

Українська державна академія залізничного транспорту

Горбачова Юлія Миколаївна

УДК 691.3: 699.8(043.3)

**МЕХАНІЗМ КОРОЗІЇ СТАЛІ ПІД ЗАХИСНИМ ПОКРИТТЯМ
ТА РОЗРОБКА ЕПОКСИКАМ'ЯНОВУГІЛЬНОГО ПОКРИТТЯ
НА ОСНОВІ ЗНЕВОДНЕНОЇ КАМ'ЯНОВУГІЛЬНОЇ СМОЛИ**

Спеціальність 05.23.05 – будівельні матеріали та вироби

Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Харків – 2011

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана в Українській державній академії залізничного транспорту Міністерства інфраструктури України на кафедрі будівельних матеріалів, конструкцій і споруд.

Науковий керівник: доктор хімічних наук, професор
Плугін Аркадій Миколайович, професор кафедри будівельних матеріалів, конструкцій і споруд Української державної академії залізничного транспорту.

Офіційні опоненти: доктор технічних наук, професор
Жданюк Валерій Кузьмович, завідувач кафедри будівництва та експлуатації автомобільних доріг Харківського національного автомобільно-дорожнього університету;

кандидат технічних наук, доцент
Гончаренко Валентин Валентинович, доцент кафедри проектування доріг та штучних споруд Горлівського автомобільно-дорожнього інституту Донецького національного технічного університету.

Захист дисертації відбудеться «27» жовтня 2011 року о 15³⁰ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради **Д.64.820.02** Української державної академії залізничного транспорту за адресою: Україна, 61050, м. Харків, майдан Фейербаха, 7.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Української державної академії залізничного транспорту за адресою: 61050, м. Харків, майдан Фейербаха, 7.

Автореферат розісланий «23» вересня 2011 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради,
к.т.н., доцент

Г.Л.Ватуля

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність роботи. Підвищення корозійної стійкості металевих конструкцій є найважливішою науково-технічною проблемою. За наявними даними, близько 10 % щорічного видобутку металу витрачається на покриття безповоротних втрат внаслідок корозії. Збиток від корозії металу пов'язаний також зі псуванням або виходом з ладу самих металевих конструкцій. Найбільш поширеним способом захисту металоконструкцій є покриття їх лакофарбовими матеріалами ЛФМ, найбільш ефективними з яких для будівельних конструкцій є епоксидні та епоксикам'яновугільні покриття. Однак, у складних умовах експлуатації мостів, тунелів, водопропускних труб та ін., зокрема обводнення і постійного струму витоку, вони також є недостатньо електрокорозійностійкими і довговічними. Однією з причин цього є недосконалість уявлень про механізм корозії сталі під захисним покриттям. У зв'язку з цим тема дисертації, присвячена розвитку уявлень про механізм корозії сталі під захисним покриттям та розробці вискоелективних антикорозійних недорогих довговічних покриттів для сталевих конструкцій мостів, тунелів і водопропускних труб у складних умовах експлуатації на основі розвитку положень і закономірностей електрохімії, колоїдної-хімії і її розділу фізико-хімічної механіки, є актуальною.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Робота виконувалася у складі держбюджетних науково-дослідних тем УкрДАЗТ за планами НДДКР Міністерства транспорту та зв'язку України:

– № 6/2-2008 (№ ДР 0108U000076) «Розробка теоретичних та експериментальних основ захисту від електрокорозії споруд залізничного транспорту»;

– № 6/2-2010 (№ ДР 0110U002128) «Розробка теоретичних основ та експериментальні дослідження впливу струмів витоку та блукаючих струмів на бетон та розчин бетонних, залізобетонних та кам'яних конструкцій».

А також 4-х госпрозрахункових тем за планами НДДКР Укрзалізниці:

– №4/07-ЦТех-778/07-ЦЮ (60/3-2007) «Дослідження та розробка рекомендацій по захисту конструктивних елементів будівель та споруд, що експлуатуються, від агресивних дій»;

– №24/08-ЦТех-319/08-ЦЮ (60/2-2008) «Дослідження та розробка рекомендацій із захисту та підсилення будівель та споруд станційних комплексів, що руйнуються від спільної дії електричного струму, вібрації, ґрунтових вод»;

– №48/09-ЦТех-151/09-ЦЮ (60/1-2009) «Проведення досліджень з розширенням статистичних даних для розробки відомчих будівельних норм із захисту будівельних конструкцій та споруд залізничного транспорту від агресивних дій»;

– №31/10-ЦТех/165/10-ЦЮ (60/3-2010) «Проведення досліджень корозії елементів верхньої будови колії в залізничних тунелях, визначення їх термінів експлуатації та розробка заходів щодо їх захисту від корозії».

Роль автора – проведення експериментальних досліджень.

Мета дослідження: Розвиток уявлень про механізм корозії сталі під захисним покриттям і розробка недорогого захисного покриття з високою електрокорозійною стійкістю, що забезпечує підвищення довговічності сталевих конструкцій, які експлуатуються в умовах обводнення і постійного струму витоку.

Наукова гіпотеза дослідження полягає в такому:

Уявлення про механізм корозії сталі під захисним покриттям можуть бути розвинені шляхом поглиблення уявлень про структуру поверхні сталі, елементарні процеси електрохімічної корозії сталі під захисним покриттям, а також процеси переносу через покриття на основі електроповерхневих властивостей, явищ і взаємодій.

Підвищення довговічності сталевих конструкцій, які експлуатуються в умовах обводнення і постійного струму витоку, можливо за рахунок удосконалення складу епоксикам'яновугільних покриттів на основі нових уявлень про механізм корозії сталі під покриттям і застосування удосконалених покриттів для захисту таких конструкцій.

Для досягнення поставленої мети з урахуванням викладеної наукової гіпотези вирішували такі **основні задачі**:

- критичний аналіз існуючих даних про застосовування захисних покриттів у складних умовах експлуатації, уявлень про структуру і властивості поверхні сталі, про її електрохімічну корозію, у тому числі під захисним покриттям;
- розвиток уявлень про електроповерхневі властивості і структури сталі, про процеси перенесення продуктів корозії через захисне покриття;
- розвиток уявлень про механізм електрокорозії та електрохімічної корозії сталі під захисним покриттям;
- експериментальні дослідження властивостей кам'яновугільних смол, в тому числі харківської і стахановської, впливу води і легких фракцій на захисні властивості епоксикам'яновугільних покриттів, розробка епоксикам'яновугільного покриття з полішеними захисними властивостями;
- експериментальні дослідження експлуатаційних властивостей розробленого захисного покриття;
- фізико-хімічні дослідження розробленого захисного покриття;
- експлуатаційна перевірка і впровадження результатів досліджень.

Об'єкт дослідження – захисні покриття, зокрема епоксикам'яновугільні, і конструкції з нанесеними захисними покриттями.

Предмет дослідження – властивості, явища, взаємодії, процеси.

Методи дослідження. У роботі застосовані стандартні, а також спеціальні існуючі та розроблені нові фізико-механічні, фізичні та фізико-хімічні методи та методики досліджень: визначення умовної в'язкості, ємності, втрат маси при тепловій обробці, адгезії, безнапірної водонепроникності, електрокорозійної стійкості, оптичної мікроскопії, інфрачервоної спектроскопії ІЧС, рентгенографії.

Наукову новизну роботи складають:

1. Розвинені уявлення про зв'язки між блоками і зернами сталі, обумовлені одиничними іон-електронними контактами типу ПВЕ- Fe^{2+} -ПВЕ, що визначають її міцність і корозійну стійкість.

2. Сформульований механізм електрохімічної корозії і електрокорозії сталі під захисним покриттям, особливістю якого є врахування естафетного механізму перенесення протонів через покриття, участі сил латерального відштовхування при відриві катіонів Fe^{2+} від ребер зерен фериту, виникнення тиску під захисним покриттям за рахунок відштовхування між гідроксидною плівкою, що утворюється, з позитивним електроповерхневим потенціалом і дипольними групами NH_2 покриття, залежність цього тиску від кількості кисню, а отже, і вільної води, в якій він розчинений, у кам'яновугільній смолі (КВС).

3. Удосконалена по режиму подачі напруги та обробці експериментальної кривої методика визначення електрокорозійної стійкості захисних покриттів.

4. Експериментальні дані та диференціальні криві зміни маси КВС під час прогріву, експериментальні дані про властивості епоксикам'яновугільних захисних покриттів.

Практичне значення одержаних результатів:

- розроблено електрокорозійностійке зневоднене епоксикам'яновугільне захисне покриття на основі смоли Стахановського КХЗ;

- результати досліджень впроваджені шляхом коригування робочих складів покриттів для захисту від електрокорозії сталевих частин конструкцій підсилення та герметизації двох водопропускних труб;

- результати досліджень використані при розробці 4-х галузевих (для Укрзалізниці) нормативних документів;

- використання результатів досліджень у навчальному процесі, в тому числі включення їх у підготовлений у співавторстві навчальний посібник.

Впровадження

Результати дисертації впроваджені для захисту від електрокорозії сталевих конструкцій підсилення та герметизації двох водопропускних труб (на 365-ому кілометрі ділянки Основа-Букіно і на 19 кілометрі ділянки Харків-Люботин) та шляхопроводу № 26 на перегоні Сартана-Північна ВАТ МК «Азовсталь».

Особистий внесок здобувача.

Усі положення і результати, які виносяться на захист, отримані автором самостійно, а також у спільних теоретичних і практичних роботах. Автором особисто виконано таке: зроблено критичний огляд літературних джерел; у співавторстві виконані теоретичні та експериментальні дослідження: розробка механізмів, схеми і фізико-хімічні моделі електрокорозії сталі під захисними покриттями; аналіз результатів досліджень; фізико-хімічні дослідження (у співавторстві), дослідження адгезії.

Достовірність результатів досліджень забезпечена використанням у теоретичних дослідженнях фундаментальних положень електрохімії, колоїдної хімії та фізико-хімічної механіки дисперсних систем, застосуванням комплексу сучасних фізико-механічних, реологічних і фізико-хімічних методів

досліджень, підтвердженням результатів досліджень виробничо-експлуатаційними випробуваннями.

Публікації. За матеріалами дисертації зроблено 9 публікацій, з них 7 статей у виданнях, рекомендованих ВАК України, 1 патент, а також тези на науково-технічному семінарі.

Апробація результатів дисертації.

Основні матеріали і результати наукових досліджень дисертаційної роботи доповідалися на: 3-й науково-технічній конференції «Математичні моделі процесів у будівництві (Залізобетонні конструкції та матеріали)», (24-25 березня 2010 р.), м. Луганськ; науково-технічних конференціях кафедри «Будівельні матеріали, конструкції та споруди» УкрДАЗТ і фахівців залізничного транспорту в 2006 – 2011 рр.; 66-ій науково-технічній конференції ХДТУБА, (22-24 лютого 2011р).

