

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ХЛОРИДОВ НА КОРРОЗИЮ ЛИСТОВ ИЗ СПЛАВА Д16ЧТ В УСЛОВИЯХ МОРСКИХ СУБТРОПИКОВ

© 2012 В.В. Семенычев

Ульяновский научно-технологический центр
Всероссийского института авиационных материалов

Поступила в редакцию 02.11.2012

Исследована коррозионная стойкость образцов из листов сплава Д16ЧТ в условиях морских субтропиков. Показано, что с удалением от моря интенсивность коррозионных поражений образцов снижается, что обусловлено снижением концентрации ионов хлора. Проведена статистическая обработка результатов экспериментов и предложены математические модели, характеризующие распределение хлоридов на различных расстояниях от моря.

Ключевые слова: концентрация хлоридов, интенсивность коррозии, морской климат.

Осаждаясь на увлажненную поверхность металла, хлориды образуют электролиты различной концентрации, что приводит к различной интенсивности коррозионных поражений. Однако количественные данные, характеризующие зависимость интенсивности коррозии от концентрации хлоридов в воздухе в литературе освещены недостаточно. Поэтому вопрос о закономерностях изменения содержания хлоридов в воздухе, в зависимости от удаленности от моря, а также влияние их концентрации на интенсивность коррозии конструкционных авиационных материалов вызывает как научный, так и практический интерес.

Скорость осаждения хлоридов ежемесячно определяли методом «сухого полотна» на расстояниях 50, 100, 200, 500 и 2000 метров от моря, усредненные результаты этих измерений за 20 месяцев приведены на рис. 1.

Из рисунка видно, что с удаленностью от уреза воды количество хлоридов существенно уменьшается. Так, в крайних точках (50 м и 2000 м) концентрации ионов хлора отличаются более чем в 10 раз.

Статистическая обработка результатов измерения количества выпавших ионов хлора на различных расстояниях от уреза воды позволила получить уравнение регрессии, характеризующее изменение скорости осаждения хлоридов от удаленности от моря (1):

$$\lg C = 1,93 - 0,66 \lg X_1, \quad (1)$$

где C – скорость осаждения хлоридов, мг/м² сут.,

X_1 – расстояние от моря, м.

Для оценки влияния скорости осаждения ионов хлора на интенсивность коррозии сплава

Д16ЧТ, образцы этого сплава, вырезанные в виде карточек размером 100х150 мм из листа толщиной $\delta=5$ мм были установлены на тех же стендах, на которых определяли скорость осаждения хлоридов в зависимости от удаленности от моря и высоты. Образцы экспонировали как под навесом, так и в открытой атмосфере, длительность испытаний составила 30 месяцев.

Относительную влажность на различных расстояниях регистрировали недельными гигрографами М-21А. В связи с тем, что разность измеренных значений относительной влажности на различных расстояниях от моря не превышала погрешности приборов, а концентрация сернистого газа в районе проведения испытаний составляла $4 \cdot 10^{-3}$ мг/м³, что является фоновыми значениями [1], было принято, что различная интенсивность коррозии экспонируемых образцов определяется только различной концентрацией ионов хлора. И действительно, при прочих равных условиях (относительная влажность, роза ветров, интенсивность прямой солнечной радиации, количество осадков, температура воз-

