

УДК 621.791:621.643

ДОСЛІДЖЕННЯ АТМОСФЕРНОЇ КОРОЗІЇ ВУГЛЕЦЕВОЇ СТАЛІ ЗА УМОВ УТВОРЕННЯ АДСОРБЦІЙНИХ ТА ФАЗОВИХ ПЛІВОК ВОЛОГИ

Л. І. НИРКОВА, С. О. ОСАДЧУК, А. О. РИБАКОВ,
С. Л. МЕЛЬНИЧУК, Н. О. ГАПУЛА

Інститут електрозварювання ім. Є. О. Патона НАН України, Київ

Досліджено особливості атмосферної корозії вуглецевої сталі за умов утворення адсорбційних та фазових плівок вологи за допомогою восьмиелектродних електрохімічних давачів швидкості атмосферної корозії. Встановлено, що зі зменшенням відносної вологості повітря від 100 до 80% швидкість корозії знижується майже на три порядки – від 10^{-2} mm/year до 10^{-5} mm/year. Швидкість корозії вуглецевої сталі на охолоджуваній поверхні за відносної вологості повітря 100% майже на порядок нижча, ніж на неохолоджуваній, а при 80% – на порядок вища. На охолоджуваній поверхні за відносної вологості 80% конденсація вологи починається за температури 50°C, тоді як на неохолоджуваній поверхні конденсацію не спостерігали. В щілинах висотою 1 mm, де температура нижньої та верхньої поверхонь нижча, ніж температура навколишнього повітря, конденсація вологи на поверхні давача починалась за температури 40°C, що прискорювало перебіг корозійних процесів.

Ключові слова: швидкість корозії, електрохімічний давач, тонкий шар плівки вологи, вологість повітря, метод поляризаційного опору.

Відомо, що залізо і сталь за звичайних умов кородують рівномірно. Характер протікання атмосферної корозії суттєво залежить від конструктивних особливостей виробу. Вузькі щілини і зазори, в яких можливі капілярна конденсація та застій вологи, посилюють атмосферну корозію і можуть призвести до утворення корозійних виразок. Умови експлуатації в приміщенні та замкнутих об'ємах [1] дещо відрізняються від умов експлуатації на відкритому повітрі, оскільки на сталь не впливає дощ та пряме сонячне світло. Корозія залежить від конденсації вологи, яка в умовах приміщень може випаровуватись повільніше, ніж на відкритому повітрі. Швидкість корозії в замкнутих об'ємах значно відрізняється залежно від конкретних умов експозиції.

На швидкість атмосферної корозії суттєво впливають різкі температурні коливання. Підвищення корозійної агресивності під час перепаду температур від від'ємних до додатних пояснюється зростанням швидкості електрохімічних процесів у зв'язку з переходом плівки вологи на поверхні металу із твердого агрегатного стану в рідкий. Зі зниженням температури ввечері й уночі відносна вологість повітря різко збільшується, що призводить до випадання роси на поверхні металів та прискорення електрохімічної корозії.

Залежно від товщини плівки вологи розрізняють два види шарів: адсорбційний та фазовий. Адсорбційний шар складається з декількох молекулярних шарів, а фазовий має товщину від 30 μm та більше.

Мета роботи – дослідити особливості атмосферної корозії вуглецевої сталі за умов утворення адсорбційних та фазових плівок за допомогою електрохімічних давачів шляхом вимірювання швидкості миттєвої корозії в замкнутих об'ємах.

Методичні аспекти експериментальних досліджень. Швидкість корозії $i_{\text{согг}}$ (mm/year) визначали методом поляризаційного опору за допомогою восьмиелектродного давача на корозиметрі УИСК-101. Конструкцію давача наведено в праці [2]. Метод полягає у вимірюванні струму ΔI між електродами давача за різниці потенціалів 0,01 V. Швидкість корозії обчислювали за формулою

$$i_{\text{согг}} = \frac{2B}{S_e} \cdot \frac{\Delta I}{\Delta E},$$

де B – константа середовища; S_e – площа електрода. У діапазоні середніх значень робочих температур від -20°C до $+80^\circ\text{C}$ $B = 332$ ($\Omega \cdot \text{cm}^2$) mm/year.

