	8.6-9.2

Санітарно-гігієнічні характеристики розроблених електродів АНМ-1, в порівнянні з дослідними промисловими електродами марки УОНИ-13/55, оцінювали згідно методики, розробленої Київським інститутом гігієни труда і профзахворювань академії наук України і основаній на принципі фільтрації забрудненого зварочними електродами потока повітря на фільтрах з тканини ФПП-15. Визначення основних інгредієнтів, які входять в склад зварочних аерозолей, проводилося за загально прийнятими методиками.

Результати вимірювань представлені в табл.3.11. Згідно отриманих даних, нові електроди по гігієнічним характеристикам знаходяться на рівні електродів УОНИ13/55.

Таблиця 3.11

Санітарно-гігієнічні характеристики електродів

Марка електрода	Куряво		Фтор розчинених фторидів, г/кг	Фтор нерозчинених фторидів, г/кг	Маргане ць, г/кг
	г/кг	г/хв			
АНМ-1	23.5	1.21	-	-	1.03
УОНИ-1355	22.4	1.16	2.62	0.98	0.88

Дослідно-промислова перевірка. В процесі дослідно-промислових випробувань електродів АНМ-1 відпрацьовувалась технологія виготов-

лення електродів в механізованих цехах на поточній лінії "прес-конвейєрна піч", оцінювались стійкість наплавленого металу проти утворення гарячих тріщин, механічні властивості і ударна в'язкість метала швів, виконаних в заводських умовах виробництва, зварочно-технологічні властивості при зварюванні в різних просторових положеннях.

Хімічний склад наплавленого метала типичний для електродів типу Е46, але відрізняється меншим вмістом шкідливих домішок (в %): С – 0.08; Mn – 0.8-1.2; Si – 0.15-0.20; S ≤ 0.025; P ≤ 0.025.

Для визначення механічних властивостей метала шва електродами АНМ-1 зварювали стикові з'єднання із сталі марки ВСт3сп (ГОСТ 380-71); підготовка крайок пластин стика і технологія зварки – по ГОСТ 9466-75 (варіант Б).

Механічні властивості метала шва на сталі ВСТ3сп представлені в табл.3.12.

Дані табл.3.12 підтверджують, що нові електроди відповідають типу Е46 по ГОСТ 9467-75.

Таблиця 3.12

Механічні властивості метала шва виконаного новими електродами (ǿ4 мм, $I_{зв}$=180А)

Марка електрода	Марка і товщина сталі, мм	$\sigma_в$, МПа	$\sigma_т$, МПа	δ, %	ψ, %
АНМ-1	ВСт3сп, 16 мм	470-500	280-320	20-34	60-68

Значення ударної в'язкості метала швів, виконаних електродами АНМ-1 на сталі ВСт3сп, наведені в табл.3.13 і 3.14.

Аналіз даних табл.3.13 показує, що електроди АНМ-1 забезпечують ударну в'язкість метала швів на низьковуглецевих сталях, яка відповідає вимогам до типу електродів Е46 по ГОСТ 9457-75.

Таблиця 3.13

Ударна в'язкість метала шва (Дж/см^2) на сталі ВСт3сп при температурі, °С

Марка електрода	Марка і товщина сталі, мм	Зразки з надрізом по Менаже (тип VI по ГОСТ 6996-66)		
		+20	-20	-40
АНМ-1	ВСт3сп 16 мм	140-160	100-110	60-90

Таблиця 3.14

Ударна в'язкість зварного з'єднання KCV (Дж/см^2) на сталі ВСт3сп при температурі, °С. Змінний струм

Марка електрода	Марка і товщина сталі, мм	+20	-20	-40
АНМ-1	ВСт3сп,16	100-113	70-83	43-56

Критична температура крихкості (поріг холодноломкості) зварних з'єднань, виконаних електродами АНМ-1, знаходиться нижче -50°С (при -50°С значення KCU на зразках з надрізом по Менаже дорівнює 57-65 Дж/см^2). Значення критичної температури крихкості визначали по ГОСТ 9466-75.

Як показали дослідження на растровому електронному мікроскопі "JSM-35CF" (фірма "Джеол", Японія), в металі шва електродів АНМ-1 утримуються неметалеві включення менших розмірів в порівнянні з електродами АНО-6.

Дослідження, які були виконані на кількісному телевізійному мікроскопі "Квантімет-720" (фірма "Метал Рісерч", Франція) при збільшенні 500х на 200 полях зору, дозволили встановити, що нові електроди забезпечують зниження індекса забрудненості метала шва (табл.3.15), зменшується об'ємна доля неметалевих включень при одночасному збільшенні їх дисперсності. Це, в свою чергу, може позитивно вплинути на механічні властивості метала шва, перш за все на його ударну в'язкість і втомну міцність.

Таблиця 3.15

Вміст неметалевих включень в металі шва

Марка елект-рода	Кількість включень, шт, на площу 2 мм^2							Загальна кількість
	1.0-1.5	1.5-2.0	2.0-2.5	2.5-3.0	3.0-3.5	3.5-4.0	>4.0	

Враховуючи те, що наплавлений метал гідротехнічного обладнання, зокрема сіркокислотного, сланцехімічного, енергетичного, шахтного, металургійного і інш. виробництв знаходиться довгогривалий час в контакті з хімічно-агресивним середовищем, утримуючим сірку, яка спричиняє сульфідну корозію, в тому числі і специфічний її вид - сульфідне розтріскування зварювальних з'єднань, то проводились випробування зразків на сульфідне розтріскування по методиці Міжнародної асоціації корозійників згідно стандарту NACE TM-01-77. В якості модельного середовища служив насичений сірководнем розчин, вміщуючий 5%NaCl і 0.5% оцетової кислоти. При цьому вміст H_2S складав 50 г/л. Початкове значення pH складало 3.8, кінцеве - 4.1.

Температура середовища 22^0C, базовий час випробувань – 680 год. Всі зразки випробували при напруженні, рівному 0.8 границі текучості основного металу (сталь ВСт3сп), яку визначали при розриві трьох зразків на повітрі. Зразки вирізали із зварювальних проб (розміщення зразків поперек шва), вони мали посередині кільцеву проточку, розміщену по осі шва.

Випробування проводили методом непреривної деформації до руйнування з малою швидкістю $\varepsilon = 2 \cdot 10^{-6}$ c^{-1} в корозійному середовищі. Результати випробувань на корозійно-сульфідне розтріскування приведені в табл.4.16, звідки видно, що електроди марки АНМ-1 характеризуються високою стійкістю проти сульфідного корозійного розтріскування на низьковуглецевих сталях типу ВСт3сп в порівнянні з кращими зарубіжними електродами, зокрема відомих фірм –

виробників зварювальних матеріалів, Японії і Швеції. Така картина, на наш погляд, не випадкова і свідчить про те, що мікролегування метала зварювального шва марганцем металевим сприяє отриманню чистої по неметалевим включенням (сульфіди і оксисульфіди) структури і гальмуванню процесів зародження і росту мікротріщин корозійного характеру. Електроди АНМ-1 за стійкістю проти сульфідного корозійного розтріскування в агресивно-хімічному середовищі знаходяться майже на одному рівні з електродами відомих фірм “ESAB” (Швеція) і “Kobe Steel”(Японія) (табл.3.16).