Структура та обсяг роботи. Дисертаційна робота складається зі вступу, 5 розділів, основних висновків, списку літератури з 122 найменувань на 11 сторінках. Містить 159 сторінок основного тексту, в тому числі 129 рисунків і 26 таблиць на 59 повних сторінках, 6 додатків.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтовано актуальність проблеми корозії, визначено мету досліджень та основні завдання щодо її досягнення, подано загальну характеристику роботи, показано наукову новизну, наукову і практичну цінність отриманих результатів.

У розділі 1 виконаний критичний аналіз літературних джерел за темою дисертації. Відповідно до аналізу, найбільш ефективними за захисними властивостями та довговічністю є: емалеві покриття; композиційне алюмокерамічне покриття, що отримують високоенергетичним напиленням розплавлених у плазмовому надзвуковому потоці частинок алюмінію та кераміки; плазмове напилення металів неорганічних матеріалів; електролітичне осадження неметалевих неорганічних сполук у металеву матрицю; цементация; азотування; модифікування поверхні сталі ціануванням; нітроцементация; титануванням при відносно високих температурах; електролітичне осадження при низьких температурах. Зроблено висновок, що найбільш високу надійність і довговічність покриттів забезпечує вивільнення потенціалвизначальних іонів ПВІ або потенціалвизначальних електронів ПВЕ на поверхні сталі і введення з ними в контакт активних функціональних груп захисних покриттів.

Критичний аналіз існуючих уявлень про механізм корозії металів показав, що, незважаючи на велику кількість описів механізму і схем електрохімічної корозії, принципових відмінностей в уявленнях різних авторів про цей механізм практично немає. У цілому його пов'язують з наявністю на поверхні металів мікроелементів і протіканням взаємопов'язаних процесів (анодного, катодного і електролітичного) за відомими електрохімічними реакціями. Ряд авторів пов'язують механізм електрохімічної корозії з виникненням подвійного електричного шару на межі металу з розчином.

На наш погляд, уявлення про механізм корозії, виходячи тільки з електрохімічних елементів та електрохімічних реакцій, є надто загальним, неповним і не дозволяє кількісно описати механізм і елементарні процеси загального процесу електрохімічної корозії сталі. Процес корозії під захисним покриттям розглядається в основному як звичайний, але уповільнений процес корозії металу. Вважають, що будь-яке покриття є проникним для кисню і води, у зв'язку з чим реакція корозії навіть у, здавалося б, непроникному покритті починається відразу після його нанесення. Проте, тривалий перебіг електрохімічної корозії під покриттям можливий лише при подальшому проникненні вологи, кисню, агресивних продуктів і продуктів корозії крізь нього. Як механізми і рушійні сили такого проникнення розглядаються капілярне вбирання води у великі пори і тріщини, фільтрація води через покриття, її осмос у покриття, дифузія кисню та іонів електроліту. Розглядаються також фактори, пов'язані з властивостями покриття, здуття та розриву плівки покриття під впливом тиску осмосу, кристалізаційного тиску та ін. Значну перешкоду для протікання описаного механізму представляє також шар оксиду металу на його поверхні товщиною в кілька нанометрів, а також різні дефекти поверхні. Хоча вплив на корозію металів таких факторів, як структура зерен, наявність дефектів структури решітки, та ін., широко відомі, нами не знайдено описів суті механізму корозії з урахуванням цих факторів. Як і в інших металах, у мікроструктурі сталі розрізняють зерна і границі між ними, що виникають у процесі виплавки металів. Структуру будівельної сталі при нормальній температурі формують дві фази – ферит і цементит, і для структури цих сталей характерні феритно-цементитова і феритно-перлітна структури.

У розділі 2 наведені матеріали та методи досліджень. Для виготовлення досліджуваних захисних покриттів використовувалися матеріали: кам'яновугільна смола (КВС) харківського коксохімічного заводу, КВС стахановського коксохімічного заводу, епоксидна смола ЕД-20, затверджувач УП-583, розчинники – ацетон і 647.

Кам'яновугільні смоли містять легку, фенольну, нафталінову, поглинальну, антраценову і пекову фракції, а також воду. Наявність у смолі легкої фракції, в основному неполярних масел – бензолу, толуолу і ксилолу, а також води, погіршує захисні властивості епоксикам'яновугільних покриттів. Однак, смола стахановського заводу, де проводиться її переробка, має незначний вміст води (0,4 %), що обумовлено її видаленням при температурі 140 °С, у порівнянні з харківською (7 % і більше).

Третій розділ присвячений розвитку теоретичних уявлень. Ферит у сталі має абсолютний електроповерхневий потенціал ψ^{ρ}_{EP} . Його величина дорівнює $\psi^{\rho}_{EP} = -1,77$ В. На відміну від ПЕШ на границі металів з водним розчином, ПЕШ між блоками і зернами сталі є плоским, типу шару Гельмгольца, поверхневий заряд складається з надлишкових вільних електронів, які є, по суті, потенціалвизначальними електронами ПВЕ, протиіонами ППІ є катіони заліза Fe^{2+} (рис.1.а). З урахуванням цього контакт між блоками фериту

утворений негативно зарядженими поверхнями блоків з одним загальним шаром протиіонів Fe^{2+} , (рис.1.б).

Між потенціалом ψ^0 і щільністю поверхневого заряду q^0 встановлюється залежність (1), з урахуванням якої концентрація ПВЕ n_0 і відстань між ними a_0 визначаються формулою (2).

$$q^0 = -q_1 = \frac{\varepsilon_1 \varepsilon_0 \psi^0}{4\pi d_1}; \quad (1)$$

$$n_0 = \frac{q^0}{ze} = \frac{\varepsilon_1 \varepsilon_0 \psi^0}{4\pi d_1^2 ze}, \quad (2)$$

де ε , ε_0 – абсолютна ($8,85 \cdot 10^{-12}$) і відносна (1) діелектрична проникність у зазорі між блоками; d_1 – відстань між шаром ПВЕ та шаром ПРІ, м, (рис. 1. а); z – валентність ПРІ; e – заряд електрона ($1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл).

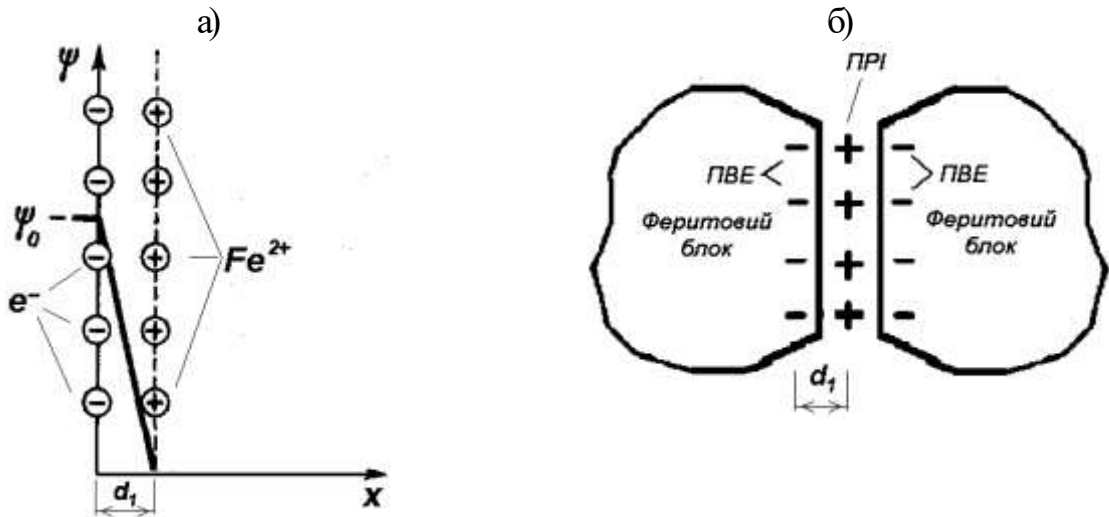


Рис.1. Схеми щільного шару типу Гельмгольца на поверхні блоків і зерен сталі (а); контакту між частинками металу (б)

Підстановка відповідних даних дає для фериту $a_0 = 2,27$ нм, що значно перевищує розміри іонів.

Контакт між зернами фериту в сталі також здійснюється через поодинокі іон-електронні контакти. ПВЕ в такому контакті пов'язані цементитовою коміркою, що складається з двох молекул карбїду заліза Fe_3C , так що контакт з блоком утворює катіон Fe^{2+} (рис.1, б). При цьому сила притягування Fe^{2+} до блока і міцність такого контакту визначаються потенціал-електронною взаємодією за виразами:

$$f_{П-Э} = \frac{\psi_{ЭП}^0 \cdot z \cdot e}{2r}; \quad (3)$$

$$R_{П-Э} = \frac{f_{ПЭ}}{a_0^2}. \quad (4)$$

Відповідно до розрахунку за цими формулами $f_{П-Э} = 3,54 \cdot 10^{-9}H$, а $R_{П-Э} = 687$ МПа.

Міцності сталі також додає молекулярна взаємодія (близько 270 МПа), з урахуванням якої максимальна міцність R стає рівною 957 МПа. Це відповідає максимальній міцності сталі ($R \approx 1000$ МПа) при вмісті вуглецю $C \approx 0,8$ % за відомими даними (рис.3).

Зменшення міцності при $C < 0,9$ % зумовлене недостатньою кількістю цементиту для утворення цементитових контактів на всіх ПВЕ поверхні зерен фериту. Зменшення міцності при $C > 0,9$ % - утворенням додаткових цементитових комірок, які розсувають зерна фериту і зменшують цим міцність сталі. Виведено вирази для коефіцієнта міцності цементу $K_{Ц}$ залежно від ступеня заповнення активних центрів СЗП на поверхні зерна фериту для $C < 0,9$ % (5) і коефіцієнта зменшення кількості одиничних потенціал-іонних контактів $K_{У}$ для $C > 0,9$ % (6).

