МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ ТА НАУКИ УКРАЇНИ
ОДЕСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ МОРСЬКИЙ УНІВЕРСИТЕТ
Навчально-науковий інститут морського флоту
Кафедра матеріалознавства і технології матеріалів

Конспект лекцій
з вибіркової дисципліни
«Морська корозія та протикорозійний захист»

Одеса: ОНМУ, 2024

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ ТА НАУКИ УКРАЇНИ
ОДЕСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ МОРСЬКИЙ УНІВЕРСИТЕТ
Навчально-науковий інститут морського флоту
Кафедра матеріалознавства і технології матеріалів

Конспект лекцій
з вибіркової дисципліни
«Морська корозія та протикорозійний захист»

Затверджено на засіданні кафедри матеріалознавства та технології матеріалів
Протокол № 2 від 11.09.2024 р.
Затверджено на засіданні вченої ради ННіМФ
Протокол № 2 від 16.09.2024 р.

Конспект лекцій з вибіркової дисципліни «Морська корозія та протикорозійний захист» для студентів спеціальності 142 Енергетичне машинобудування / Укл. Є.О. Науменко – Одеса: ОНМУ, 2024. – 57 с.

Розробник: Є.О. Науменко, к.т.н., доцент

ЗМІСТ

Тема 1. Основні уявлення про морську корозію та протикорозійний захист....4
1.1. Збиток від корозії та обростання 4
1.2. Основні уявлення про теорію корозії та захист металів 5
1.3. Класифікація видів корозії 8
Тема 2: Специфічні особливості морської води як корозійного середовища 13
2.1. Фактори, що впливають на морську корозію....14
2.2. Особливості складу води Чорного моря та прибережної атмосфери....16
Тема 3. Характерні види корозійних уражень судновихконструкцій, систем і механізмів....19
3.1. Підводна частина сталевого корпусу....19
3.2. Гвинторульовий комплекс 21
3.3. Гребні гвинти 22
Тема 4. Методи захисту металів від корозійних руйнувань....27
4.1. Вибір методів захисту 27
4.2. Електрохімічний захист 28
4.3. Катодний захист 30
4.4. Анодний захист 32
Тема 5. Класифікація протикорозійних захисних покриттів та методів їх нанесення .33
5.1. Металеві покриття 33
5.2. Лакофарбові й полімерні покриття 36
5.3. Неорганічні покриття 36
Тема 6. Морська корозія металів в напруженому стані 38
6.1. Адсорбційно-електрохімічна гіпотеза руйнування металу 38
6.2. Особливості роботи суднокорпусних конструкцій в експлуатаційнихумовах ...42
Тема 7. Кавітаційне зношування 44
Тема 8. Вплив механічних факторів на корозійний процес 46
8.1. Основні положення 46
8.2. Корозійне розтріскування металів 46
8.3. Корозійна втома металів 50
Література....55

1 ОСНОВНІ УЯВЛЕННЯ ПРО МОРСЬКУ КОРОЗІЮ ТА ПРОТИКОРОЗІЙНИЙ ЗАХИСТ

Морський і річковий флот налічує велику кількість суден, експлуатація, спорудження та технічне обслуговування яких потребують значної частки коштів, матеріальних та енергетичних ресурсів. З метою підвищення ефективності флоту першочерговим завданням поряд з іншими є безпека мореплавання. Цей показник залежить від таких факторів, як надійність суднових механізмів, конструкцій та їх грамотна експлуатація. Надійність техніки в процесі експлуатації значною мірою залежить від технології суднобудування і судноремонту, а останнє перебуває у великій залежності від ефективності використання методів і засобів захисту від корозії [44, 45]. Наявність у суднокорпусній конструкції великого об'єму зварних швів, високий рівень напружень у районі шва і навколошовної зони посилюють корозійний процес і корозійно-механічне руйнування.

1.1 Збиток від корозії та обростання

Захист від корозії є однією з основних проблем технічної експлуатації конструкцій, обладнання машинобудування і флоту. На скільки це питання важливе в масштабах країни свідчить той факт, що ця проблема перебуває під контролем Держкомітету з науки і техніки. Для її вирішення організовано протикорозійні служби в міністерствах, відомствах і на підприємствах. Така увага до проблеми цілком обґрунтована - збиток від корозії в промислово розвинених країнах становить 4-5% національного доходу. Втрати, пов'язані з корозією, умовно можна розбити на прямі та непрямі.

Прямі викликані тим, що 10-20% усього виробленого металу наприкінці експлуатації внаслідок корозійного зносу перетворюється на металобрухт. Збитки, пов'язані з непрямими втратами, позначаються в необхідності збільшення маси конструкцій і деталей машин (з поправкою на їхнє корозійне зношення), зниженні їхніх експлуатаційних характеристик унаслідок корозійного ураження і великим обсягом робіт, спричинених корозійними ураженнями.

Збитки, пов'язані з корозією через виняткову металоємність, становлять кілька мільйонів гривень на рік. Досвід показує, що за правильного проєктування суднових конструкцій, устаткування машинобудування і хімічного виробництва, ефективного використання засобів захисту від корозії, кваліфікованої експлуатації та своєчасної заміни пошкоджених ділянок конструкцій збитки, пов'язані з корозією, можна зменшити на 50-70 % і на 10-30 % знизити металоємність конструкцій. У суднобудуванні це дає змогу зменшити будівельні товщини корпусу під час будівництва, дасть можливість збільшити вантажопідйомність судна, що, своєю чергою, підвищить його рентабельність і дасть змогу збільшити експлуатаційний період судна.

1.2 Основні уявлення про теорію корозії та захист металів

Корозія це руйнування металів, спричинене хімічною або електрохімічною взаємодією їх із корозійним середовищем. Термодинамічний принцип корозії виражає "прагнення" замкнутих систем досягти максимальної ентропії. Цей термодинамічний принцип найлегше показати, порівнюючи цикл виробництва металу з руд і процес його корозії:

• Руда + введена енергія → метал, (металургічний процес);

• Метал → продукт корозії + звільнена енергія в результаті корозії (корозія).

За допомогою термодинамічних розрахунків можна передбачити, відбудеться чи не здійсниться корозія, але швидкість протікання цього процесу визначити таким шляхом неможливо, її визначає кінетика корозійного процесу, що залежить від багатьох чинників, вивченню яких присвячено спеціальний розділ, наведений далі.

За характером протікання процесу корозія буває хімічна та електрохімічна. Хімічна корозія має місце в сухих газах, рідких електролітах і неелектролітах. На морських суднах до хімічної корозії схильні елементи хімічних установок, системи відводів продуктів згоряння палива, танки для нафтопродуктів, паливні цистерни та інші конструкції. У судноремонті та суднобудуванні до хімічної корозії схильні деталі та вузли металоконструкції, що піддаються високотемпературному обробленню під час штампування, під час зварювання, різання, згинання, виправлення тощо. Типові приклади протікання хімічної корозії за високої температури:

а) метал + кисень: $2Me + 1/2nO_2 = Me\ O_{2n}$ за n = 1, 3, 5, 7,
$Me + 14nO_2 = MeO_{n/2}$ за n = 2, 4, 6, 8

б) метал + галогени (F_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2): $Me + пГ = MeГ_n$;

в) метал + сірка: $Me + nS = Me\ S_{2n}$ за n = 1, 3, 5, 7
$Me + 1/2nS = MeS_{n/2}$ за n = 2, 4, 6, 8,
де n - валентність металу;

г) у середовищах, що містять азот і вуглець, при високій температурі можливе окислення металу з утворенням нітридів $Me\ N_{mn}$ і карбідів $Me_m\ C_n$.

Користуючись таблицями з довідників з корозії шляхом зіставлення термодинамічних параметрів можна визначити потенційну можливість хімічної корозії та переважну стійкість різних металів до корозії.

Електрохімічна корозія - найпоширеніший механізм корозії металів, що має місце на суднах і в суднобудуванні. Такий процес відбувається в усіх газових середовищах, що містять пари вологи (промисловій і морській

атмосфері, у паровій фазі танків, відсіків, цистерн), у рідких середовищах, що містять воду (річкову, морську, підтоварну). Корозія корпусу судна і суднових конструкцій також має електрохімічну природу.

Електрохімічна корозія в електролітах полягає в такому. Між металом і електролітом утворюється подвійний електричний шар метал-електроліт. У цьому шарі відбуваються такі реакції (стадії або етапи корозійного процесу).

Адсорбція іонів або молекул середовища, наприклад води, на поверхні металу, де встановлюється адсорбційний потенціал:

$$Me + H_2O \rightarrow Me \ldots H_2O \text{ (адс.)}$$

Іонізація металу і відновлення окислювального компонента електроліту з виникненням корозійного, так званого електродного потенціалу:

$Me - 2e \rightarrow Me^{2+}$

$\uparrow$

$Me \ldots H_2O(адс) \rightarrow OH^-$

$\downarrow$

$H^+ + e \rightarrow 1/2\ H_2$

І, нарешті, утворення продуктів корозії:

$$Me^{2+} + 2OH^- \rightarrow Me(OH)_2 \rightarrow 3MeOOH + H^+ + e \rightarrow Me_3O_4 - 2H_2O$$

При цьому швидкість електрохімічної корозії визначає (контролює) найбільш уповільнений елементарний акт реакції на будь-якій стадії.

Відомо, що між металом, поміщеним в електроліт і розчином, встановлюється різниця потенціалу (рівноважний потенціал), що визначається за формулою Нернста:

$$\varphi_p = \varphi_0 + \frac{RT}{nF} \ln aMe^n + ,$$

де:φ_0 - стаціонарний електродний потенціал іонізації металу в розчині, він встановлюється, коли концентрація електроліту досягає 1 грам-еквівалента металу в 1 літрі, φ_0 визначає термодинамічну можливість електрохімічної корозії, R - газова постійна 8,314 Дж/град-моль, Т - абсолютна температура, n - валентність металічного іона, F - число Фарадея 96500 а-сек, aMe^{n+} - активність металу, що бере участь в електронній реакції іонізації.

Виміряти різницю потенціалу безпосередньо між металом і середовищем не вдається, тому за величину потенціалу будь-якого металу приймають значення е.д.с. елемента, складеного з металу і будь-якого еталонного електрода порівняння. На практиці застосовують один із таких електродів порівняння: водневий - насичена воднем платина в розчині йонів водню, хлор-срібний - Ag(AgCl)KCl 0,1N, каломельний - Hg(Hg_2Cl_2) KCl 0,1N, мідний -

$Cu(CuSO_4)$ насичений.

Результати розрахунків, виконаних за формулою Нернста, служать для приблизної практичної оцінки корозійної активності металів.

Величина φ_p характеризує термодинамічну можливість електрохімічної реакції корозії, кінетика ж процесу визначається сукупністю анодного і катодного процесів, перебіг яких буде розглянуто нижче. У табл. 1.1 наведено стандартні потенціали іонізації деяких найчастіше застосовуваних у суднобудуванні металів у водних розчинах за 25 °С.

Таблиця 1.1 - Стандартні електродні потенціали іонізації деяких металів

Електродний процес	φ_0, вольт	Електродний процес	φ_0, вольт
$Mg = Mg^{2+} + 2e$	-2,363	$Ni = Ni^{2+} + 2e$	-0,25
$AI = AI^{3+} + 3e$	-1,663	$Fe = Fe^{3+} + 3e$	-0,037
$Ti = Ti^{2+} + 2e$	-1,630	$Cu = Cu^{2+} + 2e$	+0,337
$Zn = Zn^{2+} + 2e$	-0,736	$Cu = Cu^{+} + e$	+0,52
$Cr = Cr^{2+} + 2e$	-0,913	$Ag = Ag^{+} + e$	+0,789
$Fe = Fe^{2+} + 2e$	-0,440	$Pt = Pt^{2+} + 2e$	+1,188

Електрохімічна корозія - сукупність двох процесів, що проходять одночасно: анодної реакції розчинення металу і катодної реакції відновлення, нейтралізації, розряду електронів. На поверхні металу, що кородує, формуються анодні та катодні ділянки. Під час корозійного процесу йони Me^{n+} і H^+ спрямовуватимуться до катода, а негативні йони OH^- і кислотні радикали - до анода.

Сукупність основних процесів під час корозії Fe у воді схематично можна представити в такому вигляді (рис. 1.1):

Окислювальною речовиною (деполяризатором) у водних розчинах найчастіше є розчинений кисень (киснева поляризація) або водневий іон, що звільняється з кислот (воднева деполяризація):

Киснева деполяризація: $O_2 + 2H_2O + 4e \rightarrow 4OH$ (лужне середовище)

$O_2 + 4H + 4e \rightarrow 2H_2O$ (кисле середовище)

Воднева деполяризація: $2H + 2e \rightarrow H_2$ (кисле середовище)

$2H_2O+2e \rightarrow H_2 + 2OH$ (лужне середовище).

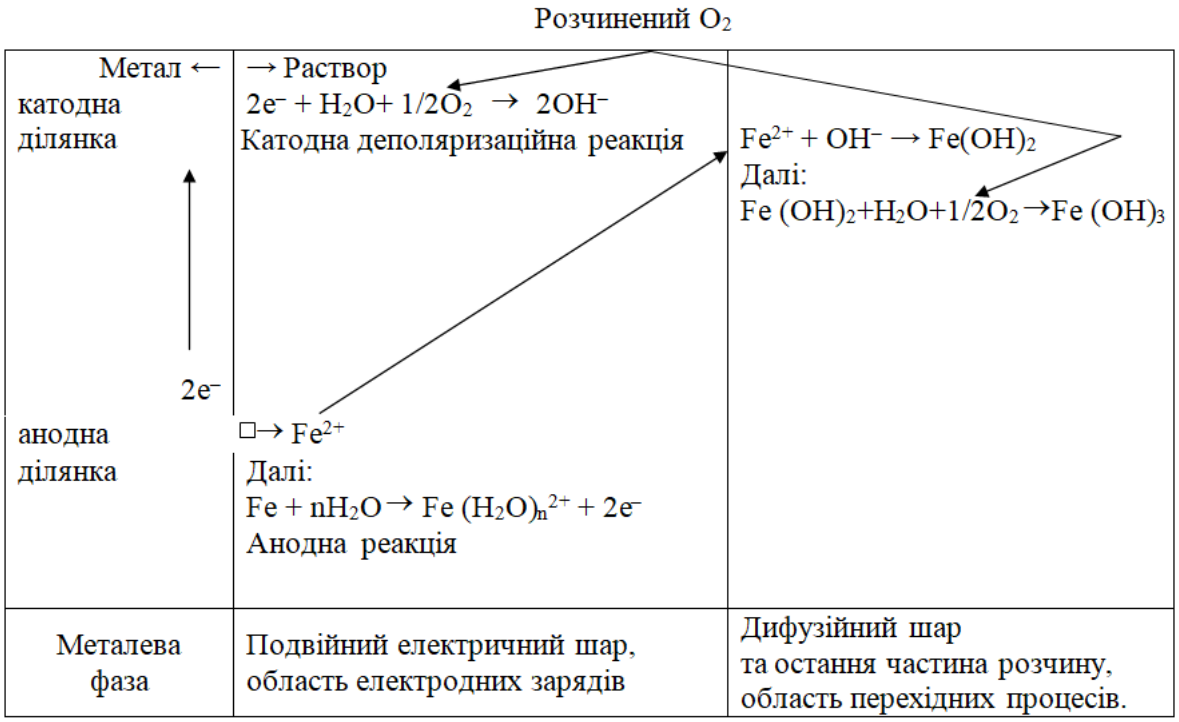


Рисунок 1.1 - Корозія заліза у воді

1.3 Класифікація видів корозії

За кінетикою протікання корозійного процесу розрізняють хімічний та електрохімічний механізм корозії.

Хімічна корозія підпорядковується основним законам кінетики хімічних гетерогенних реакцій і не супроводжується виникненням електричного струму. Вона відбувається в газах і в рідких неелектролітах. Газова корозія відбувається за повної відсутності конденсату вологи на поверхні. Найчастіше такий вид корозії відбувається за підвищеної температури. Корозія в неелектролітах спостерігається зазвичай під час контакту металу з агресивними органічними речовинами, що не мають електропровідності (наприклад, корозія заліза в сірчистих мазутах за підвищеної температури).

Електрохімічна корозія протікає за електрохімічним механізмом і має різноманіття видів. Найпоширенішим серед них слід назвати корозію в електролітах. Найчастіше такий процес протікає в більшості водних розчинів і природних водах. Залежно від природи середовища розрізняють кислотну, лужну, сольову, морську та інші види корозії.

Ґрунтова або підземна корозія спостерігається при впливі на метал ґрунту. Прикладом такої корозії можуть слугувати руйнування трубопроводів, покладених у землю, основ опор мостів і щогл високовольтних ліній. Атмосферна корозія зустрічається в умовах вологого газу й атмосфери. Електрокорозія або корозія зовнішнім струмом відбувається під час впливу на

метал прикладеного ззовні струму, наприклад, руйнування в ґрунті трубопроводу блукаючим струмом або електрокорозія корпусу судна, що стоїть біля причалу, у разі неправильного постачання електроживлення з берега споживачам під час виконання зварювальних робіт.

Контактна корозія - один із видів електрохімічної корозії, що спричиняється контактом металів із різним електрохімічним потенціалом. При цьому руйнується метал з більш позитивним потенціалом, ніж потенціал основного металу, який при цьому не піддається корозії. Цей здебільшого шкідливий тип корозії трапляється в системах суднових трубопроводів, іноді він виконує і позитивну роль (протекторний та електрохімічний захист корпусу судна і трубопроводів).

Корозія металів під напругою - корозія за одночасної дії корозійного середовища і механічної напруги. Залежно від способу прикладання механічних навантажень така корозія підрозділяється на корозійне розтріскування (статичні навантаження), корозійну втому (навантаження, що циклічно повторюються). У разі застосування в агресивному середовищі ударних навантажень метал може відчувати корозійну кавітацію. Лопать суднового гвинта в гідродинамічному потоці морської води відчуває саме такий вид корозійного руйнування. В умовах впливу морської води на крильчатку суднового насоса спостерігається такий вид корозії як корозійна ерозія. У суднового гребного вала в районі насадки гребного гвинта під дією локального тертя маточини об вал, яке циклічно повторюється, за одночасного впливу морської води можуть виникнути ділянки, уражені так званою фреттинг-корозією.

У результаті дії на процес корозії мікро- і макроорганізмів, а також продуктів їхньої життєдіяльності може спостерігатися так звана біокорозія. Її спостерігають у певних умовах у підгрунтових водах під час будівництва метрополітену та нафтогазовидобутку (дія сульфатредукуючих бактерій) і в природній морській воді (морська біокорозія) на корпусі судна та під час експлуатації суднових механізмів і систем морської води.