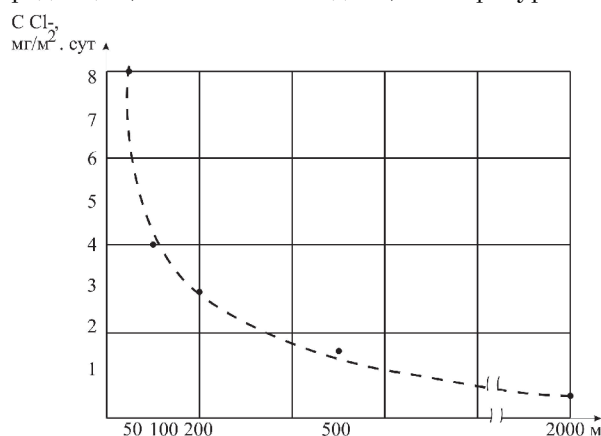


Рис. 1. Количество выпавших хлоридов на различных расстояниях от уреза воды

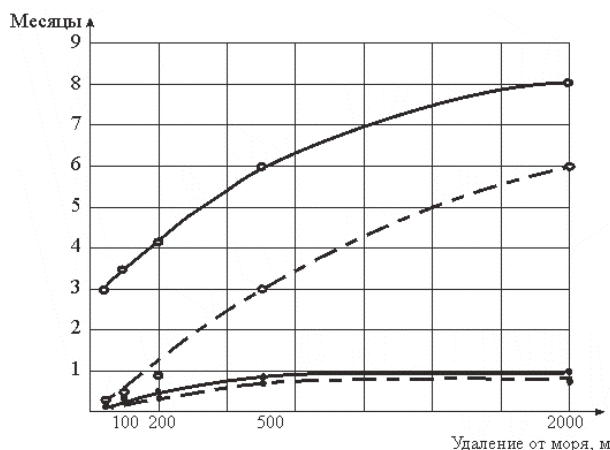


Рис. 2. Время до появления первых очагов коррозии на образцах сплава Д16ЧТ, испытанных под навесом (---) и в открытой атмосфере (—) на различных расстояниях от моря:
 о – плакированные образцы;
 • – неплакированные образцы

духа) условия испытаний образцов отличались лишь различной концентрацией хлоридов [2].

В качестве критериев, оценивающих степень коррозионных поражений образцов использовали следующие:

- время до появления первых очагов коррозии;
- площадь поверхности образцов, поражённая коррозией;
- скорость коррозии;
- глубина и характер коррозионных поражений;
- изменение механических характеристик.

Результаты визуальных осмотров, а именно время до появления первых очагов коррозии и площадь коррозионных поражений поверхности образцов в зависимости от расстояния от моря представлены на рис. 2 и рис. 3 соответственно.

Из рис. 2 видно, что первые очаги коррозии на неплакированных образцах возникли в первые дни экспозиции на расстояниях 50 м и 100 м от моря и за первый месяц испытаний появились и на остальных более удалённых от моря стендах.

Первые очаги коррозионных поражений на плакированных образцах, испытанных под навесом и в атмосфере на расстоянии 50 м от моря, появились через 10 и 90 дней соответственно, а на стендах, расположенных на расстоянии 2000 м от моря – через 6 месяцев под навесом и через 8 месяцев в атмосфере.

На графиках, приведенных на рис. 3, характеризующих площадь коррозионных поражений видно, что неплакированные образцы прокорродировали в значительно большей степени, чем плакированные испытанные в аналогичных условиях. Так, на неплакированных образцах, испытанных под навесом на удалении 2000 м от моря, площадь, поражённая коррозией, составляет 90%, в то же время, на плакированных об-

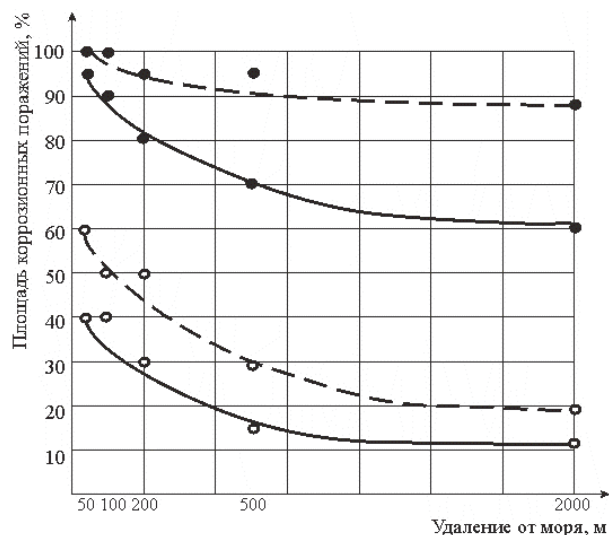


Рис. 3. Площадь коррозионных поражений образцов сплава Д16ЧТ, испытанных под навесом (---) и в открытой атмосфере (—) на различных расстояниях от моря после 30 месяцев экспозиции:
 о – плакированные образцы;
 • – неплакированные образцы

разцах, испытанных в тех же условиях коррозионной пораженной только 20% поверхности. Полученные результаты по площади коррозионных поражений свидетельствуют о том, что условия навеса значительно более жёсткие, чем условия открытой атмосферной площадки.