Результати досліджень та їх обговорення. Швидкість корозії в умовах приміщень залежить від конденсації вологи, яка може випаровуватись повільніше, ніж на відкритому повітрі. Тому в лабораторних умовах змоделивали атмосферні умови з різною інтенсивністю конденсації вологи, а саме: на неохолоджуваній та охолоджуваній поверхнях за відносної вологості 80 та 100%; в щілинах різної ширини за відносної вологості 80% та за умов конденсації вологи; на відкритій поверхні за відносної вологості 80 та 100% без конденсації та за умов конденсації вологи.

Оцінювали товщину плівки вологи, яка утворюється на поверхні зразків за відносної вологості 80 та 100% та різних температур впродовж 20 min. Як показано раніше [3–6], за відносної вологості 100% та температури 24°C на поверхні металу утворювалась візуально невидима плівка завтовшки 0,6...3,0 μm . За температур 40...70 $^\circ\text{C}$ на поверхні зразків починалась конденсація вологи та утворювались фазові шари завтовшки 17...45 μm . За відносної вологості 80% та температур 24, 40, 50 та 70 $^\circ\text{C}$ товщина плівки вологи становила 0,6...2,8 μm . Таким чином, зі зниженням відносної вологості повітря від 100 до 80% максимальна товщина плівки вологи зменшується від 45 до 2,8 μm .

Швидкість корозії вуглецевої сталі на неохолоджуваній поверхні, виміряна впродовж 3 h, за відносної вологості повітря 100% і конденсації вологи на металевій поверхні зростає з підвищенням температури від 24 до 70 $^\circ\text{C}$ більше ніж на порядок – від 0,022 до 0,44 mm/year: максимальних значень вона досягає в першу годину, а потім уповільнюється (рис. 1a, b). За відносної вологості 80% на неохолоджуваній поверхні швидкість корозії вуглецевої сталі зростає з підвищенням температури від 24 до 70 $^\circ\text{C}$ майже на порядок – від 10^{-5} до 10^{-4} mm/year, але ці значення значно менші, ніж за відносної вологості 100%. Під час вимірювань паралельно з контролем температури повітря контролювали температуру поверхні давача. Відмічено, що температура поверхні давача, розташованого на неохолоджуваній поверхні, була на 2...3 $^\circ\text{C}$ менша, ніж температура повітря. Градієнт між температурою поверхні давача та температурою навколишнього середовища сприяв прискоренню корозійних процесів. Результати, отримані під час вимірювання швидкості корозії, добре корелюють зі зовнішнім виглядом поверхні давачів після випробувань (рис. 2a, b). За вологості 100% крапельки конденсату помітні тільки за температури 40 $^\circ\text{C}$, але з підвищенням температури волога висихала на теплій поверхні, залишаючи осередки продуктів корозії. Зі зниженням відносної вологості повітря від 100 до 80% швидкість корозії суттєво зменшилася (майже на три порядки), що підтвердилося візуально: поверхня давача за вологості 80% залишилася сухою без видимих продуктів корозії.

Під час випробувань навіть впродовж тривалого часу за методом масометрії не вдалося отримати числові значення швидкості корозії за вологості 80%. Але за допомогою восьмиелектродних давачів вдалося зафіксувати початок утворення адсорбційної плівки вологи.

Як зазначено раніше, різниця між температурою поверхні давача та температурою навколишнього середовища сприяє конденсації та затриманню вологи на металевій поверхні, що прискорює корозійні процеси.