2. За умовами протікання корозії, які досить різноманітні, розрізняють кілька видів корозії:

1) *газову корозію* – корозію металів у газах при високих температурах (наприклад, окислювання й обезуглероживание стали при нагріванні);

2) *атмосферну корозію* – корозію металів в атмосфері повітря, а також будь-якого вологого газу (наприклад, іржавіння сталевих конструкцій у цеху або на відкритому повітрі);

3) *рідинну корозію* – корозію металів у рідкому середовищі: у неелектроліті (бром, розплавлена сірка, органічний розчинник, рідке паливо) і в електроліті (кислотна, лужна, солона, морська, річкова корозія, корозія в розплавлених солях і лугах). Залежно від умов взаємодії середовища з металом, розрізняють рідинну корозію металів при повнім, неповнім і змінному зануренні, корозію по ватерлінії (біля границі між зануреною й незануреною в корозійне середовище частинами металу), корозію в що не

перемішуються (спокійних) і що перемішуються (движущихся) корозійних середовищах;

4) *підземну корозію* – корозію металів у ґрунтах (наприклад, іржавіння підземних сталевих трубопроводів);

5) *біокоррозию* – корозію металів під впливом життєдіяльності мікроорганізмів (наприклад, посилення корозії сталі в ґрунтах бактеріями, що сульфат-редукують);

6) *структурну корозію* – корозію, зв'язану зі структурною неоднорідністю металу (наприклад, прискорення корозійного процесу в розчинах H_2SO_4 або HCl катодними включеннями: карбідами в сталі, графітом у чавуні, интерметаллидом $CuAl_2$ у дуралюминии);

7) *корозію зовнішнім струмом* – електрохімічну корозію металів під впливом струму від зовнішнього джерела (наприклад, розчинення сталевого анодного заземлення станції катодного захисту підземного трубопроводу);

8) *корозію блукаючим струмом* – електрохімічну корозію металу (наприклад, підземного трубопроводу) під впливом блукаючого струму;

9) *контактну корозію* – електрохімічну корозію, викликану контактом металів, які мають різні стаціонарні потенціали в даному електроліті (наприклад, корозія в морській воді деталей з алюмінієвих сплавів, які перебувають у контакті з мідними деталями);

10) *щілинну корозію* – посилення корозії в щілинах і зазорах між металами (наприклад, у різьбових і фланцевих з'єднаннях сталевих конструкцій, що перебувають у воді), а також у місцях нещільного контакту металу з неметалічним коррозионноинертным матеріалом;

11) *корозію під напругою* – корозію металів при одночасному впливі корозійного середовища й механічних напруг. Залежно від характеру навантажень може бути корозія при постійному навантаженні (наприклад, корозія металу парових казанів) і корозія при змінному навантаженні (наприклад, корозія осей і штоків насосів, ресор, сталевих канатів); одночасний вплив корозійного середовища й знакозмінних або циклічних навантажень, що розтягують, часто викликає корозійну утому - зниження межі утоми металу;

12) *корозійну кавітацію* – руйнування металу, викликане одночасним корозійним і ударним впливом зовнішнього середовища (наприклад, руйнування лопат гребних гвинтів морських суден);

13) *корозію при терті* – (корозійна ерозія) – руйнування металу, викликане одночасним впливом корозійного середовища й тертя (наприклад, руйнування шийки вала при терті об підшипник, що обмивається морською водою);

14) фреттинг-*корозію* – корозію металів при коливальному переміщенні двох поверхонь відносно один одного в умовах впливу корозійного середовища (наприклад, руйнування двох поверхонь металевих деталей машин, щільно з'єднаних болтами, у результаті вібрації в окисній атмосфері, що містить кисень).

3. По характеру корозійного руйнування розрізняють такі види корозії:

1) ***Суцільну*** або ***загальну корозію*** (рис. 1, 1а – 1в), що охоплює всю поверхню металу, що перебуває під впливом даного корозійного середовища. Суцільна корозія буває:

а) *рівномірної* (рис. 1, 1а), що протікає з однаковою швидкістю по всій поверхні металу (наприклад, корозія вуглекислої сталі в розчинах H_2SO_4);

б) *нерівномірної* (рис. 1, 16), що протікає з неоднаковою швидкістю на різних ділянках поверхні металу (наприклад, корозія вуглекислої сталі в морській воді);

в) *вибірної* (рис. 1, 1в), при якій руйнується одна структурна складова сплаву (графітизація чавуну) або один компонент сплаву (обесцинкование латуней).

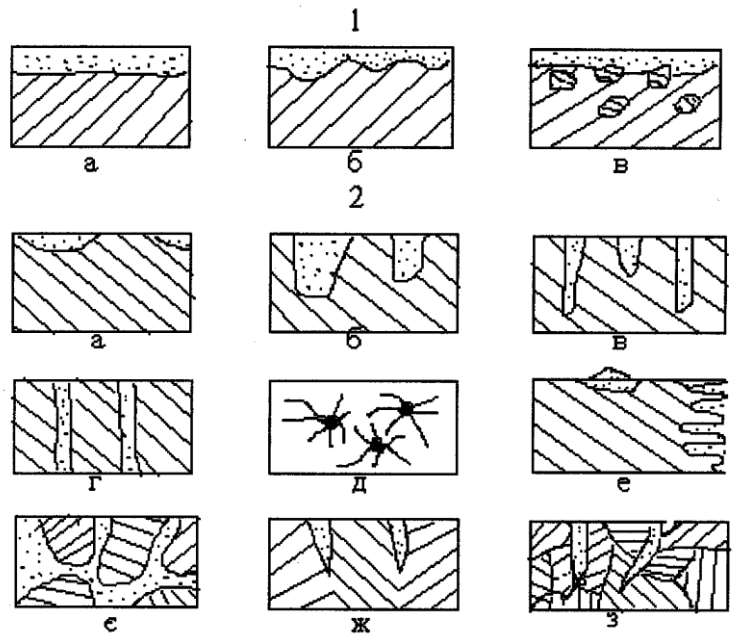


Рис. 1. Характер корозійних руйнувань

2. ***Місцеву корозію*** (рис. 1, 1а – 1з), що охоплює окремі ділянки поверхні металу.

Місцева корозія буває:

а) *плямами* (рис. 1, 1а) – у вигляді окремих плям (наприклад, корозія латуні в морській воді);

б) *виразками* (рис. 1, 1б) – коррозионое руйнування, що має вигляд раковини (наприклад, корозія стали в ґрунті);

в) *крапковою* (питтинг) (рис. 1, 1в) – у вигляді окремих крапкових поразок (наприклад, корозія аустенітної хромонікелевої сталі в морській воді);

г) *наскрізною* (рис. 1, 1г), що викликає руйнування металу наскрізь

(наприклад, при крапковій корозії або корозії вибоїнами листового металу);

д) *нитковидною* (рис. 1, 1д), що поширюється у вигляді ниток переважно під неметалічними захисними покриттями (наприклад, на углеродистой стали під плівкою лаку);

е) *підповерхнвою* (рис. 1, 1е), що починається з поверхні, але переважно поширюється під поверхнею металу таким чином, що руйнування й продукти корозії зосереджуються в деяких областях усередині металу; подповерхностная корозія часто викликає спучування металу і його розшарування (наприклад, утворення міхурів на поверхні недоброякісно прокатаного листового металу при корозії або травленні);

ж) *міжкристалічною* (рис. 1, 1е), що поширюється по границях кристаллитов (зерен) металу (наприклад, корозія в деяких умовах хромонікелевої сталі Х18Н9Т після її повільного охолодження або нагрівання при 500 – 850 °С); цей вид корозії особливо небезпечний тим, що не змінюючи часто зовнішнього вигляду металевої конструкції, веде до швидкої втрати металом міцності й пластичності;

з) *ножовою* (рис. 1, 1ж) – локалізована корозія металу, що має вигляд надрізу ножем у зоні сплавки зварених з'єднань у сильно агресивних середовищах (наприклад, випадки корозії зварених швів хромонікелевої сталі Х18Н10 з підвищеним змістом вуглецю в міцної HNO_3);

и) *корозійним розтріскуванням* – корозія металу при одночасному впливі корозійного середовища й зовнішніх або внутрішніх механічних напруг розтягання з утворенням транскристаллитных (рис. 1, 1з) або межкристаллитных тріщин, (наприклад, корозія деяких деформируемых сплавів магнію з алюмінієм в атмосфері або воді при наявності напруг, що розтягують, і так зване сезонне розтріскування холодно *деформованих* α- і β-латуней, що містять більше 8 – 10% Zn, при корозії в атмосфері, що містить NH_3, SO і ін.);

к) *корозійною крихкістю*, придбаної металом у результаті корозії (наприклад, водневе охрупчивание труб з високоміцних сталей в умовах сірководневих нафтових свердловин); під крихкістю варто розуміти властивість матеріалу руйнуватися без помітного поглинання механічної енергії в необоротній формі.

2 МОРСЬКА КОРОЗІЯ

2.1 Специфічні особливості морської води як корозійного середовища

До морської корозії схильні не тільки підводна частина корпусу судна,

гребний гвинт і перо керма, які постійно перебувають у воді, а й частини корпусу судна, що періодично омиваються, гребний вал, баластні відсіки, а також різні суднові системи, механізми та пристрої (насоси, конденсатори, охолоджувальна система двигунів, численні трубопроводи й арматура). Впливу морської корозії піддаються и споруди морських портів, морських нафто- газопромислів тощо. Величезних збитків від морської корозії зазнають суднобудівні та судноремонтні підприємства. Слід зазначити, що збитки від морської корозії в масштабі всієї держави набагато перевищують витрати на протикорозійні заходи щодо захисту суден від корозії, це свідчить про доцільність ширшого впровадження заходів захисту від морської корозії.

Основним компонентом морської води, що має вирішальний вплив на процеси корозії металів, є значний вміст солей. Відомо [12], що солоність світового океану доволі постійна (приблизно 3.5 %). Солоність внутрішніх морів доволі різна і коливається в широких межах (від 1 до 3.9 %) залежно від метеорологічних умов (опади, напрямок вітру, пора року тощо). Склад сольового осаду води океану і більшості відкритих морів порівняно постійний [12], див. таблицю 2.1

Таблиця 2.1 - Сольовий склад океанічної води

Солі	NaCl	$MgCl_2$	$MgSO_4$	$CaSO_4$	CO_2 SO_4	$CaCO_2$	$MgBr_2$
від загального вмісту солей, %	77,8	10,9	4,7	3,6	2,5	0,3	0,2

Крім зазначених компонентів у морській воді є й інші складові, кількість яких вимірюється сотими частками відсотка, проте ці речовини можуть вплинути на процеси корозії (деполяризація, утворення захисних плівок тощо). Солоність води у звичайних межах вмісту солей мало відбивається на швидкості корозії [2]. Нейтральний характер морської води (pH від 7,2 до 8,6), підвищена кількість розчиненого в ній кисню внаслідок інтенсивного природного перемішування визначають механізм морської корозії. Більшість конструкційних металів, за винятком магнію та його сплавів, кородують у морській воді з кисневою деполяризацією. У деяких місцях акваторії світового океану (наприклад, у глибинних шарах Чорного моря) морська вода містить значну кількість сірководню за майже повної відсутності кисню, у цьому разі корозія відбувається за посиленої водневої деполяризації. Аналогічним чином протікає корозія в щілинах і тріщинах [46]. Рух води полегшує доступ кисню доповерхні металу, що прискорює деполяризацію.

Підвищення температури, з одного боку, збільшує швидкість електрохімічних реакцій, а з іншого - знижує розчинність кисню у воді, що проявляється в уповільненні процесу корозії з кисневою деполяризацією. Сумарний вплив визначатиметься місцевими умовами. Наприклад, у Каспійському морі швидкість корозії металів морських споруд зростає в літню пору порівняно із зимовим періодом від 0,18 - 0,20 до 0,7 - 0,8 г/м^2 -год.

Швидкість корозійного руйнування значною мірою залежить від глибини занурення металу [47].

Відомо, що корозійні та корозійно-втомні випробування матеріалів, призначених для роботи в морських умовах, зазвичай проводять у 3 - 3,5 % водному розчині хлористого натрію або в синтетичній морській воді, близькійза хімічним складом до океанської. Природна морська вода за своєю корозійною активністю значно агресивніша за синтетичну [1, 2]. Дослідженнями показано [2, 3], що корозійна поведінка матеріалів у відкритомуморі зовсім інша, ніж у синтетичній і натуральній морській воді, вільній від мікрофлори. Важливу роль відіграє і характер подачі морської води: одним потоком, тобто з моря в море, або циркуляцією певного обсягу води протягом якогось часу.

Встановлено, що корозійна активність чорноморської води, доставленої в лабораторні умови, значно знижується після першої доби зберігання, залишаючись надалі майже незмінною. Найменше зниження (на 5%) корозійної активності відмічено за утримання води в посуді з білого скла. Різниця у швидкості корозії в морській воді, взятій у різні пори року, виявилася незначною і не перевищувала 10 % від середнього значення.

Життєдіяльність бактерій, водоростей і морських тварин значно змінюють склад морської води та її корозійно-агресивні властивості. Так, у нижніх шарах води, особливо в донному мулі, куди дифузія кисню утруднена, розвиваються анаеробні бактерії, що відновлюють сульфати морської води, внаслідок чого утворюється сірководень [1]. Деякі мікроби, навпаки, окислюють сполуки сірки, підкислюючи воду до pH 2. Морські водорості, поглинаючи вуглекислий газ, виділяють кисень, унаслідок чого pH морської води може бути доведений до 9. Морські організми, поглинаючи кисень, виділяють вуглекислий газ, водорості, що гниють, також знижують pH, особливо в придонних шарах [1]. У підсумку створюються зони з різною концентрацією кисню, що сприяє посиленню процесів корозії через утворення на металевих конструкціях гальванічних пар диференціальної аерації [1]. Певнуроль у цьому відіграє забруднення морської води різними речовинами і нерівномірне осідання їх на металевих поверхнях.

Швидкість корозії вуглецевої сталі в морських умовах у 10-15 разів більша, ніж у балтійській морській воді в лабораторії за відсутності перемішування, а також у морській воді після видалення з неї морських організмів.

2.2 Фактори, що впливають на морську корозію

Іони хлору завдяки своїй рухливості легко проникають через окисні плівки, збільшуючи швидкість корозії. Їхній вплив, однак, обмежений областю концентрацій. Він максимальний лише в діапазоні 0,01 - 0,1N, а за концентрації понад 0,1N, збільшення швидкості корозії не відбувається. Кислотність морської води змінюється в межах pH від 6,5 до 8,3 і не може мати вирішального впливу на активність середовища, тому що зміна pH сильно

позначається на швидкості корозії тільки в кислому середовищі. Важливим фактором, що впливає на швидкість корозії, є розчинений кисень, зі збільшенням концентрації якого знижується негативний електродний потенціалі ступінь дифузійного контролю процесу корозії.

Руйнування металів у морській атмосфері є одним із найпоширеніших видів корозії та визначається великою кількістю чинників, що безперервно змінюються. Основними серед них є метеорологічні умови, а також забрудненість повітря корозійно-активними газовими і сольовими домішками. Ступінь зволоженості поверхні металу - основний фактор, що визначає швидкість і механізм атмосферної корозії, які перебувають у певній залежності від товщини плівок вологи, що існують, як правило, на поверхні металу вширокому діапазоні відносної вологості повітря: від 50 до 100 %. Час збереження плівки вологи і швидкість зміни її товщини залежать від температури і вологості повітря, різниці температури металу і повітря, сили вітру, сонячної радіації, тобто є складною функцією метеорологічних параметрів.

Вплив температури на швидкість корозії металів у натурних умовах неоднозначний, його не можна розглядати у відриві від інших перерахованих факторів. Зазвичай підвищення температури за інших рівних умов прискорює корозію. Але прогрівання повітря, що викликає зниження відносної вологості і випаровування вологи з поверхні металу, веде до зменшення швидкості корозії. Прикладом може служити процес зменшення швидкості корозії в сухий літній час. Опади, що випадають, здатні вимивати розчинні компоненти продуктів корозії і тим самим сприяти уповільненню окисного процесу на металі.

Таким чином, комплексний вплив метеорологічних чинників ускладнює передбачення сумарного ефекту процесу корозії. Забруднювальні домішки в повітрі можуть значно прискорювати корозію металів. Вирішальне значення має вміст сірчистого ангідриду SO_2 , який постійно міститься в повітрі міст і промислових центрів внаслідок згоряння великої кількості палива, що містить сірку. При корозійних процесах на металі під тонкими плівками електроліту він може бути катодним деполяризатором; у його присутності збільшується швидкість анодної реакції. Прискорення корозії спостерігається за концентрації SO_2 порядку 10-4 - 10-5 об'ємних % [54]. Завдяки каталітичному окисненню на частинках диму і пилу до SO_3 , техногенний SO_2 видаляється з атмосфери за 4 - 5 годин. У результаті цього в плівці вологи на поверхні металу він перебуває у вигляді іона SO_4 ". Як згадувалося вище, велику роль у процесі атмосферної корозії металів відіграють аерозолі солей (здебільшого хлористих), іони Cl', сірчистий газ SO_2 та його окислена форма SO_3 , які разом із пилом осідають на поверхні

експонованих зразків. Розрахунки показують, що через 10 днів в абсорбційному шарі вологи (за вологості повітря менш як 100 %) сумарна концентрація іонів Cl' і SO_4 " може досягати 0,3 N [54].

Чадний газ (CO), що міститься в повітрі, під дією ультрафіолетових променів у присутності диму або сажі з'єднується з хлором. У результаті утворюється фосген, який під час взаємодії з аміаком дає сечовину і хлористий амоній, що осідають на поверхню. Ці речовини разом із сажею та біогенним пилом становлять органічні домішки, що видаляються під час прожарювання.

2.3 Особливості складу води Чорного моря та прибережної атмосфери.

Важливою особливістю Чорного моря є наявність потужного сірководородовмісного шару, що лежить нижче 150-200 м. Між водами цього шару і верхніми кисневмісними водами відбувається утруднений водообмін. Цеспецифікує гідрохімічну обстановку, що позначається на гідрологічних і біологічних характеристиках моря, які, зі свого боку, чинять вирішальний вплив на окислювальні та відновлювальні процеси. При цьому великого значення набувають наслідки людської діяльності, що призводить до підвищення органічного забруднення водойм, до прямого погіршення якостівод і побічно до збагачення великих зон органічними залишками [55].

Іншою особливістю Чорного моря є опріснення приповерхневих шарів через надходження великої кількості річкових вод, що часто призводить до зниження солоності майже вдвічі, порівняно з водами Світового океану. При цьому солоність води значно збільшується з глибиною завдяки надходженню солоних вод Мармурового моря в нижні шари. Приповерхневі шари (0 - 5 м) характеризуються також різними сезонними температурами, що змінюються від0 до +20 °С, внаслідок чого в холодні зими в прибережній зоні утворюється крижаний покрив.