Значительный интерес представляет и кинетика коррозии образцов, то есть изменение площади коррозионных поражений во времени. На рис. 4 показаны кинетические кривые такой зависимости для расстояний 50 м и 2000 м от моря, то есть на наименее и наиболее удалённых от моря стендах.

Кинетические кривые, представленные на рис. 4 позволяют не только проследить развитие коррозии во времени, но и сопоставить результаты коррозионных испытаний образцов, испытанных на различных расстояниях от уреза воды. Так, поверхность неплакированных образцов, прошедших испытания под навесом на расстоянии 50 м от моря, прокорродировала на 100% через один год экспозиции, а поверхность аналогичных образцов, испытанных на расстоянии 2000 м от моря, прокорродировала на 90% за 2,5 года (за год экспозиции площадь поверхности этих образцов поражённая коррозией составила 50-60%).

Интенсивность распространения коррозии характеризуют углы наклона касательных к оси абсцисс для кинетических кривых образцов, испытанных на расстоянии 50 м от моря (угол α) и 2000 м от моря (угол β).

В табл. 1 приведены значения углов наклона касательных для кривых показанных на рис. 4.

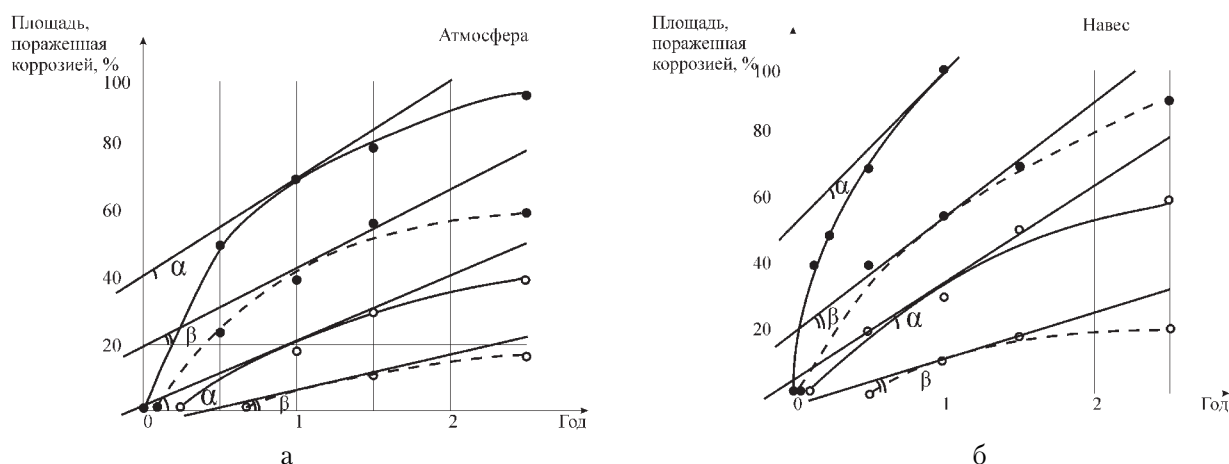


Рис. 4. Кинетика коррозии образцов сплава Д16чТ, испытанных на расстояниях 50 м (—) и 2000 м (---) от моря: а – экспозиция в открытой атмосфере; б – экспозиция под навесом; о – плакированные образцы; • – неплакированные образцы

Таблица 1. Значения углов наклона касательной к оси абсцисс и тангенса угла наклона для кривых, характеризующих развитие коррозии во времени (рис. 4.)

Состояние поверхности	Расстояние от моря, м	Угол наклона касательной к оси абсцисс, °		Тангенс угла наклона	
		навес	атмосфера	навес	атмосфера
Неплакированная	50	45	31	1	0,6
Неплакированная	2000	35	25	0,7	0,47
Плакированная	50	32	24	0,63	0,46
Плакированная	2000	19	15	0,35	0,27

Из табл. 1 видно, что угол наклона касательных к кинетическим кривым неплакированных образцов всегда больше угла наклона касательных к кинетическим кривым плакированных образцов, что свидетельствует о более интенсивной коррозии неплакированных образцов. Углы наклона касательных для расстояния 50 м от моря больше, чем для расстояния 2000 м от моря, что также свидетельствует о более интенсивном развитии коррозии на менее удалённых от моря образцах.