Таблиця 3.16

Результати корозійних досліджень зварних швів електродів вітчизняного і зарубіжного виробництва (ǿ4 мм, $I_{зв}$=180А, постійний струм, зворотня полярність)

Марка електрода	Завод (фірма), країна	Показник сульфідного корозійного розтріскування, А, Дж
		Сталь 3сп
АНО-27	ЕВ ІЕС ім.Є.О.Патона	4.6
АНМ-1	ЕВ ІЕС ім.Є.О.Патона	6.8
АНО-6	ЕВ ІЕС ім.Є.О.Патона	4.3
ВП-6	м.Волгоград, СРСР	4.5
ОК74.78	ESAB, Швеція	5.2
ОК73.68	ESAB, Швеція	5.5
Nibaz 65	Інститут зварки, Румунія	4.9
461SHV1	Westfalische-Union, Германія	4.4
E-B235	Vamberk, Чехія	3.8
E8016-C1	Kobe Steel, Японія	5.7
E8016-C2	Kobe Steel, Японія	5.6

На рис.3.2 показані порівняльні результати вимірів швидкості корозії зварювальних швів ільменітових електродів марок АНМ-1 і АНО-6, виконаних на низьковуглецевій сталі ВСт3сп з різним вмісто сірки в поверхневих шарах (фрагменти металу були вирізані з декомпозерів, призначених для виробництва глинозему, з різними термінами експлуатації).

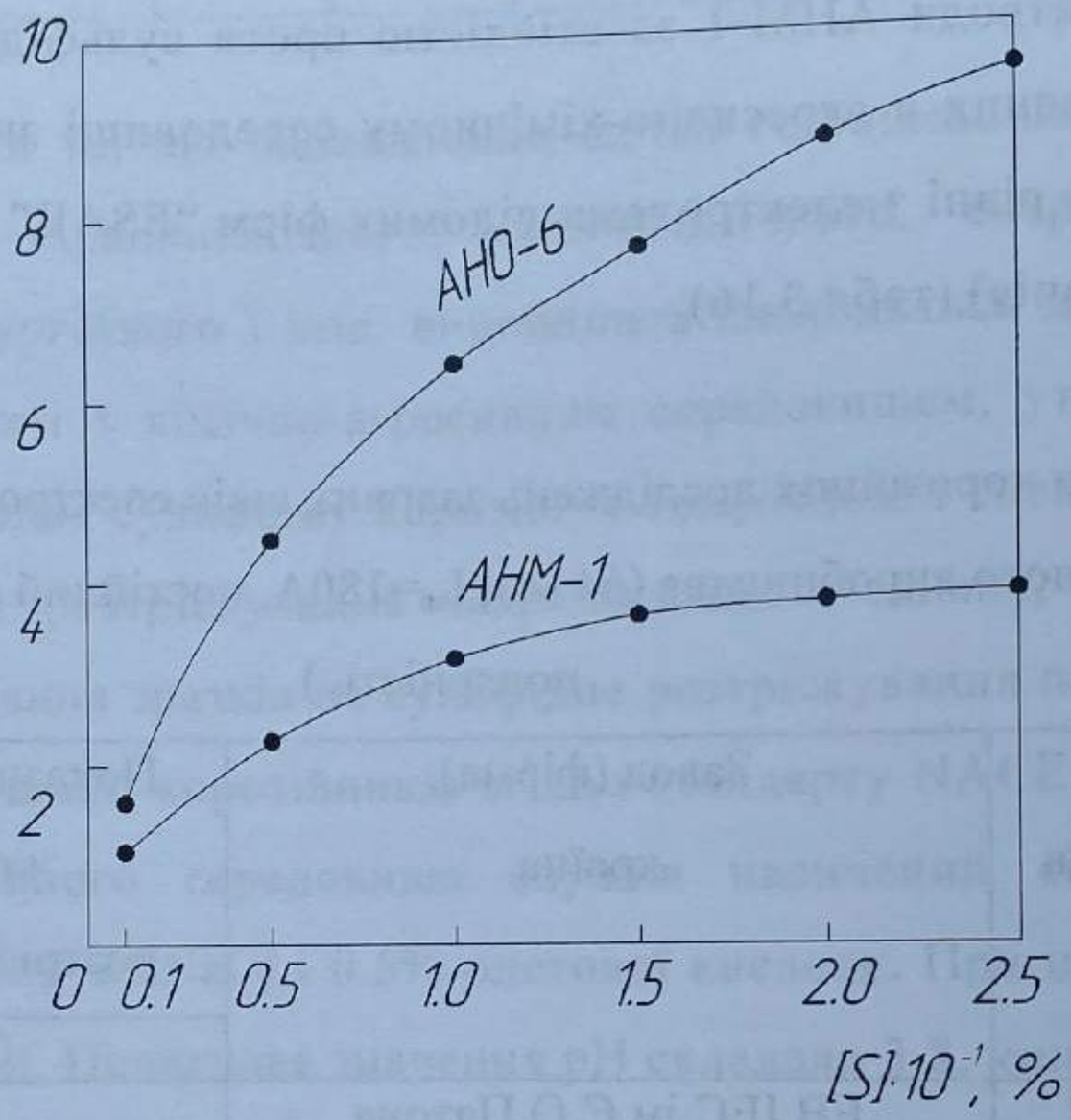


Рис.3.2.Швидкість корозії зварювальних швів на сталях з різними термінами експлуатації в агресивних середовищах новии електродами в порівнянні з ільменитовими електродами АНО-6

Видно, що наплавлений новими електродами АНМ-1 метал швів має в 2-4 раза нижчу швидкість корозії, ніж відомі ільменітові електроди АНО-6, особливо це чітко проявляється при високих вмістах сірка в поверхневих шарах метала обладнання довготривалої експлуатації.

Контроль якості зварювального процеса електродами АНМ-1

Якість зварювання електродами АНМ-1 в процесі ремонтно-монтажної зварки здійснювали за допомогою аналізатора-контролера моделі ХК-5000, розробленого співробітниками Інституту електро-

зварювання ім.Є.О.Патона НАНУ під керівництвом академіка НАНУ Походні І.К., в склад колектива якого входив Макаренко В.Д.[33]. Цей прилад-контролер дозволяє оцінювати електрофізичні параметри зварювальної дуги, зокрема стабільність горіння дуги, перенос розплавленого метала, довжину дуги, напруження і силу струму на дузі, частоту обривів дуги, що приводить, як правило, до утворення пористості в шві та інш. характеристики. Згідно поточної інформації, яка поступає на панель контролера, зварювальник має можливість управляти процесом зварювання, регулюючи режим зварки. Такі аналізаторі-контролери вперше були розроблені в Україні і впроваджені на виробництві, в тому числі при ремонтній зварці відповідальних металоконструкцій (наприклад, гідротехнічних споруд), підвідомчих Технадзорним органам.

