

Научная статья

УДК 620.193.2

DOI: 10.18577/2307-6046-2024-0-6-92-104

ПРЕДСКАЗАНИЯ ПЕРВОГОДОВЫХ КОРРОЗИОННЫХ ПОТЕРЬ КОНСТРУКЦИОННЫХ МЕТАЛЛОВ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ОРИЕНТАЦИИ ОБРАЗЦОВ НА РАЗЛИЧНЫХ РАССТОЯНИЯХ ОТ МОРСКОГО БЕРЕГА

Ю.М. Панченко¹, А.И. Маршаков¹, Т.А. Ненашева¹,
А.Е. Кутырев², М.А. Фомина², А.И. Вдовин²

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина» Российской академии наук, Москва, Россия; dir@phycche.ac.ru

²Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», Москва, Россия; admin@viam.ru

Аннотация. Исследована аномально высокая скорость осаждения хлоридов, наблюдаемая в г. Геленджике в феврале 2023 г. в период проведения годовых коррозионных испытаний. Дана оценка пороговой величины скорости осаждения хлоридов на пробоотборники, соответствующей скорости осаждения хлоридов непосредственно на поверхность металлических образцов. Предложена поправка расчета среднегодовой скорости осаждения хлоридов при аномально высокой засоленности атмосферы. На основании среднегодовых климатических параметров и скорости осаждения хлоридов по функциям «доза–ответ» сделан прогноз первогодовых коррозионных потерь металлов.

Ключевые слова: атмосферная коррозия, конструкционные металлы, коррозионная агрессивность, функции «доза–ответ», скорость осаждения хлоридов, ориентация образцов, расстояние от берега, соленость

Для цитирования: Панченко Ю.М., Маршаков А.И., Ненашева Т.А., Кутырев А.Е., Фомина М.А., Вдовин А.И. Предсказания первогодовых коррозионных потерь конструкционных металлов в зависимости от ориентации образцов на различных расстояниях от морского берега // Труды ВИАМ. 2024. № 6 (136). Ст. 09. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2024-0-6-92-104.

Scientific article

PREDICTIONS OF FIRST-YEAR CORROSION LOSSES OF STRUCTURAL METALS DEPENDING ON THE ORIENTATION OF SAMPLES AT DIFFERENT DISTANCES FROM THE SEASHORE

Yu.M. Panchenko¹, A.I. Marshakov¹, T.A. Nenasheva¹, A.E. Kutyrev², M.A. Fomina², A.I. Vdovin²

¹Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia; dir@phycche.ac.ru

²Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific-Research Institute of Aviation Materials» of National Research Center «Kurchatov Institute», Moscow, Russia; admin@viam.ru

Abstract. An anomalously high rate of chloride deposition observed in Gelendzhik in February 2023 during the annual corrosion tests was investigated. An estimation of the threshold value of the chloride deposition rate on samplers corresponding to the rate of chloride deposition directly on the surface of metal samples is given. The correction of calculation of the average annual rate of chloride deposition ($[Cl]$) under anomalously high salinity of the atmosphere is proposed. Based on the average annual climatic parameters and $[Cl]$ by dose-response functions the forecast of first-year corrosion losses of metals is made.

Keywords: atmospheric corrosion, structural metals, corrosive aggressiveness, dose-response functions, chloride deposition rate, orientation of samples, distance from shore, salinity

For citation: Panchenko Yu.M., Marshakov A.I., Nenasheva T.A., Kutyrev A.E., Fomina M.A., Vdovin A.I. Predictions of first-year corrosion losses of structural metals depending on the orientation of samples at different distances from the seashore. *Trudy VIAM*, 2024, no. 6 (136), paper no. 09. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2024-0-6-92-104.

Введение

Для исследования коррозионной стойкости конструкционных металлов в различных местах мира проведены международные испытания в представительных районах от Арктики до Антарктиды. Особый интерес представляют приморские районы, имеющие при определенной засоленности атмосферы высокую ее агрессивность [1, 2]. По программе ISO CORRAG [3] значения скорости осаждения хлоридов $[Cl] > 200$ мг/(м²·сут) наблюдали в ограниченном количестве мест. В частности, во Франции, Норвегии, Великобритании и США значения $[Cl]$ составили 241, 301, 426 и 644 мг/(м²·сут) соответственно. По проекту MICAT [4], включающему тропические районы, значения $[Cl] > 200$ мг/(м²·сут) зафиксированы в трех местах испытаний (275, 300 и 360 мг/(м²·сут)).

В работе [5] обработана и проанализирована база данных программ ISO CORRAG и MICAT. Показано, что для морских районов, характеризующихся $[Cl] > 200$ мг/(м²·сут), получены низкие первогодовые коррозионные потери углеродистой стали. Для дальнейшей обработки результаты для отдельных районов признаны аномальными и удалены из базы данных. При изучении коррозии в морской атмосфере обычно устанавливается зависимость между коррозионными потерями и скоростью осаждения.

В работе [6] представлены результаты исследований, проведенных в разных частях мира в течение последних 40 лет. Отмечено, что при $[Cl] < 100$ мг/(м²·сут) наблюдается незначительное увеличение скорости атмосферной коррозии стали, которая возрастает при увеличении $[Cl]$ до 400 мг/(м²·сут). После этого повышение скорости коррозии при увеличении $[Cl]$ снова становится незначительным, по-видимому, коррозия «стабилизируется» по мере увеличения засоленности атмосферы.

В работе [7] рассмотрены коррозионные потери стали при среднегодовой скорости осаждения хлоридов, равной 1906 мг/(м²·сут). Авторы работы считают, что «стабилизация» скорости коррозии наступает при $[Cl] > 600$ мг/(м²·сут). В научно-технической литературе существует не так много данных о коррозии металлов для регионов со значением $[Cl] > 600$ мг/(м²·сут), чтобы подтвердить этот факт [8].