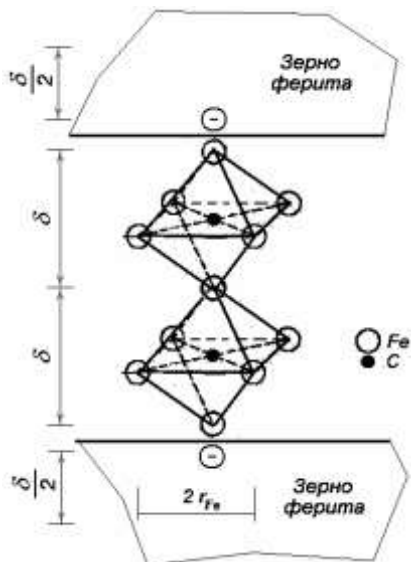


Рис.2. Схема утворення електрогомогенного контакту між суміжними зернами фериту

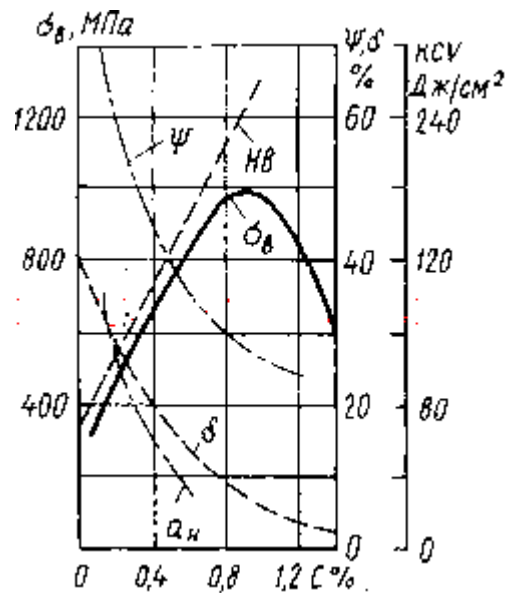


Рис.3. Вплив вмісту в сталі вуглецю на міцність і поверхневий натяг сталей

$$K_{Ц} = 1,62 \frac{C}{(1 - C/100)} \cdot CЗП, \quad (5)$$

$$K_{У} = [1 - (C/0,75 - 1)]^{0,67}. \quad (6)$$

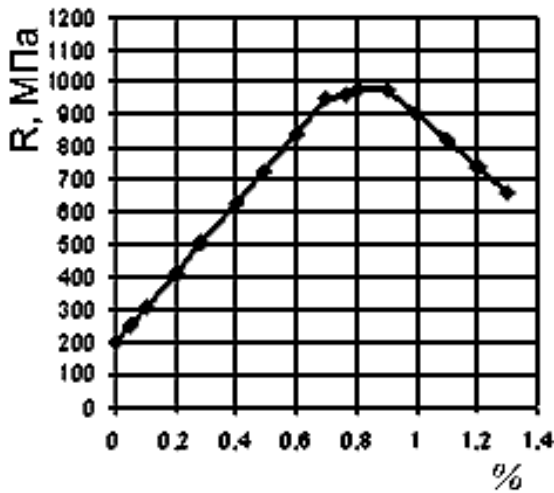


Рис.4. Вплив вмісту вуглецю на міцність сталей (за розрахунком)

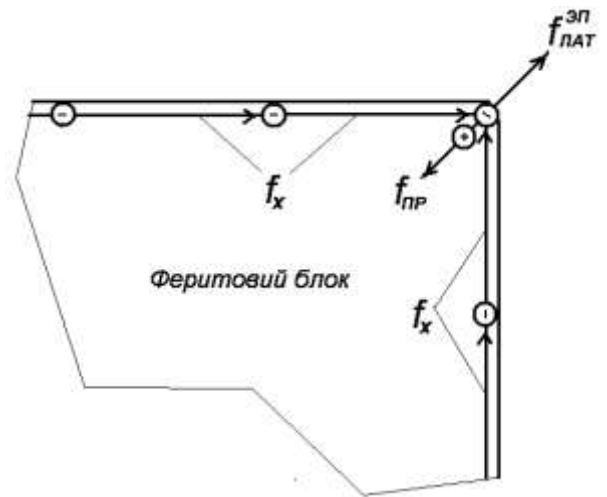


Рис.5. Схема сил, діючих на реберні ПВЕ блоку

На рис.4 наведена крива залежності розрахункової (за цими виразами) міцності сталі від вмісту вуглецю. Ця крива і крива на рис.4 мають однаковий характер і досить близькі значення міцності. Це свідчить про коректність розроблених схем і описаного кількісно механізму міцності сталі з різним вмістом вуглецю, що, у свою чергу, дозволяє зв'язати механізм корозії сталі з руйнуванням цементитових контактів між зернами фериту і механізмом руйнування зерен фериту.

Механізм розчинення і формування рівноважних розмірів феритових блоків ґрунтується на дії сили латерального електроповерхневого відштовхування ПВЕ $f_{\text{ЕА}\Delta}^{\text{ЭП}}$ і відриву ПВЕ від ребра блоку, і сили притягування ПВЕ до решітки блоку $f_{\text{ПР}}$ (рис.5).

При $f_{\text{ЛАТ}}^{\text{ЭП}} > f_{\text{ПР}}$ ПВЕ і слідом за ними ПРІ (катіони Fe^{2+}) виштовхуються з блока в розплав (чи на поверхню) сталі. При $f_{\text{ЛАТ}}^{\text{ЭП}} = f_{\text{ПР}}$ блок перебуває в рівноважному стані. При $f_{\text{ЛАТ}}^{\text{ЭП}} < f_{\text{ПР}}$ – блок зростає.

Механізм руйнування і протилежний йому механізм формування рівноважних розмірів зерен фериту ґрунтуються на дії сили латерального електроповерхневого відштовхування $f_{\text{ЛАТ.БЛ}}^{\text{ЭП}}$, що відриває крайній блок від ребра зерна, і сили притягування блока $f_{\text{ПР.БЛ}}$ до зерна (рис.6). При $f_{\text{ЛАТ.БЛ}}^{\text{ЭП}} > f_{\text{ПР.БЛ}}$ реберні блоки виштовхуються з зерна в розплав (чи на поверхню сталі). При $f_{\text{ЛАТ.БЛ}}^{\text{ЭП}} = f_{\text{ПР.БЛ}}$ зерно перебуває в рівноважному стані. При $f_{\text{ЛАТ.БЛ}}^{\text{ЭП}} < f_{\text{ПР.БЛ}}$ – зерно зростає.

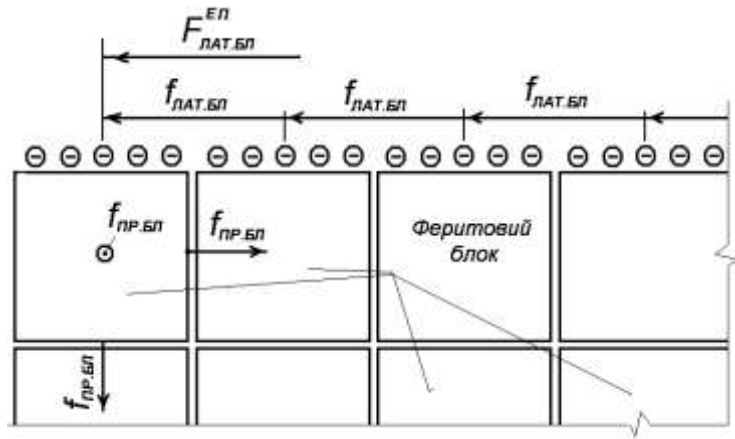


Рис.6. Схема дії сил латерального електроповерхневого відштовхування між феритовими блоками та іон-електронного притягування між ними

Вирази для $f_{ЛАТ.БЛ}^{ЭП}$ та $F_{ПР.БЛ}$ мають вигляд:

$$F_{ЛАТ.БЛ}^{ЭП} = \frac{\varepsilon\varepsilon_0 \cdot \psi_{ЭП}^2 \cdot b_{БЛ} \cdot b_3}{d_1^2 \cdot 4\pi}, \quad (7)$$

$$F_{ПР.БЛ} = \frac{z_{Fe^{2+}} \cdot e \cdot z_{Fe^{2+}} \cdot e \cdot b_{БЛ}^2}{4\pi\varepsilon\varepsilon_0 d_1^2} \cdot \frac{b_{БЛ}^2}{a_0^2} \cdot (1 + 2 \cdot \cos \alpha), \quad (8)$$

де $b_{БЛ}$ і b_3 – розміри блоку і зерна, м.

Підстановка відповідних даних дозволяє визначити силу $F_{ПР.БЛ} = 3,326 \cdot 10^{-5}$ (Н) і спростити вираз (7) для $f_{ЛАТ.БЛ}^{ЭП}$:

$$F_{\text{ЕА}\ddot{\text{O}}\text{.А}\ddot{\text{E}}}^{\text{ЭП}} = 2,43 \cdot b_3 \quad (9)$$

На рис.7.а подані графічні залежності $f_{ЛАТ.БЛ}^{ЭП}$ та $F_{ПР.БЛ}$ від розміру зерна b_3 , відповідно до яких рівноважний розмір зерна фериту в сталі дорівнює 13,6 мкм, що близько відомим експериментальним даним.

Аналогічно визначені $f_{ПР} = 2,045 \cdot 10^{-8}$ (Н), вираз для блоків:

$$f_{ЛАТ}^{ЭП} = 0,247 \cdot b, \quad (10)$$

та побудовані графічні залежності, (рис.7.б). Згідно з цими графіками, рівноважний розмір феритового блоку $b = 70$ нм, що близько до розмірів блоків за відомими електронно-мікроскопічними даними.

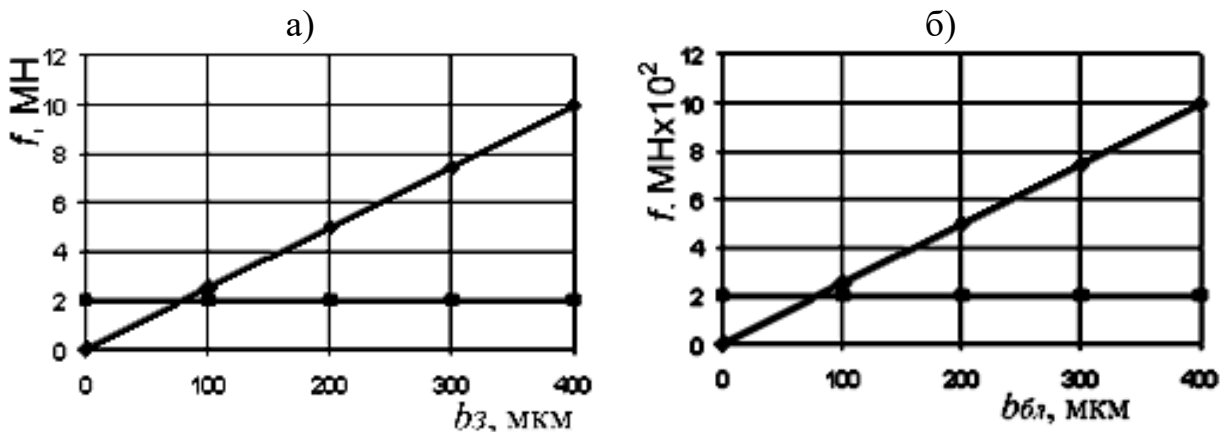


Рис.7. Залежність сил, $\text{H} \times 10^6$, $F_{\text{ЛАН}}^{\text{ЭП}}$ і $F_{\text{ПР}}$

а) від розміру b_3 , м, зерна фериту; (б) феритового блока у сталі, м

Раніше зазначена неможливість використання існуючих уявлень про механізм корозії сталі на рівні тільки мікрогальванічних елементів для кількісного опису елементарних процесів електрохімічної корозії перевірена шляхом кількісної оцінки ймовірності відриву катіонів Fe^{2+} по нормалі від поверхні сталі за рахунок дифузії, енергії гідратації і електроміграції як основних рушійних факторів відриву. Контакт анодної зони з водою передбачає утворення подвійного електричного шару ПЕШ з потенціалвизначальними іонами ПВІ Fe^{2+} і протиіонами O^{2-} або OH^- . На катодній ділянці утворюється ПЕШ з ПВЕ та протиіонами Fe^{2+} .