Один із зразків аналізатора-контролера представлений на рис.3.3.



Рис.3.3. Зовнішній вигляд аналізатора-контролера

Промислові випробування нових електродів марки АНМ-1

В процесі виготовлення дослідно-промислових партій вказаної вище марки електродів в Експериментальному виробництві Інституту електрозварювання ім.Є.О.Патона НАНУ та Дослідному заводі зварювальних матеріалів ІЕС ім.Є.О.Патона НАНУ досліджували технологічні властивості обмазочних мас при опресовці і термообробці електродів.

В якості зв'язуючого рекомендується використовувати калійнатрійове рідке скло з наступними харатеристиками: модуль 2.8-3.2; щільність 1.40-1.48 г/см^3 і в'язкість 0.3-0.6 Н•см^2 . Електроди виготовляли по прийнятій сучасній технології "прес-конвейєрна піч", без операції підв'ялювання, і показали високу технологічність у виготовленні.

В процесі виробництва електродів встановлено, що декілька знизився і стабілізувався тиск опресовки (приблизно в 1.2-1.3 раза), обмазочна маса менш чутлива до коливань гранулометричного складу шихтових матеріалів. Дивлячись на це значення ексцентриситету покриття не перевищувало допустимих границь згідно ГОСТ 9466-75.

Високі міцністні властивості обмазочних мас забезпечують відсутність вм'ятин на покритті від несучих касет в печі, знижують процент брака на операції зачистки контактних кінців електродів. В покритті під час сушки не утворюються тріщини. Обмазочна маса не комкується і не зльожується в накопичувальних ємностях перед опресовкою.

Споживачі дали позитивну оцінку зварочно-технологічним властивостям нових електродів, зокрема відмічали високу стійкість наплавленого металу проти утворення гарячих тріщин та високу стабільність горіння дуги, якісне формування метала шва при зварюванні у всіх просторових положеннях, легку відділяємість шлакової кірки, в тому числі й із розділки крайок, а також мале розбризкування розплавленого металу.

Електроди АНМ-1 допускають зварку на малих режимах, що дозволяє використовувати їх на монтажі. Так, новими електродами в тресті "Донбасдомнаремонт" успішно виконана зварка кожухів доменних пічей

Макіївського металургійного заводу, а також виконані капітальні ремонти конвертерів Луганського і Енакіївського металургійних заводів.

Розроблені електроди успішно пройшли широку дослідно-промислову перевірку на ряді підприємств і організацій СНД, зокрема тресті "Донбасдомнаремонт", ДП "Дослідний завод зварочних матеріалів Інституту електрозварки ім.Є.О.Патона НАНУ" (м.Київ); УМГ "Прикарпаттрансгаз"; ТОВ "ПромТрубоПроводКомплект", НВП "Нафтогазсервіс" НАК "Нафтогаз України" і інш. За результатами масштабних випробувань електроди марки АНМ-1 рекомендовані до промислового виробництва і впровадженню на об'єктах гідротехнічного будівництва, машинобудівних, металургійних і енергетичних, харчоввництваих, нафтогазових галузей.

Промислове серійне виробництво електродів марок АНМ-1 організовано на наступних заводах: Краснотуринський РСБУ треста "Уралцветметремонт", ДП "Дослідний завод зварювальних матеріалів Інституту електрозварювання ім.Є.О.Патона НАН України" (м.Київ з 1983 р.); ТОВ "Гефест" (м.Київ з 1995р.) і інш. В теперішній час річний об'єм виробництва електродів АНМ-1 діаметрами 3 і 4 мм складає приблизно 800 тон.

Електроди АНМ-1 пройшли перевірку в лабораторії, акредитованої Державним Стандартом України (атестат акредитації №131 від 29.07.1994р.). На електрод АНМ-1 розроблена необхідна технічна документація (технологічні інструкції на виготовлення, технічні умови та інш.).

Промислове впровадження на об'єктах ремонту металевих конструкцій та іншого устаткування ТОВ "ПромТрубоПроводКомплект" і ПП "МЕТКОН" (м.Київ) за період з 2003 рік по теперішній час склав більше 1000 тон електродів марки АНМ-1 із загальним економічним ефектом близько 40 млн. гривнів. Економічний ефект отриманий за рахунок значного скорочення терміну ремонтно-монтажних робіт, зменшення кількості виконавців, підвищення довготривалості відремонтованого обладнання і металоконструкцій, скорочення кількості ремонтних бригад і будівельних матеріалів, техніки та інш.

Наприклад, ремонтний період одного декомпозера, який представляє собою зварювальну циліндричну ємність із сфероконічною нижньою частиною об'ємом більше 1000м^3 і стінкою зі змінною товщиною листів (8-18 мм), діаметром до 9 м і висотою до 34 м із сталі Ст3сп, по старій технології ремонт тривав, як правило, 12-15 місяців. Суть ремонту заключався в заміні фрагментів листів корпусу декомпозера на новий матеріал, а також в обов'язкому використанні газорізальних установок для механічного видалення поверхневого (до 1-1.5 мм) шару метала, насиченого сіркою (до 0.6%) зі стінок декомпозера (газова стружка металу). Це дуже трудоємка і довготривала операція по видаленню насиченого сіркою поверхневого шару метала, так як він не піддавався ручній дуговій зварці з причини утворення гарячих тріщин в процесі виконання ремонтно-монтажних робіт. А коли врахувати, що глиноземний цех складався із великої кількості декомпозерів (до 20), з'єднаних між собою в технологічний ланцюг, то ремонт таких апаратів перетворювався для металургів кольорової галузі дійсно у велику технічну, організаційну і технологічну проблему, яка була характерна не тільки для країн бувшого СРСР, але і для розвинутих країн Євросоюзу. Коли врахувати, що нормативно-регламентний термін безаварійного експлуатації таких декомпозерів складав близько 8 років, то приймаючи до уваги безпосередній контакт корпуса декомпозера з кислотно-луговим середовищем, уже через 2.5-3 роки відбувалося корозійне розтріскування корпусної сталі, унаслідок чого появлялися течі, розгерметизація корпусу, а також траплялися й аварії. Причому, ремонт по традиційній старій технології давав позитивний результат тільки на невеликий термін експлуатації декомпозерів, так як приблизно через 45-47 місяців знову необхідно було проводити капітальний ремонт, визваний розгерметизацією корпусів декомпозерів з причин корозійних ушкоджень і руйнувань.