Аномально высокие значения $[Cl]$, как правило, фиксируются в результате штормов, которые, несмотря на кратковременность (несколько часов), вырабатывают большое количество соли (даже больше, чем в течение 1 мес. при нормальном ветровом режиме). Так, в работе [9] показано, что в Кабо Вилано (Испания) за два трехмесячных периода $[Cl]$ составила 2200 и 1700 мг/(м²·сут). Авторы работы считают, что причина несоответственно низкой скорости коррозии стали заключается в меньшей растворимости кислорода в поверхностном слое воды с очень высокой концентрацией хлорида. На западном побережье Швеции во время двух штормов (продолжительностью 0,5 и 3 дня) суммарное количество выпавшей соли составило 4900 мг/м² [10]. До настоящего времени отсутствуют общепризнанные объяснения уменьшения скорости коррозии при высоких значениях скорости осаждения хлоридов и ее пороговой величины.

Функции «доза–ответ» (ФДО) разработаны для приморских районов с величиной $[Cl]$, не превышающей 760 мг/(м²·сут) (ГОСТ 9.107–2023 [11]). Более высокие

величины [Cl] в приморских районах являются редкими, нетипичными [7]. Отсутствуют модели, учитывающие величины [Cl], полученные в экстремальных условиях тайфунов и ураганов.

Цель данной работы – оценить в первом приближении пороговую скорость осаждения хлоридов в течение 1 мес. с аномально высоким значением [Cl], наблюдаемым в г. Геленджике; использовать полученное значение в ФДО для прогнозирования первогодových коррозионных потерь металлов.

Материалы и методы

Прогноз первогодových коррозионных потерь углеродистой стали (Ст3), меди (М1) и алюминия (А5М) осуществлен по ФДО, представленным в ГОСТ 9.107–2023 [11]. Исключение для цинка марки Ц0 связано с тем, что ФДО разрабатывали по результатам международных программ коррозионных испытаний образцов цинка с большим содержанием примесей. Для более чистого цинка марки Ц0 предложены измененные величины коэффициентов ФДО [12].

Функции «доза–ответ» для прогноза коррозионных потерь за первый год для атмосферы с температурой >10 °С имеют вид уравнений (1)–(4):

$$\text{для углеродистой стали} \\ K^{np} = 7,7([\text{SO}_2]^{0,47} + 0,68[\text{Cl}]^{0,58})e^{(0,024RH - 0,065(T - 10) + 0,00035Prec)}, \quad (1)$$

$$\text{для цинка (Ц0)} \\ K^{np} = 0,55([\text{SO}_2]^{0,36} + 0,64[\text{Cl}]^{0,27})e^{(0,023RH - 0,055(T - 10) + 0,00035Prec)}, \quad (2)$$

$$\text{для меди} \\ K^{np} = 0,50([\text{SO}_2]^{0,38} + 0,61[\text{Cl}]^{0,62})e^{(0,025RH - 0,055(T - 10) + 0,0003Prec)}, \quad (3)$$

$$\text{для алюминия} \\ K^{np} = 0,010([\text{SO}_2]^{0,67} + 0,46[\text{Cl}]^{0,85})e^{(0,039RH - 0,065(T - 10) - 0,0001Prec)}, \quad (4)$$

где K^{np} – коррозионные потери за первый год, г/м²; T – среднегодовая температура воздуха, °С; RH – среднегодовая относительная влажность воздуха, %; $Prec$ – суммарное годовое количество осадков, мм; $[\text{SO}_2]$ – среднегодовая концентрация SO_2 в атмосфере, мкг/м³; $[\text{Cl}]$ – скорость осаждения Cl^- , мг/(м²·сут). Среднегодовые величины $[\text{SO}_2]$ в Геленджикском центре климатических испытаний для двух постановок образцов составили 0,96 и 0,64 мкг/м³.

В ФДО использованы полученные среднегодовые климатические данные, которые сопоставимы с результатами, наблюдаемыми ранее [13], и значения $[\text{SO}_2]$ (табл. 1) для двух разных годовых периодов экспозиций образцов.

Таблица 1

Среднегодовые параметры агрессивности атмосферы за периоды экспозиции

Параметры	Среднегодовые значения параметров за период	
	01.07.2022 – 30.06.2023	01.09.2022 – 31.08.2023
Температура воздуха, °С	15,2	15,4
Относительная влажность воздуха, %	71	70
Суммарное количество осадков, мм	605,2	502,1
Скорость осаждения оксида серы, мг/(м ² ·сут)	1,2	0,8
Концентрация оксида серы в атмосфере ($[\text{SO}_2]$), мкг/м ³	0,96	0,64

Среднегодовые величины $[\text{SO}_2]$, составляющие 0,96 и 0,64 мкг/м³, согласно ГОСТ 9.107–2023 [11], приняты равными 1 мкг/м³.

Скорость осаждения хлоридов определяли для трех расстояний от берега методами «влажной свечи» [14] ($[Cl]_{св}$) и «влажного чехла» [15]. Пробоотборники «влажный чехол» обращены верхней стороной к морю ($[Cl]_{чех1}$) и от моря ($[Cl]_{чех2}$). Среднемесячные и среднегодовые скорости осаждения хлоридов на пробоотборники для разных расстояний от берега для двух годовых периодов экспозиции образцов представлены в табл. 2 [16].

Таблица 2

Среднемесячные и среднегодовые скорости осаждения хлоридов на пробоотборники для двух постановок образцов на расстояниях 15, 50 и 100 м от берега

Период экспозиции	Скорость осаждения хлоридов на различных пробоотборниках, мг/(м ² ·сут)								
	$[Cl]_{чех1}$			$[Cl]_{чех2}$			$[Cl]_{св}$		
	на расстоянии от берега, м								
	15	50	100	15	50	100	15	50	100
Июль 2022 г.	7,2	3,9	4,1	7,0	5,4	4,9	22,1	13,4	8,9
Август 2022 г.	41,6	36,3	22,1	30,1	34,6	25,8	68,7	50,8	33,3
Сентябрь 2022 г.	33,1	30,1	11,3	25,9	30,2	11,4	128,2	59,5	24,5
Октябрь 2022 г.	26,1	21,5	11,2	22,3	21,5	12,7	36,4	23,1	14,0
Ноябрь 2022 г.	23,5	9,3	7,3	7,7	9,6	6,2	9,6	13,0	13,4
Декабрь 2022 г.	9,0	8,3	5,2	11,5	9,9	5,4	52,7	19,0	9,6
Январь 2023 г.	9,0	8,3	5,2	11,5	9,9	5,4	12,9	19,0	9,6
Февраль 2023 г.	2732,0	2336,0	1269,0	2643,0	2070,0	1401,0	2850,0	2498,0	1606,0
Март 2023 г.	82,9	45,2	14,9	63,8	35,8	15,8	111,0	85,2	60,5
Апрель 2023 г.	19,7	11,8	11,0	18,3	23,3	9,4	7,3	3,6	6,7
Май 2023 г.	26,2	23,2	5,7	43,8	14,0	9,4	102,0	45,1	17,3
Июнь 2023 г.	13,1	7,2	2,8	12,3	9,0	5,1	29,5	13,7	6,3
Июль 2023 г.	4,6	3,2	3,2	4,4	3,9	3,5	6,8	5,8	4,9
Август 2023 г.	45,4	20,4	6,9	38,8	19,2	10,6	114,0	47,7	15,1
01.07.2022 – 30.06.2023	252,0	211,8	114,2	241,4	189,4	126,0	285,9	237,0	150,8
01.09.2022 – 31.08.2023	252,1	210,4	112,8	241,9	188,0	124,7	288,4	236,1	149,0

