

УДК 620.194

О.І. Звірко

ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ СТАЛЕЙ СІТЧАСТИХ ВЕЖОВИХ КОНСТРУКЦІЙ СИСТЕМИ ШУХОВА

Проведено порівняльні дослідження корозивної тривкості та електрохімічної поведінки вуглецевих сталей сітчастих вежових конструкцій системи Шухова та сучасної вуглецевої сталі у вихідному стані у 3% водному розчині NaCl. Проаналізовано вплив температури на корозійно-електрохімічні характеристики вуглецевих сталей гіперболоїдних конструкцій. Встановлено, що вуглецева сталь Аджигольського маяка характеризується нижчою корозивною тривкістю порівняно з вуглецевою сталлю водонапірної вежі у м. Черкасах, що зумовлене тривалим впливом корозивного наводнювального середовища вищої агресивності.

Ключові слова: вуглецева сталь, вежа Шухова, корозивна тривкість, електрохімічні характеристики.

Табл. 1. Рис. 3. Літ. 6.

О.И. Звирко

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СТАЛЕЙ СЕТЧАТЫХ БАШЕННЫХ КОНСТРУКЦИЙ СИСТЕМЫ ШУХОВА

Проведены сравнительные исследования коррозионной стойкости и электрохимического поведения углеродистых сталей сетчатых башенных конструкций системы Шухова и современной углеродистой стали в исходном состоянии в 3% водном растворе NaCl. Проанализировано влияние температуры на коррозионно-электрохимические свойства углеродистых сталей гиперболоидных конструкций. Установлено, что углеродистая сталь Аджигольского маяка характеризуется более низкой коррозионной стойкостью по сравнению с углеродистой сталью водонапорной башни в г. Черкасы, что обусловлено длительным воздействием коррозионной наводороживающей среды высшей агрессивности.

Ключевые слова: углеродистая сталь, башня Шухова, коррозионная стойкость, электрохимические характеристики.

O. Zvirko

ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF STEELS OF THE SHUKHOV NETLIKE TOWERS

A comparative study of corrosion resistance and electrochemical behavior of carbon steels of the Shukhov netlike towers and modern carbon steel in the initial state in 3% NaCl aqueous solution have been carried out. The influence of temperature on the corrosion and electrochemical properties of hyperboloid construction carbon steels have been analyzed. It has been found that the Adziogol Lighthouse carbon steel is characterized by lower corrosion resistance in comparison with Cherkasy water tower carbon steel, which is caused by long-term exposure to higher aggressiveness corrosive hydrogenating environment.

Key words: carbon steel, Shukhov tower, corrosion resistance, electrochemical properties.

Постановка проблеми. На сьогодні сітчасті вежові конструкції системи інженера В. Г. Шухова є не тільки рідкісним свідченням геніального технічного рішення по мінімізації металоємності конструкцій, але й основою для будівництва сучасних висотних споруд у світі. Конструкції типу "гіперболоїдних веж Шухова" визнані міжнародними експертами одним з вищих досягнень інженерного мистецтва. В Україні є низка таких пам'яток, які потребують негайного дослідження з огляду на їх технічний стан, вимагають вироблення концептуальної методики збереження та можливого подовження їхніх функціональних можливостей. Більшість учених визнали: найкраще об'єкти В. Г. Шухова збереглися в Україні. Це, зокрема, найвищий в Україні 70-метровий Аджигольський маяк (односекційна гіперболоїдна конструкція), побудований в 1911 році неподалік с. Рибальче Херсонської області. Значний інтерес для дослідників становить найдавніша в Україні та одна з найстаріших у світі водонапірна вежа В. Г. Шухова у м. Миколаєві, побудована в березні 1907 року. Проте вежі не захищаються належним чином від корозії, вони потребують комплексної експертизи корозії металоконструкцій, сучасної системи антикорозійного захисту та постійного моніторингу неруйнівними методами поточного стану застарілих конструкцій, адже технології виготовлення металу істотно відрізнялися від сучасних.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Шляхи збереження об'єктів інженерного мистецтва відомого інженера В. Г. Шухова останніми роками шукають вчені з багатьох країн. Зокрема, розв'язанню цієї проблеми були присвячені міжнародні конференції "Heritage at Risk. Збереження архітектури ХХ століття і Світова Спадщина" (відбулася в квітні 2006 року в Москві за участю більше 160 фахівців з 30 країн світу) та "Інженерне мистецтво раннього модерну. Стратегії В. Шухова у проектуванні легких металевих конструкцій" (пройшла в жовтні 2012р. в Мюнхені та Іннсбруку за підтримки академії наук Німеччини, Австрії та Швейцарії). За його унікальними монтажними схемами встановлені водонапірні вежі в Миколаєві, Черкасах, Білій