Так ось, таку архіважливу і актуальну проблему підвищення надійності і подовження експлуатаційного (робочого) ресурсу декомпозерів

за рахунок суттєвого підвищення стійкості зварювальних з'єднань до корозії, вдалося вирішити на основі застосування інноваційної технології ремонтно-монтажних робіт з використанням нових зварювальних електродів ільменітового виду марки АНМ-1, в покриття яких вперше в світовій зварювально-металургійній практиці був введений в якості розкислювача і десульфуратора порошок марганцю металевого в кількості 23-25%. Це дозволило зробити революційній прорив в технології ремонтної зварки, зокрема декомпозерів, корпусна сталь яких насичується сіркою до 0.6% в результаті довготривалого контакту з корозійно-агресивним технологічним середовищем. Згідно нової технології ремонту, непотрібно вирізати і зачищати поверхневі шари метала корпусу, а тільки звільнити декомпозері від шихтового матеріалу, просушити зварювальні шви, не зачищуючи їх від іржи, а далі підготовити корозійні місця монтажного стику корпуса під зварку і далі виконати з допомогою електродів АНМ-1 безпосередньо зварювальний процес, дотримуючись вимогів щодо технологічних режимів. Ремонт одного декомпозера по новій технології ремонтної зварки із застосуванням електродів АНМ-1 триває, як правило, не більше 3-4 місяців, що, таким чином, значно скорочує терміни і матеріально-фінансові ресурси на ремонт, а саме головне спрощує сам процес ремонту і значно знижує його трудоємність. Важно відмітити те, що після ремонту по новій технології з використанням електродів АНМ-1, термін до наступного розтріскування і суттєвих корозійних ушкоджень зварних з'єднань збільшився до 6-7 років, тобто більше ніж в 2 рази в порівнянні з ремонтом по старій технології, загальноприйнятій в країнах дального і ближнього зарубіжжя. Подібна технологія з використанням електродів АНМ-1 була масштабно впроваджена під час виконання ремонтних робіт металоконструкцій шлюзових камер після тривалого терміну експлуатації (30 років) на комплексних спорудах Волзької ГЕС (м.Волгоград). Слід відмітити що в поверхневих шарах (до 1мм) стінки затворів шлюзу містилося до 0.3-0.45% сірки).

Важливо відмітити, що для впровадження у виробництво нової інноваційної технології ремонту металевих конструкцій з високим вмістом сірки із застосуванням прогресивних електродів марки АНМ-1 було створено більше 1000 робочих місць на територіях виробничих підприємств України.

ПІДСУМКОВІ ВИСНОВКИ

По оцінкам вчених-екологів, до 2020р. виробництво виплавило більше 20 млрд. т заліза, а весь світовий металофонд (залізо в спорудженнях, машинах, механізмах, пристроях та ін) склав в той же час більше 6 млрд. т, тобто як вважається, 14 млрд. т в кінцевому підсумку були «знищені» іржавчиною і розсіяні в навколишнє середовище. У всьому світі щорічно виплавляється більше 0,7 млрд. т сталі, а знищується корозією по різним оцінкам від 10 до 25% від цієї величини. Як відмічають деякі вчені-практики, остання цифра (25%) представляється явно перебільшеною, оскільки не враховується «повернення» заліза при переплавці металовиробів, які прийшли в повну непридатність. Згідно літературних джерел, річні втрати залучених в практичне користування металів від корозії досягають майже 10% від їх втробництва. По другим відомостям, в кінці 2020-х – на початку 2030-х рр. щорічні глобальні втрати заліза в результаті корозії складали близько 15% світової продукції сталі. По іншим даним , за рік в результаті корозії близько 20% виробів із металу приходить в непридатність. Стальні і залізні конструкції, не захищеніе від атмосферного впливу (рельси, швелери, огородження), щорічно втрачають від іржавчини приблизно 0,13% своєї маси. По даним ЮНЕСКО (2009 р.), щорічно в світі корозія руйнує близько 200 млн. т. металів.

В бувшому СРСР в 1978 р. в результаті корозії було втрачено близько 1,5 млн. т. заліза, що складало майже 4% від «нового металу»,

доповнившого металофонд країн. В кінці 1990-х рр. прямі втрати заліза (сталі) від корозії оцінювалися приблизно в 15 млн. т. [4]. По іншим відомостям, втрати металу від корозії в бувшому СРСР складали від 15 до 30% щорічної виплавки, тобто 4-9 млн. т., причому, наприклад атмосферна корозія заподіяла до 80% сумарного збитку. По оцінкам Національного бюро стандартів США, на відновлення корозійних втрат витрачається приблизно 40% щорічно виробленого металу; в СРСР такі втрати оцінювалися в 25 млн. т/рік [24]. В Україні в середині 2000-х рр. корозія щорічно «знищувала» 35-40 тис. т. металу, до 2021 р. ця кількість повинна буде подвоїтися [5]. Зараз в Росії, по даним НІПІвторчормет, втрати від корозії металу складають в середньому 0,6% на рік від маси металофонду країни. По деяким даним, об'єм металофонду країн СНГ складає більше 2 млрд. т. (чверть від світового), а прямі втрати металу від корозії щорічно досягають приблизно 18 млн. т. Відомо, що потрапляння міді в океан з корпусів кораблів визначається приблизно в 1% від її вводу з річним стоком. Оскільки сумарний річний сток (зваженість+розчин) міді в Світовий океан оцінюється в 1,78 млн. т/рік, то потрапляння міді з корпусів кораблів може досягати 17,8 тис. т/рік.

В останні роки в рамках, так званої, експозиційної програми Європейскої економічної комисії ООН (ЄЕК ООН) були виконані дослідження з оцінки впливу кислотних випадінь на різні матеріали і поставки важких металів в результаті корозії в різних атмосферах.

На основі результатів корозійних випробувань по Програмі ЄЕК ООН і оцінки параметрів навколишнього середовища були розроблені функції "доза-відповідь" для прогнозування корозії різних матеріалів.

Таким чином, емісія металів внаслідок атмосферної і підземної корозії різних металоконструкцій представляє собою важливий чинник впливу техногенезу на навколишне середовище.

Стосовно гідротехнічного устаткування встановлено, що в Україні середній термін служби, наприклад баштових кранів для підйому

гідрозатворів, складає порядка 40 років. В результаті тривалої експлуатації спостерігаються фізичний знос, наявність дефектів монтажу, коррозійних і механічних ушкоджень.

Руйнування основи і фундаментів споруджень поверхні залізобетонної греблі, як правило, є наслідком дії природно-техногенних фак.-торів (підтоплення території паводковими водами, зсуви і оползні грунту, деформації донної поверхні).

Виникнення аварій на гідротехнічних спорудах проходить в результаті накладок специфічних факторів природно–техногенного і експлуатаційного характеру, сукупність яких може привести до руйнування станцій ГЕС.