$[Cl]_{св}$, $[Cl]_{чех1}$, $[Cl]_{чех2}$ – скорости осаждения хлоридов на пробоотборниках «влажная свеча» и «влажный чехол», обращенных к морю и от моря.

Для сравнительной оценки достоверности прогноза по ФДО величин $K^{пр}$ использованы экспериментальные коррозионные потери металлов ($K^{экс}$) для двух годовых экспозиций образцов (постановка 1 и 2) на различных расстояниях от берега, установленных верхней стороной к морю (направление 1) и от моря (направление 2) (табл. 3) [16].

Одновременно проведены годовые испытания образцов тех же металлов под навесом на расстояниях 15, 50 и 100 м от берега для определения удельной массы хлоридов на поверхности образцов. Образцы под навесом, как и на открытой площадке, ориентированы верхней стороной к морю (направление 1) и от моря (направление 2). Удельную массу хлоридов в продуктах коррозии образцов, экспонированных под навесом, определяли в водных растворах, полученных после кипячения трех образцов каждой партии в дистиллированной воде в течение 10 мин. При расчетах удельной массы хлоридов учитывали поверхности двух сторон для трех образцов.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Климатические испытания» НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ.

Первогодовые коррозионные потери металлов на разных расстояниях от берега [16]

Материалы	Расстояние от берега, м	Первогодовые коррозионные потери металлов, г/м ² , при направлении ориентации образцов			
		1		2	
		постановка 1	постановка 2	постановка 1	постановка 2
Углеродистая сталь Ст3	15	329	302	250	247
	50	259	295	200	277
	100	214	230	190	216
Цинк Ц0	15	7,88	7,54	6,91	6,97
	50	5,92	8,70	7,26	7,83
	100	5,68	6,31	5,28	5,40
Медь М1	15	28,30	25,57	31,09	36,69
	50	22,92	27,86	26,13	24,21
	100	15,89	15,95	16,49	16,84
Алюминий А5М	15	1,79	0,73	2,63	0,81
	50	1,22	0,99	1,87	0,88
	100	0,64	0,84	1,29	0,68

Результаты и обсуждение

Приблизительная оценка скорости осаждения хлоридов непосредственно на поверхность металлических образцов при экстремально высокой скорости осаждения на пробоотборники

С применением в ФДО параметров агрессивности атмосферы (табл. 1 и 2) для двух постановок получены величины $K^{пр}$, превышающие $K^{экс}$ в 2,2–5,6 раза при использовании значений $[Cl]_{св}$, в 2,0–4,5 раза – $[Cl]_{чех1}$ и $[Cl]_{чех2}$. Высокие значения $[Cl]_{св}$, $[Cl]_{чех1}$ и $[Cl]_{чех2}$ обусловлены экстремальными уровнями $[Cl]$ в феврале. Например, на расстоянии 15 м от берега величины $[Cl]_{св}$ в разные месяцы составляют от 6,8 до 128,2 мг/(м²·сут), что соответственно в 419 и 22 раза меньше, чем в феврале. Это свидетельствует о том, что полученные значения $[Cl]_{св}$, $[Cl]_{чех1}$ и $[Cl]_{чех2}$ с учетом данных февраля невозможно использовать для нахождения среднегодовых уровней $[Cl]$ и, следовательно, в ФДО для прогноза $K^{пр}$.

При прогнозировании $K^{пр}$ предполагается, что скорости осаждения хлоридов на поверхность металлов пропорциональны величинам $[Cl]_{св}$ и/или $[Cl]_{чех}$, среднегодовые значения которых используются в ФДО. Исключение составляют экстремально высокие значения $[Cl]$. Так, в работе [7] показано, что в морской атмосфере при средней скорости ветра 8 м/с с порывами >19 м/с значение $[Cl]_{св}$ составляет 1906 мг/(м²·сут), что значительно превышает уровни $[Cl]_{св}$, полученные в этом же районе в более ранние периоды [17]. При этом коррозионные потери стали в разные периоды экспозиции были сопоставимыми.

Аналогичная ситуация сложилась при проведении испытаний в г. Геленджике. В результате урагана, длившегося в феврале в течение 4 сут, среднемесячные скорости осаждения хлоридов, например $[Cl]_{св}$ на расстояниях от 15 до 100 м от берега, составили от 2850 до 1606 мг/(м²·сут); в результате среднегодовые величины $[Cl]_{св}$ достигли 149,0 и 288,4 мг/(м²·сут).

В 2017–2018 гг. на этой же площадке на расстоянии 50 м от берега проведены три годовые постановки металлов [18] при близких значениях параметров агрессивности атмосферы: $T = 15,9–16,2$ °С, $RH = 71$ %, $Prec = 576–760$ мм/год, $[SO_2] = 3,3$ мг/(м²·сут). Лишь значение $[Cl]_{св} = 43,1–51,7$ мг/(м²·сут) было в 4–5 раз меньше значений, полученных при данных испытаниях. Коррозионные потери

углеродистой стали Ст3 (267,2–441,6 г/м²), цинка Ц0 (10,88–20,93 г/м²), меди М1 (28,9–33,2 г/м²) и алюминия А5М (0,87–1,96 г/м²) были сопоставимы и даже превышали значения, полученные при данных испытаниях. Это свидетельствует о незначительном влиянии значений [Сl], полученных в течение 4 дней в феврале 2023 г., на коррозию металлов. Это обстоятельство требует анализа.