Тангенс угла наклона касательной к оси абсцисс, являясь первой производной площади коррозионных поражений по времени испытаний, характеризует темпы распространения коррозии, чем больше значение тангенса угла наклона касательной, тем выше темпы распространения поверхностной коррозии.

Результаты по скорости коррозии образцов, испытанных на различных расстояниях от уреза воды показаны на рис. 5.

Из рисунка видно, что скорость коррозии и плакированных и неплакированных образцов падает с увеличением расстояния от моря, а, следовательно, и с уменьшением концентрации хлоридов и за указанный период испытаний на отметке, удалённой от моря на 2000 м принимает одинаковые значения, что, по-видимому, связа-

но с пониженной концентрацией хлоридов, сопоставимой с фоновыми значениями, которые по ГОСТ 9.039 составляют 0,3 мг/м²·сут.

Скорость коррозии неплакированных образцов после 30 месяцев коррозионных испытаний не определялась в связи с тем, что, эти образцы были подвержены расслаивающей коррозии. Причём два с половиной года экспозиции неплакированных образцов на всех выбранных

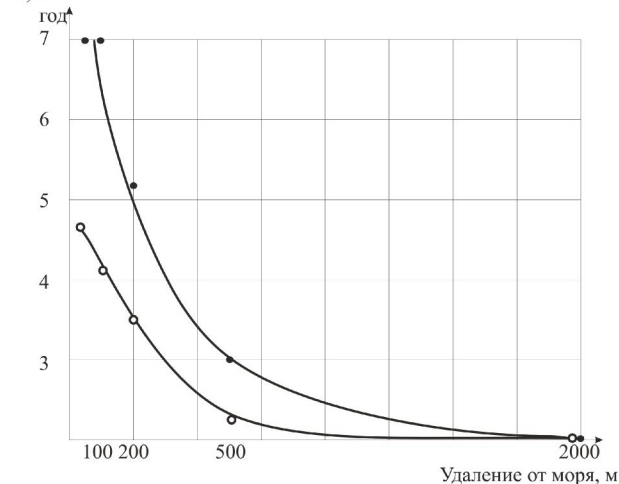


Рис. 5. Скорость коррозии плакированных (о) и неплакированных (•) образцов сплава Д16чТ, испытанных под навесом на различных расстояниях от моря в течение 8 месяцев

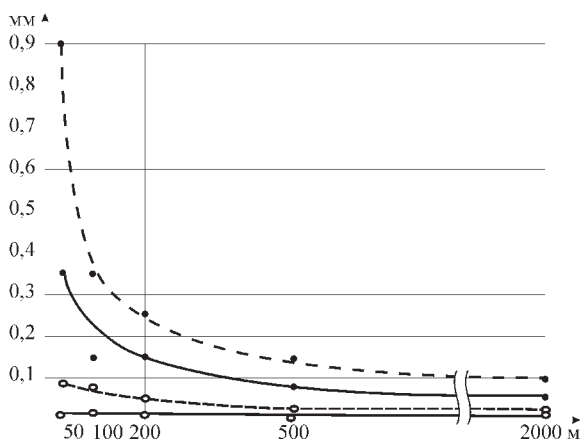


Рис. 6. Глубина коррозионных поражений лакированных (о) и нелакированных (•) образцов сплава Д16ЧТ, прошедших испытания в течение 30 месяцев на различных расстояниях от моря:

(—) – экспозиция в открытой атмосфере;
(---) – экспозиция под навесом

расстояниях от моря привели к развитию рас-
слаивающей коррозии.

Глубину и характер коррозионных пораже-
ний образцов после 30 месяцев испытаний оп-
ределяли путём металлографического анализа.

Наряду с оценкой площади коррозионных по-
ражений и скорости коррозии металлографичес-
ким методом проведено исследование глубины и
характера коррозионных поражений после 30 ме-
сяцев испытаний в зависимости от различной уда-
лённости экспонируемых образцов от моря.

На рис. 6 показаны зависимости изменения
глубины коррозионных поражений от удалённо-
сти от моря экспонируемых образцов.

Из приведённых данных (рис. 6) следует, что
глубина коррозионных поражений лакированных
и нелакированных образцов тем больше, чем мес-
то испытаний ближе к урезу воды, ещё больше раз-
личий наблюдается в зависимости от условий ис-
пытаний (навес и открытая атмосферная площад-
ка). На расстоянии 2000 м это различие значительно
меньше, что, по-видимому, связано с меньшей ско-
ростью осаждения хлоридов, которые в значитель-
ной степени определяют скорость коррозии при
одинаковой степени относительной влажности. Но
и в этом случае испытания под навесом являются
более жёсткими, чем в открытой атмосфере.