Унаслідок сильного розшарування води пересування вниз поверхневих вод унаслідок конвекції не поширюється на велику глибину. Це призводить до утворення шару води з температурою +6 - +7 °С на глибині 50 - 100 м, який під час згінного північно-західного вітру піднімається до берега. Цим пояснюється різке зниження температури води в прибережній зоні, що спостерігається в літню пору і триває 1 - 10 днів.

Як правило, ці застійні шари води практично позбавлені кисню внаслідок використання його на окислення промислових відходів, що надходять із гирла Дунаю. Явище підступу в Одеську бухту знекиснених вод може відбуватися до 4-х разів на місяць. Приливні течії в Чорному морі виражені дуже слабко, але зганяльно-нагінні явища призводять до значних коливань рівня води (до 1,5 м), що особливо яскраво проявляються в прибережних районах. Суспензії, що містяться у воді, є важливим чинником, що впливає на

перебіг у воді окислювально-відновних процесів. Суспензії зазвичай являють собою уламки порід, які як виносяться із суші річковими водами, так і утворюються в результаті розмиву берегів і донних відкладень. З погляду біохімічного впливу суспензій на процес корозії, особливо цікава їхня органічна частина, що є живильним середовищем для обростачів. Крім того, вплив суспензій на корозію проявляється завдяки їх осіданню на поверхню металу, що призводить до виникнення анодних і катодних зон, які інтенсифікують процес корозії.

Для Чорного моря взагалі характерна велика помутнілість: у верхньому шарі завтовшки 100 м вміст зависінь досягає 1,5-2,0 мг/л, що в 2-4 рази більше, ніж у Середземному морі; кількість зависінь, які осідають на дно, у кілька разів більша, ніж в Атлантичному океані. По всій глибині моря знайдено велику кількість відмерлих організмів та їхніх решток (органічні агрегати, волокна клітковини, грудки фекалій, уламки хітину), що значно перевищують за концентрацією їхній вміст на відповідних глибинах в океані. Середній діаметр органічних частинок становить ≤ 50 мкм. Концентрація завислої колоїдно-розчиненої органічної речовини в шарі 0 - 10 м досягає помітної величини і коливається від 0,7 до 9 мг/л, що становить половину маси суспензій.

Для визначення вмісту у воді біохімічно нестійкої органічної речовини застосовується метод біохімічного споживання кисню за 5 діб ($БСК_5$). Найбільша величина $БСК_5$ у поверхневому шарі води досягає 3 мг/л і більше (травень - червень). Проведені дослідження свідчать про існування сезонного та добового ритму надходження у воду нестійких органічних речовин-метаболітів,що виділяються живими організмами, та органічних речовин, що утворюються після їхнього відмирання. Величина $БПК_5$ у приповерхневих шарах Чорного моря приблизно вдвічі більша, ніж у верхніх шарах Атлантичного океану. Таким чином, незважаючи на знижену солоність Чорного моря, наведені факти припускають більшу роль суспензій і органічної речовини в процесі розвитку обростання і протікання корозійних реакцій на занурених поверхнях.

Домішки в прибережній атмосфері Чорного моря є одним із найважливіших чинників, що підвищують швидкість корозії металів. Склад домішок у приморській смузі має низку особливостей порівняно з континентальною атмосферою. По-перше, це підвищений вміст вологи в повітрі, що збільшує час перебування плівки вологи на поверхні металів. По-друге, наявність у повітрі аерозолів морських солей, переважно хлористих. Вплив цих солей на швидкість корозії металів визначається головним чином концентрацією іонів хлору в електроліті, що утворюється під час їхнього розчинення в плівці вологи. У присутності іонів хлору активується анодний процес на металі. Прийнято вважати, що вплив на корозію солей у повітрі на

один порядок нижчий, ніж вплив таких промислових атмосферних забруднень, як оксиди сірки, але це не стосується території, яка безпосередньо прилягає до морського берега, особливо там, де є морський прибій. На узбережжі різних морів спостерігається різна швидкість корозії. Так, наприклад, встановлено, що атмосфера Північного моря агресивніша, ніж атмосфера Середземного моря, а в приморському районі острова Куби кількість солей морської води, що осідають на поверхню металів, вища, ніж у згаданому районі на Північному морі [54]. Тому під час проведення випробувань на атмосферну корозію не можна обмежуватися лише вивченням метеорологічних факторів (вологість, температура тощо), а й необхідно ретельно визначати концентрацію газів ісолей, що забруднюють повітря.

Кислотність морської води змінюється в межах pH від 6,5 до 8,3 і не може мати вирішального впливу на активність середовища, тому що зміна pH сильно позначається на швидкості корозії тільки в кислому середовищі. Важливим фактором, що впливає на швидкість корозії, є розчинений кисень, зі збільшенням концентрації якого знижується негативний електродний потенціалі ступінь дифузійного контролю процесу.

Біля північних берегів Чорного моря взимку в деякі роки спостерігається утворення і наростання льоду. Крижаний покрив утворюється з плавучих форм льоду: сніжури (просоченого водою снігу) і шуги (внутрішньоводного льоду), він має спочатку невелику товщину (до 10 см), еластичний і легко згинається на хвилі. Такий лід під час подальшого розвитку змерзається, потовщується снігомі досягає товщини 0,7 м, яка, як правило, є граничною для Чорного моря [54]. Улід вмерзає лише невелика частина розчинених солей, тому його солоність завжди менша за солоність морської води. Внаслідок стікання розсолу з льоду, що утворюється, відбувається осолоніння поверхневого шару води, а під час танення льоду відбувається її опріснення. Однак конвективні процеси у водіпри утворенні та таненні льоду швидко перемішують поверхневі шари, і невеликі зміни солоності води не впливають на результати випробування матеріалів при тривалих експозиціях. Значно істотний вплив льоду позначається на концентрації розчиненого кисню. Вміст останнього у воді під льодом знижується на 2-3 мг/л від середнього значення і внаслідок цього льодоутворення уповільнює швидкість корозії металів.

Осідання суспензій на поверхні металу призводить до виникнення анодних і катодних зон. З огляду на високу замутнілість прибережних вод Чорного моря, слід очікувати тут інтенсифікації корозійних процесів, контрольованих особливостями замулювання занурених конструкцій. Необхідно вказати на значне збільшення забрудненості Чорного моря в районі Одеської бухти нафтопродуктами, які зазвичай утворюють на металі маслянистіплівки, що пригнічують корозію.

3 ХАРАКТЕРНІ ВИДИ КОРОЗІЙНИХ УРАЖЕНЬ СУДНОВИХ КОНСТРУКЦІЙ, СИСТЕМ І МЕХАНІЗМІВ

3.1 Підводна частина сталевого корпусу

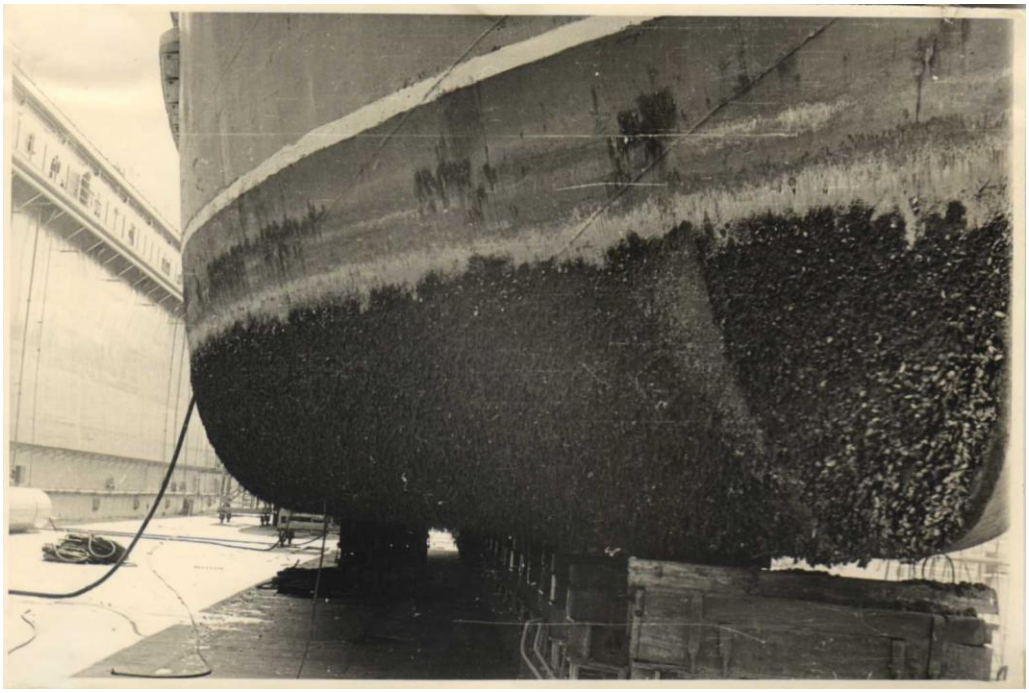
Корозія корпусу судна впливає на його експлуатаційну надійність взагалі. Швидкість і характер корозії підводної частини судна залежать від численних чинників, серед них важливе значення мають сполучення листів обшивки з різних марок сталі, тип судна, район його плавлення, швидкість руху суден і характер впливу потоку морської води. Важливу роль у характері та в інтенсивності корозійного ураження відіграє обростання водоростями і морськими організмами (рис. 3.1). Узагальнені дані про корозію підводної частини, отримані на основі досвіду експлуатації різних суден, є в довідниках з корозії. Для оцінки швидкості корозії корпусу судна в різних експлуатаційних умовах можна скористатися даними, див. табл. 3.1, а для різних ділянок корпусу - табл. 3.2. Швидкість корозії значною мірою залежить від способу захисту від корозії, типу суден, тривалості експлуатації та інших чинників.

Таблиця 3.1 - Швидкість корозії корпусних сталей у разі зміни потоку води

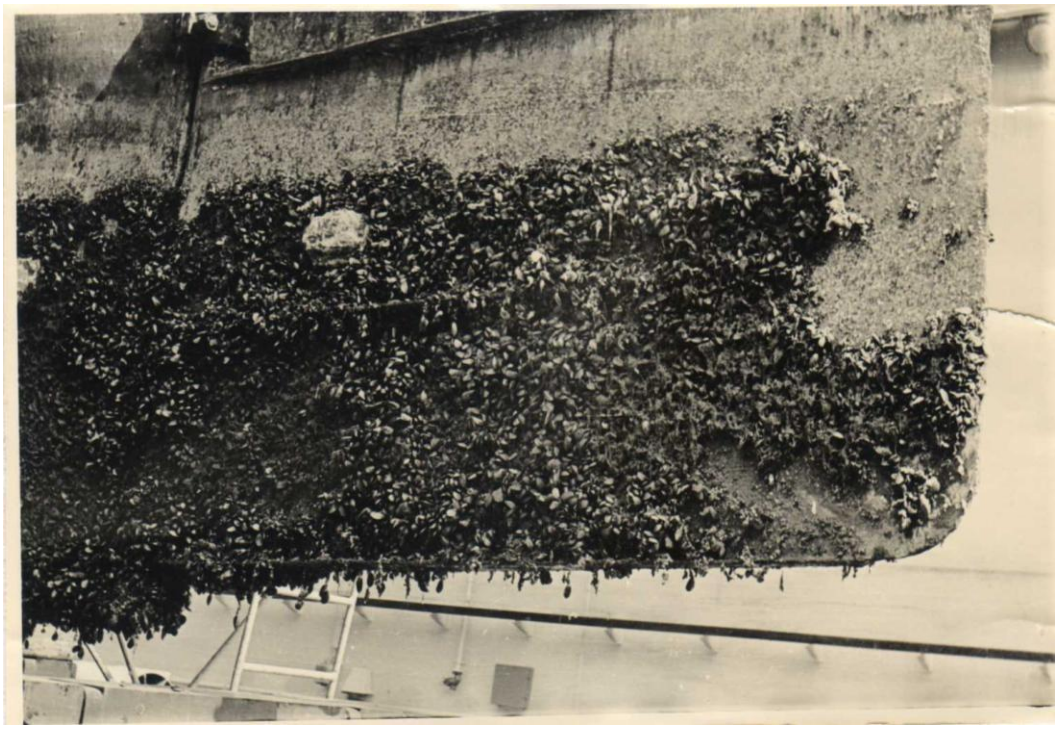
Марка матеріалу	Експлуатаційні умови	$К_{ср.}$ мм/рік	$К_{макс}$,мм/год
ВСтЗсп	ламінарний потік	0,1	0,3
	турбулентний потікударний вплив	3,8 4,7	6,4 10,5
	кавітація	14,0	18,0
10ХСНД	ламінарний потік	0,1	0,3-0,9
	турбулентний потік	3,5	6,0
	ударний вплив	4,5	8,0
09Г2	ламінарний потік	0,1	0,3
	турбулентний потік	3,0	10,0

Таблиця 3.2 - Узагальнені дані швидкості корозії ($К_{макс}$, мм/рік) підводної частини корпусу судна

Судна нельодового плавання	Марка	Носова частина	Кормова частина	Борти	Днище
	09Г2	0,35 - 0,3	-	-	-
	10ХСНД	-	0,25 - 0,33	0,3 - 0,36	0,18 - 0,22
	С	0,35 - 0,5	0,34 - 0,43	0,28 - 0,34	0,16 - 0,19



а)



б)

Рисунок 3.1 - Підводна частина корпусу судна в доці суднoремонтного заводу,що обросла водоростями і морськими організмами

3.2 Гвинторульовий комплекс

Гвинторульовий комплекс містить гребний вал із гребним гвинтом (рис. 3.2), рульовий пристрій (рис. 3.3), у деяких випадках - гвинтову насадку. Характерною особливістю гвинторульового комплексу є його робота в

інтенсивному потоці морської води за значних знакозмінних навантажень. Найнебезпечнішими для цих конструкцій є корозійно-втомні руйнування в зонах ущільнення і перехідних зонах 1, 5, 14 (мал. 3.2) і 2, 3, 4 (мал. 3.3), атакож корозійно-ерозійні руйнування середньої, вузької частини напрямних насадок.

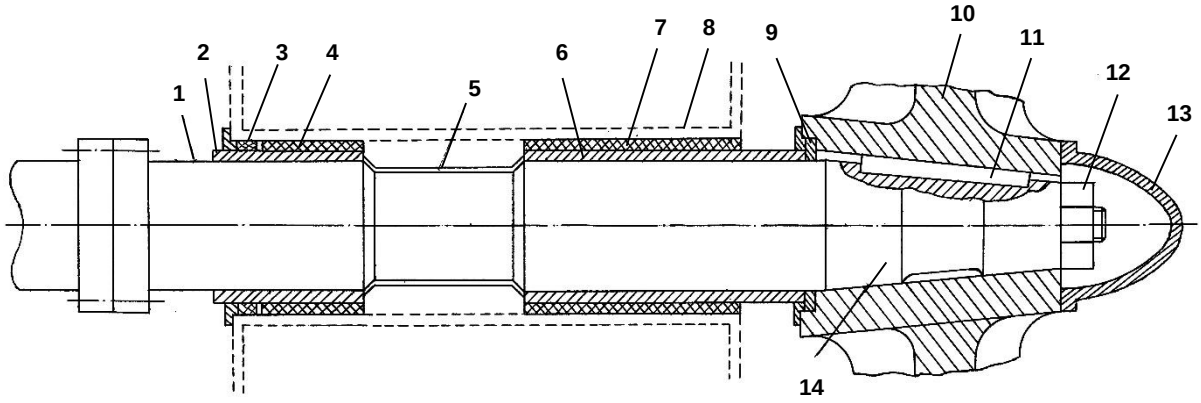


Рисунок 3.2 - Конструктивна схема гребного вала:

1 - гребний вал; 2 - носове облицювання; 3 - набивка сальника; 4 - носовийдейдвудний підшипник; 5 - захисне міжоблицювальне покриття;

6 - кормове облицювання; 7 - кормовий дейдвудний підшипник; 8 - дейдвудна труба; 9 - ущільнювальне гумове кільце; 10 - гребний гвинт;

11 - шпонка; 12 - гайка гребного вала; 13 - обтічник;14 - конус гребного вала

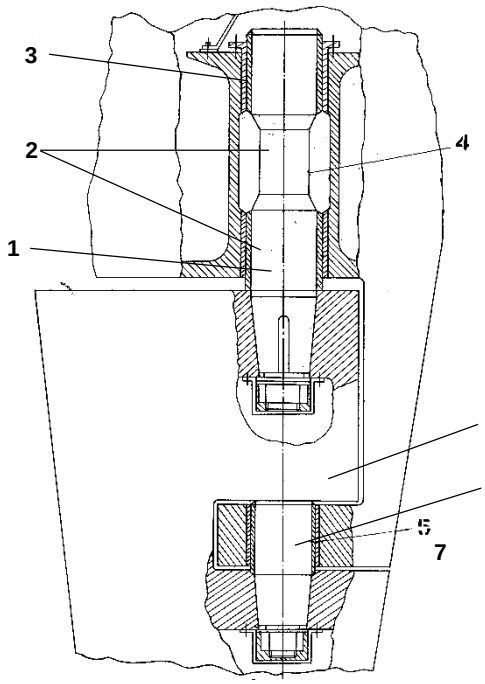


Рисунок 3.3 - Рульовий пристрій:

1 - баллер керма; 2 - робочі шийкибаллера; 3 - втулки з мідних сплавів;

4 - проміжна частина балера; 5 - перо баллера; 6 - штир; 7 - втулка петлі ахтерштевня

3.3 Гребні гвинти

Гребні гвинти експлуатуються в морському потоці, що швидко рухається, під дією знакозмінних навантажень. За відсутності засобів захисту від корозії вони можуть зазнавати корозійно-ерозійних, кавітаційних і корозійно-втомлюваних ушкоджень (рис. 5.4).