Нормалізація технічного стану об'єктів з признаками аварійного стану вимагає розробки ефективних методів їх підсилення і реконструкції. Основою рішення слугує своєчасна і достовірна діагностика технічного стану гідротехнічних конструкцій, зокрема опорних укріпляючих стінок (арочних перекриттів), як найбільш відповідальних і важливих споруджень гідротехнічного простору (основа,фундамент, будівельні конструкції).

Враховуючи вищевикладене можна пісумувати, що проведені в даній роботі експериментальні дослідження надають можливість ефективно протистояти корозійно-механічним руйнуванням і закладують підґрунтя для майбутніх інженерних прогнозних оцінок стану гідротехнічних конструкцій та гідравлічного устаткування.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1.Венецкий И.Г, Кильдишев Г. С. Основы теории вероятностей и математической статистики. - М.: Статистика, 1968. - 360 с.

2.Горпенюк В.Н., Пономарев В.Е. О связи между изменением электрических параметров и дефектообразованием в сварном шве/Тез. докл. Всесоюзной конфереиции по сварочным материаількості лам, Череповец, октябрь 1983 г. - Киев: ИЭС, 1983. - С. 82-84.

3.Ерохин А.А. Основы сварки плавлением. - М.: Машиностроение, 1973. - 448 с.

4.Лесков Г.И. Электрическая сварочная дуга. - М.: Машиностроение, 1970. - 335 с.

5.Мазель А.Г. Технологические свойства электросварочной дуги. - М.: Машиностроение, 1969. - 178 с.

6.Печенников В.И., Крошкин В.А., Рубенчик Ю.И. Новые электроды для сварки хладостойкой низколегированной стали//Сварочное производство. - 1979. - № 10. - С. 38-39.

7.Походня И.К., Горпенюк В.Н., Миличенко С.С. и др. Металлургия дуговой сварки. - Киев: Наукова думка, 1990. - 224 с.

8.Походня И.К., Явдощин И.Р., Карманов В.И., Войткевич В.Г. Механизм сцепления шлаковой корки с поверхностью шва// Автоматическая сварка. - 1974. - № 5. - С. 5-9.

9.Приданцев М. В. Влияние примесей и редкоземельных элементов на свойства сплавов. - М.: Металлургия, 1962. - 208 с.

10.Evans G.M. Einfluss der Streckenergie auf Mikrogefuge und Eigenschaften von C-und Mn-haltigen reinen Schweissgutem//Oerlikon-Schweissmitt. — 1980. - N 92. - S. 20-35.

11.Keen B.J., Mills K.C., Bryant J.W. Effect of interaction between surfase active elements on the surfase tension ofiron//Can. Met. Quart. - 1982. - N 4. - P. 393-403.

12. Killing R., Thier H. Uber den Ablauf der metallurgischen reaktionen bein Lichtbogenschweissen//Der Praktiker. - 1981. - N 6. - S. 134-135.

13.Migel R., Rngo V. Hydrogen as alloy element//Schw. u. Schn. -1999.- N 7. - S. 250-252.

14.Походня И.К., Явдощин И.Р., Пальцевич А.П. и др. Металлургия дуговой сварки: Взаимодействие металла с газами// под ред. академика НАНУ И.К.Походни.- Киев: Наукова думка. 2004.-441с.

15.Георгиев М.Н. Вязкость малоуглеродистых сталей. - М.: Металлургия, 1973. - 224 с.

16.Макаренко В.Д., Грачев С.И., Прохоров Н.Н. и др. Сварка и коррозия нефтегазопроводов Западной Сибири/Под ред. В.Д. Макаренко. - Киев: Наукова думка, 1996. - 596 с.

17.Меськин В.С. Основы легирования стали. - М.: Металлургия, 1977. - 196 с.

18.Evans G.M. Einfluss der Streckenergie auf Mikrogefuge und Eigenschaften von C-und Mn-haltigen reinen Schweissgutem//Oeriicon-Schweissmitt. - 1980. - № 92. - S. 20-35.

19.Evans G.M. Einfluss der Elektrodendurchmesers aufMikrogefuge und Schweissgutem//Oerlikon-Schweissmitt. - 1980. - № 90. - S. 4-17.

20.Grafen H., Gerischer K. Erfahrumger mit hochfesten Feinkombaustahlen im normalgeguhten Zustand aus der Sicht der Apparate and Druckbehaltertreiber//Schw. u. Schn. - 1981. - № 5. - S. 207-210.

21.Походня И.К., Горпенюк В.Н., Макаренко В.Д. и др. Исследование особенностей переноса металла и стабильности горения дуги при сварке электродами с основным покрытием. – Автоматическая сварка.-1984.-№4.-С.1-6

22.Макаренко В.Д., Удовикова Ж.А. Снижение влияния серы и водорода на трещиностойкость сварных соединений. – Сварочное производство. – 1998.-№9.-С.15-18

23.Makarenko V.D., Shatilo S.P. Increasig desulphurisation of die metal of welded joints in oil pipelines. –Welding International.-1999.-№12.-P.232-235

24.Makarenko V.D., Galichenko E.N., Shatilo S,P. Effect of modifying additions on the ductility and plastic properties and the britle strength of coldresistant low-alloy steel. –Weiding International.-2001.- №15(1).-P.134-137

25.Makarenko V.D., Galichenko E.N., Shatilo S.P. Effect of modifying microaddions on the corrosion resistance of welded joints in low-alloy steel. – Welding International.-2001.- №15(2).-P.231-234

26.Makarenko V.D.,Protasov V.N.,Shatilo S,P. Mathematical model of the mechanism of resistance of welded joints in oil and gas pipelines to static hydrogen faigue.- Welding International.-2000.- №4.-P.324-326

27.Makarenko V.D.,Galichenko E.N., Chernov V.Y. Effekt of modifying microadditions on the mechanical and ductility properties of weldet joints in oil and gas pipelines.-Welding International .-2001.- №15(10).-P.723-728

28.Макаренко В.Д., Крижанівський Є.І., Чернов В.Ю. і інш. Проблеми корозійної стійкості промислових трубопроводів. –Нафтова і газова промисловість.-2002.-№6.-С.42-44

29.Makarenko V.D., Prochorov N.N., Paliy R.V. Effekt of barium on the phosphorus content of deposited metal of welded joints in cold-resistant steel.-Welding International.-2002.- №14(7).-P.204-208

30.Makarenko V.D., Prochorov N.N., Paliy R.V. Effekt of carbon monoxide on metal transfer in coated electrode welding.-Welding International.-2003.- №17.-P.975-978

31.Makarenko V.D., Muravjev K.A., Kalyanov A.I. Special features of manual ans welding of root joints in nonrotating welds in pipelines in Westem Siberia.-Welding International.-2006.- №20(5).-P.410-413

32.Макаренко В.Д., Лукач В.С., Василюк В.І. і інш. Дослідження корозійних процесів екологічно небезпечних в експлуатації металоконст-рукцій. – Проблеми тертя та зношення.-2016.-№1(70).-С.131-136