Во время урагана, который продолжался с 6 по 9 февраля, ветры морских направлений с максимальной скоростью 34 м/с наблюдали в течение 4 сут. В остальное время февраля морские ветры со средней и максимальной скоростью 4,1 и 14,4 м/с соответственно наблюдали в течение ~7 сут. Это свидетельствует о том, что вынос на сушу большой массы морских аэрозолей осуществлен только в течение 4 сут во время урагана. Среднесуточное значение [Сl] рассчитывали с учетом продолжительности экспозиции пробоотборника, т. е. 28 дней февраля. Например, рассчитанная величина [Сl]_{св} на расстоянии 15 м от берега составила 2850 мг/(м²·сут). Следовательно, за 4 дня урагана общая удельная масса хлоридов составила 79800 мг/м² = 79,8 г/м², что в пересчете на NaCl составляет 132 г/м². Можно полагать, что столь большое количество ионов Сl⁻ не вступает полностью во взаимодействие с металлом, большая часть растворенных солей смывается с его поверхности.

Соли в большом количестве не могут сохраняться на поверхности металлов даже под навесом [19]. Однозначного объяснения этому нет, но, по мнению авторов работы [20], существенное снижение уровня загрязнения и очистка поверхности возможны за счет ветров разных направлений.

Удельная масса хлоридов, содержащихся на поверхности и в растворимых продуктах коррозии металлов после годовой экспозиции образцов под навесом, представлена в табл. 4. Наибольшие значения данного параметра на расстоянии 15 м от берега составляют 149,4–534,6 мг/м², что в 150–543 раза меньше значений, определенных методом «влажной свечи» только в феврале на том же расстоянии от берега.

Таблица 4

Удельная масса удержанных хлоридов на образцах под навесом на различных расстояниях от моря

Расстояние от берега, м	Направление ориентации образца	Удельная масса удержанных хлоридов, мг/м ² , на образцах			
		углеродистой стали Ст3	цинка Ц0	меди М1	алюминия А5М
15	1	477,5	386,6	534,6	316,4
	2	237,6	315,1	149,4	272,6
50	1	475,2	272,1	328,8	301,5
	2	169,7	163,4	125,6	234,8
100	1	227,6	133,3	36,6	92,8
	2	132,8	116,8	34,6	67,8

Удельная масса хлоридов, сохранившихся на образцах после годовой экспозиции под навесом, уменьшается при увеличении расстояния от берега (рис. 1).

Следовательно, хлориды долго не удерживаются на поверхности образцов даже в отсутствие дождей. Это свидетельствует о том, что большое количество хлоридов, выпавших в феврале, не может долго сохраняться на поверхности и взаимодействовать с металлом. Поэтому массу хлоридов, выпавших за 3 дня, не корректно распределять равномерно на все дни месяца. Под средней скоростью осаждения хлоридов подразумевается, что ежедневно выпадает на поверхность металлов приблизительно равное количество морских солей.

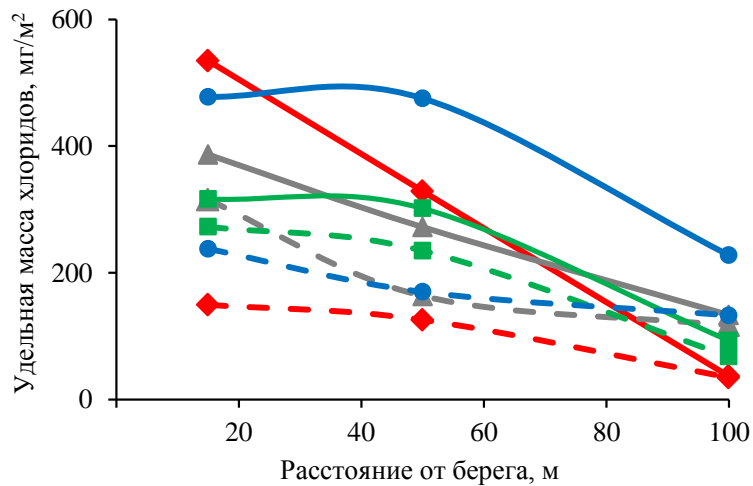


Рис. 1. Удельная масса хлоридов в продуктах коррозии и на поверхности меди М1 (♦), цинка Ц0 (▲), алюминия А5М (■) и стали Ст3 (●) при направлении ориентации образцов 1 (—) и 2 (- -)

Морские аэрозоли состоят из взвешенных в воздухе мелких частиц, диаметр которых варьируется от нескольких микрон до нескольких сотен микрон, а также капель, брызг, твердых или жидких частиц морской соли больших размеров [21–23]. Капли, брызги, частицы морской соли больших размеров образуются при высоких скоростях ветра. Осаждаясь в больших количествах, они могут стекать с металла, поэтому на его поверхности количество хлоридов не суммируется. В период урагана морские соли, несомненно, стекали с поверхности образцов. При солёности морской воды в районе г. Геленджика 18 ‰ [24] концентрация хлоридов составляет ~10 г/л. Следовательно, рассчитанный объем морской воды, осевшей на поверхность материала в течение 3 дней, должен составить >7 л/м². Стеканию морских аэрозолей мог способствовать также выпавший 7 и 8 февраля мокрый снег в количестве 1,6 мм. Кроме того, при высыхании капель и брызг образовавшиеся бляшки, чешуйки морских солей подвергаются выветриванию с образцов сильными ветрами любых направлений. Такой процесс, несомненно, мог наблюдаться во время урагана.

В отличие от металлических образцов, на пробоотборниках аэрозоли, стекая в емкость с рабочим раствором, накапливаются. Возможно лишь выветривание бляшек и чешуек соли с поверхности полотна. Этим объясняется существенная разница между скоростями осаждения хлоридов на поверхности металлов и пробоотборники в период урагана.