© О.І. Звірко

Церкві, Фастові, Аджигольський маяк. Ці пам'ятки потребують невідкладного дослідження їхнього технічного стану, вимагають збереження та подовження функціональних можливостей. У 2012 р. проведено технічну експертизу стану водонапірної вежі у м. Миколаєві з огляду на металознавчі та корозійні аспекти цієї проблеми, розглянуто можливі підходи до реконструкції та протикорозійного захисту подібних металокопункцій з використанням сучасних технологій [1]. З огляду на безперервність руйнування та їх унікальність гіперболоїдні вежі В. Г. Шухова потребують негайної наукової реконструкції. Останніми роками для України є актуальною проблема продовження понад встановлений термін експлуатації металокопункцій, зокрема магістральних нафтогазопроводів, нафтоосховищ тощо, яка зумовлена тим, що термін експлуатації значної їх частини є близьким до вичерпання [2, 3]. Тривала експлуатація металокопункцій зазвичай призводить до суттєвого погіршення їх фізико-механічних властивостей, тому для обґрунтування можливості їх подальшої безпечної експлуатації необхідно знати та враховувати їх поточні властивості. Отже, дослідження корозійної тривкості та електрохімічної поведінки вуглецевих сталей тривало експлуатованих сітчастих вежових копункцій системи Шухова є важливим та актуальним завданням.

Мета роботи. Дослідження корозійної тривкості та електрохімічної поведінки вуглецевих сталей сітчастих вежових копункцій системи Шухова та її порівняння з сучасною вуглецевою сталлю у вихідному стані.

Матеріали і методика досліджень. Досліджували вуглецеві сталі з водонапірної вежі (м. Черкаси), з Аджигольського маяка та з сучасного кутника у вихідному стані. Випробовували у середовищі 3%-го водного розчину NaCl. Електрохімічні дослідження проводили шляхом зняття поляризаційних потенціодинамічних кривих, застосовуючи потенціостат ІРС-Pro, під'єднаний до комп'ютера. Швидкість розгортки потенціалу – 1 мВ/сек. Використовували стандартну трьохелектродну термостатовану електрохімічну комірку. Як електрод порівняння використовували насичений хлорсрібний електрод, допоміжний електрод – платиновий. Для оцінки впливу температури на швидкість корозії дослідження проводили за температур 291 К, 298 К та 305 К.

Базові електрохімічні характеристики матеріалу (потенціал без струму $E_{i=0}$, густину струму корозії i_{cor} , густину граничного дифузійного струму i_d , константи Тафеля b_k , b_a) визначали графічно-аналітичним методом. Поляризаційний опір R_p розраховували за рівнянням Стерна-Гірі [4]:

$$\Delta E / \Delta i = R_p = K / i_{cor},$$

де $K = \frac{b_a \times b_k}{2.3 \times (b_a + b_k)}$ – константа,

b_a і b_k – константи Тафеля анодної та катодної реакцій.

Результати досліджень та їх обговорення. Сітчасті вежові копункції системи Шухова виготовлені з вуглецевих сталей та володіють недостатньою корозійною тривкістю, тому основною причиною погіршення їх експлуатаційних характеристик є корозія, яка спричиняється зовнішніми (атмосферна корозія) чинниками. Вежі складені зі сталей майже прямолінійних кутників з розмірами полиць 12...15 см.