Дифузійний потік іонів, що відірвалися, може виникнути лише при скупченні і підтримці значної різниці концентрацій ПВІ на поверхні сталі і в об'ємі розчину за виразом:

$$P_{\text{диф}} = \Delta CRT. \quad (11)$$

Максимально можлива різниця концентрацій при цьому може бути $\Delta C = 1$ моль/л (при нескінченно розбавленому розчині). Відповідний тиск дифузійного потоку дорівнює $2,432 \cdot 10^{10}$ (Н/м²).

Сила зв'язку катіона металу, наприклад заліза, у кристалічній решітці і міцність зв'язку з цим визначаються виразами:

$$f = \frac{z^2 e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 (2 \cdot r_{Fe})^2}, \quad (12)$$

$$R = \frac{f}{(2 \cdot r_{Fe})^2}. \quad (13)$$

При відповідних даних та $r_{Fe} = 1,26 \cdot 10^{-10}$ сила $f = 1,45 \cdot 10^{-8}$ (Н) і міцність $R = 2,28 \cdot 10^{11} \gg 2,432 \cdot 10^{10}$ (Н/м²). Як бачимо, навіть при різниці концентрацій електроліту 1 моль / л дифузійного відведення іонів по нормалі від поверхні відбутися не може.

Нездійснений також механізм корозії лише шляхом відриву іонів з поверхні за рахунок енергії їх гідратації. Енергія зв'язку типу катіон-електрони визначається виразом:

$$u_{CB} = \frac{z^2 e^2}{4\epsilon\epsilon_0 \cdot 2r_{Fe}}, \quad (14)$$

згідно з яким її величина дорівнює $u_{CB} = 11,5 \cdot 10^{-18}$ Дж, що значно перевищує поверхневу енергію гідратації катіона Fe^{2+} $u^{\Gamma} = 1875$ кДж/моль = $3,12 \cdot 10^{-18}$ Дж та свідчить про неможливість його відриву від блока.

Для оцінки ймовірності електроміграційного відриву катіонів приймемо, що відстань між анодними і катодними зонами дорівнює половині розміру зерен фериту (6,5 мкм або $6,5 \cdot 10^{-6}$ м), а різниця електродних потенціалів між анодною і катодною зонами дорівнює різниці між найбільш негативним і найбільш позитивним електродними потенціалами у відомому ряду

стандартних електродних потенціалів (формула 15). Відповідно, напруженість електрополя $E = 7,1 \cdot 10^5$ (В/м). При цьому сила електроміграційного відриву катіона заліза f визначається за формулою (формула 16), що підтверджує неможливість електроміграційного відриву.

$$U = 1,7 - (-2,92) = 4,62\text{В} \quad (15)$$

$$f = E \cdot ze = 2,27 \cdot 10^{-13} \text{ (Н)} \ll 1,45 \cdot 10^{-8} \quad (16)$$

Дійсний механізм виникнення анодної і катодної ділянок сталі обумовлений існуванням негативного абсолютного потенціалу на поверхні блоків і зерен фериту $\psi_{\text{ЭП}}^0 = -1,77$ В, розділенням заряду на границі фериту і води з встановленням рівноважного (при рН7 води) електроповерхневого потенціалу $\psi_{\text{ЭП}}^P = 1,36$ В і виникненням ПЕШ. У ньому на поверхні феритових блоків і зерен містяться потенціалвизначальні іони (ПВІ) Fe^{2+} , а з боку води – протіони (ПРІ) OH^- у щільній і дифузній частинах ПЕШ. Молекули (атоми) кисню, розчинені у воді конденсатної плівки, адсорбуються на поверхні блоків і зерен фериту між ПВІ, відновлюються до аніонів O^{2-} , окислюючи атоми заліза, що призводить до виникнення додаткових катіонів Fe^{2+} на поверхнях блоків зерен, що контактують з водою. Між цими катіонами виникають іон-іонні сили латерального електроповерхневого відштовхування $f_{\text{Лат}}^{\text{ЭП}}$. Ці сили передаються на кутові і реберні ПВІ Fe^{2+} і відривають їх від кристалічної решітки феритових блоків на ребрах зерна (рис.5).

Отже, поверхні зерен фериту є катодними ділянками, а їх ребра (поверхневі міжзернові границі) – анодними.

Сформульовано механізм електрокорозії сталі під захисним покриттям. Відповідно до нього молекули (атоми) кисню, що містяться в тонкій конденсатній плівці під покриттям і в його кам'яновугільній складовій (КВС), проникають через тонку плівку оксиду заліза до поверхні зерен і блоків фериту, що, як зазначалося, призводить до виникнення гідроксилів OH^- на поверхні зерен і катіонів заліза Fe^{2+} в зоні міжзернових границь. За впливом латеральних сил відштовхування і дифузії вони розподіляються під покриттям і утворюють мономолекулярний (або в декілька молекул) поверхневий гідроксид двовалентного заліза $Fe(OH)_2$. Його позитивний рівноважний електроповерхневий потенціал $\psi_{\text{ЭП}}^P = 1,36$ В призводить до відштовхування дипольних груп NH_2 покриття (сила відштовхування $f_{\text{ВД}}$) (рис.8), викликаючи тиск під ним. Його величина визначається кількістю кисню у воді КВС. При її певній кількості може відбутися відшарування і розрив покриття, оголення сталі і її інтенсивна корозія. При відсутності вільної води в КВС така корозія виключається.

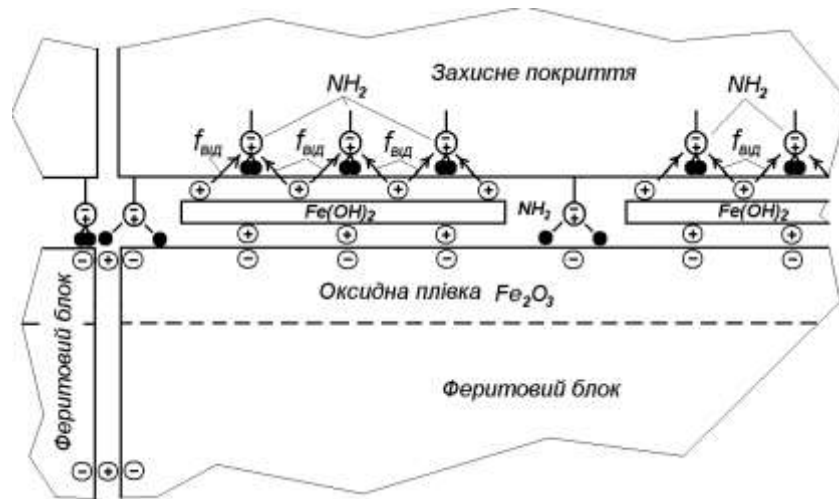


Рис.8. Схема виникнення сил відштовхування покриття при виникненні під ним поверхневого мономолекулярного шару гідроксиду заліза $Fe(OH)_2$

При контакті покриття з кислим середовищем протони H^+ за рахунок різниці концентрацій і естафетного механізму проникають крізь воду, що міститься в КВС покриття і створює в ньому капіляри. Вони розчиняють оксид заліза, що призводить до інтенсифікації корозії. При потраплянні позитивного потенціалу від струмів витоку з рейкової колії на захищену сталеву конструкцію відрив катіонів Fe^{2+} і, відповідно, корозія сталі також посилюється.

Такий процес корозії під захисним покриттям може протікати лише після того, як протони дифузійно проникнуть через захисне покриття до поверхні сталі, що можливо лише при наявності вільної води і створених нею капілярів у КВС. Проникання протонів при цьому здійснюється під дією дифузійного тиску (сили $F_{диф}$) і сили тертя об стінки капіляра $F_{ТР}$ (рис.9).

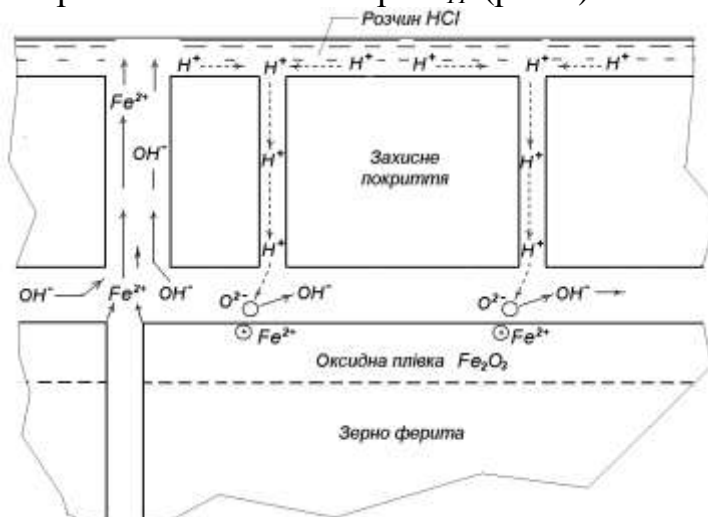


Рис.9. Схема естафетного перенесення протонів і гідроксильних іонів, а також дифузійного переносу катіонів заліза Fe^{2+}

При рівності $F_{диф} = F_{ТР}$ встановлюється стаціонарний потік зі швидкістю

$$V = (\Delta C \cdot RT \cdot r \cdot \delta) / 2\eta \cdot l_R, \quad (17)$$

де r – радіус капіляра, м; ΔC – різниця концентрації біля входу і виходу з капіляра, моль/л; η – в'язкість води – $0,001 \text{ Н}\cdot\text{с}/\text{м}^2$; l – довжина капіляра; δ – радіус порожнини в тетраедричній структурі води, м.