Можно сделать вывод о невозможности использования скорости осаждения хлоридов на пробоотборники, измеренной в течение февраля, в качестве скорости осаждения на металлические поверхности. Однако игнорировать факт осаждения хлоридов в большом количестве во время урагана нельзя. Поэтому за скорость осаждения хлоридов на поверхности металлов принята 1/10 скорости осаждения на пробоотборники. Для принятия такого решения имеется ряд оснований:

- величина $[Cl]$ должна быть меньше 600 мг/(м²·сут) – предполагаемого «порога» влияния $[Cl]$ на коррозию металлов. По-видимому, при такой скорости осаждения хлоридов основная часть морских солей, осевших на поверхность образца, не подвержена стеканию и сохраняется на ней достаточно длительное время;

- исходя из коррозионных потерь металлов за первый год, коррозионная агрессивность атмосферы в месте испытаний соответствует категориям С3 и С4, что возможно

при значениях $[Cl]$ существенно <600 мг/(м²·сут). Данная категория агрессивности подтверждена в работе [25];

– продолжительность урагана (3 дня) составляет $\sim 1/10$ часть месяца.

Среднегодовые скорости осаждения хлоридов на пробоотборники с учетом $1/10$ значений, полученных в феврале, представлены в табл. 5.

Таблица 5

**Среднегодовые скорости осаждения хлоридов на пробоотборники
с учетом $1/10$ скорости осаждения хлоридов в феврале**

Постановка образцов	Расстояние от берега, м	Среднегодовые скорости осаждения хлоридов, мг/(м ² ·сут), на пробоотборнике		
		«влажная свеча» ($[Cl]_{св}$)	«влажный чехол»	
			$[Cl]_{чех1}$	$[Cl]_{чех2}$
1	15	72,1	47,1	43,2
	50	49,6	36,6	34,2
	100	30,4	19,0	21,0
2	15	74,6	47,2	43,7
	50	48,7	35,2	32,8
	100	28,5	17,6	19,6

$[Cl]_{св}$, $[Cl]_{чех1}$, $[Cl]_{чех2}$ – скорости осаждения хлоридов на пробоотборники «влажная свеча» и «влажный чехол», обращенных к морю и от моря.

**Прогнозирование коррозионных потерь металлов
с использованием функции «доза–ответ»**

Годовые климатические параметры атмосферы и скорость осаждения оксида серы одинаковы для каждого места испытаний. Отличие заключается только в скорости осаждения хлоридов в различных условиях экспозиции образцов. В связи с этим для установления количественной связи коррозионных потерь металлов с ориентацией образцов относительно ветра морского направления необходимо использовать скорости осаждения хлоридов на различные пробоотборники.

Для практических целей большой интерес представляет не столько точность прогнозирования скорости коррозии, сколько корректная оценка категории коррозионной агрессивности атмосферы [26]. Для каждой категории проектировщики предусматривают толщину металла изделий, методы и средства защиты, консервации, оценивают их долговечность и т. д. Без проведения коррозионных испытаний величину $K^{пр}$ можно рассчитать с использованием математических моделей.

По параметрам агрессивности атмосферы для каждого годового периода двух постановок образцов (табл. 1 и 5) по ФДО (уравнения (1)–(4)) рассчитаны прогнозные величины $K^{пр}$ для трех точек на разных расстояниях от берега. Сделан расчет с использованием величин:

- $[Cl]_{св}$ – для образцов, установленных в двух направлениях, так как для пробоотборника «влажная свеча» направление установки не имеет значения;
- $[Cl]_{чех1}$ – для образцов, установленных верхней стороной к морю;
- $[Cl]_{чех2}$ – для образцов, установленных верхней стороной от моря.

Сопоставления $K^{пр}$ с экспериментальными коррозионными потерями $K^{экс}$ представлены на рис. 2. По расположению точек ($K^{экс}$; $K^{пр}$) на координатном поле можно оценить соответствие $K^{пр}$ величинам $K^{экс}$: при их совпадении точки лежат на линии $K^{пр} = K^{экс}$. Отклонение точек от линии, соответствующей $K^{пр} = K^{экс}$, допустимо

в пределах относительных ошибок (δ) от -33 до $+50$ % для углеродистой стали Ст3, цинка Ц0 и меди М1, от -50 до $+100$ % – для алюминия А5М, согласно ГОСТ 9.107–2023 [11]. При совпадении категорий, определенных по $K^{экс}$ и оцененных по $K^{пр}$, точки ($K^{экс}$; $K^{пр}$) располагаются в квадратах, ограничивающих интервалы величин коррозионных потерь соответствующей категории. При переходе из одной категории в другую трудно обеспечить расположение точек в какой-либо из них.

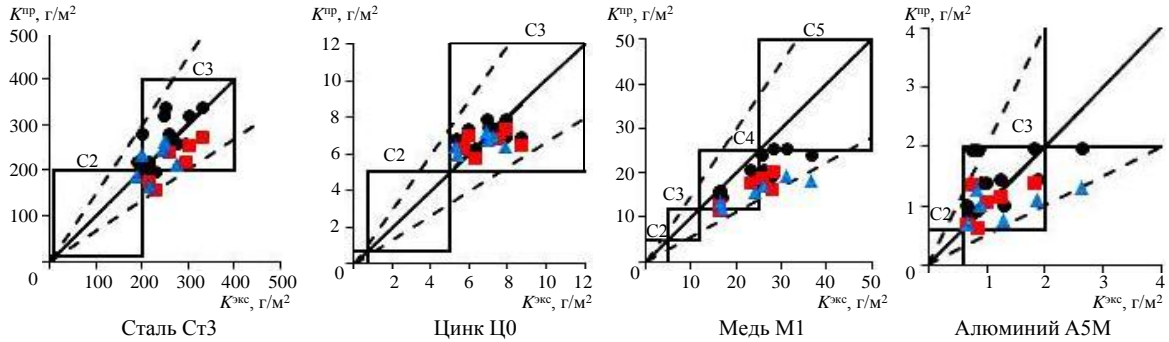


Рис. 2. Коррозионные потери ($K^{пр}$) образцов для двух постановок. Сопоставление величин $K^{пр}$, рассчитанных по функции «доза–ответ» с использованием значений скорости осаждения хлоридов на пробоотборниках «влажная свеча» (●), «влажный чехол» с направлением ориентации образца 1 (■) и 2 (▲), с экспериментальными коррозионными потерями ($K^{экс}$) в категориях коррозионной агрессивности атмосферы С1–С5 (— — интервал допустимых относительных ошибок; — линия, соответствующая $K^{пр} = K^{экс}$)

Полученные результаты свидетельствуют о том, что при использовании в ФДО значений $[Cl]_{св}$, $[Cl]_{чех1}$ и $[Cl]_{чех2}$ для металлов, кроме меди М1, величины $K^{пр}$ сопоставимы с $K^{экс}$ и входят в пределы допустимых относительных ошибок. В основном категории коррозионной агрессивности, оцененные по $K^{пр}$, соответствуют категориям, определенным по $K^{экс}$. Для меди М1 величины $K^{пр}$, полученные с применением в ФДО значений $[Cl]_{св}$, имеют более достоверные значения, а при использовании $[Cl]_{чех1}$ и $[Cl]_{чех2}$ – заниженные значения в сравнении с $K^{экс}$.