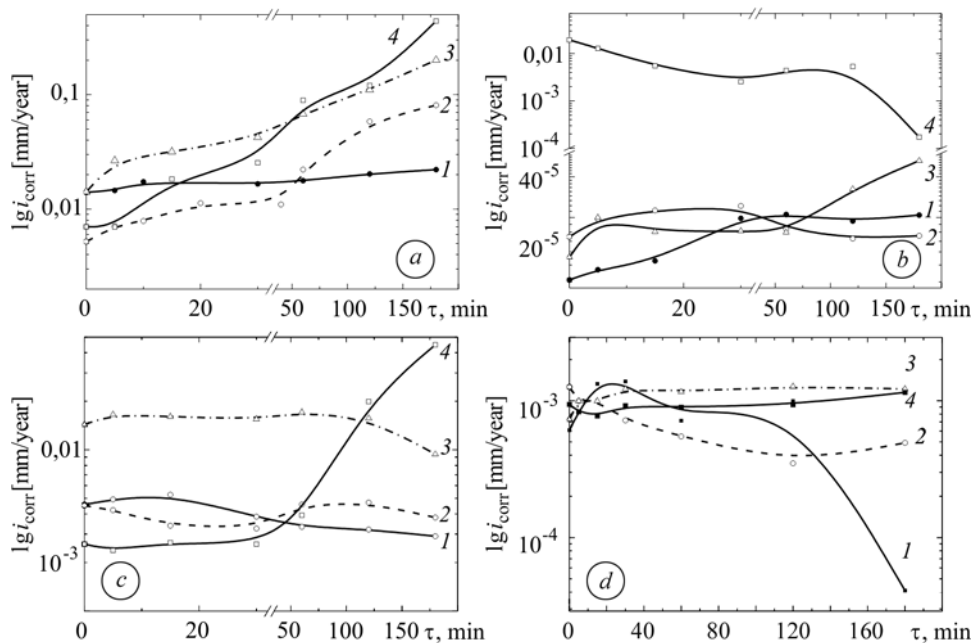


Рис. 1. Швидкість корозії вуглецевої сталі у напівлогарифмічних координатах, виміряна впродовж 3 h за допомогою восьмиелектродного давача, розташованого на неохолоджуваній (a, b) та охолоджуваній (c, d) поверхнях, за відносної вологості 100 (a, c) і 80% (b, d) та температур: 1 – 24°C; 2 – 40; 3 – 50; 4 – 70°C.

Fig. 1. Corrosion rate of carbon steel in the semi-logarithmic coordinates measured for 3 h by eight-electrode sensor placed on the uncooled (a, b) and cooled (c, d) surfaces at relative humidity 100 (a, c) and 80% (b, d) at temperatures: 1 – 24°C; 2 – 40; 3 – 50; 4 – 70°C.

На швидкість атмосферної корозії також впливає маса зразка залежно від температури навколишнього середовища, що, в свою чергу, визначає кількість сконденсованої вологи та час, впродовж якого поверхня залишається вогкою після дощу і роси [1]. Зазвичай, експлуатовані металеві конструкції мають велику масу, тому вони нагріваються та охолоджуються повільніше, ніж повітря. За денного циклу “нагрівання–охолодження” в деяких місцях металевої конструкції присутні холодні ділянки, на яких температура поверхні може бути на кілька десятків градусів нижча, ніж температура повітря. Саме на них створюються умови для конденсації вологи та прискорення корозії.

В лабораторних умовах моделювали фрагмент металевої конструкції, на якому температура поверхні була на кілька десятків градусів нижча, ніж температура повітря. Для дослідження розробили лабораторний стенд, за допомогою якого можна було охолоджувати поверхню давачів та досліджувати процеси корозії у модельній атмосфері з відотною вологістю 100 та 80% і температурою 24, 40, 50 та 70°C.

На рис. 1c, d наведено результати вимірювання швидкості атмосферної корозії вуглецевої сталі на охолоджуваній металевій поверхні в умовах, сприятливих для конденсації вологи на ній. Аналіз отриманих результатів показує, що швидкість корозії вуглецевої сталі на охолоджуваній металевій поверхні за відносної вологості 100% з підвищенням температури зростала більше ніж на поря-

док – від 0,0029 mm/year при 24°C до 0,045 mm/year при 70°C. Під час вимірювання температури поверхні давача відзначали, що вона на 10...50°C нижча, ніж температура повітря. Така температура встановлювалася за перші 30 min вимірювань та практично не змінювалась впродовж всього експерименту.