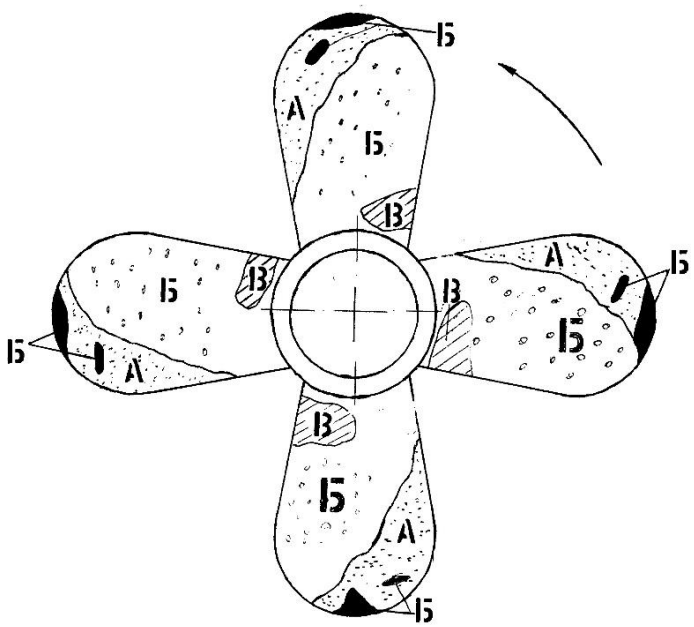


Рисунок 3.4 - Розташування корозійних руйнувань на лопатяхгребного гвинта:
А і *Б* - точкова корозія зі швидкістю 0,1 - 0,3 мм/рік і виразкова корозія зі швидкістю 0,3 - 0,7 мм/рік; *В* - кавітаційне руйнування

3.4 Гребні вали

Гребні вали експлуатуються в морській воді під впливом знакозмінних навантажень. За відсутності надійної гідроізоляції вони схильні до корозійних і втомних пошкоджень (рис. 3.2). Напресуванням латунних або бронзових втулок знижують втомну міцність у 1,6 - 3,1 раза. Що вища міцність сталі, то сильніший вплив напресування. Попереднє зміцнення валів накаткою з подальшим напресуванням втулками підвищує корозійно-втомну міцність вала з насадкою на повітрі в 1,6-2,2 раза, у морській воді - меншою мірою, але все- таки істотно. Конічна частина в районі напресування схильна до фреттинг- корозії.

3.5 Дейдвудні труби

Матеріал зварних і литозварювальних дейдвудних труб - вуглецеві та

низьколеговані сталі марок ВМСтЗсп, сталі марок С, 09Г2, 15, 20, 25Л, 08ГДНФЛ та ін. Корозія дейдвудних труб має виразковий характер зі швидкістю $V_{кор}$ = 0,2 - 3,0 мм/рік. У разі нещільної посадки латунних втулок на посадкових поясах місця сполучення можуть бути уражені щілинною корозією.

3.6 Пір'я рулів

Матеріал пір'я рулів - вуглецеві низьколеговані сталімарок ВМСтЗсп, 35Л, 09Г2, 25Л, 10ХСНД, 08ГДНФЛ, також корозійностійкі сталі марок 08Х18Н10Т, 08Х17Н6Т та ін. За способомвиготовлення пір'я рулів бувають зварні, литозварні та литі. Вуглецеві сталі схильні до точкової корозії зі швидкістю 0,1 - 0,2 мм/рік і виразкової корозії зі швидкістю 0,25 -2,5 мм/рік, корозійностійкі -до виразкової і піттінгової зі швидкістю 0,2 - 2,0 мм/рік. Ділянки пір'я рулів, схильні до посиленої корозії, показані на рис. 3.5.

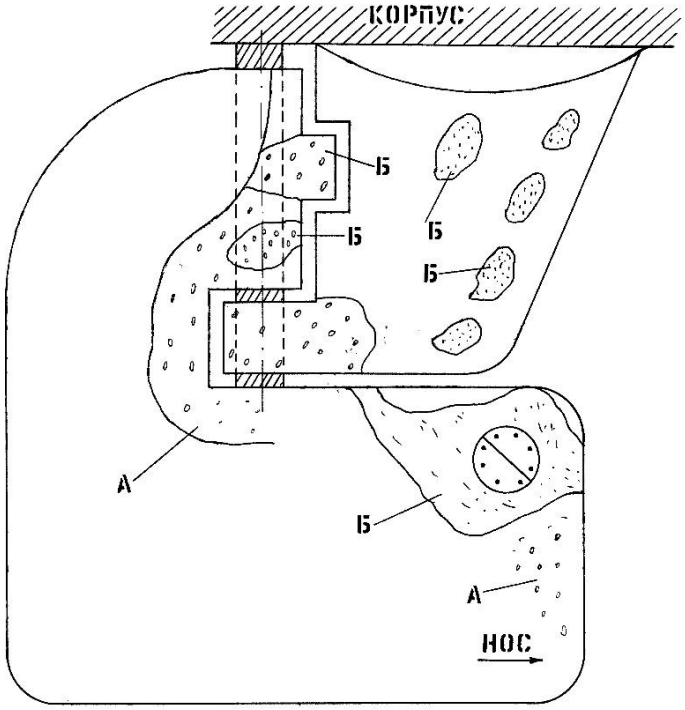


Рисунок 3.5 - Розташування корозійних руйнувань на пір'ї рулів:
А і *Б* - точкова і виразкова корозія

3.7 Балери рулів

Балери рулів (мал. 3.3) виготовляють із вуглецевих низько- і високолегованих сталей із напресованими латунними і бронзовими втулками. Балери рулів схильні до контактної та виразкової корозії зі швидкістю $V_{кор}$ = 0,7 - 5,0 мм/рік.

3.8 Палубні перекриття

Настил верхньої палуби схильний до корозійного впливу морської атмосфери, атмосферних опадів, бризок морської та мийної води. Корозія протікає найбільш інтенсивно у важкодоступних місцях зі скупченням води. У

місцях сполучення різнорідних металів спостерігається контактна корозія. У районі машинно-котельного відділення підвищена температура поверхні палуби в поєднанні з високою вологістю сприяють посиленню її корозії.

3.9 Внутрішньокорпусні конструкції, танки та цистерни

Корозійні ураження цих конструкцій визначаються їхнім призначенням та умовами експлуатації. Доступні місця схильні до рівномірної корозії зі швидкістю $V_{кор}$ = 0,1 мм/рік. Застійні місця схильні до виразкової корозії з $V_{кор}$ = 0,3 - 0,7 мм/рік. Перегородки схильні до рівномірної корозії, у житлових приміщеннях зі швидкістю $V_{кор}$ = 0,05 - 0,15 мм/рік, у санітарно-побутових - зі швидкістю $V_{кор}$ = 0,15 - 0,35 мм/рік, у рибних цехах - зі швидкістю $V_{кор}$ = 0,15 - 0,50 мм/рік.

Незахищені конструкції танків і цистерн мають корозійний знос, що залежить від агресивності середовища і тривалості його впливу. Наприклад, для вантажобаластних танків:

$$V_{кор} = К_н (К_{гр} - t_{гр} + К_п - t_п + К_б - t)_б$$

$$V_{кор} = (0,05 - 0,5 + 0,25 - 0,3 + 0,15 - 0,2) = 0,12 \text{ мм/год},$$

де: $К_н$ = 1 - 1,2 коефіцієнт, що враховує частоту зміни середовища. 1 - для темних нафтопродуктів, 1,2 - для світлих нафтопродуктів. $К_п$, $К_б$, $К_{гр}$ - швидкості корозії відповідно в підтоварній, баластній воді або у вантажі, $К_п$ = 0,2 - 0,23 мм/рік, $К_б$ = 0,15 - 0,29 мм/рік, $К_{гр}$ = 0 - 0,05 мм/рік, t t $t_{б,\ п,\ гр}$ - відповідно час впливу різних середовищ.

3.10 Трубопроводи

Залежно від призначення і середовища, що транспортується, трубопроводи можна умовно розбити на 5 груп:

1. Морської холодної та гарячої води.
2. Прісної холодної та гарячої води.
3. Свіжої та відпрацьованої пари.
4. Палива та мастила.
5. Повітряні.

У табл. 3.3 наведено характеристики деяких, найчастіше застосовуваних у загальносуднових системах і системах суднових енергетичних установок марок матеріалів, умов їхньої роботи та основні нормативні документи, що регламентують технічні вимоги.

Таблиця 3.3 - Класифікація суднових трубопроводів за родом середовища, що транспортується

Робоче середовище	Труби		Допустима t^0 середовища	Регламентуючі документи		
	Найменування	Марки матер.		Техн.вимог.	Сортамент	Хім. склад

1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
Морська вода: - холодна	Безшовні з вуглецевої сталі	Сталі 10, 20	400	ГОСТ 8731-74 8733-74	ГОСТ 8732-78 8734-75	ГОСТ 1050-74
- холодна і гаряча	Сталеві зцинковим покриттям	Сталі 10, 20	90	ГОСТ 5.9039-79	-	-
- холодна	Мідні	М3р	200	ГОСТ617-72	ГОСТ517-72 ЮСТ 5.9241-81	ГОСТ 15527-74
- холодна	Високоміцний чавун	ВЧ60	300	За чинною техн. документації		
холода і гаряча	Сталеві футерований. поліетилен.	Сталь 10+поліет. Сталь 20+поліет.	75	За чинною техн.документації		
- холодна	Поліетилен	Поліет.17614 15314 10215	50	ГОСТ 18599-83 ОСТ 6.05-367-74		-
2. Прісна вода	Безшовні з вуглецевої сталі	Сталі 10, 20	400	ГОСТ 8731-74 8733-74	ГОСТ 8732-78 8734-75	ГОСТ1050-74
- холодна і гаряча	Сталеві з цинковим покриттям	Сталі 10, 20	90	ОСТ 5.9039-79	-	-
- холодна	Мідні	М3р	200	ГОСТ617-72	ГОСТ617-72	ГОСТ 15527-70
- холодна	Безшовні зкорозійно-стійкої сталі	Сталь 08Х22Н6Т	300	ГОСТ 9940-81	ГОСТ 9940-81	ГОСТ 5632-72
- холодна	Поліетилен	Поліет.17614 15314 10215	50	ГОСТ 18599-83 ОСТ 6.05-367-74		
3. Пар свіжий	Безшовні зтеплоуст. сталі	Сталі 12Х1МФ 15ХМ	520 500	ГОСТ 20072-74		
	Безшовні з вуглецевої сталі	Сталь 10, 20	400	ГОСТ 8731-74	ГОСТ 8732-78	ГОСТ 1050-74
4. Паливо	Безшовні звуглецевоїсталі	Сталь 10, 20	400	ГОСТ 8731-74	ГОСТ 8732-78	ГОСТ 1050-74
	Безшовні з корозійно-стійкої сталі	Сталь 08Х18Н10Т 12Х18Н10Т 08Х22Н6Т	450 300	ГОСТ 9941-81 ГОСТ 9940-72		ГОСТ 5632-72
5. Повітря	Безшовні з вуглецевої сталі	Сталь 10, 20	400	ГОСТ 8731-74 8733-74	ГОСТ 8732-78 8734-75	ГОСТ 1050-74
	Мідні	М3р	200	ГОСТ617-72	ГОСТ617-72	ГОСТ 15527-70

У спокійній морській воді швидкість загальної корозії труб з вуглецевих сталей за нормальної температури перебуває в межах 0,05 - 0,16 мм/рік, швидкість виразкової корозії в перші 2 роки в 10 разів більша за загальну корозію, а після закінчення 2 років стає такою, що дорівнює приблизно 0,2 мм/рік. У потоці морської води швидкість виразкової корозії залежить від швидкості потоку, температури і конструктивно-технологічного виконання, щовідіграє чільну роль у доставці кисню до внутрішньої поверхні труб. В інших середовищах швидкість корозії не перевищує таких значень у мм/рік: повітря, суха пара, поживна вода, паливо і масло - 0,20, конденсат і прісна вода

- 0,20, відпрацьовані гази - 0,30, відпрацьована пара - 0,50.

У спокійній морській воді трубопровід із чавуну має швидкість корозії 0,50 мм/рік, чавун легований нікелем (до 13% Ni) - 0,05 мм/рік. У потоці морської води чавунний трубопровід схильний до графітизації, що сприяє виразковій корозії зі швидкістю до 6,9 мм/рік.

Для трубопроводів морської води корозійно-стійкі сталі не застосовують через схильність до піттінгової корозії, трубопроводи з такого матеріалу для транспортування повітря, прісної води, легкого палива і пари практично не кородують і не потребують захисту.

Основним матеріалом суднових трубопроводів, що транспортують морську воду, є мідь і сплави на її основі. У спокійній морській воді швидкість загальної корозії мідних труб не перевищує 0,07 мм/рік, у замкнутих системах за повного видалення кисню - 0,01 мм/рік. У потоці морської води інтенсивність корозії мідних трубопроводів залежить від діаметра труб, швидкості потоку, ураження локалізуються у відводах, штуцерних і фланцевих з'єднаннях, у зонах контакту різнорідних матеріалів. Швидкість корозії коливається в межах від 0,05 - 2,0 мм/рік. Трубопроводи з алюмінієвих сплавів знаходять широке застосування в суднових системах, піддаються незначній загальній корозії (до 0,02 мм/рік), у потоці води - піттінговій корозії (0,2 - 0,8 мм/рік).

3.11 Теплообмінні апарати, арматура та насоси

Матеріали суднових теплообмінних апаратів, арматури і насосів дуже різноманітні. Корпуси виготовляють залежно від агресивності середовища і швидкості потоку з легованих і вуглецевих сталей, чавуну, латуні і бронз, трубки теплообмінників - з міді та мідних сплавів. Корозійна стійкість деяких матеріалів за швидкості потоку морської води до 4 м/сек наведена в табл. 5.4.

Таблиця 3.4 - Корозійна стійкість матеріалів у морській воді

Марка	Характеристика корозії	Кср, мм/год
Л90 ЛК80-3л ЛО62-1	Вибірковий (знецинкування), за відсутності протекторного захисту Vкор - до 5 мм/рік	0,2 0,3 0,35
БрОЦ8-4	Рівномірний	0,1
БрАЖНМц9-4-4-1	Виразковий	0,1
БрОЦСНЗ-7-5-1	Рівномірний	0,1
БрАМц9-2	Виборчий (обесалюмінування)	до 2,0
08Х18Н10Т	Піттинговий	до 2 - 3

Застосування бронзи БрАМц9-2 і корозійностійкої сталі 08Х18Н10Т, наведених у таблиці 3.4, без протекторного захисту неприпустиме; захист

матеріалів, швидкість корозії яких у морській воді не перевищує 0,1 мм/рік, за правилами та нормами проєктування не передбачається.

4. МЕТОДИ ЗАХИСТУ МЕТАЛІВ ВІД КОРОЗІЙНИХ РУЙНУВАНЬ

4.1. Вибір методів захисту

Питання про те, як захищати метали від руйнування, є настільки ж давніми, як і їхнє застосування. Разом з використанням металу виникла й необхідність його захисту. Розробка методів захисту тісно пов'язана з вивченням причин, які викликають корозію металів.

Вибір способу захисту є нелегким завданням. Крім того, що методи захисту не мають універсального застосування, їхній вибір частково визначається конкретними умовами середовища, а частково – економічними міркуваннями. Останні містять не тільки капітальні витрати, але й вартість заміни прокорродировавших деталей і, у деяких випадках, – поновлення захисних засобів. Ці міркування часто є визначальними.

Всі використовувані методи захисту металів можна розподілити на три групи.

До першої групи ставляться **електрохімічні методи захисту**. Ці методи, з одного боку, використовують для захисту металів від корозії блукаючими струмами, а з іншого боку – створюють такі умови, при яких слабшає дія електролітів.

До другої групи ставляться **різного роду покриття**. Суть цього методу зводиться до того, що на поверхні металу створюється плівка, що захищає поверхню металу від контакту із зовнішнім середовищем.

До третьої групи відносять **способи захисту металів шляхом обробки середовища, у якому вони перебувають**. Наприклад, якщо метал перебуває в кислоті, то створюють умови, при яких кислота стає менш агресивної стосовно металу, для чого до неї додаються різного роду так звані присадки, які сповільнюють швидкість розчинення металу.

Поряд з розробкою методів захисту металів від корозії в цей час одержують нові речовини, які з успіхом можуть замінити в деяких виробах метали, тобто боротьба з корозією йде не тільки по шляху захисту самих металів, але й заміни їх на коррозионно–стійкі матеріали, до яких ставляться пластмаси, кварцове скло, кам'яно–керамічні й порцелянові вироби, кислототривкі цементы, виробу з вугілля й графіту, а також використання гуми, ебонітів і інших матеріалів.

4.2. Електрохімічний захист

Електрохімічний захист – це зменшення швидкості електрохімічної корозії металевих конструкцій при їхній поляризації. Таке зменшення швидкості може бути досягнуте як катодної так і анодною поляризацією

металевої конструкції. При анодній поляризації метал, що захищають, або приєднується до позитивного полюса джерела струму (тобто як анод), або контактує з металом, що має більше позитивний потенціал. Зменшення швидкості корозії при анодній поляризації металу конструкції має місце тільки у випадку переведення його в пасивний стан. Тому анодний електрохімічний захист може бути ефективної для металів і сплавів, які легко пасивуються в окисних середовищах при відсутності активних іонів.

Більше широке практичне використання знайшов катодний захист металевих конструкцій. Метал, що захищається, при цьому або приєднується до негативного полюса джерела постійного струму, або контактує з металом, що має більше негативний потенціал (протекторний захист). Катодний захист зовнішнім струмом у цей час широкий застосовується як додатковий засіб (до ізолюючого покриття) захисту від корозії підземних металевих споруджень – трубопроводів і резервуарів.

При електрохімічному захисті в найпростішому випадку одержують трехэлектродную систему (рис. 4). Крива Еок 1 – 1 характеризує поляризацію.

Еоа1 і Еок1 – потенціали анода й катода корозійної пари в розімкнутому стані;

Еоа2 – потенціал додаткового електрода; Еоа 1 – 1 і Еок – 1 – поляризаційні криві анода й катода з урахуванням дії омічних опорів; Еоа 2 – 2 і Еок 1 – 2 – поляризаційні криві анода й катода з урахуванням дії омічних опорів; 1 – 2 – поляризація катода у зв'язку з підключенням додаткового електрода; Ікор – струм корозії; Ізах – струм захисту катода від початкового потенціалу Еок1 до загального потенціалу корозійної пари Езаг з урахуванням омічного падіння напруги на катодній ділянці; крива Еоа 1 – 1 – поляризацію анода від початкового потенціалу Еоа1 до загального потенціалу корозійної пари Езаг з урахуванням омічного падіння напруги на анодній ділянці. При цьому в системі встановиться струм Ікор.

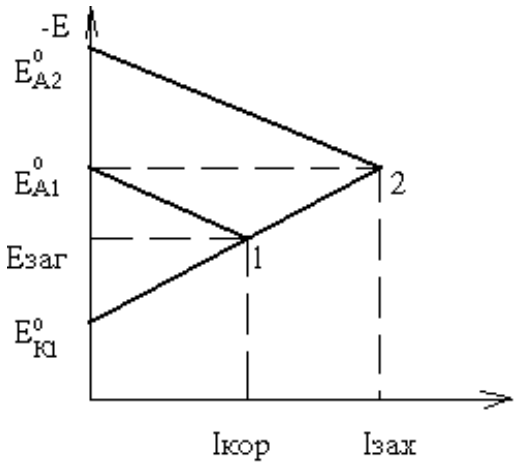


Рис. 4. Поляризаційна корозійна діаграма, що пояснює механізм електрохімічного захисту.