Необходимо отметить, что величины коэффициентов, входящих в ФДО, определены с учетом скорости осаждения хлоридов на пробоотборник «влажная свеча». Тем не менее относительные ошибки прогноза ($\pm\delta$, %) для углеродистой стали Ст3 и цинка Ц0 меньше при использовании величин $[Cl]_{чех1}$ и $[Cl]_{чех2}$, для алюминия А5М – при использовании значений $[Cl]_{чех2}$ (табл. 6). Только для меди М1 лучший результат $K^{пр}$ получен при расчете по значениям $[Cl]_{св}$.

Таблица 6

Относительная ошибка прогнозирования коррозионных потерь

Пробоотборник	Постановка	Относительная ошибка прогнозирования коррозионных потерь ($\pm\delta$), %, для образцов							
		стали Ст3		цинка Ц0		меди М1		алюминия А5М	
		+ δ	- δ	+ δ	- δ	+ δ	- δ	+ δ	- δ
«Влажная свеча»	1	3,1–40,4	–	0,5–29,2	–	1,4	2,2–20,1	10,3–56,9	21,6–24,9
	2	18,0	–	15,3	–	1,4	11,6	29,1	22,9
«Влажный чехол» с направлением ориентации образцов 1	1	–	6,7–17,4	–	11,3–18,9	–	20,0–8,0	11,0	5,0–21,0
	2	–	13,6	–	15,1	–	23,7	11,0	13,0
«Влажный чехол» с направлением ориентации образцов 2	1	5,1–16,8	2,4	4,8–21,6	4,1	–	19,0–38,0	–	41,0–50,0
	2	11,0	2,4	13,2	4,1	–	30,3	–	44,0

Заключения

Представлена приблизительная оценка скорости осаждения хлоридов непосредственно на поверхность металлических образцов при экстремально высокой скорости осаждения на пробоотборники.

Показано, что прогнозирование коррозионных потерь металлов возможно по ФДО, представленным в ГОСТ 9.107–2023, с использованием скорости осаждения хлоридов на разные виды пробоотборников («влажная свеча» и «влажный чехол»). Относительная ошибка расчета $K^{тп}$ в основном находится в пределах допустимых значений по ГОСТ 9.107–2023. При этом величины $K^{тп}$, полученные с применением в ФДО значений $[Cl]_{чех}$, более достоверны, чем при использовании $[Cl]_{св}$. Категории коррозионной агрессивности атмосферы, оцененные по $K^{тп}$, в основном совпадают с категориями, определенными по $K^{экс}$. Для получения более достоверных результатов прогнозирования с использованием значений $[Cl]_{чех}$ необходима корректировка величин коэффициентов в ФДО.

Список источников

1. Старцев В.О., Славин А.В., Николаев Е.В. Изучение содержания агрессивных ионов в атмосфере и морской воде Геленджикской бухты // Труды ВИАМ. 2020. № 10 (92). Ст. 12. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 26.03.2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-10-106-115.
2. Каблов Е.Н., Старцев О.В., Медведев И.М. Коррозионная агрессивность приморской атмосферы. Ч. 2. Новые подходы к оценке коррозивности приморских атмосфер // Коррозия: материалы, защита. 2016. № 1. С. 1–15.
3. Knotkova D., Kreislova K., Dean S.W. ISOCORRAG International Atmospheric Exposure Program: Summary of Results. West Conshohocken: ASTM International, 2010. 112 p.
4. Morcillo M. Atmospheric corrosion in Ibero-America. The MICAT project // Atmospheric corrosion / eds. W.W. Kirk, H.H. Lawson. Philadelphia: American Society for Testing and Materials, 1995. ASTM STP 1239. P. 257–275. DOI: 10.1520/STP14924S.
5. Chico B., de la Fuente D., Díaz I. et al. Annual atmospheric corrosion of carbon steel worldwide. An integration of ISOCORRAG, ICP/UNECE and MICAT databases // Materials. 2017. No. 10 (6). P. 601. DOI: 10.3390/ma10060601.
6. Morcillo M., Chico B., Otero E., Mariaca L. Effect of marine aerosol on atmospheric corrosion // Materials Performance. 1999. No. 38. P. 72–77.
7. Alcántara J., Chico B., Díaz I. et al. Airborne chloride deposit and its effect on marine atmospheric corrosion of mild steel // Corrosion Science. 2015. No. 97. P. 74–88. DOI: 10.1016/j.corsci.2015.04.015.
8. Castañeda A., Corvo F., Fernández D., Valdés C. Outdoor-indoor atmospheric corrosion in a coastal wind farm located in a tropical island // Engineering Journal. 2017. No. 21 (2). P. 43–62. DOI: 10.4186/ej.2017.21.2.43.
9. Morcillo M., Chico B., Alcántara J. et al. Atmospheric corrosion of mild steel in chloride-rich environments // Questions to be answered Materials and Corrosion. 2015. No. 66 (9). P. 882–892. DOI: 10.1002/maco.201407940.
10. Franzen L.G. Transport, deposition and distribution of marine aerosols over southern Sweden during dry westerly storms // AMBIО. 1990. No. 19 (4). P. 180–188.
11. ГОСТ 9.107–2023. Единая система защиты от коррозии и старения. Коррозионная агрессивность атмосферы. Основные положения. М.: РСТ, 2023. С. 6–8.
12. Panchenko Yu.M., Marshakov A.I., Igonin T.N. et al. Corrosion resistance of zinc and zinc-aluminum-magnesium coatings in atmosphere on the territory of Russia // Materials. 2023. No. 16. P. 2–17. DOI: 10.3390/ma16155214.