Рис. 7 иллюстрирует зависимость между глуби-
ной коррозионных поражений сплава Д16ЧТ и сред-
немесячной скоростью осаждения ионов хлора.

Глубина коррозии лакированных образцов
невелика и изменяется с ростом концентрации
хлоридов от 0,03 мм до 0,08 мм, эта зависимость
представляет собой прямую линию, описывае-
мую уравнением (2):

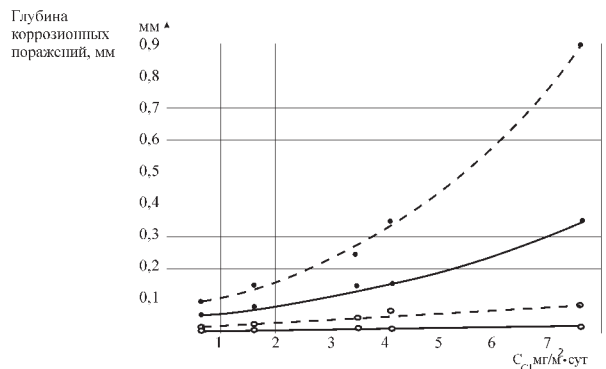


Рис. 7. Глубина коррозионных поражений лакированных (о) и нелакированных (•) образцов сплава Д16ЧТ, прошедших испытания в течение 30 месяцев в зависимости от скорости осаждения хлоридов:
(—) – экспозиция в открытой атмосфере;
(---) – экспозиция под навесом

$$y = 0,0078x + 0,024, \quad (2);$$

где y – глубина коррозионных поражений, мм;
 x – скорость осаждения хлоридов, мг/м²·сут.

Для нелакированных образцов, испытан-
ных в условиях открытой атмосферы, диапазон
изменения глубины коррозии с ростом скорос-
ти осаждения хлоридов расширяется от 0,06 мм
до 0,35 мм.

Глубина коррозионных поражений нелаки-
рованных листов, испытанных под навесом из-
меняется с ростом скорости осаждения ионов
хлора от 0,1 мм до 0,9 мм, то есть десятикратное
увеличение концентрации хлоридов приводит
почти к такому же увеличению глубины корро-
зионных поражений.

Объяснить полученный характер кривых
можно тем, что именно точка, удалённая от моря
на расстояние 200 м, является границей между
крутой и пологой ветвями кривой зависимости
скорости осаждения хлоридов от удаления от
моря (рис. 1). А так как нелакированные образ-
цы обладают значительно меньшей коррозион-
ной стойкостью по сравнению с лакированны-
ми образцами, то именно на них в более яркой
степени проявилось влияние изменения концен-
трации хлоридов.

Изменение механических характеристик
(σ_v , $\sigma_{0,2}$) после 30 месяцев экспозиции под на-
весом лакированных и нелакированных об-
разцов сплава Д16ЧТ показано на рис. 8.

Исходные механические свойства лакиро-
ванных образцов соответствовали следующим
значениям $\sigma_v = 470$ МПа, $\sigma_{0,2} = 330$ МПа, не-
лакированных – $\sigma_v = 490$ МПа, $\sigma_{0,2} = 350$ МПа.

Из рис. 8 видно, что механические характе-
ристики лакированных образцов, прошедших
экспозицию на различных расстояниях от моря,

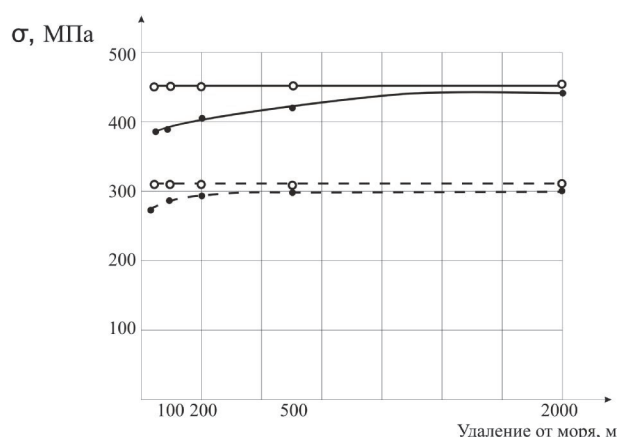


Рис. 8. Механические свойства плакированных (о) и неплакированных (•) образцов сплава ДТ6Т после 30 месяцев экспозиции под навесом на различных расстояниях от моря:
(—) – $\sigma_{\text{в}}$; (---) – $\sigma_{0,2}$