При мольній концентрації 5%-го водного розчину HCl (за методикою визначення електрокорозійної стійкості покриття), що дорівнює концентрації іонів водню в конденсатній плівці води (рН7) $\Delta C = 14 \cdot 10^{-7} \text{ моль}/\text{м}^3$, і $\delta = 1,4 \cdot 10^{-10} \cdot 0,22 = 0,31 \cdot 10^{-10} \text{ м}$ (радіус кулі, вписаної в тетраедричну структуру води), отримали рівняння для швидкості V :

$$V = \frac{14 \cdot 8,31 \cdot 293 \cdot r \cdot 0,31 \cdot 10^{-10}}{2 \cdot 0,001 \cdot l_E} = 5,28 \cdot 10^{-4} \cdot \frac{r}{l_E}.$$

Величина r визначається товщиною шару води на поверхні частинок пеку, рівною відношенню обсягу води V на поверхні пекової частки до площі її поверхні s . За розрахунком $\delta = 0,014 \text{ мкм}$, швидкість $V = 18,48 \cdot 10^{-10} \text{ м} / \text{с}$. Відповідно, час, за який потік протонів проходить через покриття товщиною 4 мкм , $t = 25 \text{ діб}$, що відповідає даним наших експериментів.

Розділ 4 присвячений експериментально-теоретичним дослідженням. Електрокорозійну стійкість захисних покриттів досліджували за розробленою у співавторстві методикою, що вдосконалена автором дисертації, з режиму подачі напруги і способу обробки даних, що отримуються. Ознакою пробією і припинення захисних властивостей покриття є різке і значне зростання струму в цьому ланцюзі і виникнення локального (точкового) пробією захисного покриття. На рис.10 наведений графік зміни струму через захисне покриття ЗС-3М з харківської КВС, згідно з яким величина струму протягом 60 годин змінюється в межах $80\text{-}100 \text{ мкА}$, потім виникає невеликий максимум (до 180 мкА) і після 90 годин струм різко збільшується до 520 мкА . При цьому виник точковий пробією покриття.

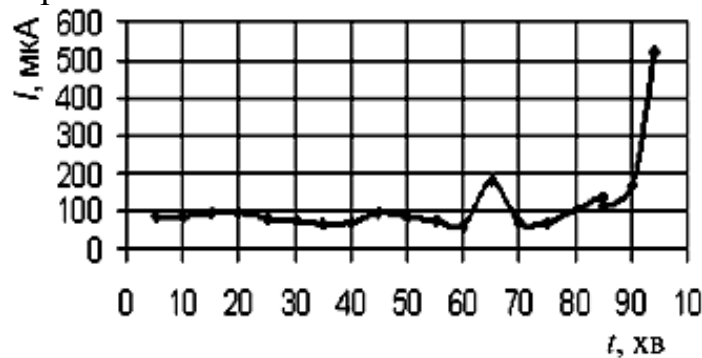


Рис.10. Графік зміни струму через захисне покриття ЗС-3М. 2 шари

Виконано розрахунок втрати ваги M і розміру b точкового пробією при струмі 260 мкА (середня величина при максимумі 520 мкА) часу його протікання t , с, за виразами:

$$M = \frac{Q \cdot M_{AT}}{F} = \frac{I \cdot t \cdot M_{AT}}{F}; \quad (18)$$

$$b = \sqrt[3]{\frac{3Q}{2z \cdot e} \cdot d_{Fe}^3} . \quad (19)$$

При величині заряду $Q = 260 \cdot 10^{-6} \cdot 300 = 0,078$ Кл і відповідних інших значеннях $M = 4,53 \cdot 10^{-5}$ г, розмір пітинга $b = 227$ мкм, що відповідають зазначеним вище експериментальним даним. Однак, розмір ділянок пробою, що звичайно виявляються, більше і складає близько 1 мм, що передбачає більш складну структуру місця пробою. Для виявлення цієї структури виконано оптико-мікроскопічне дослідження з додатковим збільшенням за допомогою ЕОМ місця пробою світлого (для кращої видимості пробою) покриття, в якому використана інден-кумаронова смола, рис.11.а. На рис.11.б зображений збільшений фрагмент у нижньому більшому вікні з рис.12, збільшення $\times 13$. На знімку видно відносно велику темну пляму пробою покриття, а в ньому – менші ще більш темні плями з середнім розміром близько 220 мкм, що збігаються з розмірами пітинга. Отже, пробій обумовлений виникненням пітинга і відривом покриття продуктами корозії. При цьому пітинг і його розмір визначається виникненням гідроксидів заліза $Fe(OH)_3$ і (або) $Fe(OH)_2$ під покриттям.

Для перевірки цього виконано розрахунки рівноважних розмірів блоків зазначених гідроксидів. Величини визначених нами рівноважних (при 3%-му водному розчині, рН 2,9) електроповерхневих потенціалів цих гідроксидів, необхідні для розрахунків, склали: для $Fe(OH)_3$ $\psi_{эл}^p = -0,09V$, а для $Fe(OH)_2$ $\psi_{эл}^p = 0,26V$. Згідно з розрахунками, розмір блока $Fe(OH)_3$ $b = 270$ нм, а блока $Fe(OH)_2$ $b = 500$ нм. Отже, пітинг формується з блоків під впливом сили електроповерхневого відштовхування між ними і сили зв'язку $F_{ДР}$ між суміжними блоками. Відповідно, рівноважний розмір пітинга із зерен $Fe(OH)_3$ склав $b = 190$ мкм, що близько до розмірів пітинга, підтверджуючи коректність такого механізму формування пітинга.

Як видно з рис.12, на поверхні покриття формуються поверхневі утворення гідроксидів, площа яких значно перевищує розміри блоків. Розрахунок показав, що рівноважний розмір поверхневих утворень $Fe(OH)_3$ дорівнює 3500 мкм, або 0,34 см, що відповідає розмірам темно-бурих утворень на рис.12.

а)

б)



Рис.11. Сталева пластина з бежевим покриттям з місцями пробою (а) і збільшений фрагмент (б)

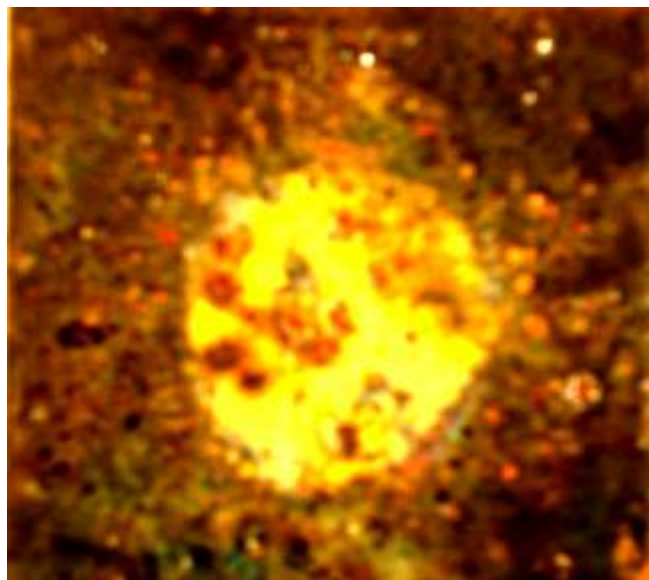


Рис.12. Поверхня покриття під електродом

Рівноважний розмір поверхневих утворень $Fe(OH)_2$ рівний 1600 мкм, або 0,16 см, що відповідає розмірам зеленуватих і світло-бурих утворень розміром близько 0,15 см на рис.12. Таким чином, подальша після утворення пітинга електрокорозія переходить у поверхневі утворення $Fe(OH)_3$ і $Fe(OH)_2$, які можуть виходити із зони пробою на поверхню покриття. Ці дані принципово підтверджують викладений раніше механізм електрохімічної корозії сталі під захисним покриттям і дозволяють доповнити його наступним. Під захисним епоксикам'яновугільним покриттям електрокорозія сталі за рахунок води в конденсатній плівці або води в КВС практично не відбувається протягом тривалого часу. Перші ознаки корозії проявляються приблизно через 20 годин (невеликий екстремум), назвемо її первинною корозією, що обумовлено прониканням по естафетному механізму протонів H^+ з розчину HCl крізь воду в

КВС. Утворені продукти корозії являють собою моношар гідроксиду $Fe(OH)_2$ між поодинокими контактами сталі з покриттям. Власне електрокорозія починається за рахунок відриву покриття на невеликій ділянці розміром $\approx 0,8$ см, що призводить до утворення простору, в межах якого виникає у багатьох локальних місцях пітингова корозія, яка проникає вглиб сталі, розміром у плані приблизно 200 мкм. Це призводить до розриву покриття з виходом на його поверхню катіонів заліза і слідом за ними аніонів OH^- і утворенням блоків, що зростаються в поверхневі створення (темно-бурі $Fe(OH)_3$ розміром $\approx 0,8$ мм і світло-бурі і зеленуваті $Fe(OH)_2$ розміром $\approx 0,3$ мм). Останні зливаються у світло-бурий тонкий шар, що здається суцільним (рис.14).

Отже, для забезпечення повного захисту сталі від електрокорозії за допомогою епоксикам'яновугільних покриттів необхідно виключити первинну корозію, викликану прониканням протонів (за естафетним механізмом) крізь воду в покритті. Це можливо лише при її відсутності в КВС, що має місце в КВС стахановського коксохімічного заводу, де здійснюється переробка смоли і є можливість отримувати КВС після її обробки при температурі 140 °С. КВС цього заводу містить води до 0,4 %, яка є фізико-хімічно зв'язаною, в ній відсутній кисень.

Для перевірки цього висновку і викладених теоретичних уявлень виконано відповідні експериментальні дослідження.

Вимірювання ємності КВС, чутливої до вмісту води в ній, проводили за допомогою вимірювача Е12-1А на частоті струму кілька сотень кГц, і плоского ємнісного датчика з електродами, один з яких був перфорованим. Між електродами поміщали досліджувану КВС. Датчик з КВС поміщали в теплову камеру вологоміра WPS 1165. Прогрів вели при температурах 80 °С (забезпечує кипіння легких масел) і 110 °С (забезпечує википання води). Отримано відповідні графічні залежності ємності КВС від тривалості нагрівання. Аналіз цих залежностей показав, що нагрівання КВС при 110 °С дозволяє видалити з неї найбільш шкідливі для антикорозійних властивостей епоксикам'яновугільних покриттів компоненти – бензол, толуол, ксилол, вільну воду і значну частину нафталіну.

За допомогою того ж вологоміра виконано дослідження кінетики втрати маси при температурі прогрівання 110 °С. Узагальнені по декількох серіях вимірювань залежності втрати маси для харківської і стахановської смол в часі подані на рис.13.а. Криві для обох смол мають однаковий характер, однак, всупереч очікуванням, втрати маси КВС для стахановської смоли трохи перевищили втрати для харківської смоли (на 18 %).

Побудовано диференціальні криві убитку маси від часу прогріву для досліджуваних смол, що характеризують швидкість їх випаровування (рис.13.б). Згідно з цими кривими, швидкість випаровування стахановської КВС зростала більш інтенсивною, ніж харківської. Однаковий характер і однакова кількість екстремумів на кривих для цих смол, а також їх фракційний і хімічний склад, свідчать про те, що ці екстремуми характеризують випаровування різних фракцій. При цьому менші швидкості випаровування харківської КВС обумовлені впливом води, що міститься в ній.