13. Каблов Е.Н., Старцев В.О. Измерение и прогнозирование температуры образцов материалов при экспонировании в различных климатических зонах // *Авиационные материалы и технологии*. 2020. № 4 (61). С. 47–58. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-4-47-58.
14. ISO 9225–2012. Corrosion of metals and alloys – Corrosivity of atmospheres – Measurement of environmental parameters affecting corrosivity of atmospheres. Geneva: International Standards Organization, 2012. 12 p.
15. Panchenko Yu., Marshakov A., Nikolaeva L., Igonin T. Corrosion resistance of structural metals depending on the sample orientation and initial exposure conditions in coastal and rural atmospheres. Part 1. Corrosivity toward structural metals at coastal and rural test sites under various exposure conditions // *Corrosion Engineering, Science and Technology*. 2023. No. 58 (7). P. 645–658. DOI: 10.1080/1478422X.2023.2245642.
16. Панченко Ю.М., Маршаков А.И., Ненашева Т.А., Игонин Т.Н., Кутырев А.Е., Фомина М.А., Вдовин А.И. Коррозионная стойкость конструкционных металлов в зависимости от ориентации образцов на различных расстояниях от морского берега // *Коррозия: защита материалов и методы исследований*. 2024. № 2. С. 29–44. DOI: 10.61852/2949-3412-2024-2-2-29-44.
17. Diaz I., Cano H., de la Fuente D. et al. Atmospheric corrosion of Ni-advanced weathering steels in marine atmospheres of moderate salinity // *Corrosion Science*. 2013. No. 76. P. 348–360. DOI: 10.1016/j.corsci.2013.06.053.
18. Абрамова М.Г., Панченко Ю.М., Ветрова Е.Ю., Ненашева Т.А. Коррозионная агрессивность атмосферы в различных климатических районах РФ // *Коррозия: материалы, защита*. 2020. № 3. С. 12–22. DOI: 10.31044/1813-7016-2020-0-3-12-22.
19. Vera R., Rosales B.M., Tapia C. Effect of the exposure angle in the corrosion rate of plain carbon steel in a marine atmosphere // *Corrosion Science*. 2003. No. 45. P. 321–337.
20. Alcantara J., de la Fuente D., Chico B. et al. Marine atmospheric corrosion of carbon steel: A review // *Materials*. 2017. No. 10. P. 406. DOI: 10.3390/ma10040406.
21. Zezza F., Macrì F. Marine aerosol and stone decay // *Science of Total Environment*. 1995. No. 167. P. 23–143. DOI: 10.1016/0048-9697(95)04575-L.
22. Whitby K.T. The physical characteristics of sulfate aerosols // *Atmospheric Environment*. 1978. No. 12. P. 135–159. DOI: 10.1016/0004-6981(78)90196-8.
23. Li S., Hihara L.H. Aerosol salt particle deposition of metals exposed to marine environments: A study related to marine atmospheric corrosion // *Journal of electrochemical society*. 2014. No. 161. P. 268–275. DOI: 10.1149/2.071405jes.
24. Варченко Е.А., Ветрова Е.Ю. Исследование биологической и коррозионной стойкости образцов алюминиевого сплава после натуральных испытаний в Геленджикской бухте. Часть 1 // *Труды ВИАМ*. 2020. № 6-7 (89). Ст. 10. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 06.03.2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-67-91-100.
25. Ветрова Е.Ю., Щекин В.К., Курс М.Г. Сравнительная оценка методов определения коррозионной агрессивности атмосферы // *Авиационные материалы и технологии*. 2019. № 1 (54). С. 74–81. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-1-74-81.
26. Jaen J.A., Iglesias J., Hernandez C. Analysis of Short-Term Steel Corrosion Products Formed in Tropical Marine Environments of Panama // *International Journal of Corrosion*. 2012. Vol. 2012. Art. ID 162729. DOI: 10.1155/2012/162729.

References

1. Startsev V.O., Slavin A.V., Nikolaev E.V. Study of the content of aggressive ions in the atmosphere and sea water of the Gelendzhik bay. *Trudy VIAM*, 2020, no. 10 (92), paper no. 12. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: March 26, 2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-10-106-115.
2. Kablov E.N., Startsev O.V., Medvedev I.M. Corrosive aggressiveness of the coastal atmosphere. Part 2. New approaches to assessing the corrosivity of coastal atmospheres. *Korroziya: materialy, zashchita*, 2016, no. 1, pp. 1–15.
3. Knotkova D., Kreislova K., Dean S.W. *ISOCORRAG International Atmospheric Exposure Program: Summary of Results*. West Conshohocken: ASTM International, 2010, 112 p.