33.Макаренко В.Д., Грачев С.И., Прохоров Н.Н. и др. Сварка и коррозия нефтегазопроводов Западной Сибири. –Киев: Наукова думка. - 1996.-549с

34.Макаренко В.Д., Ковенский И.М., Прохоров Н.Н. и др. Коррозионная стойкость сварних металлоконструкций нефтегазовых объектов.-М.: ООО"Недра-Бизнесцентр".-2000.-500с

35.Макаренко В.Д. Эксплуатационная надежность стальных конструкций. –Нежин: Изд-во Лисенко М.М. -2011.-190с

36.Чеботар І.М., Макаренко В.Д. Інженерна оцінка безпечного ресурсу металевих конструкцій агропереробного виробництва. –Київ: Видавництво" Ліра –К". -2017.-116с

37.Макаренко В.Д., Коваленко С.Д., Макаренко Ю.В. і інш. Промислова безпека технологічних середовищ. –Київ: Видавничий Центр НУБіП України. -2015.-252с

38.Макаренко В.Д., Василюк В.І., Литвинов О.І. і інш. Безпека енергетичних і транспортних систем. –Ніжин: Видавництво НДУ ім. М.Гоголя. -2016.-285с

39.Уоссермен Ф. Нейрокомпьютерная техника. М.: Мир, 1992.- 185 с.

40.Мамаев А.И., Бориков В.Н., Мамаева В.А. Компьютерная система измерения электрических параметров микроплазменных процессов в растворах/ Защита металлов. 2005. №1. С 1-6.

41.Горбань А.Н. Обучение нейронных сетей. М.: СП ПараГраф, 1991.- 156 с.

42.Горбань А.Н., Дунин-Барковский В.Л., Кирдин А.Н. и др. Нейроинформатика. Новосибирск.: Наука. Сибирское отделение РАН. 1998. - 296 с.

43.Ворновицкий И.Н., О влиянии КТР шлаков на их отделимость от металла шва //Сварочное производство. -1973.-№3

44.Ворновицкий И.Н., Черкасский А.Л., Саленко М.А. Методика дилатометрических исследований сварочных шлаков// Сварочное производство. -1978.-№7

45. Кукин А.А. Поверхностные явления в металлах. — М.: Металлургиздат, 1955.

46. Бородулин Е.К., Попова ЭЛ., Михайликов СВ. Поверхностное и межфазное натяжение шлаков системы CaO —MgO —SiO; и адгезия их к металлу / Физическая химия поверхностных явлений при высоких температурах. — Киев: Наукова думка, 1971.

47. Никитин Ю.П, Попель СИ. Межфазное натяжение и особенности строения границы металла со шлаком//Поверхностные явления в расплавах и процессах порошковой металлургии. — Киев: Изд-во АН УССР, 1963.

48. Малиновский Е.П., Воронов В.Л. Влияние поверхностных свойств на механизм удаления неметаллических включений / Поверхностные явления в расплавах и возникающих из них твердых фазах. — Нальчик, 1965.

49. Мчерлишвили В.Л., Микиашвили Ш.М., Самарин А.М. Поверхностные свойства оксидных сплавов на границе с жидкой сталью в связи с процессами раскисления / Поверхностные явления в расплавах и возникающих из них твердых фазах. — Нальчик, 1965.

50. Есин О.А. Электрохимия расплавленных шлаков / Труды УПИ. Сб. 67. — Металлургиздат, 1957.

51. Якобашвили СБ. Адгезия некоторых сварочных шлаков к сплавам на основе никеля // Сварочное производство. — 1963. — № 4.

52. Эллиот Д.Ф., Глейзер М., Рамакришна В. Термохимия сталеплавильных процессов. — М.: Металлургия, 1969. — 251 с.

53. Явойский В.Н. Теория процессов производства стали. — М.: Металлургия. 1967. - 792 с.

54. Якобашвили СБ. Поверхностные свойства сварочных флюсов и шлаков. - Киев: Техшка, 1970. - 208 с.

55. Бережной А.С. Многокомпонентные системы окислов. — Киев: Наукова думка. 1970. — 542 с.

56. Калмыков В.А., Агеев П.Я. Влияние термоэлектронных свойств шлаков на межфазные процессы в системе газ — шлак — металл // Изв. вузов. Черная металлургия. — 1969. — № 8. — С. 10— 13.

57. Справочник химика. — М, —Л.: Химия, 1964. — Т. 3. — 1005 с.

58. Касаткин О.Г. К вопросу построения D-онтимальных планов на симплексе / Применение математических методов для исследования многокомпонентных систем. — М., 1974. — С. 64 — 69.

59. Шпис Х.И. Поведение неметаллических включений в стали при кристаллизации и деформации. — М.: Металлургия, 1971.

60. РабкинД.М., Готальский Ю.Н., Куделя Е.С. Об отделимости шлаковой корки при автоматической сварке под флюсом // Автоматическая сварка. - 1950. - № 3.

61. Подгаецкий В.В. Влияние флюса на формирование сварного шва // Автоматическая сварка. — 1951. — №2.

62. Денисов СИ. Электротермия титановых шлаков. — М.: Металлургия, 1970. - 174 с.

63. Есин О.А., Гельд П.В. Физическая химия пирометаллургических процессов. — М.: Металлургиздат. — 1962. — Ч. 1—2.

64. Китайгородский И.И., Качалов И.Н., Варгин В.В. Технология стекла. — М.: Стройиздат, 1967. — 564 с.

65. Готальский Ю.Н., Стретович А.Д. О механизме сцепления шлаковой корки с металлом шва // Сварочное производство. — 1976. — № 11.

66. Походня И.К., Явдошин И.Р., Карманов В.И. Механизм сцепления шлаковой корки с поверхностью шва//Автоматическая сварка. — 1974. - № 5.

67. Ворновицкий И.Н. О влиянии КТР шлаков на их отделимость от металла шва//Сварочное производство. — 1973. — №3.

68. Wanke R. Zinearer thermischer Ausgehungskoettizient von Ychweipsful-vcrschlackcn und sein Ber//Ychw. und Ychneiclcn. — 1973. — № 25.

69. Ворновицкий И.Н., Черкасский А.А., Саленко М.А. Методика дилатометрических исследовании сварочных шлаков // Сварочное производство. - 1978. - № 7.

70. Боксер Э.Л. Об адгезии расплавленных эмалей к твердой закиси Fe/ Смачиваемость и поверхностные свойства расплавов и твердых тел. - Киев: Наукова думка, 1972. - С. 304-306.

71.Меркулов Б.А., Юдин И.Е., Кукарека И.Ф. Наплавка порошковыми проволоками пульсирующей дугой // Сварочное производство. – 1972. – № 12. - С.30-32.