Для припинення роботи корозійної пари Еок1 – Еоа1 необхідно, щоб катод був поляризований до точки 2, що відповідає рівню потенціалу анода Еоа1. Це досягається підключенням до системи Еок1 – Еоа1 додаткового, більше негативного електрода Еоа2, поляризація якого з урахуванням омічного падіння напруги виражається кривій Еоа 2 – 2, що відповідає току захисту Ізах.

З розгляду корозійної діаграми треба, що:

1) струм захисту завжди повинен бути більше корозійного струму;

2) струм корозії:

$$I_{кор} = \frac{E_K^o - E_A^o}{R + P_K + P_A} = 0$$

при досягненні рівності потенціалів катодних і анодних ділянок Еок1 = Еоа1;

3) струм корозії залежить від крутості нахилу кривих поляризації аноду й катоду, а струм захисту – від крутості нахилу тільки кривої поляризації катоду.

У випадку гарної поляризуемости катода, що виражається в значній крутості катодній кривій (рис. 4, *а*), струм захисту Ізах наближається до струму корозії Ікор. Це буває, коли головним контролюючим фактором корозійного процесу є дифузія кисню до катода.

При слабкої поляризуемости катода (рис. 4, *б)*, що характеризується низькою швидкістю росту катодної кривої, захисний струм перевищує струм корозії: Ізах >>Ікор.

Потенціал захет конструкции, що, обмірюваний стосовно електроліту, при якому струм корозії Ікор практично рівняється нулю, називають захисним потенціалом. Мінімальний захисний потенціал має значення, що рівняється початковому потенціалу анодних ділянок при розімкнутому електричному колі корозійної пари. При більше позитивних значеннях потенціалу наступає явище неповного захисту.

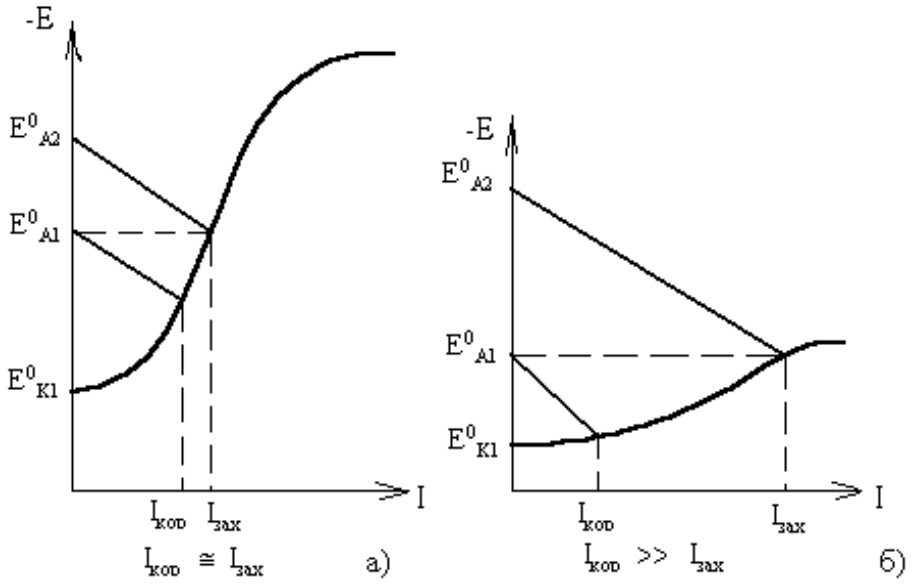


Рис. 4. Корозійні діаграми залежності захисного струму
від поляризуємості катоду:
а – при великій катодній поляризуємості; б – при малій катодній
поляризуємості.

4.3. Катодний захист

Катодний захист – найважливіший із всіх методів боротьби з корозією. За допомогою прикладеного зовнішнього струму корозія практично зводиться до нуля, і поверхня металу не руйнується в агресивному середовищі протягом тривалого часу.

Захист здійснюється додатком зовнішнього струму, що поляризує катодні ділянки локальних елементів до значень потенціалу анодних ділянок при розімкнутому ланцюзі. Поверхня стає эквипотенциальной (катодний і анодний потенціали рівняються один одному), і корозійний струм більше не протікає. Іншими словами: при досить великій щільності зовнішнього струму сумарний позитивний струм протікає по всій поверхні металу (включаючи анодні ділянки), таким чином, зникають умови для переходу іонів металу до розчину.

На практиці катодний захист можна застосовувати для попередження корозії таких металевих матеріалів, як сталь, мідь, свинець і латунь, у кожному ґрунті й майже у всіх водних середовищах.

Катодний захист ефективно застосовувати для боротьби з корозійним розтріскуванням під напругою (наприклад, латуней, нержавіючих сталей, магнію, алюмінію), з корозійною утомою більшості металів, міжкристалічною корозією.

Для катодного захисту потрібне джерело постійного струму й допоміжний електрод, звичайно, залізний або графітовий.

Позитивний полюс джерела постійного струму підключають до допоміжного електрода, а негативний – до спорудження, що захищається.

Таким чином, струм протікає від електрода крізь електроліт до об'єкта. Величина застосовуваної напруги точно не певна, – вона повинна бути лише достатньої для створення необхідної щільності струму на всіх ділянках спорудження. На рис. 4.1 наведений приклад підключення анода до підземного трубопроводу.

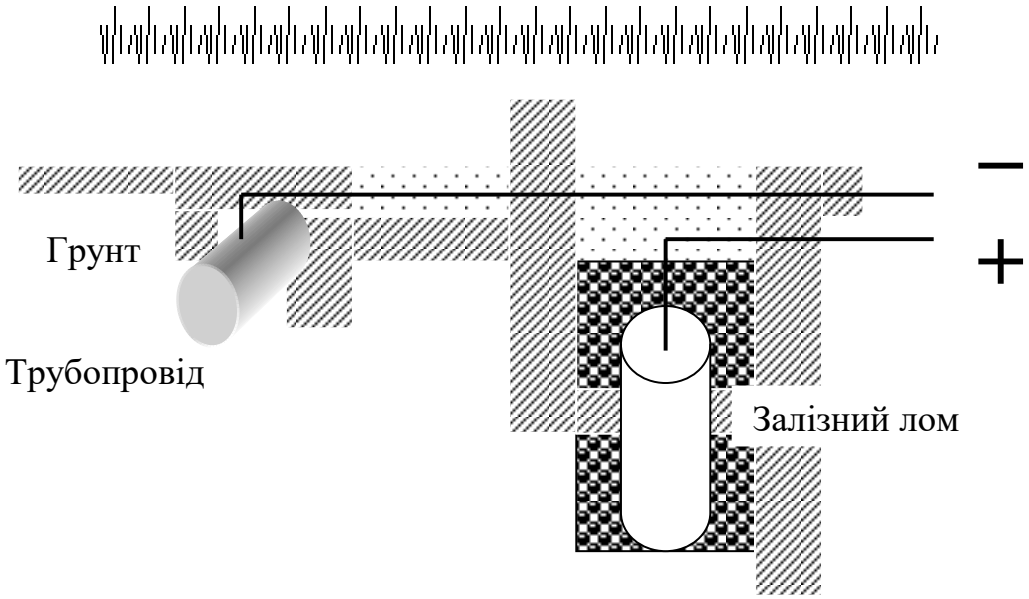


Рис. 4.1. Схема катодного захисту трубопроводу з використанням зовнішнього джерела постійного струму.

Якщо допоміжний анод виготовлений з металу, більше активного (відповідно до електрохімічного ряду напруг), чим той, що захищається, то в гальванічному елементі струм протікає від електрода до об'єкта. Джерело додаткового зовнішнього струму в цьому випадку не використовують. Такий анод називають протектором (рис. 4.2). Як протектори для катодного захисту використовують сплави на основі магнію, алюмінію або цинку.

Ефективність протекторного захисту й радіус дії протектора залежать від електропроводности середовища й загальної різниці потенціалів між протектором і металом, з якого зроблена захет конструкция, що. Наприклад, у ґрунтах, які добре проводять електричний струм, дія протектора поширюється на більшу поверхню, чим у ґрунтах з поганою провідністю. Інакше кажучи, радіус дії протектора збільшується з ростом електропровідності середовища, що оточує металеву конструкцію.

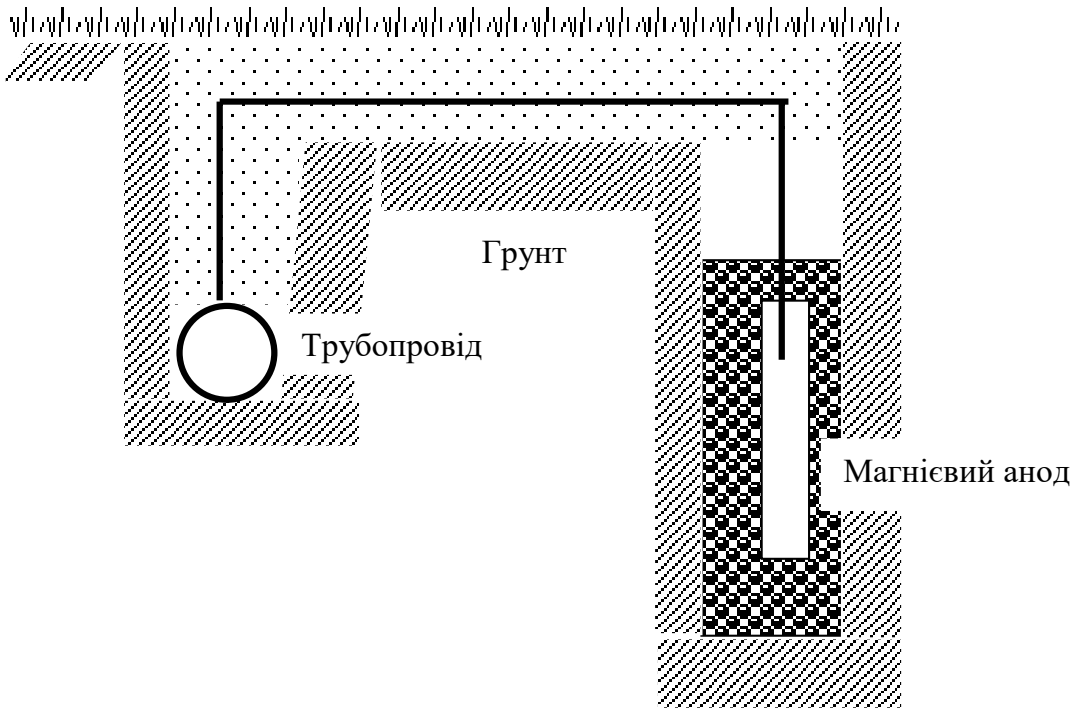


Рис. 4.2. Схема катодного захисту трубопроводу з використанням анода-протектора

Для того, щоб протектор краще працював, потрібно, щоб опір між анодом і середовищем було мінімальним.

Протектори з інших (крім магнію) металів теж використовують для катодного захисту, але, наприклад, цинкові аноди, не дивлячись на їхню порівнянну дешевину, мають той недолік, що поверхня цинку поступово покривається шаром нерозчинних у воді продуктів корозії. Ці шари ізолюють протектор від навколишнього електроліту. Алюмінієві протектори не знаходять широке застосування, тому що на поверхні алюмінію виникає оксидна плівка. Щоб усунути цей недолік, навколо протектора створюють середовище, у якій ця плівка розчиняється. Протектор з алюмінію розміщають у середовищі, що заповнюють гідрооксидом кальцію з невеликою кількістю сульфату натрію або калію, а протектор із цинку оточують глиною або гіпсовим порошком.

Протекторний захист звичайно використовують для більших споруджень: нафтосховищ, заводських арматур, електричних кабелів, які перебувають під землею, водопровідних труб, і т.п.

4.4. Анодний захист

Деякі метали (наприклад, залізо й нержавіючі сталі) можуть бути надійно захищені від корозії, якщо їхній потенціал зрушать у позитивну сторону до значень, які лежать у пасивній області анодної поляризаційної кривої. Це значення потенціалу підтримують автоматично за допомогою

електронного приладу, що називається потенциостатом.

Анодний захист застосовується, наприклад, при транспортуванні сірчаної кислоти. Він застосовується також і для інших кислот, лугів і сольових розчинів. Анодний захист застосовується тільки для таких металів і сплавів, які легко пасивуються при анодній поляризації (в основному, перехідних металів). Разом з тим, її не можна здійснити, наприклад, для цинку, магнію, кадмію, срібла, міді й мідних сплавів.

Для анодного захисту, на відміну від катодної, характерно те, що швидкість корозії, хоча й мала, однак не падає до нуля. При анодному захисті досягається надзвичайно висока здатність, що розсіює (захист на віддаленій від катода відстані й захист електрично екранованих поверхонь), що набагато переважає здатність, що розсіює, при катодному захисті.

5. КЛАСИФІКАЦІЯ ПРОТИКОРОЗІЙНИХ ЗАХИСНИХ ПОКРИТТІВ ТА МЕТОДІВ ЇХ НАНЕСЕННЯ .

Роль покриттів як способу захисту від корозії здебільшого зводиться до того, щоб ізолювати метал від зовнішнього середовища. Цього можна досягти в тому випадку, коли плівка на поверхні металу утвориться суцільна й щільна. Наприклад, залізо гарне розчиняється в розведеному розчині сірчаної кислоти. Але якщо залізо покрите суцільним шаром сульфату свинцю, то воно вже не буде розчинятися в сірчаній кислоті.

Як вибрати те або інше покриття, залежить від умов, у яких перебуває метал. Із захисних покриттів ми ознайомимося з найпоширенішими.

5.1. Металеві покриття

Металеві покриття – найбільш старий спосіб захисту металевих виробів від корозії. Цей спосіб полягає в тому, що виріб покривають шаром більше легкоплавкого й стійкого металу.

Більшість металевих покриттів одержують або короткочасним зануренням виробів у ванну з розплавленим металом (гаряче покриття), або электроосаждением з водяних розчинів електролітів.

Ще один спосіб – ***напилювання металів*** (металізація) проводиться спеціальним розпилювачем, у якому метал розплавляється й потім за допомогою повітряного потоку його щонайдрібні краплі наносяться на покривається поверхность, що. Одержуване покриття хоча й пористе, але зате може мати гарне зчеплення з поверхнею й досягати будь-якої товщини. Крім того, його можна наносити на готові вироби.

Процес нанесення дифузійних покриттів з алюмінію й цинку являє собою обробку при підвищеній температурі в барабані в наносимой суміші порошків металу й інертного матеріалу. При цьому відбувається дифузія

металу, що осаджується, до поверхневого шару головного металу.

Іноді покриття одержують також за допомогою газофазной реакції. Наприклад, якщо газоподібний $CrCl_2$ (Хлорид хрому (II)) пропускати над поверхнею стали при температурі близько 1000 ^{0}C, те відповідно до реакції

$$3/2\ CrCl_2 + Fe \rightarrow FeCl_3 + 3/2\ Cr\ (\text{у сплаві з Fe}) \qquad (5)$$

на поверхні утвориться железохромистий сплав, що містить до 30% хрому.

Ще одним методом одержання покриттів є хімічне відновлення металів з розчинів їхніх солей. При цьому утвориться покриття, що міцно зчеплене з основним металом. Процес одержання нікелевих покриттів такого роду називається *хімічним нікелюванням*.

Іонна імплантація – процес одержання тонких покриттів зі сплавів за допомогою іонного бомбардування поверхні металу у вакуумі. Такі покриття, наприклад, з Ti, B, Cr або Y, одержують спеціально для додання виробам стійкості до зношування й високотемпературного окислювання.

З корозійної точки зору металеві покриття можна розподілити на *корозієстійкі* й *протекторні*.

Корозієстійкі покриття (наприклад, Ni, Ag, Cu, Pb, Cr) на сталі є більше позитивними в ряді напруг стосовно металу основи. При наявності в них відкритих пор виникає гальванічний струм такого напрямку, при якому підсилюється корозія основного металу, і за певних умов це приводить до відшарування покриття. Таким чином, важливо, щоб у корозионностойких покриттях була мінімальна кількість пор.

У випадку протекторних покриттів (наприклад, цинкових, кадиевых, а в деяких середовищах також алюмінієвих і олов'яних покриттів на сталі) гальванічний струм в електроліті протікає таким чином, що метал є катодно захищеним. Корозійне руйнування основного металу предупреждается доти, поки протікає відповідний струм і зберігається електричний контакт із покриттям.

Розглянемо металеві покриття, які застосовуються найчастіше.

Нікелеве покриття, в основному, одержують электроосаждением. Метал наносять або безпосередньо на сталь, або іноді на проміжне мідне покриття. Підшар міді потрібний, щоб полегшити полірування никелируемой поверхні (мідь більше м'яка, чим сталь).

Оскільки пористість помітно впливає на стійкість і зовнішній вигляд нікелевих покриттів, то залежно від умов використання рекомендована мінімальна їхня товщина. У нафтогазовій і хімічній промисловості звичайно використовують покриття товщиною 0,025...0,25 мм.

Нікель дуже чутливий до агресивних дій, особливо в промисловій атмосфері. Через потускнения метал внаслідок утворення плівки основного сульфату нікелю, що зменшує дзеркальний блиск поверхні, покриття поступово втрачає здатність, що відбиває. Для того, щоб зменшити потускнение, на нікель электроосаждением наносять дуже тонкий (0,0003...0,0008 мм) шар кульгавий. Звідси виник термін “хромове покриття”,

хоча в дійсності воно в основному складається з нікелю.

Свинцеві покриття на сталі одержують зануренням деталей у розплав або электроосаждением. Для поліпшення зчеплення гарячих покриттів з основним металом у розплав звичайно додають кілька відсотків олова. Якщо вводиться значна кількість олова (наприклад, 25%), то основу з покриттям називають *лудженою жерстю*.

Покриття зі свинцю або свинцево-олов'яних сплавів стійки до атмосферних дій, причому іржа, що утвориться в порах, стримує подальший плин корозійного процесу. Але в ґрунтах захисні властивості свинцевих покриттів незначні.

Вони знаходять застосування для покрівельних матеріалів, внутрішніх поверхонь бензобаків. На жаль, свинцеві покриття не можна використовувати в харчовій промисловості.

Одержання ***цинкових покриттів*** здійснюють як зануренням у розплав, так і электроосаждением (оцинкование). Оцинкованию піддають труби, окремі деталі машин, сталеві аркуші. Оцинковані покриття стійкі не тільки у вологому, але й у забрудненому вуглекислим газом повітрі. Вони добре захищають метал у бензині, у маслі й інших органічних розчинниках, але зовсім не стійкі в кислих і лужних розчинах.