4. Morcillo M. *Atmospheric corrosion in Ibero-America. The MICAT project. Atmospheric corrosion*. Eds. W.W. Kirk, H.H. Lawson. Philadelphia: American Society for Testing and Materials, 1995. ASTM STP 1239, pp. 257–275. DOI: 10.1520/STP14924S.
5. Chico B., de la Fuente D., Díaz I. et al. Annual atmospheric corrosion of carbon steel worldwide. An integration of ISOCORRAG, ICP/UNECE and MICAT databases. *Materials*, 2017, no. 10 (6), p. 601. DOI: 10.3390/ma10060601.
6. Morcillo M., Chico B., Otero E., Mariaca L. Effect of marine aerosol on atmospheric corrosion. *Materials Performance*, 1999, no. 38, pp. 72–77.
7. Alcántara J., Chico B., Díaz I. et al. Airborne chloride deposit and its effect on marine atmospheric corrosion of mild steel. *Corrosion Science*, 2015, no. 97, pp. 74–88. DOI: 10.1016/j.corsci.2015.04.015.
8. Castañeda A., Corvo F., Fernández D., Valdés C. Outdoor-indoor atmospheric corrosion in a coastal wind farm located in a tropical island. *Engineering Journal*, 2017, no. 21 (2), pp. 43–62. DOI: 10.4186/ej.2017.21.2.43.
9. Morcillo M., Chico B., Alcántara J. et al. Atmospheric corrosion of mild steel in chloride-rich environments. *Questions to be answered Materials and Corrosion*, 2015, no. 66 (9), pp. 882–892. DOI: 10.1002/maco.201407940.
10. Franzen L.G. Transport, deposition and distribution of marine aerosols over southern Sweden during dry westerly storms. *AMBIO*, 1990, no. 19 (4), pp. 180–188.
11. State Standard 9.107–2023. *Unified system of protection against corrosion and aging. Corrosive aggressiveness of the atmosphere. Basic provisions*. Moscow: RST, 2023, pp. 6–8.
12. Panchenko Yu.M., Marshakov A.I., Igonin T.N. et al. Corrosion resistance of zinc and zinc-aluminum-magnesium coatings in atmosphere on the territory of Russia. *Materials*, 2023, no. 16, pp. 2–17. DOI: 10.3390/ma16155214.
13. Kablov E.N., Startsev V.O. Measurement and forecasting of materials samples' temperature during weathering in different climatic zones. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2020, no. 4 (61), pp. 47–58. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-4-47-58.
14. ISO 9225–2012. *Corrosion of metals and alloys – Corrosivity of atmospheres – Measurement of environmental parameters affecting corrosivity of atmospheres*. Geneva: International Standards Organization, 2012, 12 p.
15. Panchenko Yu., Marshakov A., Nikolaeva L., Igonin T. Corrosion resistance of structural metals depending on the sample orientation and initial exposure conditions in coastal and rural atmospheres. Part 1. Corrosivity toward structural metals at coastal and rural test sites under various exposure conditions. *Corrosion Engineering, Science and Technology*, 2023, no. 58 (7), pp. 645–658. DOI: 10.1080/1478422X.2023.2245642.
16. Panchenko Yu.M., Marshakov A.I., Nenasheva T.A., Igonin T.N., Kutyrev A.E., Fomina M.A., Vdovin A.I. Corrosion resistance of structural metals depending on the orientation of samples at various distances from the seashore. *Korroziya: zashchita materialov i metody issledovaniy*, 2024, no. 2, pp. 29–44. DOI: 10.61852/2949-3412-2024-2-2-29-44.
17. Diaz I., Cano H., de la Fuente D. et al. Atmospheric corrosion of Ni-advanced weathering steels in marine atmospheres of moderate salinity. *Corrosion Science*, 2013, no. 76, pp. 348–360. DOI: 10.1016/j.corsci.2013.06.053.
18. Abramova M.G., Panchenko Yu.M., Vetrova E.Yu., Nenasheva T.A. Corrosive aggressiveness of the atmosphere in various climatic regions of the Russian Federation. *Korroziya: materialy, zashchita*, 2020, no. 3, pp. 12–22. DOI: 10.31044/1813-7016-2020-0-3-12-22.
19. Vera R., Rosales B.M., Tapia C. Effect of the exposure angle in the corrosion rate of plain carbon steel in a marine atmosphere. *Corrosion Science*, 2003, no. 45, pp. 321–337.
20. Alcántara J., de la Fuente D., Chico B. et al. Marine atmospheric corrosion of carbon steel: A review. *Materials*, 2017, no. 10, p. 406. DOI: 10.3390/ma10040406.
21. Zezza F., Macrì F. Marine aerosol and stone decay. *Science of Total Environment*, 1995, no. 167, pp. 23–143. DOI: 10.1016/0048-9697(95)04575-L.

22. Whitby K.T. The physical characteristics of sulfate aerosols. *Atmospheric Environment*, 1978, no. 12, pp. 135–159. DOI: 10.1016/0004-6981(78)90196-8.
23. Li S., Hihara L.H. Aerosol salt particle deposition of metals exposed to marine environments: A study related to marine atmospheric corrosion. *Journal of electrochemical society*, 2014, no. 161, pp. 268–275. DOI: 10.1149/2.071405jes.
24. Varchenko E.A., Vetrova E.Yu. Research of the biological and corrosion resistance of samples of aluminum alloy after natural tests in the Gelenjik bay. Part 1. *Trudy VIAM*, 2020, no. 6–7 (89), paper no. 10. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: March 06, 2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-67-91-100.
25. Vetrova E.Yu., Shchekin V.K., Kurs M.G. Comparative evaluation of methods for the determination of corrosion aggressivity of the atmosphere. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2019, no. 1 (54), pp. 74–81. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-1-74-81.
26. Jaen J.A., Iglesias J., Hernandez C. Analysis of Short-Term Steel Corrosion Products Formed in Tropical Marine Environments of Panama. *International Journal of Corrosion*, 2012, vol. 2012, art. ID 162729. DOI: 10.1155/2012/162729.

Информация об авторах

Панченко Юлия Михайловна, старший научный сотрудник, начальник станции, к.т.н., ИФХЭ РАН, dir@phyche.ac.ru

Маршаков Андрей Игоревич, заведующий лабораторией, д.х.н., профессор, ИФХЭ РАН, dir@phyche.ac.ru

Ненашева Татьяна Анатольевна, старший научный сотрудник, к.х.н., ИФХЭ РАН, dir@phyche.ac.ru

Кутырев Алексей Евгеньевич, ведущий научный сотрудник, к.х.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Фомина Марина Александровна, начальник лаборатории, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Вдовин Александр Ильич, инженер 2 категории, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Information about the authors

Yulia M. Panchenko, Senior Researcher, Head of station, Candidate of Sciences (Tech.), IPCE RAS, dir@phyche.ac.ru

Andrey I. Marshakov, Head of Laboratory, Doctor of Sciences (Chem.), Professor, IPCE RAS, dir@phyche.ac.ru

Tatiana A. Nenasheva, Senior Researcher, Candidate of Sciences (Chem.), IPCE RAS, dir@phyche.ac.ru

Alexey E. Kutyrev, Leading Researcher, Candidate of Sciences (Chem.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Marina A. Fomina, Head of Laboratory, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Alexander I. Vdovin, Second Category Engineer, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Статья поступила в редакцию 23.05.2024; одобрена и принята к публикации после рецензирования 28.05.2024.

The article was submitted 23.05.2024; approved and accepted for publication after reviewing 28.05.2024.