72.lГрабин В.Ф., Головко В.В., Новикова Д.П. Особенности структуры металла швов при сварке под флюсом пульсирующей дугой// Автоматическая сварка. – 1995. - № 8. – С. 3-10.

73.Вагнер Ф.А. Оборудование и способы сварки пульсирующей дугой // М: Энергия. – 1980.- 118с.

74.Сварка модулированным током / И.И. Заруба, В.К. Лебедев, П.П. Шейко и др. // Автоматическая сварка. – 1968. - № 11. – С. 35-40.

75.Мосенкис Ю.Г., Сидорук В.С., Цвигун А.Ф. Автоматическая сварка модулированным током под флюсом корпуса парового котла КВГ // Автоматическая сварка. – 1991. - № 11. – С. 71-72.

76.Влияние модуляции сварочного тока на структуру и трещиностойкость высоколегированных аустенитных швов / В.Н. Липодаев, В.В. Списарь, В.П. Елагин и др. // Автоматическая сварка. – 1991. - № 2. – С. 22-26.

77.Патон Б.Е., Потапьевский А.Г., Подола Н.В. Импульсно-дуговая сварка плавящимся электродом с программным регулированием процесса // Автоматическая сварка. – 1964. - № 1. – С. 1-6.

78.Сараев Ю.Н. Импульсные технологические процессы сварки и наплавки. – Новосибирск: ВО «Наука». – 1994. – 108с.

79.Якушин Б.Ф., Бакуло А.В. О механизме формирования структуры металла шва при импульсно-дуговой сварке // Сварочное производство. – 2017. – № 9. - С.29-35.

80. Наплавка покрытий сварных соединений аустенитных сталей для защиты от коррозии / Ю.Н. Сараев, В.П. Безбородов, Ю.В. Селиванов, И.В. Никонова // Сварка и родственные технологии (Минск). – 2007. - № 9. – С. 70-72.

81. Крюков А.В., Павлов Н.В., Зеленковский А.А. Особенности сварки с импульсной подачей электродной проволоки // Сварочное производство. – 2013. – № 5. - С.37-39.

86.Окада Т., Хаттори С. Зависимость между конценрацией соли в воде и сопротивленим коррозионной усталости конструкционной стали, содержащей 0.37% углерода. –Труды Американского общества инженеров-механиков. –Изд-во Мир: №3.-1085.-С.98-107.

87.Шимановський О.В., Шалінський В.В. Щодо технічного стану авто- переїзду по прогонових будовах греблі ДніпроГЕС, зведених у 1932р. –Промислове будівництво та інженерні споруди. – Вид-во: ДК ”Український Інститут сталевих конструкцій ім..В.М.Шимановського”.-Київ- 2020.-С.2-6

88.Бабік КМ Гах НД Шалінський ВВ Технічгий стан конструкцій та елементів земляної вставки автодорожнього переїзду спорудами Дніпровської ГЕС. –Промислове будівництво та інженерні споруди. –Вид-во: ДК ”Український Інститут сталевих конструкцій ім..В.М.Шимановського”.-Київ- 2020.-С.7-15

89.Динамічні дослідження земляної вставки у складі автодорожнього переїзду спорудами Дніпровської ГЕС. –Промислове будівництво та інженерні споруди. –Вид-во: ДК ”Український Інститут сталевих конструкцій ім..В.М.Шимановського”.-Київ- 2020.-С.16-27

90.Медовар Л.Б., Саенко В.Я., Ус В.И., Ярош В.М. Особенности конструирования биметаллических заготовок для производства

арматурного профиля с коррозийно-стойким плакирующим слоем из стали 316L. –Промислове будівництво та інженерні споруди. –Вид-во: ДК "Український Інститут сталевих конструкцій ім..В.М.Шимановського".-Київ- 2020.-С.2-6

91. Защита от коррозии металлических и железобетонных мостовых конструкций методом окрашивания/ И.Г. Овчинников, А.И. Ликверман, О.Н. Распоров и др. –Саратов: Изд-во «Кубик», 2014. 504 с.

92. Аксютин С.А. Опыт применения лакокрасочных материалов / С.А. Аксютин, В.И. Копырин // Транспортное строительство.2006. №2. С. 18-20.

93. Баженов Ю.М. Модифицированные высококачественные бетоны / Ю.М. Баженов, В.С. Демьянова, В.И. Калашников. М.: Изд-во Ассоциации строительных вузов, 2006. 368 с.

94. Макаров В.Н. Антикоррозионная защита мостовых сооружений / В.Н. Макаров, С.В. Овсянников, И.Г. Овчинников. Саратов: Издат. Центр «Наука», 2007. 192 с.

95. Во что одеть мосты? / В.Н. Макаров, О.Н. Распоров, И.Г. Овчинников, А.Г. Щербаков // Дороги России XXI века. 2002. №5. С.68-79.

96. Городские транспортные сооружения: правила эксплуатации / Министерство жилкомхоза БССР. Минск, 1989. 185 с.

97. Иванов Ф.М. Защита железобетонных транспортных сооружений от коррозии / Ф.М. Иванов. М.: Транспорт, 1968. 110 с.

98. Кириллов В.С. Эксплуатация и реконструкция мостов и труб на автомобильных дорогах / В.С. Кириллов. М.: Наука, 1971. 196 с.

99. Колесникова А.С. Химические основы защиты транспортных сооружений от коррозии: метод. пособие / А.С. Колесникова. Хабаровск: ДВГУПС, 2001. 112 с.

100. Коррозия: справочник / под ред. Л.Л. Шрайера; пер. с англ. М.: Металлургия, 1981. 632 с.

101. Кривоногов А.Г. Антикоррозионная защита мостов и эстакад полиуретановыми материалами «Stelpant» / А.Г. Кривоногов // Путевой. 2006. №13. С. 7.

102. Ликверман А.И. Эффективная система защиты металлических мостов от коррозии / А.И. Ликверман, Ф.Б. Глазман, К.О. Распоров // Транспортное строительство. 2001. №8. С. 2-5.

103. Лукьянов В.С. Защита бетонных опор мостов от температурных трещин / В.С. Лукьянов, И.И. Денисов. М.: Трансжелдориздат, 1959, 151 с.

104. Макаров В.Н. Антикоррозионная защита мостовых сооружений / В.Н. Макаров, С.В. Овсянников, И.Г. Овчинников. Саратов: Издательский центр "Наука", 2007. 192 с.

105. Маринин А.Н. Сопротивление железобетонных конструкций воздействию хлоридной коррозии и карбонизации / А.Н. Маринин, Р.Б. Гарибов, И.Г. Овчинников. Саратов: Издат. центр «РАТА», 2008. 296 с.

106. Москвин В.М. Коррозия бетона и железобетона, методы их защиты / В.М. Москвин, Ф.М. Иванов, С.Н. Алексеев, Е.А. Гузеев. М.: Стройиздат, 1980. 536 с.