Кадмієві покриття одержують майже винятково электроосаждением. Різниця між потенціалами кадмію й заліза не настільки більша, як між цинком і залізом, отже ступінь катодного захисту стали покривним шаром кадмію з ростом розміру дефектів у покритті падає швидше. Менша різниця потенціалів забезпечує важливу перевагу кадмиевых покриттів стосовно захисту високоміцних сталей. Кадмій дорожче цинку, але він довше зберігає яскравий металевий блиск, забезпечує кращий електричний контакт. Крім того, він більше стійкий до дії водного конденсату й сольових бризів. Проте, кадмиевые покриття не такі стійкі в атмосферних умовах, як цинку такої ж товщини.

У водних середовищах кадмій, на відміну від цинку, стійкий до дії сильних лугів, але також, як цинк, корродирует у кислотах і водяних розчинах аміаку. Солі кадмію токсичні.

Олов'яні покриття одержують шляхом занурення виробу в розплавлений метал (температура плавлення олова низька – 232 ^{0}C). Олово легко вступає у взаємодію із залізом, тому процес луження простій. Товщина шару олова, нанесеного з розплаву, становить від 0,0015 до 0,0038 мм. Таке тонке покриття є пористим, тому важливо, щоб олово виконувало роль протекторного покриття й попереджало виникнення питтинга.

Олово – амфотерний метал, що взаємодіє як з кислотами, так і з лугами й відносно стійкий у нейтральні або близькі до нейтральних середовищах. Воно не корродирует у м'якій воді. Корозія олова в розведених кислотах (HCl, H_2SO_4) обумовлена в основному концентрацією в кислоті розчиненого кисню. Олово, наприклад, повільно корродирует у холодній і гарячої деаэрованной оцтовій кислоті; розчини NH_4OH і Na_2CO_3 слабко діють на олово.

Алюмінієві покриття на сталі одержують в основному гарячим способом або металізацією. Рідше наносять дифузійне покриття. Отримані з

розчину покриття використовують для підвищення стійкості до окислювання при помірних температурах. Вони стійкі щодо дії температури до 480 0С. При більше високих температурах покриття стають вогнетривкими, але зберігають захисні властивості до 680 0С.

Покриття, отримані металізацією, у більшості випадків додатково захищають від іржавіння органічними лаками й фарбами. Звичайно, товщина напиляного алюмінієвого шару становить 0,08...0,2 мм.

Дифузійні покриття (**алітування**) одержують барабанною обробкою в атмосфері водню при температурі біля 1000 ^{0}С у суміші алюмінієвого порошку, Al_2O_3 і невелика кількості NH_4Cl. При цьому виходить поверхневий сплав алюмінію із залізом, що забезпечує стійкість як до високотемпературного окислювання на повітрі (до 850...950 $_0$С), так і до корозії в серосодержащей атмосфері (наприклад, при очищенні нафти).

5.2. Лакофарбові й полімерні покриття

Неметалічні покриття широко поширені. Найбільшою популярністю користуються олійні фарби. Вони складаються з барвника – пігменту й однорідного сполучного.

Пігменти звичайно складаються з оксидів металів (наприклад, Ti_2, Pb_3O_4, Fe_2O_3) і інших з'єднань, таких як $ZnCr_4$, $PbCO_3$, $BaSO_4$, глини, і т.п. Сполучної може бути природне масло, наприклад, лляне. На повітрі такі масла окисляються, полимеризуются й твердіють, причому цей процес можна прискорити, додаючи невеликі кількості каталізаторів (свинцевого, марганцевого або кобальтового мила). У цей час у якості сполучних використовують синтетичні смоли.

Масляні лаки, як правило, складаються із суміші швидковисихаючого масла, розкритих смол і летучого розчинника. Лаки складаються зі смол, розкритих в улан-баторському розріджувачі, іноді вони містять також пігменти. Прикладом синтетичних смол є фенолформальдегидные смоли. З них виготовляють багатошарові покриття для хімічної апаратури. При більше високих температурах застосовують силіконові й поліамідні смоли.

Алкидные смоли у зв'язку з низькою вартістю, здатністю до швидкого висихання знайшли широке застосування в машинобудуванні.

Вінілові смоли мають високу стійкість у воді. Їх використовують для фарбування споруджень, які підлягають катодному захисту.

Епоксидні смоли стійкі в лугах і лужних середовищах.

Лакофарбові покриття не придатні для захисту підземних споруджень. Для таких цілей використовують недорогі толстослойные покриття з кам'яновугільної смоли (бітуму).

Більшість лаків і фарб предназначенны для захисту металів від атмосферної корозії, і це є основною сферою їхнього застосування.

5.3. Неорганічні покриття

Силікатні емалі. Склоподібні емалі, скляні футеровки, порцелянові емалі - різновиду силікатних покриттів. Ці покриття наплавляють на поверхню металів. Шихту у вигляді порошку наносять на протравленим або підготовлену іншим способом поверхня металу, потім нагрівають у печі до температури, при якій вона зм'якшується й щільно покриває поверхня. Емалеві покриття в основному наносять на сталь, однак деякі з них придатні також для чавуну, міді й алюмінію.

Стеклоэмали, крім поліпшення зовнішнього вигляду, ефективно захищають метал від корозії в багатьох середовищах. Високі захисні властивості емалей обумовлені їхньою практичною непроникністю для води й повітря при звичайних і підвищених температурах. Емальовані ємності для хімічних виробництв при експлуатації тільки не повинні мати тріщин або інших дефектів. Основні недоліки таких покриттів - чутливість до механічних дій і розтріскування при термічних ударах.

В атмосфері емальовані сталі служать протягом декількох років (корпуси бензонасосів і т.п.).

Емалі використовують також для захисту від газів при високій температурі (наприклад, у вихлопних трубах літаків) і мають довгостроковий термін служби в ґрунтах.

Портландцементне покриття. Позитивними якостями портландцементних покриттів є низька вартість і близькість коефіцієнта розширення (1×10^{-5} на 1 ^{0}C) к коэффициенту расширения стали ($1{,}2\times10^{-5}$ на 1 ^{0}C), простота получения и ремонта.

Такі покриття наносять відцентровим литтям, безпосередньо лопаткою або напилюванням. Товщина покриття 5...25 мм. Його використовують для захисту чавунних і сталевих труб. Портландцементные покриття наносять на внутрішню поверхню резервуарів для холодної й гарячої води й нафти, ємностей для зберігання хімічних продуктів.

Недоліки покриттів: здатність до руйнування при механічній дії й термічному ударі.

Конверсійні покриття. Такі захисні покриття одержують безпосередньо на поверхні металу в результаті хімічної реакції.

Фосфатні покриття. Фосфатирование здійснюють, наносячи на чисту сталеву поверхню кистю або напилюванням холодні або гарячі розведені розчини ортофосфатов марганцю або цинку. Фосфатні покриття використовують переважно як основу під фарбування, що забезпечує гарне зчеплення фарби зі сталлю й зменшує корозійні руйнування.

Оксидні покриття. Одержують контрольованим високо температурним окислюванням. Такі покриття – сині, коричневі або чорні, які складаються в основному з Fe_3O_4, не захищають повністю від корозії. Певний захисний ефект досягається, якщо нанести на них шар ингибированных мастил або воску.

Оксидні покриття на алюмінії одержують при кімнатній температурі анодним окислюванням алюмінію (анодируванням) у відповідному електроліті.

Хроматное покриття на цинку одержують у процесі хроматирования,

занурюючи при кімнатній температурі очищений метал на кілька секунд у розчин біхромату натрію, подкисленный сарною кислотою, а потім піддаючи його промиванню й сушінню.

Хромат цинку надає виробу жовтуватий колір і захищає метал від утворення плям, збільшує термін служби цинку в атмосферних умовах.

6. МОРСЬКА КОРОЗІЯ МЕТАЛІВ В НАПРУЖЕНОМУ СТАНІ

6.1 Адсорбційно-електрохімічна гіпотеза руйнування металу.

Згідно з адсорбційно-електрохімічною гіпотезою Г.В. Карпенка руйнування металу, що зазнає як тривалого статичного, так і циклічного навантаження в корозійному середовищі, відбувається під дією механічного та адсорбційно-електрохімічного чинника. Раніше вчення про міцність матеріалу базувалося на експериментальних даних, отриманих у повітрі за кімнатної температури й атмосферного тиску. Реальні ж умови роботи деталей не враховувалися. Крім того, це вчення ґрунтувалося на припущенні про однорідність, ізотропність і суцільність твердого тіла, а також про відсутність доприкладання навантаження напружень усередині тіла.

Насправді такий поширений матеріал, як сталь, працює в різних середовищах і складається з безладно орієнтованих зерен, часто різного хімічного складу та з величезною кількістю дефектів. Крім того, через технологічні причини металева деталь у своєму об'ємі, а також в об'ємі зерна абонавіть частини решітки зерна має залишкові напруження. Усе це чинить певний вплив на взаємодію металу з робочим середовищем, обумовлюючи, наприклад, можливість протікання електрохімічних корозійних процесів.

Вивчаючи втому металу в робочих середовищах, необхідно враховувати не тільки зміну механічних властивостей металу, усереднених по всьому об'єму зразка, а й реальні фізичні властивості в локальних об'ємах, які впливають на взаємодію із середовищем, а також можливість локальної зміни активності середовища внаслідок циклічного деформування металу.

Одночасний вплив активного середовища і навантаження чинить більший вплив, ніж їх роздільна, наступна одна за одною дія. Це пояснюється тим,що деформація металу активує вплив середовищ.

6.1.1 Корозійне розтріскування.

За одночасної дії на метал корозійно-агресивних середовищ і тривалого статичного навантаження спостерігається явище крихкого руйнування матеріалу, що має назву корозійної статичної втоми або, найчастіше, корозійного розтріскування. Що стосується такого найпоширенішого матеріалу, як сталь, то її розтріскування спостерігається в кислих і, особливо, в лужних середовищах. Вуглецеві та малолеговані сталі розтріскуються у водних розчинах синильної кислоти, нержавіючі високохромисті сталі – у

морській воді та у воді, насиченій сірководнем. Корозійне розтріскування аустенітної неіржавіючої сталі спостерігається при контакті з вологою термоізоляцією.

Якщо під час статичних навантажень на повітрі до розтріскування схильнітільки певні сорти сталі, здебільшого загартовані, то в корозійному середовищі до розтріскування схильні майже всі сорти сталі, але для кожного сорту є певні середовища й умови.

Корозійне розтріскування відбувається під час дії напружень, викликанихяк зовнішнім навантаженням, так і залишковими розтягувальними напруженнями, виникнення яких пов’язане з технологією їхнього виготовлення (штампування, згинання, протягування, розвальцьовування тощо). Термообробка і зварювання, що викликають залишкові розтягувальні напруження, також викликають корозійне розтріскування сталі.

Руйнування від корозійного розтріскування маловуглецевої сталі біля зварних швів зумовлене наявністю великих залишкових напружень, що виникають під час зварювання. Зняття цих напружень за допомогою термообробки або поверхнево-пластичного деформування може повністю усунути небезпеку корозійного розтріскування. Корозійне розтріскування від тривалого статичного навантаження розвивається в часі; чим більший час, тим за меншого навантаження руйнується сталь.

6.1.2 Корозійна багатоциклова втома

Під час тривалих, багатоциклових випробувань на втому в рідких середовищах роль адсорбційно-електрохімічного чинника досить значна. У зв'язку з цим вплив частоти зміни напружень на корозійно-механічні характеристики металу, що циклічно деформується, слід розглядати як результатскладної дії частоти циклу на процеси, пов'язані з мікропружною і мікропластичною деформаціями, на явища зміцнення, відпочинку та перерозподілу напружень між окремими зернами металу, що деформується. Крім того, до згаданих факторів слід зарахувати низку адсорбційно-електрохімічних чинників, що також залежать від частоти циклу, часу та інших параметрівциклічного навантаження.

Згідно з уявленням Г.В. Карпенка про механізм корозійної втоми [4, 5], корозійне середовище на першому етапі корозійного процесу діє як поверхнево-активне середовище, яке знижує під впливом адсорбційного чинника втомну міцність матеріалу і готує ґрунт для корозійного процесу. Наступним етапом є власне корозійний процес, що відбувається в ультрамікротріщинах, які розкрилися під дією зовнішніх сил і ефекту Ребіндера. Дослідженнями П.А. Ребіндера показано, що при певній температурі адсорбційне зниження міцності проявляється тільки в деякій області швидкостей деформації, набуваючи максимуму при оптимальній швидкості навантаження зразка. Якщо ж швидкість прикладання навантаження перевищує оптимальну, ефект Ребіндера не встигає відбутися за час деформування і руйнування відбувається так само, як у неактивному

середовищі (на повітрі). За малої швидкості деформування адсорбційне полегшення деформації також може бути відсутнім. Підвищення температури, знижуючи адсорбцію і покращуючи рухливість поверхнево-активних елементів середовища, зменшує адсорбційний ефект, що проявляється вже за великих швидкостей деформування.

Специфічність деформації металів у поверхнево-активному і корозійному середовищі за Г.В. Карпенком пов'язана з трьома факторами: полегшенням деформації під впливом ефекту Ребіндера, уповільненням процесу відпочинку під впливом екранування усередині ультрамікротріщин молекулярних сил зчеплення поверхнево-активними елементами середовища, а також ускладненням змикання ультрамікротріщин адсорбційними та сольватними шарами, які перебувають у них. Перераховані фактори позначаються на впливі частоти навантаження на витривалість металів при втомі в поверхнево-активнихі корозійних середовищах.

Дослідженнями втоми сталі 20Х показано, що зменшення частоти з 167 до 5 Гц у поверхнево-активних середовищах (на відміну від випробувань на повітрі) призводить до зниження витривалості матеріалу. Очевидно, у зазначеному діапазоні частот і відповідних їм швидкостей деформації дослідження велися на спадаючій правій гілці кривої, подібній до поданої П.А. Ребіндером для монокристалів свинцю [8].

Дія корозійних середовищ під час втоми містить у собі як початковий акт адсорбцію поверхнево-активних елементів середовища, що готує ґрунт для корозійного процесу, залежного від часу. Тому висновки про вплив частоти навантаження на втому металів у поверхнево-активних середовищах можуть бути поширені і на корозійні середовища.

Численними дослідами встановлено, що з підвищенням частоти зміни напружень корозійно-втом'язна міцність металів за відносно невеликої бази випробування зростає. Дослідження гладких відпалених зразків зі сталі 45 показали, що за високих напруг, тобто за малої тривалості перебування в корозійному середовищі (3 % NaCl), зі зростанням частоти циклічна міцність підвищується. При зниженні амплітуди напружень, що збільшує час перебування зразків у середовищі, корозійно-втомлюваюча міцність їх при високих частотах менша, ніж при низьких, тобто спостерігається інверсія впливу частот. В останньому випадку має місце посилення знеміцнювального впливу корозійного середовища зі зростанням частоти, що свідчить про інтенсивний корозійно- втомний процес на активованій циклічною деформацією поверхні металу. Крім того, активація металу сприяє якнайшвидшому руйнуванню продуктів корозії, які можуть пасивувати метал. Встановлено, що під час термообробки, яка зменшує стабільність структури, знеміцнювальна дія корозійного середовища проявляється сильніше. Збільшення частоти інтенсифікує вплив середовища у зразків із концентратом напруження помітніше, ніж у гладких.

Розглядали вплив частоти і пов'язане з ним явище активації металу в електрохімічному процесі корозії. Було показано, що інтенсивність корозії зростає з підвищенням частоти навантаження і рівня напруги. За низьких

напруг інтенсивність корозійного процесу меншою мірою залежить від частоти навантаження, ніж за високих.

Дослідження, проведені на дуралюміні, показали, що в разі зниження частоти навантаження, коли час впливу корозійного середовища на метал збільшується, інтенсивність корозійного процесу, навпаки - зменшується. Автори вважають, що прояв цих протилежних чинників, що призводять, з одногобоку, до зростання, а з іншого - до ослаблення впливу середовища, і визначає в основному ефект частоти за корозійної втоми, що цілком узгоджується з поданням Г.В. Карпенка про корозійно-втом'ятневий процес на активованій циклічною деформацією поверхні металу.

6.1.3 Малоциклова корозійна втома

Вплив адсорбційно-електрохімічного фактора на втому визначається інтенсивністю і тривалістю цього процесу. Вплив середовища відбувається черезповерхневі зерна, найбільш активовані деформацією. За малоциклової втоми, коли більшість зерен хемоактивовані деформацією, вплив середовища починається значно раніше і сильніше, ніж за багатоциклової, оскільки за багатоциклової втоми лише окремі зерна зазнають пластичної деформації, активізуючись для всіх фізико-хімічних впливів середовища (адсорбційних, корозійних тощо), дифузія, електрохімія, дифузія, дифузія, корозія тощо, а такожінші фактори впливають на поверхневу деформацію.п.), дифузія також відбувається інтенсивніше в деформовані зерна, причому саме пластична деформація, а не пружна (спотворення кристалічної решітки) впливає на фізико-хімічні процеси.

Відомо, що будь-який корозійний процес починається з адсорбційного впливу середовища. Адсорбційне середовище, знижуючи поверхневу енергію твердого тіла, полегшує роботу виходу дислокацій, сприяє утворенню нових поверхонь, збільшуючи таким чином схильність до тріщиноутворення. Крімтого, адсорбуючись на поверхні тріщин, що знову відкрилися внаслідок деформації, середовище, а також продукти корозії перешкоджають їхньомузмиканню в разі зміни знака деформації, що також прискорює розвиток тріщин.

Тривалість впливу середовища на метал протягом циклу при малоцикловому навантаженні набагато вища, ніж при багатоцикловій втомі, поліпшуються умови для протікання адсорбційних і корозійних процесів, особливо зі зменшенням частоти циклічного навантаження. Слід, однак, враховувати, що невелика тривалість випробувань може призвести до того, що значення електрохімічного фактора виявиться другорядним, поступившись місцем механічному фактору.

Як показали численні дослідження, активне середовище під час малоциклових випробувань суттєво впливає на довговічність металів. Зародження тріщин втоми насамперед спостерігається в районі грубих смуг ковзання як на найбільш хімічно активованих ділянках. Відбувається це в результаті взаємодії середовища з такими ділянками, причому спочатку інтенсивно утворюються дрібні тріщини, які зростаючись у більші, формують

магістральну тріщину. Зовнішній вигляд зразків, циклічно деформованих в активному середовищі, вирізняється більшою кількістю порушень поверхні, ніжу зразків, що деформуються на повітрі.