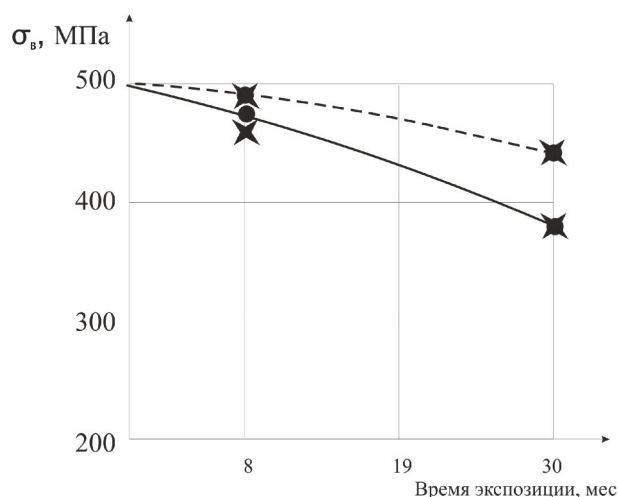


Рис. 9. Изменение предела прочности неплакированных образцов сплава Д16чТ в зависимости от длительности коррозионных испытаний под навесом:
(—) – 50 м от моря; (---) – 2000 м от моря;
• – экспериментальные значения;
х – расчётные значения

Таблица 2. Экспериментальные и расчётные значения исследуемых характеристик образцов сплава Д16чТ после 30 месяцев коррозионных испытаний

Удаление от моря, м	$\sigma_{\text{в}}$, МПа		Относительная ошибка, %	$\sigma_{0,2}$, МПа		Относительная ошибка, %
	Эксперимент	Расчёт		Эксперимент	Расчёт	
50	390	380	1,3	270	267	0,6
100	390	390	0	280	281	0,2
200	400	402	0,25	290	288	1,6
500	430	420	1,2	300	296	0,7
2000	450	441	1,0	300	308	1,3

остались на исходном уровне, характеристики неплакированных образцов снизились.

Рассчитанные по полученным уравнениям значения предела прочности и условного предела текучести образцов сплава Д16чТ прошедших испытания на различных расстояниях от моря совпадают с экспериментальными, следовательно, можно определить расчётным путём изменения механических свойств образцов, испытанных на различных расстояниях от моря (табл. 2).

Металлографические исследования коррозионных поражений образцов, прошедших испытания в течение 2,5 лет, показали, что после 30 месяцев коррозионных испытаний под навесом на всех расстояниях от моря (50; 100; 200; 500; 2000 м) неплакированные образцы проявили склонность к расслаивающей коррозии, следствием чего и явилось снижение механических характеристик.

Плакированные образцы, прошедшие испытания, как под навесом, так и в открытой атмосфере были поражены питтинговой коррозией,

при этом интенсивность коррозионных поражений образцов, испытанных в условиях навеса выше, чем образцов, прошедших экспозицию в открытой атмосфере.

На рис. 10 показан характер поражений неплакированных и плакированных образцов сплава Д16чТ, прошедших коррозионные испытания под навесом в течение 30 месяцев.

Металлографические исследования позволили также установить, что за указанный период коррозионных испытаний ни в одном случае не отмечены сквозные поражения плакирующего слоя.