На швидкість атмосферної корозії вуглецевих сталей впливає багато факторів, проте вирішальними є наявність в навколишньому середовищі агресивних речовин і вологи [5]. Волога зумовлює електрохімічну природу корозії сталі. У вологому середовищі, особливо забрудненому агресивними хімічними елементами, сталь починає інтенсивно кородувати. Найвищих значень швидкість корозії досягає під адсорбційними плівками вологи завтовшки 1...10 мкм. За більшої товщини плівки вологи (до 1 мм) швидкість корозії через дифузійні обмеження доступу кисню до кородуючого металу знижується. Зі збільшенням товщини шару води понад 1 мм швидкість корозії стає практично постійною. Швидкість атмосферної корозії сталі зростає також при забрудненості атмосфери. Зокрема, в умовах менш забрудненого повітря сіл швидкість корозії сталі становить близько 0,004 мм/рік; у містах – вона може досягати 0,03...0,06 мм/рік; поблизу промислових об'єктів – 0,04...0,11 мм/рік; в умовах морського повітря, що містить значну кількість вологи і солей, – 0,07...0,16 мм/рік. У діапазоні температур 0...+60 °С швидкість корозії вуглецевих сталей змінюється незначно, а за вищих температур вона зменшується через швидке випаровування вологи.

Потенціодинамічні поляризаційні дослідження виявили, що сталь у вихідному стані у 3%-му водному розчині NaCl кородує в активному стані (рис. 1). Протікання електрохімічних процесів

головним чином залежить від електродного потенціалу кородуючого металу. Потенціал без струму при зануренні сталюого зразка у корозивне середовище за температури 291 К становить -433 мВ, при подальшій експозиції потенціал без струму зміщується у сторону більш від'ємних значень і після 35 хв. експозиції стабілізується на рівні -535 мВ (табл. 1). При підвищенні температури з 291 К до 305 К потенціал без струму сталі у вихідному стані зсувається у сторону більш від'ємних значень і становить -560 мВ. Лімітуючою стадією корозійного процесу є дифузія деполаризатора. Інтенсивність катодних та анодних процесів при підвищенні температури зростає. Густина струму корозії сталі у вихідному стані при зростанні температури з 291 К до 305 К збільшується в 1,7 рази та досягає значень 11,1 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$.

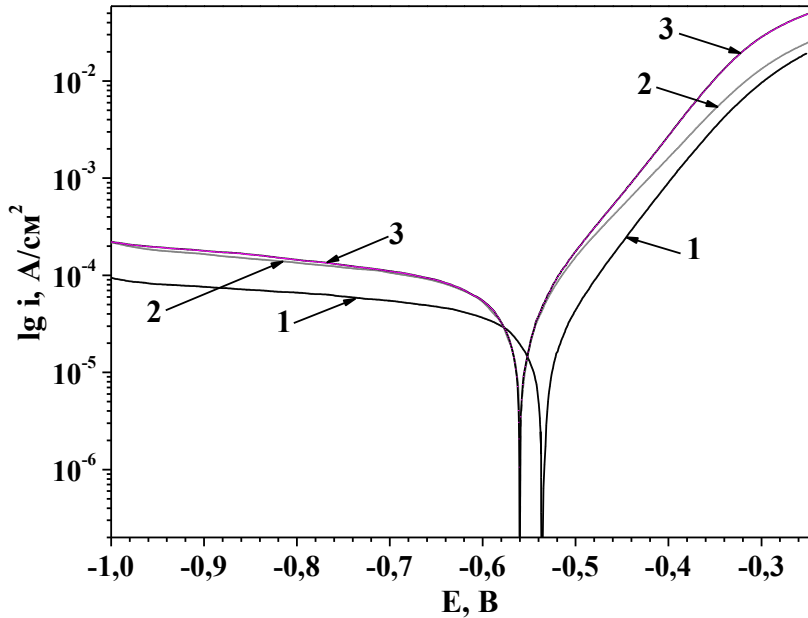


Рис. 1. Потенціодинамічні поляризаційні криві сучасної сталі у вихідному стані у 3%-ному водному розчині NaCl за температур 291 К (1), 298 К (2), 305 К (3).