Дослідження низки авторів свідчать про значний вплив навколишнього середовища на характер втомного руйнування. Автори роботи, вивчаючи вплив 3,5 %-го водного розчину NaCl на мікроструктуру зламу алюмінієвих сплавів, дійшли висновку, що вплив навколишнього середовища виявляється сильнішим за низьких рівнів циклічної деформації. За даними випробувань низки сталей підвищеної міцності в синтетичній морській воді, зізбільшенням рівня їхньої міцності шкідливий вплив корозійного середовища на малоциклове руйнування сталі посилюється.

Аналізуючи все вищевикладене, можна зробити висновок, що механізм малоциклового руйнування має низку особливостей і відмінностей від механізму багатоциклового та одноразового руйнування. Основними факторами, що впливають на характер руйнування, є параметри циклічного навантаження, вид середовища, умови випробування, матеріал, тип зразка тощо.

6.2 Особливості роботи суднокорпусних конструкцій в експлуатаційнихумовах

Дія навантажень на суднову конструкцію є мінливою за величиною і нестаціонарною за часом та аналітично може бути представлена імовірнісним розподілом. Згідно з цим розподілом, у будь-яких умовах експлуатації неминучі короткочасні перевантаження, які за помірної загальної напруженості корпусу судна можуть викликати місцеві пластичні деформації, тобто малоциклову втому. Вичерпання пластичності матеріалу при малоцикловій втомі, тріщини втоми можуть викликати крихке руйнування. Причиною крихкого руйнування може виявитися несприятлива для конкретного матеріалу зміна температурних режимів. Прикладом тому стали численні аварії із суднами типу "Ліберті". Значна роль у пошкодженні судна також фізичних і фізико-хімічних чинників, що підсилюють дію механічних, а іноді й змінюють у несприятливий бік властивості матеріалу.

Експлуатаційні умови можуть викликати в корпусі судна виникнення високочастотних змінних напружень, виною чому є вібрація і коливання корпусу, пов'язані з гідродинамікою. Удари хвиль у районі носового краю спричиняють вільні коливання корпусу великотоннажного судна з частотою 670 - 1000 мГц, а для суден невеликої водотоннажності 1200 - 2000 мГц.

Поряд із високочастотними змінними напруженнями корпус судна в експлуатаційних умовах зазнає низькочастотних змінних напружень значної величини, які призводять у низці випадків до пластичної деформації в найслабших місцях. Такі перевантаження викликаються різними причинами. Найнесприятливіші режими роботи суднової конструкції виникають у момент, коли корпус судна, що є, власне кажучи, балкою або фермою, у штормових умовах підноситься на дві хвилі носом і кормою, а середня його частина

залишається практично у висячому положенні. Під час переміщення судна відносно хвиль і під впливом сил інерції, спричинених хитавицею, основні зв'язки корпусу зазнають змінного вигину з частотою 80-167 мГц. У цьому разі частота прикладання навантаження до корпусу судна визначається хвилюванням моря і швидкістю ходу судна.

Значних циклічних перевантажень зазнає корпус судна під час причалювання, проміжок часу між застосуванням таких навантажень обчислюється добою. Повільно змінюються циклічні навантаження, викликані розташуванням бункера і вантажів по довжині судна під час вантажних операцій.У льодових умовах корпус судна і його гвинторульова група також зазнають великих циклічних перевантажень.

Прямими дослідженнями, проведеними на суднах різного класу, встановлено, що елементи корпусу судна зазнають переважно згинальних навантажень; найхарактерніший цикл навантаження асиметричний. В елементахкорпусу завжди є залишкові напруження від згинання, збирання та зварювання, змінні напруження, що виникають під час плавання, у поєднанні з вищевказаними залишковими напруженнями створюють асиметрію циклу навантаження.

Вивчення причин аварій низки найбільших американських танкерів показало, що 33 % з них мали втомні тріщини як наслідок малоциклового навантаження. За даними обстеження морських суден, середня частота малоциклового навантаження корпусу судна становить 0,23-0,023 мГц, тобто один цикл відбувається протягом 70-700 хвилин, у той же час за 10 років службизагальна кількість повторних навантажень не перевищує 10^4 циклів (звичайна база малоциклових випробувань). Найбільшу небезпеку для суднового корпусу, корпусів реакторів, посудин високого тиску і корпусів глибоководних апаратів становлять циклічні перевантаження, які прикладають із низькою частотою (менше 16,7 мГц).

До конструкцій, які відчувають малоциклову втому, належать посудини ітрубопроводи високого тиску, колектори котлів, корпуси реакторів та іншіконструкції. Циклічних перевантажень випадкового характеру зазнає низка вузлів конструкції автомобіля. Малоцикловому навантаженню в морській воді та в атмосфері морського повітря, окрім корпусів суден, піддаються шасі гідролітаків, корпуси глибоководних апаратів, морських нафто- і газовидобувних платформ, конструкцій причалів та інших спеціальних об'єктів. Пошкодження корпусних конструкцій можуть бути спричинені різними причинами, головними з них є технологічні впливи та умови експлуатації.Перші спричиняються холодним згинанням і різанням заготовок, жорсткимвисоконапруженим станом після зварювання та іншим. Експлуатаційні пошкодження пов'язані з умовами роботи конструкцій.

Корпус посудини високого тиску зазнає максимального навантаження підчас наповнення, у міру випуску вмісту навантаження зменшується і досягає нуля під час вирівнювання зовнішнього і внутрішнього тисків. Під час чергового наповнення цикл навантаження корпусу посудини повторюється, тривалістьциклу при цьому може тривати від кількох хвилин до кількох днів

і навіть тижнів. Аналогічні за частотою, але протилежні за знаком навантаження відчувають глибоководні апарати.

За $5\text{-}10^4$ літніх годин експлуатації корпус транспортного літака зазнає від 10^3 до $0{,}5 - 10^5$ циклів навантаження. Частота маневрових навантажень для літака становить 20 мГц, а частота перевантажень від поривів вітру може сягнути 500 -1200 мГц.

7. КАВІТАЦІЙНЕ ЗНОШУВАННЯ

Кавітація означає порожнина. Кавітацією називають процес руйнування поверхонь деталей, які працюють у контакті з рідиною, що рухається зі змінною швидкістю. Кавітаційні руйнування мають локальний характер виражаються в утворенні місцевих заглибин і каверн. Під кавітацією розуміють явище утворення в потоці рідини, що рухається по поверхні твердого тіла, порожнин у вигляді бульбашок (бульок) і “мішків”, наповнених парами, повітрям або газами, розчиненими в рідині, які виділяються з неї. Це явище зумовлене тим, що у швидкісному потоці рідини при його звуженні або за наявності перешкоди на його шляху тиск може впасти до значення, яке відповідає тиску пароутворення за даної температури. При цьому, залежно від опору рідини зусиллям на розтяг, може статися розрив суцільного потоку.

Порожнини, що утворюються, заповнюються парою або газами, які виділяються з рідини. Повітря, що втягується в потік, полегшує виникнення кавітації. Парогазові бульбашки, що утворилися розмірами порядку десятих долей міліметра, переміщуючись разом із потоком, потрапляють у зони високих тисків. Пара конденсується, гази розчиняються і в порожнину, що утворилася з великим прискоренням, потрапляють частинки рідини, відбувається відновлення суцільного потоку, що супроводжується ударом. Кінозйомка показала, що кавітаційна бульбашка може вирости за 0,02 с до 6 мм в діаметрі й повністю зруйнуватися за 0,01 с.

При певних типах кавітації на площині в 1 $см^2$ протягом однії секунди може утворитися і зруйнуватися понад 30 млн. кавітаційних бульбашок. Кавітаційному руйнуванню підлягають трубопроводи, гідродвигуни, лопаті гідравлічних турбін і насосів, гребні гвинти, зовнішні поверхні циліндрів двигунів внутрішнього згорання і т.п. Явище кавітації викликає вібрації, стукіт і струс, що призводить до розхитування кріпильних зв’язків, обривання болтів, зминання різі, руйнування ущільнень і втомного руйнування з’єднань.

Кавітація зменшує ККД машин і гребних валів і викликає безпосереднє руйнування поверхонь деталей у зоні її дії. Вона сприяє закупоренню розпилювачів форсунок двигунів внутрішнього згорання. У процесі кавітаційного зношування суттєву роль відіграє корозія. Наприклад, у морській воді кавітаційне зношування набагато вище, ніж у прісній за таких же умов. Попередити кавітацію можна, проектуючи гідромеханічну систему так, щоб у всіх точках потоку тиск не був нижчим тиску пароутворення.

Інтенсивність кавітаційного зношування залежить від температури, властивостей рідини і природи матеріалу деталей. Додавання у воду речовин, які утворюють емульсії (масла й емульгатори), зменшує поверхневий натяг і, відповідно, кавітаційне зношування. Воді температурою 50°С відповідає найбільша інтенсивність зношування.

Кавітаційна стійкість матеріалу визначається його складом і структурою. Підвищення вмісту С у вуглецевій сталі збільшує її стійкість, але, починаючи з 0,8% С, вона починає падати. Нікель і хром у сталі теж підвищують її стійкість. Гартування з нагріванням СВЧ, цементація, поверхневе зміцнення значно підвищують кавітаційну стійкість сталей. Те ж саме можна сказати і про покриття хромом. Латунь теж дуже стійка до кавітаційного зношування завдяки своїм властивостям.

Добру кавітаційну стійкість мають гумові покриття. При коливаннях твердого тіла відносно рідини або рідини відносно твердого тіла тиск у рідині на межі розподілу рідини і твердого тіла може впасти і викликати утворення кавітаційних бульбашок. Умови вібраційної кавітації (так іноді називають це явище) залежать від зовнішнього тиску на систему і насиченості рідини повітрям. Вібраційну кавітацію можуть викликати звукові коливання, особливо ультразвукові. Звукові хвилі прискорюють окислювально-відновлювальні реакції, визначають внутрішньомолекулярні перегрупування речовин, підсилюють диспергування, прискорюють процеси мийки і знежирення поверхонь і викликають коагуляцію дрібних частин. При вібрації не виключається кавітація в тонкому змащувальному шарі між поверхнями, яка може призвести до викришування матеріалу підшипників ковзання, зубів колес і поверхонь інших деталей.

Вібраційна кавітація проявляється, наприклад, і в двигунах внутрішнього згорання, особливо на зовнішніх поверхнях гільз у результаті їх коливань від ударів поршня. Знос від кавітації зовнішньої стінки гільзи може бути в 3…4 рази більшим, ніж знос внутрішньої поверхні від дії поршневих кілець. Велику небезпеку становить при цьому кавітаційне руйнування опірних поясків гільз і блока циліндрів, що призводить до проникнення охолоджувальної рідини в порожнину циліндра і картер двигуна.

8. ВПЛИВ МЕХАНІЧНИХ ФАКТОРІВ НА КОРОЗІЙНИЙ ПРОЦЕС

8.1. Основні положення

Відомо, що металеві конструкції, що працюють в умовах загального впливу агресивних середовищ і механічних напруг, піддаються більше сильному руйнуванню, чим у відсутності останніх. У хімічній промисловості за останні роки знайшли поширення різні високопродуктивні процеси, які

протікають в апаратах в умовах високих механічних навантажень, більших швидкостей руху рідких і газових середовищ, високих тисків і температур, які часто є причинами передчасного виходу встаткування з ладу.

Коррозионно-механічні руйнування металів носять загальна назва «корозії під напругою», але характер цих руйнувань різний у зв'язку з особливостями впливу механічного фактора. Напруги можуть викликати загальне корозійне руйнування, хоча часто останнє носить місцевий характер, наприклад корозійне розтріскування, викликане одночасним впливом на метал агресивного середовища й напруг, що розтягують. Корозійному розтріскуванню піддаються випарні апарати, трубопроводи, автоклави, ємності й різні деталі апаратів, а також метал парових казанів в умовах загальної дії подщелочной води й підвищених механічних напруг. Не менш небезпечне руйнування металу може мати місце при одночасному впливі на нього агресивного середовища й змінних напруг. Цей вид руйнування відомий за назвою корозійної утоми. Корозійної утоми піддаються штоки компресорів і насосів, ротори, диски й лопатки турбін, пароперегрівники, шатуни двигунів і т.п.

Відомо, що холодна деформація, а також зварювання якщо за ними не треба отжиг, створюють у металі внутрішні напруження, які викликають перекручування кристалічних ґрат і знижують електродний потенціал металу. Серйозні корозійні руйнування металевих конструкцій і деталей мають також місце при дії агресивних середовищ в умовах тертя (у насосах, мішалках, підшипниках, ресорах, рейкових скріпленнях і т.п.).

Явище корозійної кавітації (механічний вплив робить саме корозійне середовище) також близько по характері руйнувань до механізму корозійної утоми, хоча дія механічних напруг обмежено окремими зонами. Цей вид руйнування приводить до утворення місцевих глибоких виразок, які, наприклад, спостерігаються в гребних гвинтів.

8.2. Корозійне розтріскування металів

Не всякий вид руйнування, що має місце при загальному впливі корозійного середовища й напруг, варто відносити до корозійного розтріскування. Наявність напруг, що розтягують, як було зазначено вище, є необхідною умовою для корозійного розтріскування металевих конструкцій. Напруги можуть виникати при додатку навантажень ззовні, або це внутрішні напруження, залишкові після термічної або механічної обробки, але вони завжди повинні бути напругами, що розтягують.

У практиці експлуатації хімічної апаратури корозійне розтріскування найбільш часте спостерігається в конструкціях або окремих їхніх вузлах, у яких є залишкові напруги після термічної або механічної обробки, напруги, пов'язані з деформацією металу при монтажі й складанні апаратів, а також прикладені ззовні навантаження, в умовах експлуатації апаратури при підвищеному тиску, зміні температурного режиму й ін. Корозійне розтріскування хімічної апаратури спостерігається особливо часто при

неправильному конструюванні окремих деталей, вузлів і установок. Більшу небезпеку представляє також виникнення в окремих перетинах конструкцій концентрації напруг - у місцях надрізів, поверхневих дефектів і ін.

Корозійне розтріскування спостерігається звичайно в металі шва й в околошовной зоні, де після зварювання відбувається зміна состава й структури металу й з'являються напруги, що розтягують. Залишкові напруги, що розтягують, у верхньому шарі металу, що роблять сприяння корозійному розтріскуванню, виникають звичайно також при таких операціях, як штампування, розвальцьовування виробів, гнучка й т.п.

Характер деформації металу сильно позначається на його схильності до корозійного розтріскування. Так, як правило, глибоке штампування робить більше сильний вплив, чим холодна прокатка або гнучка. Ті види механічної обробки, при яких у верхньому шарі металу утворяться стискаючі напруги (проковування, обдування дробом, обкатування роликами й ін.), зменшують схильність металу до корозійного розтріскування. Ці види обробки звичайно рекомендуються для боротьби з корозійним розтріскуванням зварених швів.

На виникнення корозійного розтріскування металів і на його інтенсивність дуже впливають: характер агресивного середовища, її концентрація, температура, структурні особливості металу й ін. Найбільше число руйнувань апаратів з углеродистых і низьколегованих сталей спостерігається в розчинах лугів, азотнокислих солей, вологому сірководні. Відомі також окремі випадки руйнування цих сталей в азотній кислоті, суміші азотної кислоти із сірчаною кислотою й іншими середовищами.

З підвищенням температури й збільшенням концентрації середовища корозійне розтріскування звичайно збільшується. Залежно від характеру агресивного середовища може змінюватися й характер розтріскування металу. Відзначено випадки, коли корозійне розтріскування переходить у рівномірну корозію й розтріскування припиняється. При інтенсивній загальній корозії металу розтріскування звичайно не відбувається.

Схильність металів і сплавів до корозійного розтріскування залежить від їхнього хімічного складу, від властивостей, форми, характеру розподілу й величини поверхні структурних складових. Значний вплив на корозійне розтріскування роблять також процеси дифузії, що викликають переміщення атомів у кристалічних ґратах металу. Характер поширення корозійних тріщин буває разнообразнейший.

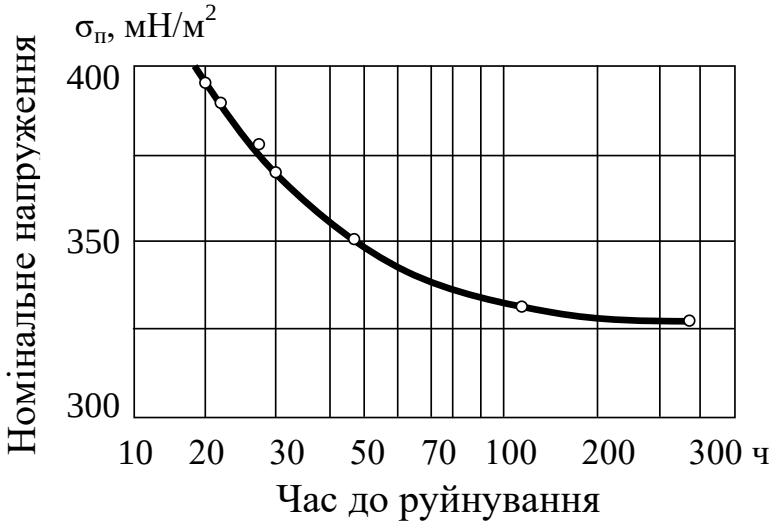


Рис 8. Крива корозійного розтріскування при розтягуванні (зразки з надрізом) для низьковуглецевої сталі 25 в 50%-вому розчині нітрату амонію (по И. Я. Клинову й Г. Л. Шварц)

Вуглецеві сталі, що містять більше 0,2% С и мають ферито-перлітну або перлітну структуру, менш схильні до корозійного розтріскування. Найбільш чутливою до корозійного розтріскування є мартенситна структура. Всі режими термічної обробки, що викликають появу мартенситу, роблять сталь схильної до корозійного розтріскування.

Вуглецеві стали, що мають ферито-перлітну або перлітну структуру, мають меншу сприйнятливість до корозійного розтріскування, але при напругах, які перевищують границю плинності, тобто при пластичній деформації металу, і ці сталі схильні до розтріскування в деяких особливо агресивних середовищах. До числа таких середовищ ставляться нітрати лужних і щелочноземельных металів. Так, наприклад, у досвідах, які проводилися в 50%-ном розчині NH_4NO_3 (нітрат амонію) при 85°С, спостерігалося розтріскування спокійної сталі 25, що містить 0,24% С (границя плинності сталі 299 мН/м^2), при напрузі 320 мН/м^2 – через 350 год (у зразку був концентратор напруги – виточення), а при напрузі 386 мН/м^2 – через 20 год (рис. 8).