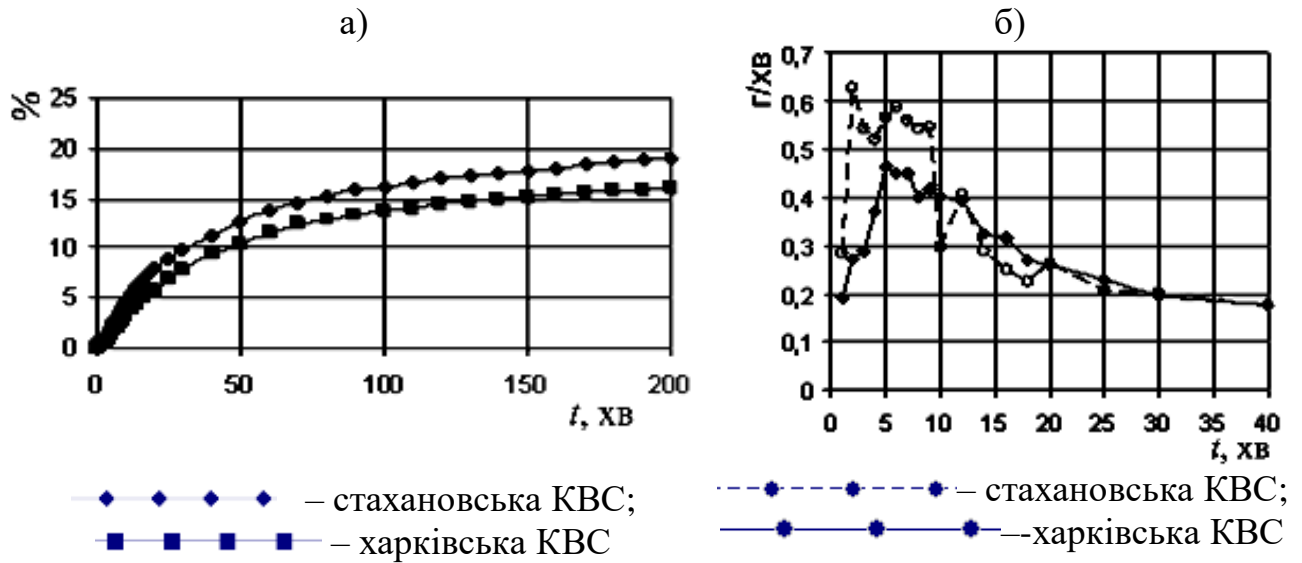


Рис.13. Залежність втрат маси (а) і швидкості випаровування (б) стахановської та харківської КВС від тривалості прогріву при температурі 110 °С

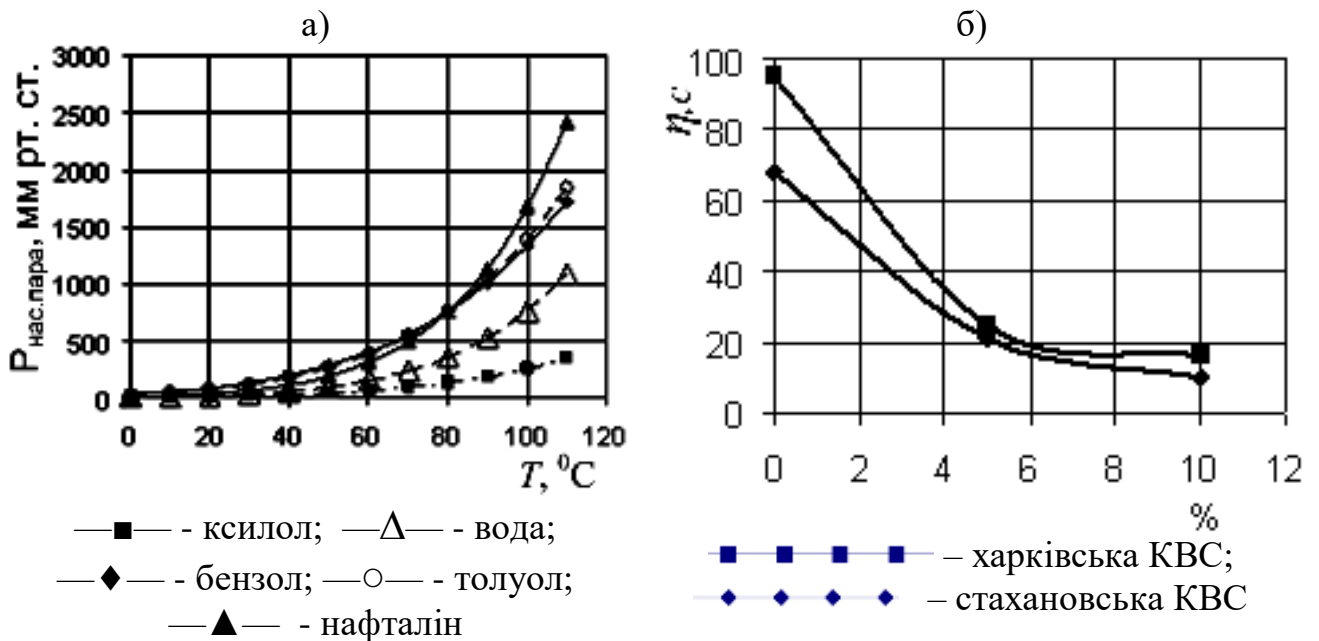


Рис.14. Залежність тиску насиченої пари складових КВС від температури (а) та її умовна в'язкість (б) від вмісту розчинника

Для ідентифікації випаровування окремих складових КВС виконано розрахунки тиску насиченої пари за рівнянням Клаузюса - Клапейрона для температур 40, 60 і 120 °С, які склали, відповідно, 59, 152 і 1495 мм рт.ст, що дуже близько до відомих експериментальних даних (50, 140 і 1500 мм рт.ст, відповідно). Як бачимо, ступінь збігу розрахункових і експериментальних даних дуже високий, що дозволило побудувати графіки зміни розрахункового та експериментального тисків пари залежно від температури для води, етанолу і бензолу (рис.14.а). З цих графіків і графіків убитку маси КВС випливає, що перший пік на кривій для стахановської смоли (рис.13.б), відповідає

випаровуванню ксилолу, другий – бензолу, третій толуолу, четвертий – піридинових речовин.

Випробування на адгезію епоксикам'яновугільних покриттів до сталі показали, що адгезія покриття на основі стахановської КВС до бетону на 25 %, а адгезія до сталі вдвічі вищі, ніж покриття на основі харківської КВС.

З урахуванням проведених експериментів розроблено зневоднене епоксикам'яновугільне захисне покриття на основі стахановської КВС (ЗС-ЗМО). Виконано експериментальну перевірку його експлуатаційних властивостей.

Згідно з випробуванням на безнапірну водонепроникність, розроблене покриття залишалось водонепроникним протягом 3 місяців випробувань.

Результати випробувань на електрокорозійну стійкість у вигляді кривих зміни струму в часі подані на графіках (рис.15).

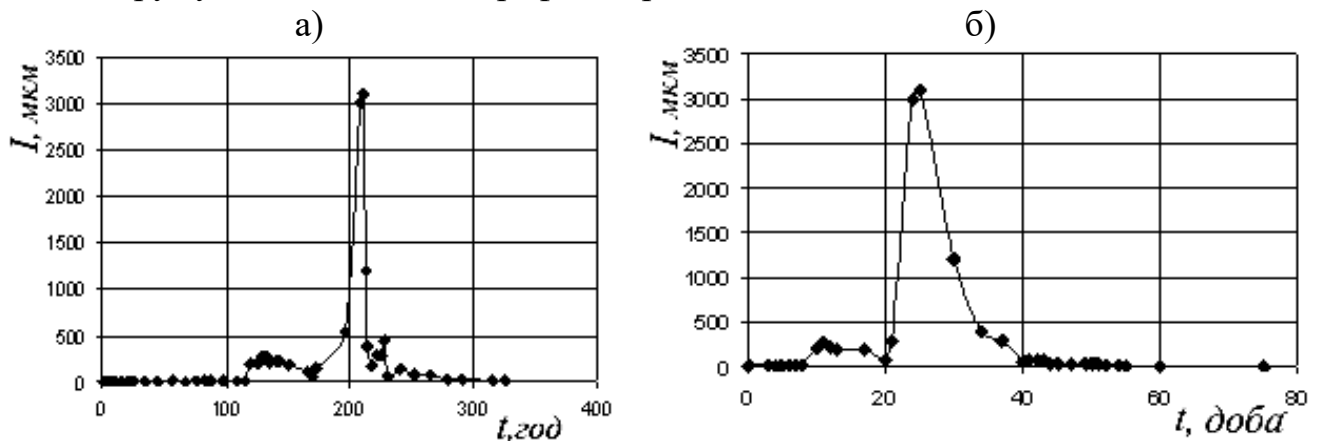


Рис.15. Графік зміни струму в часі через захисне покриття ЗС-ЗМО на основі стахановської КВС: а) – у годинах чистого часу дії напруги; б) – у добах календарного часу випробувань

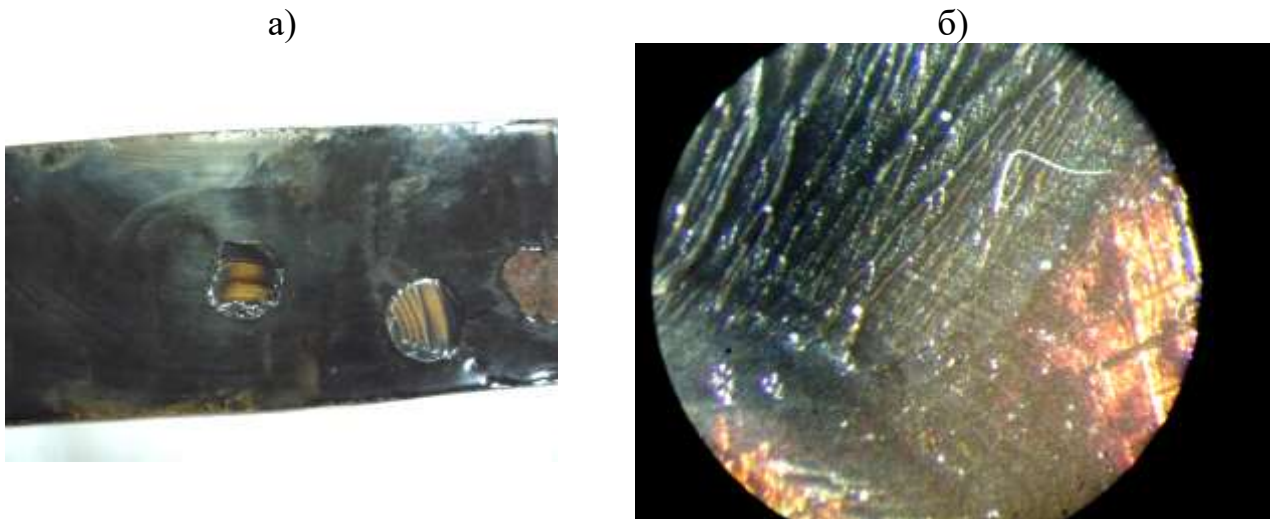


Рис.16. Місця відриву покриття штампом (а) і збільшений фрагмент з місць відриву під електродом (б)

Як бачимо, струм, спочатку незначний (одиниці мкА), різко зріс до 3000 мкА, потім зменшився до невеликих значень і більше не зростав. Пробій

був відсутній, що зумовлено високою адгезією покриття до сталі. Результати випробування показали також дуже високу міцність адгезії – до 30 МПа. У більшості зразків відрив відбувався по когезії. Фотознімки покриттів з місцями відриву штампів (рис.16.а) і збільшені фрагменти з місць відриву, наприклад рис.16.б, підтверджують високу адгезію (відрив по когезії) і повну відсутність корозії сталі. На рис.16.а ліворуч – відрив покриття в місці, що піддавали випробуванню на електрокорозію, в середині – на необроблюваному місці, праворуч – незахищена ділянка.