Таблиця 1. Електрохімічні параметри сталей сітчастих вежових конструкцій системи Шухова у 3% розчині NaCl

Об'єкт дослідження	Температура t , К	Потенціал без струму $E_{i=0}$, мВ			Густина струму корозії i_{cor} , $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	Густина граничного дифузійного струму $i_d \cdot 10^4$, A/cm^2	Константи Тафеля, мВ		Поляризаційний опір R_p , Ом·см ²
		Тривалість експозиції 0 с.	Тривалість експозиції 15 с.	Тривалість експозиції 35 хв.			$-b_k$	b_a	
Сучасна сталь	291	-433	-490	-535	6,55	0,65	70	41	1716,3
	298	-438	-517	-560	8,4	1,37	68	39	1282,9
	305	-442	-531	-560	11,1	1,48	64	39	949,2
Сталь водонапірної вежі	291	-439	-472	-535	5,12	0,56	41	40	1719,3
	298	-465	-485	-560	6,57	0,86	34	39	1202,1
	305	-483	-552	-580	8,21	1,10	33	32	860,4
Сталь маяка	291	-482	-573	-677	10,5	0,62	39	40	817,7
	298	-493	-582	-679	14,0	1,21	31	32	489,0
	305	-498	-598	-680	17,3	1,24	30	30	377,0

Потенціал без струму сталі водонапірної вежі через 35 хв. після занурення у 3%-ний водний розчин NaCl стабілізується на значеннях -535 мВ, -560 мВ та -580 мВ за температур 291 К, 298 К та 305 К відповідно (табл. 1). Сталь водонапірної вежі в дослідженому корозивному середовищі в температурному діапазоні 291 К...305 К знаходиться в активному стані (рис. 2). Характер та інтенсивність протікання корозійних процесів на сталі водонапірної вежі є аналогічним, як і на

сталі у вихідному стані. Підвищення температури корозивного середовища з 291 К до 305 К незначно впливає на інтенсифікацію катодних та анодних процесів. Корозійна тривкість сталі водонапірної вежі за температури 291 К у 3%-ному водному розчині NaCl є практично такою ж як і сталі у вихідному стані (рис. 1, 2, табл. 1): потенціал без струму обох сталей становить -535 мВ, значення поляризаційного опору відрізняється незначно ($1716,3 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$ та $1719,3 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$), а густина струму корозії сталі у вихідному стані є дещо вищою. За температур 298 К та 305 К сталь водонапірної вежі характеризується дещо вищою корозійною активністю порівняно зі сталлю у вихідному стані у 3%-ному водному розчині NaCl (рис. 1, 2, табл. 1). Зокрема, поляризаційний опір сталі у вихідному стані за даних температур є дещо вищим за поляризаційний опір сталі водонапірної вежі. Для сталі водонапірної вежі характерними є нижчі значення констант Тафеля анодної, і, особливо, катодної реакцій порівняно зі сталлю у вихідному стані, що вказує на полегшений перебіг катодних та анодних реакцій на сталі водонапірної вежі.