Час до розтріскування в розчинах нітратів змінюється залежно від концентрації середовища. Розтріскування прискорюється зі збільшенням концентрації розчину. У розчинах нітрату кальцію інтенсивне розтріскування спостерігається при його концентрації 60 – 90% (рис. 8.1). При підвищенні температури розчину, як це видно на мал. 8.2, час до розтріскування зменшується. Розтріскування углеродистой стали в суміші нітратів кальцію й амонію при температурі 30° С відбувається через 4000 год, при 80° С – через 600 год, при 90° С – через 48 год і при 110° С – через 12 ч.

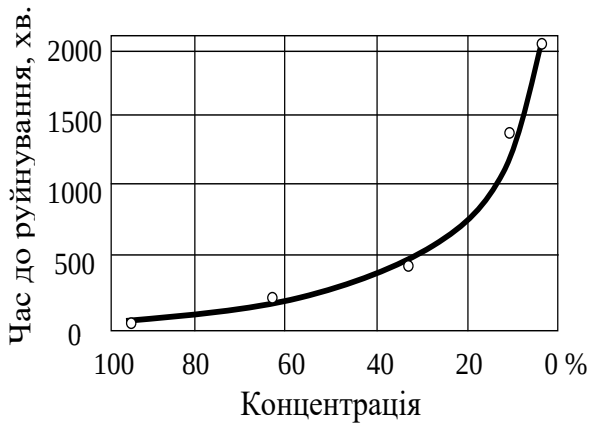


Рис.8.1. Залежність корозійного розтріскування напруженої мартенівської низьковуглецевої сталі (σ = 422 мН/м^2) від концентрації розчину суміші нітратів кальцію й амонію

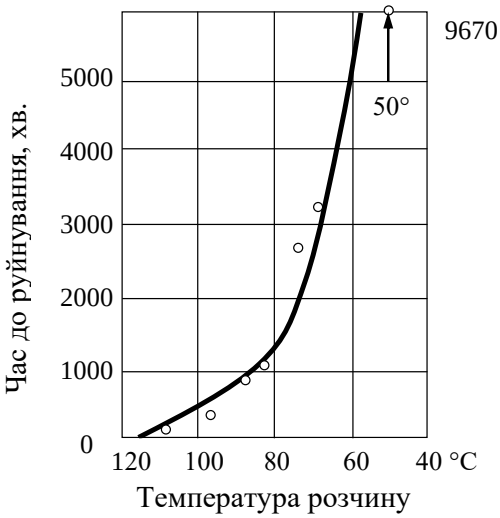


Рис.8.2. Залежність корозійного розтріскування напруженої мартенівської низьковуглецевої сталі (σ = 383 мН/м^2) від температури розчину суміші нітратів кальцію й амонію

Легування вуглецевих сталей добавками різних елементів не робить особливого впливу на їхню схильність до корозійного розтріскування. Із практики відомі випадки розтріскування апаратів і деталей, виготовлених з кульгаво-нікелевих, хромованих і інших високолегованих сталей. Тому що ці сталі досить широко використовуються в хімічному апаратобудуванні, то причини їхнього корозійного розтріскування становлять великий інтерес. Полуферитні й феритні хромовані сталі менш схильні до корозійного розтріскування, чим аустенітні хромонікелеві сталі. Схильність до корозійного розтріскування загартованих сталей звичайно зв'язують із наявністю в їхній структурі мартенситу.

Із практики відомі випадки розтріскування сталей мартенситного класу: 12% хромовані сталі розтріскувалися в напруженому стані в кислих водах, що містять сірководень і вуглекислий газ. Розтріскування відбувалося при випробуваннях при 200°С зразків хромованої сталі 1Х13, що мають місцеві концентратори напруг, у розчині, що містить 267,2 кг/м^3 NaOH (гидроксид натрії), 8,5 кг/м^3 Na_2HCO_3 (двовуглекислий натрій), 1,7 кг/м^3 NaCl (хлорид натрію).

Сталь марки Х28 після випробування в розчинах NaOH при 200 і 350° С и напругах 236 – 245 мН/м^2 протягом 500 годин не піддавалася корозійному розтріскуванню, що підтверджує існуючу точку зору про те, що корозійне розтріскування хромованих сталей відбувається головним чином у сталях мартенситного класу, а стали феритного класу до цього виду руйнування не схильні.

Значна кількість випадків розтріскування аустенітних хромонікелевих сталей відзначено на заводах штучного палива й ін. напруги, Що Розтягують, можуть прискорювати структурні перетворення в аустенітній хромонікелевій сталі, а це може істотно вплинути на процес їхнього корозійного розтріскування. Явища корозійного розтріскування зв'язують із нестабільністю аустеніту в нержавіючих сталях. Зниження змісту вуглецю, введення стабілізуючих добавок, збільшення змісту нікелю не змінюють істотно схильність аустенітних сталей до корозійного розтріскування. Сталі типу Х18Н9, Х18Н12 з молібденом і ін. піддані корозійному розтріскуванню переважно в розчинах хлоридів, особливо в киплячому 42% розчині хлористого магнію, у розчинах, які містять NaCl і H_2O_2, у розчинах сірководню, в утримуючий кисень воді й ін.

Кольорові метали й сплави в багатьох випадках також піддані корозійному розтріскуванню. Корозійне розтріскування спостерігається в алюминиевомагниевих і медноцинкових сплавах. Алюмінієві сплави, які містять до 3% Mg, практично не схильні до корозійного розтріскування. Найбільш схильними до цього виду руйнування є сплави алюмінію, які містять 5 – 9% Mg, причому ця схильність підвищується зі збільшенням змісту магнію в сплаві. Якщо сплави навіть із високим змістом магнію піддані гомогенізації (високотемпературний отжиг), то вони втрачають схильність до корозійного розтріскування.

По даним деяких джерел, невеликі кількості легуючих добавок, таких, як цинк, мідь, хром і ін., знижують схильність алюминиевомагнієвих сплавів до корозійного розтріскування. Так, сплав, що містить 5% Mg і 0,2 – 1% Zn, менш схильний до корозійного розтріскування.

Корозійне розтріскування залежить також від ступеня холодної деформації в алюминиевомагниевом сплаві. При холодній прокатці зі ступенем деформації більше 30% у сплавах Амг5 (сплав алюмінієвий деформируемый) спостерігається більше висока стійкість проти корозійного розтріскування, чим у недеформованому стані. Таке поліпшення стійкості в алюминиевомагниевых сплавах до цього виду руйнування при високому ступені деформації пояснюють появою в них другої фази не тільки по границях зерен, але й по площинах ковзання й переходом корозії сплаву в більше рівномірну.

На схильність до корозійного розтріскування металів і сплавів робить також вплив розмір зерна. При порівнянні схильності до корозійного розтріскування сплаву Амг5 було встановлено, що до зазначеного виду руйнування більше схильні сплави з більшим розміром зерна.

8.3. Корозійна втома металів

Руйнування металу, викликуване одночасним впливом агресивного середовища й змінних напруг, що розтягують, називається корозійною втомою. У хімічній промисловості нерідкі випадки такого руйнування деталей апаратів і машин. Руйнування внаслідок втоми звичайно

супроводжується утворенням меж- і транскристалітних тріщин, розвиток яких відбувається головним чином у період додатка напруг, що розтягують. В умовах змінних напруг руйнування металів і сплавів відбуваються при напругах, менших, чим напруги, необхідні для виникнення корозійного розтріскування при навантаженнях, що розтягують.

При корозійній втомі спостерігається зниження межі втоми в порівнянні з межею втоми металу під час відсутності корозійного впливу агресивного середовища.

Межа корозійної втоми майже всіх металів знижується в агресивних середовищах у порівнянні з межею втоми тих же матеріалів на повітрі.

Режим термічної обробки сплавів змінює межу корозійної втоми. Під впливом термообробки змінюються внутрішні фактори сплаву. Структурний стан, обумовлений видом термічної обробки, як було зазначено вище, у великому ступені впливає на втомну міцність сталевих деталей. У результаті загартування з наступною відпусткою значно підвищується усталостная міцність у порівнянні зі станом після отжига або нормалізації. Залежно від походження структури, витривалість при вигині змінюється в такий спосіб: у сталі, що має перлітну структуру, границю витривалості на повітрі рівняється 214 мН/м^2, у сорбітної – 392 мН/м^2, а в троститної – 686 мН/м^2.

8.4. Механізм корозійного розтріскування й корозійно-втомного руйнування металів

Корозійне розтріскування й корозійне-втомне руйнування металів варто відрізняти від міжкристалітної корозії металів, що протікає без наявності механічних напруг у металі. Руйнування металів типу корозійного розтріскування й корозійної утоми мають багато загального, оскільки характерним для обох явищ є утворення в металі тріщин і відсутність на його поверхні значних роз'їдань. Незважаючи на велику кількість досліджень, механізм утворення тріщин і їхнього розвитку ще недостатньо ясний. Однак у більшості досліджень підтверджується електрохімічний характер корозії. Поряд з електрохімічним фактором на корозійний процес впливають і фактори механічного й адсорбційного зниження міцності металу. Залежно від переважної дії того або іншого фактора характер корозійного руйнування може змінюватися.

Електрохімічний механізм процесу корозійного розтріскування обумовлений виникненням на поверхні металів у розчинах електролітів неоднородностей. Ці неоднорідності пояснюються:

а) *фазовими перетвореннями*, які ведуть до структурної неоднорідності сплавів; границі кристаллитов мають звичайно більше низький електродний потенціал, чим самі кристаллиты металу;

б) *місцевим руйнуванням захисної плівки на металі*, що приводить до виникнення ділянок з більше низьким електродним потенціалом;

в) *дією концентраторів напруг*, особливо надрізів і поверхневих дефектів металу.

При наявності циклічних напруг корозія зосереджує саме на ділянках, які мають концентрацію напруг. Такими ділянками можуть бути пори, тріщини, ризики й інші ослаблені ділянки на поверхні металу.

Корозійні тріщини часто являють собою вузькі щілини, заповнені продуктами корозії, що, безсумнівно, утрудняє доступ кисню до дна тріщин у порівнянні з поверхнею металу. У цих умовах, якщо процес протікає з кисневою деполяризацією, підсилюють свою роботу концентраційні корозійні елементи. Потенціал на дні концентраторів напруг у міру їхнього росту зміщається до більше негативних значень і внаслідок високих місцевих напружень там може виділитися нова структурна складова, що буде сприяти розвитку корозійного процесу. Це в остаточному підсумку приводить до повного руйнування металу.

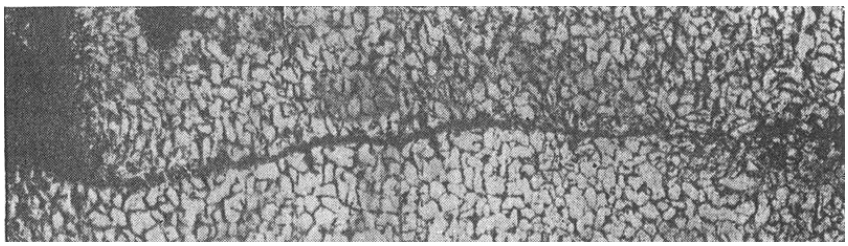


Рис.8.4. Корозійна тріщина в металі

Корозійне розтріскування напруженого металу розвивається послідовно в кілька стадій: *початкова* – від моменту дії агресивного середовища до виникнення руйнувань у вигляді первинних тріщин, і *наступні* стадії, при яких тріщини розвиваються так інтенсивно, що наступає *миттєве руйнування металу*. На рис.8.4 показана як приклад одна з останніх стадій розвитку поверхневих тріщин в околошовной звареній зоні, у якої залишкові напруги не були зняті.

Відповідно до електрохімічного механізму руйнування металу, розвиток тріщин можна представити в такий спосіб. Спочатку на поверхні металу виникають невеликі місцеві поразки, наприклад у вигляді корозійних виразок. На цих ділянках починає протікати електрохімічний процес; при цьому виразки починають діяти як концентратор напруг. Максимальні значення напруг будуть на дні виразок і тому дно буде мати більше негативний електродний потенціал, чим стінки виразки й зовнішня поверхня металу. Корозійні виразки, таким чином, будуть заглиблюватися, поступово переходити в тріщину. Руйнуванню при трещинообразовании властиві ознаки тендітного руйнування: значне зниження пластичності металу, злам по площинах максимальних напруг, що розтягують, нерівномірність поверхневого зламу й т.д. Існує також думка, що розвиток тріщин являє собою з'єднання електрохімічного й механічного процесів з перевагою, що чергується, кожного з них. Схематично послідовність розвитку тріщини наведена на рис. 8.5.

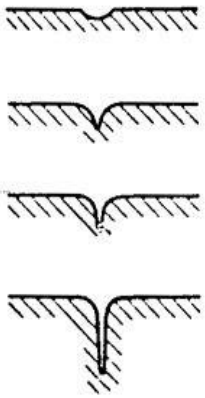


Рис.8.5. Схема розвитку тріщини корозійної втоми

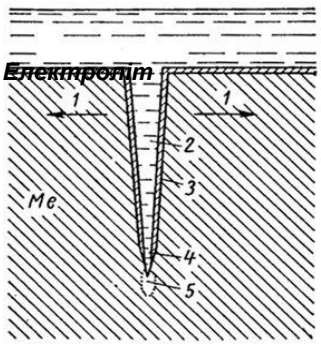


Рис.8.6. Схема корозійної тріщини:
1 – напрямок основних напруг, що розтягують; 2 – первинна тріщина, що заповнена електролітом і продуктами корозії; 3 – захисна плівка – катод корозійної пари; 4 – вістря тріщини, що переміщається – анод корозійної пари; 5 – максимально напружена ділянка металу.

Розвиток тріщини - безперервний електрохімічний процес, сильно інтенсифікований накладеними напругами розтягування, тобто це робота корозійної пари з низкополяризуемыми електродами. Катодом такої пари (рис. 8.7) є бічна поверхня тріщини, що розвивається, і в початковий період - зовнішня поверхня зразка. Поляризуемость катода досить незначна, тому що його площа в порівнянні з анодом дуже більша, а в розчині є досить ефективний катодний деполяризатор (кисень, окислювач і т.д.). Ефективним анодом працює тільки гостра частина тріщини, що розвивається. Незважаючи на дуже малу величину площі анода при безупинно, що розвивається тріщині, він є майже електродом, що не поляризується. Це явище відбувається внаслідок постійного розкриття нових, найбільш активованими максимальними напругами й не захищених окисленими плівками шарів металу. У цих умовах ефективність роботи корозійних пар може майже необмежено підвищуватися. Підтвердженням електрохімічного механізму розвитку тріщин є те, що як процес корозійного розтріскування, так і процес корозійної утоми можуть бути значною мірою приостановленны катодною поляризацією металу.

Однак потрібно врахувати, що й циклічні напруги при корозійній утомі змінюють структуру сплаву, тому майже кожне корозійне середовище може при цих умовах прискорювати його руйнування. Для пояснення цих процесів може бути притягнутий адсорбційний ефект Ребиндера, відповідно до якого в ультрамикротрещинах металу внаслідок расклинивающего впливу адсорбованих речовин із зовнішнього середовища процес «розхитування» структури металу підсилюється. Цим, зокрема, можна пояснити значне (до 20%) зниження витривалості металу при дії неагресивного масла в порівнянні

з корозійною витривалістю в сухому повітрі.

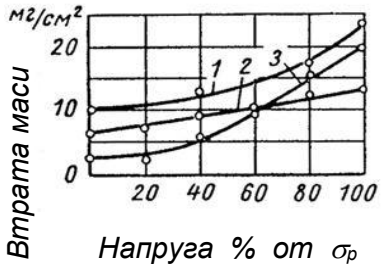


Рис.27. Залежність корозійної стійкості низьковуглецевої сталі у різних середовищах від деформації: 1 – 3% NaCl + 0,1% H_2O_2; 2 – 1 н. NaCl + 1% HCl; 3 – 0,5 н. HCl

Першим етапом процесу будуть адсорбційні явища, які підготовляють ґрунт для плину корозійного процесу усередині тріщин, що розкрилися під впливом циклічних навантажень і адсорбційного расклинивающего ефекту. Тільки після цього усередині таких тріщин відбувається електрохімічний корозійний ефект із утворенням продуктів корозії. Розбіжність у часі початку впливу адсорбційного процесу й електрохімічного процесу залежить від характеру агресивного середовища, температури й інших факторів, але адсорбційний процес у всіх випадках є первинним.

Утворення корозійних тріщин під загальним впливом агресивного середовища й напруг, що розтягують, являє собою процеси, що чергуються, електрохімічної корозії й механічного руйнування. Відомо, що в більшості випадків зрушення потенціалу убік негативних значень пов'язаний з деформаціями металу. Збільшення швидкості корозії упруго деформированного заліза показане на рис. 27. Зрушення потенціалів тільки при одних пружних напруженнях не перевищує 1-2 мВ для магнієвих сплавів; при наявності ж пружних і пластичних деформацій відбувається разблагораживание електродного потенціалу на 20 мВ. Однак згодом відбувається облагороджування потенціалу деформованого металу, і через якийсь час його значення наближається до такому, як для для недеформованого металу .

Література

Науково-технічна бібліотека ОНМУ:

1. Морська корозія металів в напруженому стані. А.В. Кобзарук. Одеса – Херсон, 2014, 255с.
2. Хімічна корозія та захист металів : навчальний посібник. П. І. Стоєв, С. В. Литовченко, І. О. Гірка, В. Т. Грицина. – Х. : ХНУ імені В. Н. Каразіна, 2019. – 216 с.
3. Корозія металів і засоби захисту від корозії. Підручник. Хохлачова Н.М., Ряховська О.В., Романова Т.Г. Вид-во Інфа-М, 2018 р., 118 с.
4. Матеріали сучасної техніки та захист від руйнування : навчальний посібник / Ю. В. Борисенко. – К. : КНУТД, 2016. – 111 с..
5. Романова Н. В. Загальна та неорганічна хімія : практикум. Київ : Либідь, 2003. 205 с. URL: http://elartu.tntu.edu.ua/handle/lib/28898 (дата звернення: 25.07.2023)
6. НАН України фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка. Фізико-хімічна механіка матеріалів. Міжнародний науково-технічний журнал. том 58, № 3, 2022 травень – червень
7. Сиза О.І. Захист від корозійних ушкоджень озброєння та військової техніки / О.І. Сиза, О.М. Савченко, О.О. Корольов, С.С. Гута // Збірник наукових праць Державного науково- дослідного інституту випробувань і сертифікації озброєння та військової техніки. – 2022. –Вип. 2(12). – С. 119–126.
8. Савченко О. М. Інгібітори корозії для захисту поверхні обладнання військової техніки. Комплексне забезпечення якості технологічних процесів та систем (КЗЯТПС – 2022): матеріали тез доповідей XII міжнародної науково-практичної конференції (26–27 травня). 2022 р., м. Чернігів). – Чернігів: ЧНТУ, 2022. – С. 223–224.