107. Овчинников И.Г. Обеспечение долговечности мостовых железобетонных конструкций – опыт применения противокоррозионной защиты / И.Г. Овчинников, О.Н. Распоров, К.О. Распоров, М.В. Палагина // Дороги России 21 века. 2008. №8. С. 92-97.

108. Овчинников И.Г. Особенности применения инновационных решений при проектировании, строительстве и эксплуатации транспортных сооружений / И.Г. Овчинников, С.В. Жаденова, И.И. Овчинников // Дороги. Красная линия. 2010-2011. № 50. С.45-49.

109. Овчинников И.Г. Параметры контроля антикоррозионных покрытий мостовых сооружений / И.Г. Овчинников, О.Н. Распоров, И.И. Овчинников и др. // Промышленные покрытия. 2012. №9-10. С. 42-45.

110. Пухонто Л.М. Долговечность железобетонных конструкций инженерных сооружений (силосов, бункеров, резервуаров, водонапорных башен, подпорных стен) / Л.М. Пухонто. М.: Изд-во АСВ, 2004. 424 с.

111. Распоров К.О. Антикоррозионная защита АЗС и мостов / К.О. Распоров, О.Н. Распоров, И.Г. Овчинников // Дорожная держава. 2009. № 20. С. 58-60.

112. Распоров К.О. О повышении экологической безопасности при производстве работ по антикоррозионной защите металлоконструкций мостовых сооружений / К.О. Распоров, И.Г. Овчинников // Дороги России 21 века. 2007. №4. С.100-102.

113. Распоров О.Н. Выбор условий для окрашивания мостовых конструкций / О.Н. Распоров, И.Г. Овчинников, И.И. Овчинников, К.О. Распоров, С.Н. Кузнецов // Промышленные покрытия. 2013. № 5-6. С.40-41.

114. Распоров О.Н. Качество гарантировано. Опыт десятилетней эксплуатации лакокрасочных покрытий фирмы STEELPAINT на мостах России / О.Н. Распоров, И.Г. Овчинников, И.И. Овчинников, К.О. Распоров, М.Ю. Шпранкель // Дорожная держава. 2010. №28. С. 46-49.

115. Распоров О.Н. Комплексная защита. Необходимость и целесообразность комплексной антикоррозионной защиты металлических, бетонных и железобетонных элементов мостовых сооружений / О.Н. Распоров, И.Г. Овчинников, К.О. Распоров // Дороги России 21 века. 2009. № 4. С.98-101.

116. Распоров О.Н. Особенности применения новых материалов и технологий для защиты мостовых конструкций от коррозии / О.Н. Распоров, И.Г. Овчинников // Актуальные вопросы строительства: материалы Междунар. науч. конф. Саранск: Изд-во МГУ, 2005. С.642-648.

117. Распоров О.Н. По особому технологическому регламенту. Особенности технологии окрашивания металлоконструкций лакокрасочными материалами фирмы STEEELPAINT, примененной на

строительстве мостового перехода через р. Волга у с. Пристанное в Саратовской области / О.Н. Распоров, К.О. Распоров, И.Г. Овчинников, М.В. Палагина // Дороги России 21 века. 2008. №3. С.100-104.

118. Распоров О.Н. Продление срока службы железобетонных мостов / О.Н. Распоров, И.Г. Овчинников, С.Н. Кузнецов // Дорожная держава. 2012. №41. С.78-79.

119. Руководство по защите металлоконструкций от коррозии металлических пролётных строений эксплуатируемых автодорожных мостов / Росавтодор, Министерство транспорта РФ. М., 2003. 77 с.

120. Сахаров В.Н. Современные методы антикоррозионной защиты металлоконструкций в гидротехнике / В.Н. Сахаров, В.Г. Майоров // Гидротехническое строительство. 2005.№3. С. 46-49.

Интернет-журнал «НАУКОВЕДЕНИЕ» http://naukovedenie.ru Выпуск 5 (24), сентябрь – октябрь 2014 publishing@naukovedenie.ru 21 http://naukovedenie.ru

121. Серебряников И.В. Антикоррозионная защита металлических конструкций мостов / И.В. Серебрянников, В.К. Матвеев, В.В. Черкасов // Путь и путевое хозяйство. 2008. №5. С.10-12.

122. СП 28.13330.2012 Защита строительных конструкций от коррозии. Актуализированная редакция СНИП 2.03.11-85. Введ. 01.01.2013. М., 2012. 99 с.

123. Справочное пособие «Антикоррозионная защита». Екатеринбург: Издательский дом «Оригами», 2013. 440 с.

124. Старосельский А.А. Коррозия и защита железобетонных конструкций и сооружений электрифицированных железных дорог: учеб. пособие / А.А. Старосельский. Харьков: ХИИТ, 1988. 82 с.

125. Степанова В.Ф. Защитные материалы для бетонных мостов / В.Ф. Степанова, В.М. Мезенов, О.Ю. Субботина, Д.Н. Лупанов // Дорожная держава. 2009. №21. С.80-82.

126. СТО-017-2007 Стандарт организации. Бетонные и железобетонные конструкции транспортных сооружений. Защита от коррозии / ГК «Трансстрой». М., 2007. 45 с.

127. Федеральный закон от 27.12.2002 №184-ФЗ «О техническом регулировании».

128. Шлугер М.А. Коррозия и защита металлов / М.А. Шлугер, Ф.Ф. Ажогин, Е.А. Ефимов. М.: Металлургия, 1981. 216 с.

129. ISO 12944-1988 (части 1-8) Международный стандарт. Лаки и краски. Защита от коррозии стальных конструкций системами защитных покрытий.

130. Mezenov V. Tough call for coating / V.Mezenov, M. Golovnenkova // Bridge: design and engineering. 2009. N55. V.15. 64 p.

МАКАРЕНКО ВАЛЕРІЙ ДМИТРОВИЧ
МАКСИМОВ СЕРГІЙ ЮРІЙОВИЧ
ОСАДЧИЙ ВОЛОДИМИР СТЕПАНОВИЧ
КУСКОВ ЮРІЙ МИХАЙЛОВИЧ
КУЗЬМЕНКО ОЛЕГ ГЕНАДІЙОВИЧ
ЧИГАРЬОВ ВАЛЕРІЙ ВАСИЛЬОВИЧ

МОНОГРАФІЯ

КОРОЗІЙНО-МЕХАНІЧНІ РУЙНУВАННЯ ГІДРОТЕХНІЧНИХ СПОРУД УКРАЇНИ

Друкується за авторським редагуванням

Підписано до друку 09.03.21 Формат 60x84\8
Ум. друк. арк. 17,7 Наклад 100 прим. Зам. № 2100???

Видавець і виготовлювач Національний університет біоресурсів
і природокористування України,
вул. Героїв Оборони, 15, м. Київ, 03041.
Свідоцтво суб'єкта видавничої справи
ДК № 4097 від 17.06.2011