Сопоставляя, полученные экспериментальные материалы, можно отметить, что для сплава Д16чТ как в плакированном, так и в неплакированном состоянии наиболее жёсткими условиями являются испытания под навесом. Такое положение можно объяснить тем, что атмосферные осадки в виде дождей играют профилактическую роль, смывая осевшие на материал хлориды. Кроме того, плёнка влаги на образцах, эк-

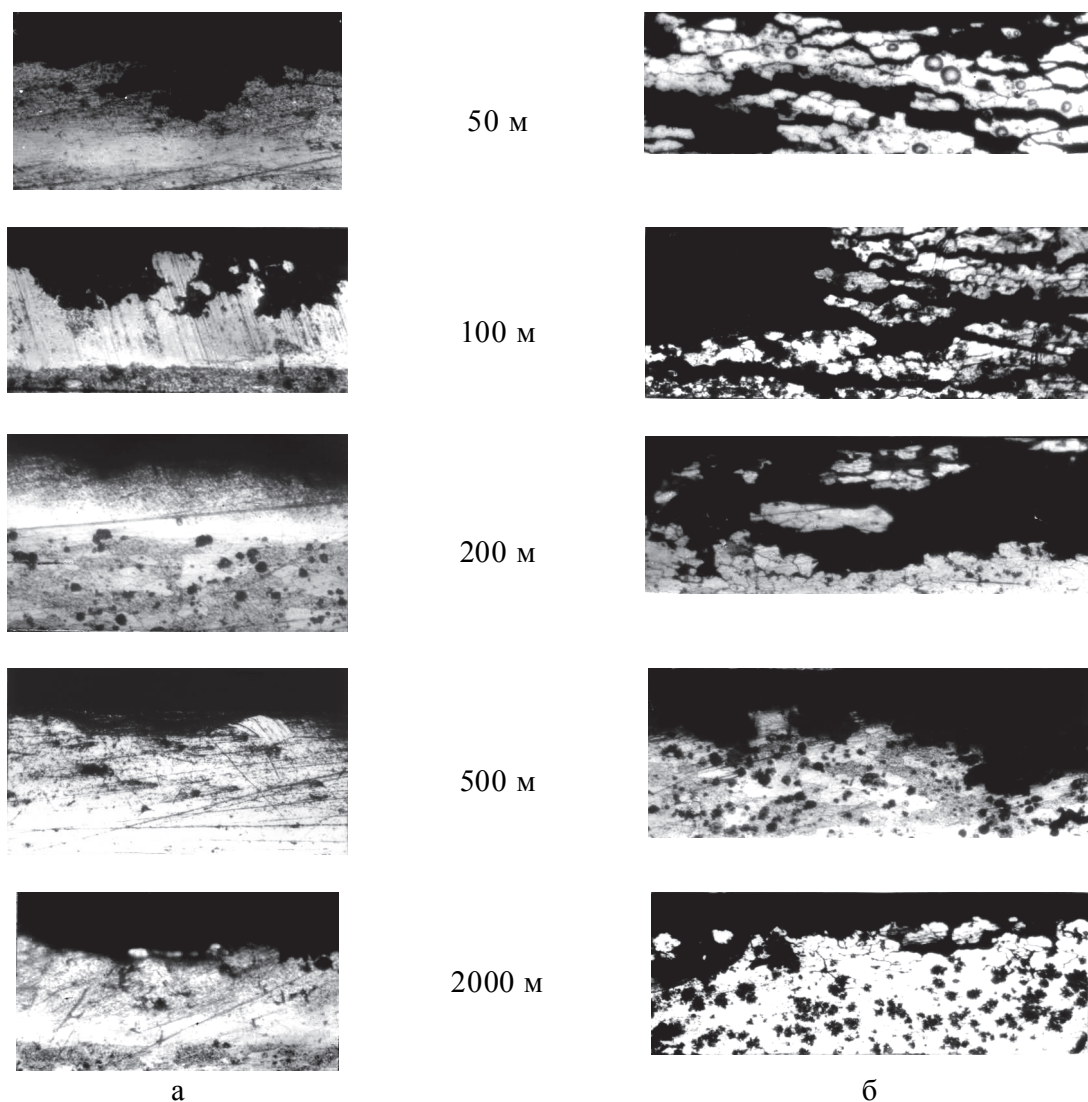


Рис. 10. Коррозионные поражения плакированных (а) и неплакированных (б) образцов сплава Д16чТ после 2,5 лет экспозиции под навесом на различных расстояниях от моря

спонируемых под навесом, сохраняется дольше, чем у образцов в открытой атмосфере за счёт менее интенсивного её испарения [4].

Следовательно, хранение авиационной техники в непосредственной близости от моря должно осуществляться при минимально возможном попадании на неё ионов хлора.

Этим условиям могут отвечать такие виды хранения, как постановка изделия в закрытый ангар (не под навес) или его зачехление. Если такие возможности отсутствуют, то изделие необходимо хранить под открытым небом.