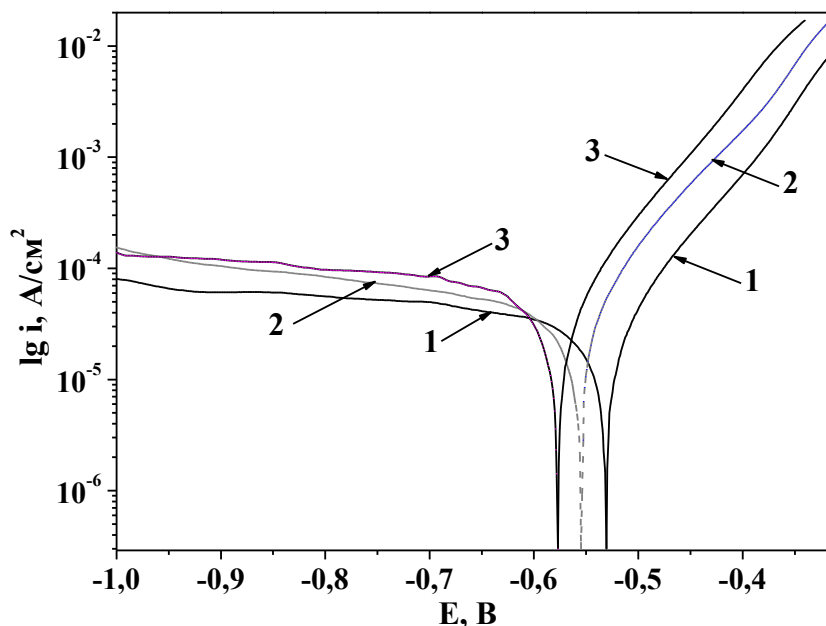


Рис. 2. Потенціодинамічні поляризаційні криві сталі водонапірної вежі у м. Черкасах у 3%-ному водному розчині NaCl за температур 291 К (1), 298 К (2), 305 К (3).

Найнижчою корозивною тривкістю у 3%-ному водному розчині NaCl володіє сталь Аджигольського маяка (рис. 3, табл. 1). Потенціал без струму сталі маяка при зануренні у корозивний розчин становить -482 мВ, -493 мВ та -498 мВ за температур 291 К, 298 К та 305 К відповідно (табл. 1). Впродовж експозиції потенціал без струму сталі плавно змінюється у сторону більш від'ємних значень та стабілізується через 35 хв. на рівні значень $-678 \pm 2 \text{ мВ}$. Тобто, сталі маяка властиве найнижче значення потенціалу без струму у 3%-ному водному розчині NaCl серед досліджених сталей. Сталь маяка кородує в активному стані (рис. 3). Корозійний процес протікає з дифузійним контролем. Інтенсивність корозійного процесу при підвищенні температури зростає. Густина струму корозії сталі маяка зростає на 33% при збільшенні температури з 291 К до 298 К та на 24% при збільшенні температури з 298 К до 305 К. Сталь маяка характеризується суттєво нижчим поляризаційним опором порівняно зі сталлю у вихідному стані та сталлю водонапірної вежі. Зокрема, поляризаційний опір сталі маяка за температури 291 К у $\sim 2,1$ рази нижчий за поляризаційний опір сталі у вихідному стані та сталі водонапірної вежі, а за температури 305 К – у 2,3...2,5 рази. Про найнижчу корозійну тривкість сталі маяка серед досліджених сталей у 3%-ному водному розчині NaCl свідчать також найвищі значення густини струму корозії та найнижчі значення коефіцієнтів Тафеля катодної та анодної поляризаційних кривих в температурному діапазоні 291 К...305 К (табл. 1). Така понижена корозійна тривкість сталі маяка порівняно зі сталлю водонапірної вежі та сталі у вихідному стані зумовлена, очевидно, її тривалим кородуванням в процесі експлуатації у високоагресивному хлоридвмісному середовищі в умовах морського повітря, що містить велику кількість вологи і солей, в тому числі хлоридів. Відомо [6], що в умовах атмосферної корозії відбувається наводнювання сталі – при наявності тонкої плівки води на сталевій поверхні водень проникає у сталь під час процесу висушування плівки вологи

внаслідок зміни рН та потенціалу поблизу поверхні кородуючого металу. Отримані результати вказують на те, що сталь маяка, ймовірно, наводнювалась під час тривалого кородування в процесі експлуатації.