Виконані фізико-хімічні дослідження за допомогою рентгенографічного РГ та ІЧ-спектроскопічного аналізів також показали повну відсутність гідроксидів заліза $Fe(OH)_3$ під покриттям і в його капілярах.

Розділ 5 присвячений експлуатаційній перевірці та впровадженню розробленого зневодненого епоксикам'яновугільного захисного покриття ЗС-ЗМО, а також впровадженню інших результатів досліджень.

У рамках впровадження покриття ЗС-ЗМО нанесено на сталеву поверхню металоін'єкційної обойми водопропускної труби на 19 кілометрі ділянки Харків – Люботин Південної залізниці, електрифікованої постійним струмом. За рік експлуатації (з серпня 2010 р) покриття не зазнало наявних ушкоджень.

На розроблений сумісно спосіб визначення електрокорозійної стійкості захисних покриттів отримано патент України № 88998 UA.

За результатами досліджень розроблена технологія приготування і нанесення електрокорозійностійкого захисного покриття ЗС-ЗМО для захисту від електрокорозії металевих конструкцій поверхонь у польових умовах. Розроблений і вдосконалений спосіб визначення електрокорозійної стійкості нанесеного захисного покриття в лабораторних і експлуатаційних умовах і прогнозування його довговічності. Вдосконалений спосіб визначення електрокорозійної стійкості захисних покриттів упроваджено при дослідженні потенціалів на рейках і конструкціях залізобетонного шляхопроводу на 72-му кілометрі ділянки Харків – Куп'янськ (на ст. Граково) Південної залізниці.

Результати досліджень впроваджено також при коригуванні робочих складів покриттів для захисту від електрокорозії сталевих частин конструкцій підсилення та герметизації двох водопропускних труб (на 365-му кілометрі ділянки Основа-Букіно і на 19-му кілометрі ділянки Харків-Люботин) і шляхопроводу № 26 на перегоні Сартана – Північна ВАТ МК «Азовсталь».

Результати дисертації використано в 4 галузевих нормативних документах: «Рекомендації щодо захисту конструктивних елементів експлуатованих будівель і споруд від агресивних впливів» (2007); «Рекомендації щодо захисту і посилення будівель і споруд станційних комплексів, які руйнуються від спільного впливу електричного струму, вібрації та ґрунтових вод» (2008); Відомчі будівельні норми «Захист будівельних конструкцій та споруд залізничного транспорту від агресивних дій» (2009).

Розробки за дисертацією використовуються в навчальному процесі, в тому числі при дипломному проектуванні.

ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

1. Існуюча проблема захисту сталевих конструкцій від електрокорозії не слабшає, і однією з причин цього є недосконалість існуючих уявлень про корозію сталі під захисним покриттям. У дисертації поглиблено ці уявлення, дано кількісний опис механізму електрохімічної корозії і електрокорозії сталі під захисним покриттям на основі врахування мікро-і субмікροструктури сталі, окисної плівки і захисного покриття, їх електроповерхневих властивостей і взаємодій, елементарних процесів окислення, відновлення та переносу.

2. На основі аналізу відомих електронно-мікроскопічних знімків зернисто-блокової структури низьковуглецевої сталі, а також уявлень про електроповерхневі властивості простих і складних речовин в дисертації розвинено нові уявлення про зв'язки між блоками і зернами сталі, що визначають міцність і корозійну стійкість сталі. Ці зв'язки обумовлені існуванням плоских подвійних електричних ПЕШ, у яких потенціалвизначальними є електрони на поверхні блоків і зерен (ПВЕ), а протіонами – катіони Fe^{2+} . Вони утворюють поодинокі іон-електронні контакти типу ПВЕ- Fe^{2+} -ПВЕ, розсунуті на відстань 2,27 нм, що набагато перевищує атомні відстані в кристалічній решітці заліза. Такі поодинокі контакти утворюються безпосередньо між блоками, що складають зерно. Між зернами контакт здійснюється через поодинокі цементитові комірки $2Fe_3C$, також розсунуті на відстань 2,27 нм, і зв'язки типу ПВЕ- Fe^{2+} -ПВЕ між коміркою і зерном.

3. Сформульовано механізм електрохімічної корозії і електрокорозії сталі під захисним покриттям. Відповідно до нього молекули (атоми) кисню, що містяться в тонкій конденсатній плівці під покриттям і в його кам'яновугільній складовій (КВС), проникають крізь тонку окисну плівку поверхневих зерен і блоків фериту, окислюючи залізо. Це призводить до виникнення катіонів Fe^{2+} на їх поверхнях та відриву від ребер зерен під дією сил латерального електроповерхневого відштовхування між ними з утворенням моно- або декількох молекулярних шарів плоских утворень гідроксидів заліза $Fe(OH)_2$. Позитивний рівноважний електроповерхневий потенціал гідроксидної плівки призводить до відштовхування дипольних груп NH_2 епоксидної складової покриття, викликаючи тиск під ним. Величина цього тиску визначається кількістю кисню, а отже, вільної води в КВС, в якій він розчинений. При її певній кількості може відбутися раннє відшарування і розрив покриття, оголення сталі і її корозія в місці відриву покриття. При відсутності вільної води в кам'яновугільній складовій покриття такий відрив і корозія виключаються.

При виникненні позитивного потенціалу на захищеній сталевій конструкції і контакті покриття з кислим середовищем, аніони, зокрема Cl^- , електроміграційним шляхом поступово проникають крізь вільну воду в кам'яновугільній складовій покриття до окисної плівки, руйнують її з утворенням водорозчинного $FeCl_3$ і відкривають чисту поверхню сталі, активізуючи цим її окислення і корозію. При зникненні потенціалу на сталевій конструкції протони H^+ поступово проникають крізь воду в

епоксикам'яновугільному покритті за допомогою естафетного механізму до поверхні сталі, інтенсифікуючи її окислення і електрокорозію під покриттям.

4. На основі наявних у літературі експериментальних даних, а також розрахункових (за рівнянням Клаузіуса-Клапейрона) величин тиску насиченої пари для основних компонентів КВС, а також отриманих експериментально диференціальних кривих зміни маси КВС під час прогріву показано, що прогрівання при температурі 110 °С призводить до послідовного видалення зі смол ксилолу, води, бензолу, толуолу і нафталіну. З урахуванням цього розроблено захисне покриття ЗС-ЗМО на основі стахановської КВС, що не містить вільну воду (зневодненої).

5. Для підвищення точності дослідження електрокорозійної стійкості покриттів удосконалена раніше розроблена (у співавторстві) методика визначення електрокорозійної стійкості покриттів під дією постійної напруги і розчину кислоти *HCl*. Сутність удосконалення полягає у встановленні раціонального режиму подачі напруги на покриття (приблизно 4 години подача і 20 годин витримка без напруги) з виключенням на кривій зміни струму в часі початкових пікових збільшень струму.

6. Випробування розробленого захисного покриття на електрокорозійну стійкість протягом 330 годин в поєднанні з оптичною мікроскопією показали його неушкодженість, збереження високої адгезійної міцності до сталевій поверхні і непроникність.

7. Результати досліджень перевірені в експлуатаційних умовах і впроваджені, зокрема: визначення по вдосконаленій в дисертації методиці потенціалів на рейках і конструкціях балки, що обрушилася, на шляхопроводі на ст. Граково Південної залізниці і підготовка рекомендацій по захисту від електрокорозії залізобетонних конструкцій, розташованих над високовольтним контактним дротом і поряд цього шляхопровода; корегування робочих складів покриттів для захисту від електрокорозії сталевих поверхонь металоін'єкційних обшивок і обойм при підсиленні і герметизації двох водопропускних труб (на 365-му кілометрі ділянки Основа-Букино і на 19-му кілометрі ділянки Харків-Люботин), а також конструкцій шляхопроводу № 26 на перегоні Сартана-Північна ВАТ МК «Азовсталь»;

Основні результати дисертації опубліковано в роботах:

1. Плугін А.М. Порівняльний аналіз методів контролю летких компонентів кам'яновугільної смоли у повітрі робочої зони / А.М.Плугін, А.А.Плугін, Ю.М.Горбачова, О.В.Афанасьєв // Проблеми надійності та довговічності інженерних споруд та будівель на залізничному транспорті: Зб. наук. праць. – Харків: УкрДАЗТ, – 2006. – Вип. 77. – с.176–189. *Особистий внесок:* Аналитический обзор методов определения летучих соединений КУС. Экспериментальные исследования - отбор образцов и анализ полученных результатов.

2. Плугин А.А. Экспериментальные исследования электроповерхностных свойств вяжущих и пигментов в высоковольтном электрическом поле / А.А.Плугин, А.Н.Плугин, А.В.Афанасьєв, Ю.Н.Горбачова, И.В.Подтележникова

// Проблеми надійності та довговічності інженерних споруд та будівель на залізничному транспорті: Зб.наук. праць. – Харків: УкрДАЗТ, – 2007. – Вип. 87. – с.125–134. *Особистий внесок*: Анализ полученных экспериментальных данных.

3. Плугин А.Н. Исследование диэлектрических свойств каменноугольных смол / А.Н.Плугин, А.В.Афанасьев, Ю.Н.Горбачева // Науковий вісник будівництва: Харків ХДТУБА ХОТВ АБУ, – 2007, Вип. 44. – с. 138-143. *Особистий внесок*: Анализ диэлектрических свойств основных компонентов КУС. Экспериментальные исследования диэлектрических свойств КУС стахановского производства.