Как уже было показано выше, большое значение имеет выбор места хранения техники, так как интенсивность коррозионных поражений материала находится в зависимости от концентрации хлоридов, которая, в свою очередь, снижается с ростом расстояния от моря. Степень коррозионных повреждений материала, а, следовательно, и снижение его механических характеристик будет тем меньше, чем дальше от моря

хранится изделие.

Большое значение для повышения надежности изделия имеет плакировка обшивочных листов. По всем изученным критериям, оценивающим стойкость материала к климатическим воздействиям (время до появления первых коррозионных поражений, площадь коррозии, скорость коррозии, глубина коррозионных поражений и их характер), плакированный материал имеет преимущество перед неплакированным.

Особо следует остановиться на прочностных характеристиках материала при его длительных испытаниях в морском климате.

Если в исходном состоянии предел прочности и условный предел текучести неплакированных образцов сплава Д16чТ несколько выше, чем плакированных, то уже через 8 месяцев экспозиции образцов под навесом, удалённом от моря на 50 м, остаточные свойства неплакированных образцов становятся ниже, чем плакированных.

С увеличением срока экспозиции растёт и

преимущество лакированных образцов перед нелакированными, так, предел прочности и условный предел текучести ($\sigma_{\text{в}}$ и $\sigma_{0,2}$) лакированных образцов сплава Д16чТ за 2,5 года испытаний не изменились, а эти же характеристики нелакированного материала снизились практически в 1,2 раза.

Сохранение механических характеристик лакированных образцов сплава Д16чТ на исходном уровне, несмотря на наличие коррозионных поражений, можно объяснить тем, что коррозия лакировки носит характер пятен и питтингов, при этом питтинги по своей глубине не превышают толщину лакировки. Кроме того, коррозионные поражения лакированных образцов равномерно рассредоточены по поверхности, следовательно, эффективными концентраторами напряжений такие коррозионные поражения быть не могут [5], о чём свидетельствуют результаты оценки механических свойств образцов после коррозионных испытаний.

Снижение механических характеристик нелакированных образцов, по-видимому, объясняется изменением площади поперечного сечения образцов за счёт локальных видов коррозии, а также межкристаллитной и расслаивающей коррозии, которые нарушают целостность ме-

талла по границам зёрен.

Таким образом, применение лакированного материала, правильное хранение авиационной техники, а также выбор места её хранения относительно моря являются простыми, но эффективными методами повышения надёжности и сохранения служебных свойств изделий.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. ГОСТ 9.039. Единая система защиты от коррозии и старения. Коррозионная агрессивность атмосферы.
2. Кошелев Ю.Н. Определение степени влияния параметров атмосферы на стойкость материалов при натурных испытаниях // Тезисы докладов межотраслевой научно-технической конференции "Влияние морских условий на свойства металлических конструктивных материалов". М.: ОНТИ ВИАМ, 1977, с.10.
3. Кнотек М., Войта Р., Шефц И. Анализ металлургических процессов методами математической статистики. М. Металлургия, 1968. С.16.
4. Семёнычев В.В. Особенности коррозии лакированных и нелакированных листов сплава Д16Т, испытанных на различных расстояниях от моря в районе г. Батуми // Сборник докладов V научной конференции по гидроавиации Гидроавиасалон-2004, II часть. М.: ЦАГИ, 2004. С.139.
5. Гарф М.Э., Крамаренко О.Ю., Филатов М.Я. Развитие усталостных трещин в материалах и конструкциях. Киев: Наукова думка, 1980. С. 86.

EFFECT OF CHLORIDE CONCENTRATION ON THE CORROSION SHEETS OF «Д16чТ» IN THE MARINE SUBTROPICS

© 2012 V.V. Semyonichev

Ulyanovsk Science and Technology Center
All-Russian Institute of Aviation Materials

Corrosion resistance of samples «Д16чТ» in marine sub-tropics was researched. It is shown that intensity of corrosive lesions of samples decreases with increasing distance from the sea, that is due to decrease in the concentration of chloride ions. Statistical analysis of the experiments results were performed & mathematical models, describing the distribution of chlorides at different distances from the sea, was proposed.

Keywords: the concentration of chloride, the intensity of corrosion, maritime climate.