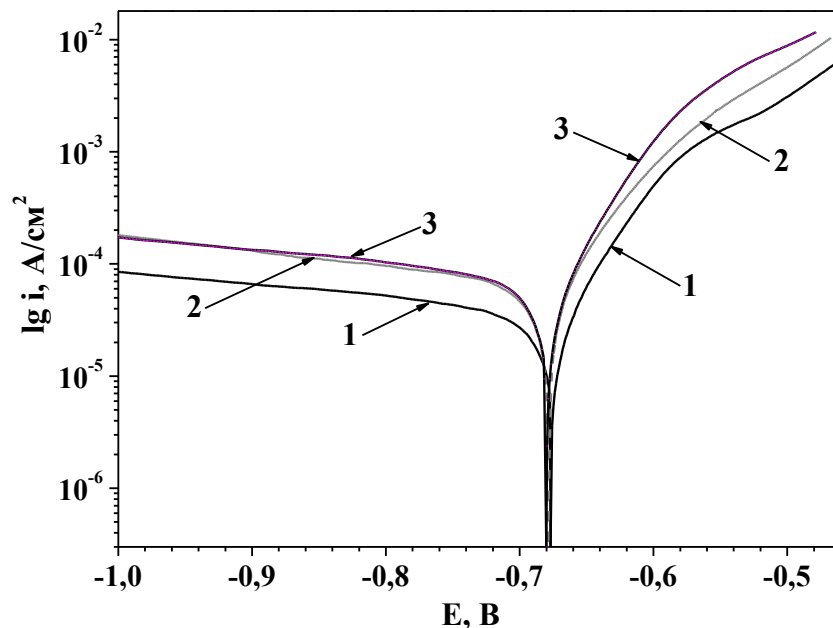


Рис. 3. Потенціодинамічні поляризаційні криві сталі Аджигольського маяка у 3%-ному водному розчині NaCl за температур 291 К (1), 298 К (2), 305 К (3).

Висновки. Вуглецеві сталі сітчастих вежових конструкцій системи Шухова (водонапірної вежі та маяка) характеризуються пониженою корозійною тривкістю порівняно з сучасною вуглецевою сталлю у вихідному стані у 3%-ному водному розчині NaCl в діапазоні температур 291...305 К. Виявлено вищу інтенсивність протікання електрохімічних процесів у 3%-ному водному розчині NaCl на експлуатованих сталях гіперболоїдних конструкцій порівняно зі сталлю у вихідному стані, в тому числі і за підвищених температур. Сталь Аджигольського маяка характеризується нижчою корозійною тривкістю порівняно зі сталлю водонапірної вежі у м. Черкасах, що зумовлене, очевидно, тривалим впливом корозивного наводнювального середовища вищої агресивності. Корозія вуглецевих сталей у 3%-ному водному розчині NaCl протікає з кисневою деполіаризацією та лімітується стадією дифузії розчиненого кисню. Для збереження сітчастих вежових конструкцій системи Шухова необхідно забезпечити їх ефективний протикорозійний захист із застосуванням сучасних технологій.

Робота виконана за фінансової підтримки Фонду фундаментальних досліджень Державного агентства з питань науки, інновацій та інформатизації України у рамках проекту № Ф39.1/002 "Дослідження структурного, механічного та корозійного стану тривало експлуатованих об'єктів типу "гіперболоїдних веж Шухова".

1. *Діагностування стану експлуатованих понад 100 років сітчастих гіперболоїдних веж В. Г. Шухова / Г. Никифорчин, А. Кутний, Т. Кремінь [та ін.] // Теорія та практика раціонального проектування, виготовлення і експлуатації машинобудівних конструкцій: 3-я Міжнар. наук.-техн. конф., 7-9 листопада 2012 р.: тези допов. – Львів: КІНПАТРИ ЛТД. – 2012. – С. 7-8.*
2. *Embrittlement of the steel of an oil-trunk pipeline / O. T. Tsyurul'nyk, H. M. Nykyforchyn, O. I. Zvirko et al. // Materials Science. – 2004. – Vol. 40. – № 2. – Pp. 302-304.*
3. *Zvirko O. Corrosion and electrochemical properties of the steel of exploited oil tanks in bottom water / O. Zvirko and A. Zagórski // Materials Science. – 2008. – Vol. 44. – № 1. – Pp. 126-132.*
4. *Шрайер Л. Л. Коррозия: Справочник / Л. Л. Шрайер. – М.: Металлургия, 1981. – 632 с.*
5. *Лугченко О. І. Будівельні конструкції. Частина 1. Металеві конструкції / О. І. Лугченко. – Харків: ХНАМГ, 2006. – 159 с.*
6. *Hydrogen entry into steel during atmospheric corrosion process / T. Tsuru, Y. Huang, M. R. Ali et al. // Corrosion Science. – 2005. – Vol. 47. № 10. – Pp. 2431-2440.*

Стаття надійшла до редакції 27.04.2013.