4. Афанасьев А.В. Использование синтетического цеолита для модифицирования эпоксидно-каменноугольных защитных составов / А.В.Афанасьев, Ю.Н.Горбачева., А.А.Плугин // Проблеми надійності та довговічності інженерних споруд та будівель на залізничному транспорті: Зб.наук. праць. – Харків: УкрДАЗТ, – 2009. – Вип. 109. – С.81–89. *Особистий внесок*: Сопоставление полученных данных защитных покрытий на основе КУС без наполнителя и с цеолитом.

5. Плугин А.Н. К механизму коррозии низкоуглеродистой стали под защитными покрытиями / А.Н.Плугин, А.А.Плугин, И.В.Подтележникова, С.В.Мирошніченко, Ю.Н.Горбачева, А.В.Афанасьев // Моделирование в компьютерном материаловедении: Матер. к 46-му Междунар. семин. по моделированию и оптимизации композитов МОК'46, Одесса, 26–27 апреля 2007. – Одесса: Астропринт, – 2007. – с.197–202. *Особистий внесок*: Разработка представлений о механизме и физико-математические модели электрокоррозии стали под защитным покрытием.

6. Плугин А.Н. Электроповерхностный потенциал простых веществ – основа моделирования прочностных и коррозионных свойств стальных и железобетонных конструкций / А.Н.Плугин, А.А.Плугин, Ю.Н.Горбачева, А.В.Афанасьев // Науковий вісник ЛНАУ (3-я наук. техн. конфер. «Математичні моделі процесів в будівництві» (Залізобетонні конструкції та матеріали), Луганськ, 24–25 березня 2010). – Луганськ: ЛНАУ, – 2010. – Вип. 14. – с.19–41. *Особистий внесок*: Развитие теоретических представлений о субмикроструктуре стали и ее коррозионной стойкости.

7. Плугин А.Н. Определение лимитирующей стадии переноса продуктов электрокоррозии стали под защитным покрытием/ А.Н.Плугин, И.В.Подтележникова, О.С.Герасименко, А.О.Исмагилов, Ю.Н.Горбачева // Зб. наук. праць УкрДАЗТ, – 2010, Вип. 119. – с.182-187. *Особистий внесок*: Разработка механизма переноса продуктов коррозии под защитное покрытие.

8. Пат.88998 UA Спосіб визначення електрокорозійної стійкості захисних покриттів. МПК E04B1/66 E04B 1/62 / Плугін А.А., Плугін А.М., Потележникова І.В., Афанасьєв О.В., Горбачова Ю.М., Мірошніченко С.В., Плугін Д.А., Плугін О.А., Дудін О.А., Борзяк О.С.. – Заявл.07.10.2008. – Заявка №а200811897. – Опубл.10.12.2009. – Бюл.№23. *Особистий внесок*: Проведение лабораторных испытаний на «пробой» защитных покрытий ЗС-ЗМО на основе

КУС стахановского производства.

9. Горбачева Ю.Н. Исследование адгезии к стали эпоксикаменноугольных покрытий / Ю.Н.Горбачева // Науковий вісник будівництва: Харків ХДТУБА ХОТВ АБУ, – 2011, Вип. 62. – С. 179–183. *Особистий внесок*: проведення лабораторних досліджень, аналіз отриманих результатів.

АННОТАЦИЯ

Горбачева Ю.Н. Механизм коррозии стали под защитным покрытием и разработка эпоксикаменноугольного покрытия на основе обезвоженной каменноугольной смолы.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.23.05 – строительные материалы и изделия. – Украинская государственная академия железнодорожного транспорта, Харьков, 2011.

Диссертация посвящена развитию представлений о механизме коррозии стали под защитным покрытием и разработке высокоэффективных антикоррозионных недорогих долговечных покрытий, в частности эпоксикаменноугольных, для стальных конструкций мостов, тоннелей и водопропускных труб в сложных условиях эксплуатации на основе развития положений и закономерностей электрохимии, коллоидной химии и ее раздела физико-химической механики.

Развиты теоретические представления о связях между блоками и зернами стали, определяющих прочность и коррозионную стойкость стали. Эти связи обусловлены существованием плоских двойных электрических ДЭС, в которых потенциалопределяющими являются электроны на поверхности блоков и зерен (ПОЭ), а противоионами – катионы Fe^{2+} . Между зернами образуются единичные цементитовые ячейки $2Fe_3C$, и связи типа ПОЭ- Fe^{2+} -ПОЭ между ячейкой и зерном.

На основе представлений о структуре и электроповерхностных свойствах стали и защитного эпоксикаменноугольного покрытия, окислительно-восстановительных процессах при адсорбции кислорода на ее поверхности и латеральном электроповерхностном отталкивании между потенциалопределяющими ионами ПОИ развиты представления о механизме возникновения анодных и катодных участков на поверхности стали. С учетом этого механизма, структуры оксидной пленки на поверхности стали и механизма эстафетного переноса протонов через покрытие сформулирован механизм электрохимической коррозии и электрокоррозии стали под защитным покрытием, в основе которого положено количественное описание элементарных процессов, слагающих общий процесс коррозии.

На основе расчетных (по уравнению Клаузиуса-Клапейрона) величин давления насыщенного пара для основных компонентов КУС, а также полученных экспериментально дифференциальных кривых изменения массы КУС во время прогрева показано, что прогрев при температуре $110^{\circ}C$

приводит к последовательному удалению из смол ксилола, воды, бензола, толуола и нафталина. С учетом этого разработано обезвоженное эпоксиамбенноугольное защитное покрытие ЗС-ЗМО.

Выполненные испытания разработанного защитного покрытия на безнапорную водопроницаемость, условную вязкость, электрокоррозионную стойкость, адгезию, а также физико-химические исследования, в т.ч. оптическая микроскопия с дополнительным увеличением снимков с помощью ЭВМ, рентгенография и инфракрасная спектроскопия, показали высокое качество покрытия, его высокую электрокоррозионную стойкость и долговечность.

Разработанное покрытие ЗС-ЗМО внедрено в качестве защитного покрытия на водопропускной трубе электрифицированного постоянным током участка железнодорожного пути. Результаты исследований внедрены путем корректировки рабочих составов покрытий для защиты от электрокоррозии стальных частей конструкций искусственных сооружений, при разработке отраслевых нормативных документов.

Ключевые слова: Сталь, коррозия, электрокоррозия, анод, катод, структура, питтинг, смола, эпоксиамбенноугольная, обводнение, ток утечки, электроповерхностные, теория, стойкость, адгезия

АНОТАЦІЯ

Горбачова Ю.М. Механізм корозії сталі під захисним покриттям і розробка епоксиам'яновугільного покриття на основі зневодненої кам'яновугільної смоли

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.23.05 – будівельні матеріали та виробн. – Українська державна академія залізничного транспорту, Харків, 2011.

Дисертація присвячена розвитку уявлень про механізм корозії сталі під захисним покриттям і розробці високоефективних антикорозійних недорогих довговічних покриттів, зокрема епоксиам'яновугільних, для сталевих конструкцій мостів, тунелів і водопропускних труб у складних умовах експлуатації на основі розвитку положень і закономірностей електрохімії, колоїдної хімії і її розділу фізико-хімічної механіки.

Розвинені теоретичні уявлення про зв'язки між блоками і зернами сталі, що визначають її міцність і корозійну стійкість, уявлення про механізм виникнення анодних і катодних ділянок на поверхні сталі, сформульований механізм електрохімічної корозії і електрокорозії сталі під захисним покриттям.

Показано, що прогрівання при температурі 110 °С приводить до послідовного видалення із смоли легких масел і води. Розроблене зневоднене епоксиам'яновугільне захисне покриття ЗС-ЗМО. Виконані його випробування на експлуатаційні властивості, а також фізико-хімічні

дослідження, які показали високу якість, електрокорозійну стійкість і довговічність покриття.

Покриття ЗС-ЗМО упродовжене як захисне на водопропускній трубі. Результати досліджень упродовжені при коригуванні робочих складів покриттів для захисту від електрокорозії сталевих конструкцій, при розробці галузевих нормативних документів.

Ключові слова: Сталь, корозія, електрокорозія, анод, катод, структура, пітинг, смола, епоксикам'яновугільна, обводнення, струм витoku, електроповерхневі, теорія, стійкість, адгезія

ABSTRACT

Gorbacheva Yu.N. Mechanism of corrosion steel under sheeting and development of epoxycarbonaceous coverage on the basis of water-free carbonaceous resin

Dissertation on the competition of graduate degree of candidate of engineering sciences on speciality 05.23.05 are build materials and wares. it is the Ukrainian state academy of railway transport, Kharkov, 2011.

Dissertation is devoted development of notions of mechanism of corrosion steel under sheeting and to development of high-efficiency rust-inhibiting inexpensive longeval coverages, in particular epoxycarbonaceous , for the steel constructions of bridges, tunnels and culverts in difficult external on the basis of development of positions and conformities of electrochemistry, colloid chemistry and its section of physico-chemical mechanics.

Theoretical notions are developed of connections between blocks and grains of steel, which determined its strength and corrosive firmness, notions of mechanism of origin of anodal and cathode areas on steel surface, the mechanism of electrochemical corrosion and electro-corrosion steel under sheeting is formulated.

It is showed that warming up at a temperature 110⁰ C results in the successive deleting from resins of easy oils and water. Water-free epoxycarbonaceous sheeting of ЗС-3О is developed. Its tests on operating properties, and also physico-chemical researches are executed, which showed high quality, electro-corrosive firmness and longevity of coverage.

Coverage of ЗС-3О is introduced as protective on a culverts. The results of researches are inculcated at adjustment of workings compositions of coverages for protecting from electro-corrosion of steel constructions, at development of a branch normative documents

Keywords: Steel, corrosion, electro-corrosion, anode, cathode, structure, pitting, resin, carbonaceous, flooded, current leak, electro-superficial, theory, firmness, adhesion

Горбачова Юлія Миколаївна

МЕХАНІЗМ КОРОЗІЇ СТАЛІ ПІД ЗАХИСНИМ ПОКРИТТЯМ І РОЗРОБКА
ЕПОКСИКАМ'ЯНОВУГІЛЬНОГО ПОКРИТТЯ НА ОСНОВІ ЗНЕВОДНЕНОЇ
КАМ'ЯНОВУГІЛЬНОЇ СМОЛИ

АВТОРЕФЕРАТ

дисертації на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук

Відповідальний за випуск

Підписано до друку 23.09.2011р.
Формат паперу 60x84 1/16 Папір для розмножувальних апаратів.
Друк офсетний. Ум.- печ. л. 0,9. Уч.-вид. л. 1,0.
Зак. № 462. . Тираж 100 прим.. Безкоштовно.

Видавництво УкрДАЗТа. Свідоцтво ДК № 2874 від 12.06.2007 р.
Друкарня УкрДАЗТа: 61050, м. Харків, майд. Фейєрбаха, 7