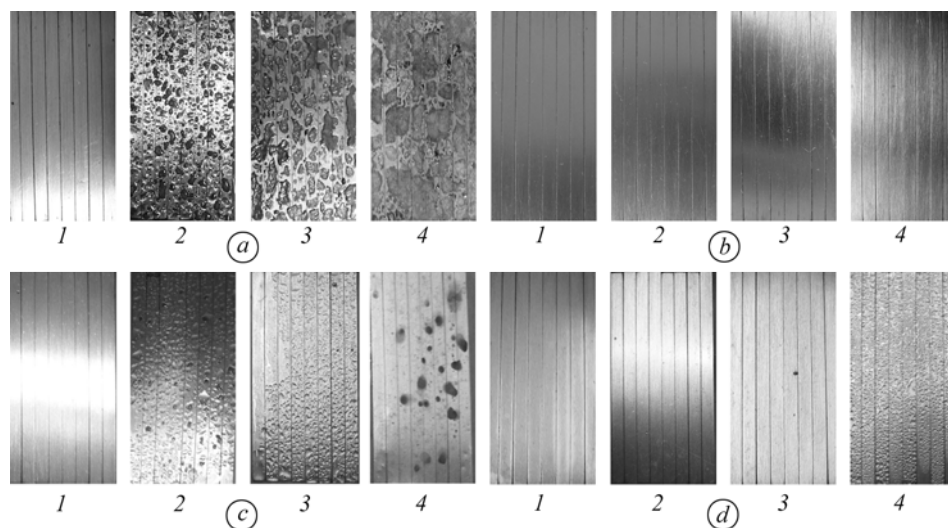


Рис. 2. Зовнішній вигляд поверхні давачів, розташованих на неохолоджуваній (*a, b*) та охолоджуваній (*c, d*) поверхнях, після вимірювання швидкості корозії за відносної вологості 100% (*a, c*) і 80% (*b, d*) та температур: 1 – 24°C; 2 – 40; 3 – 50; 4 – 70°C.

Fig. 2. External view of the sensors placed on the uncooled (*a, b*) and cooled (*c, d*) surfaces after corrosion measurements at relative humidity 100% (*a, c*) and 80% (*b, d*) at temperatures: 1 – 24°C; 2 – 40; 3 – 50; 4 – 70°C.

Слід відзначити, що швидкість корозії вуглецевої сталі на охолоджуваній поверхні за вологості повітря 100% (рис. 1*c*) майже на порядок нижча, ніж на поверхні, що не охолоджувалася (рис. 1*a*). На неохолоджуваній поверхні утворювалася тонша плівка води, в якій корозія перебігала з вищою швидкістю.

Швидкість корозії вуглецевої сталі за відносної вологості повітря 80% на охолоджуваній металевій поверхні з підвищенням температури зростає майже на два порядки – від $4,0 \cdot 10^{-5}$ mm/year при 24°C (рис. 1*d*, крива 1) до $1,15 \cdot 10^{-3}$ mm/year при 70°C (рис. 1*d*, крива 4). За відносної вологості 80% сприятливі умови для конденсації води досягнуті за температури повітря 50°C та вище (рис. 2*d*). За цих умов на поверхні давача утворилися краплі води і швидкість корозії одразу зростає на порядок – від $4,92 \cdot 10^{-4}$ mm/year (рис. 1*d*, крива 2) при 40°C до $1,22 \cdot 10^{-3}$ mm/year (рис. 1*d*, крива 3) при 50°C. Зовнішній вигляд поверхні давачів також вказував на зростання швидкості корозії (рис. 2*d*). Як бачимо (рис. 1*c, d*), швидкість корозії вуглецевої сталі на охолоджуваній поверхні за 80% вологості повітря майже на порядок вища, ніж на неохолоджуваній. На охолоджуваній поверхні давачів вже за температури 50°C відмічено конденсацію води у вигляді крапель, що сприяло зростанню швидкості корозії.

Відомо, що в щілинах також створюються сприятливі умови для тривалого утримання води та перебігу корозійних процесів з підвищеною швидкістю порівняно зі швидкістю корозії на поверхнях, які провітрюються.

Досліджували корозію у модельній атмосфері з відотною вологістю 80% за температур 24, 40, 50 та 70°C. Давачі швидкості атмосферної корозії розміщували на охолоджуваній поверхні в штучно створених щілинах висотою 6 та 1 mm.

Крім того, щілину висотою 1 mm моделювали так, що її нижня та верхня поверхні мали нижчу температуру, ніж температура повітря.

Результати досліджень швидкості атмосферної корозії вуглецевої сталі на охолоджуваній поверхні в щілинах різної висоти, отримані за допомогою восьмиелектродного давача за різних температур повітря та відносної вологості 80%, наведено на рис. 3.

Встановлено, що швидкість корозії вуглецевої сталі за відносної вологості 80% в щілині висотою 6 mm з підвищенням температури зростає майже на два порядки – від $4,0 \cdot 10^{-5}$ mm/year при 24°C (рис. 3a, крива 1) до $1,49 \cdot 10^{-3}$ mm/year при 70°C (рис. 3a, крива 4). Конденсація вологи у вигляді крапель на поверхні давача починалася за температури 50°C (рис. 4a). В щілині висотою 1 mm швидкість корозії вуглецевої сталі з підвищенням температури зростає майже на один порядок – від $4,0 \cdot 10^{-5}$ mm/year при 24°C (рис. 3b, крива 1) до $3,15 \cdot 10^{-4}$ mm/year при 70°C (рис. 3b, крива 4). Конденсації вологи на металевій поверхні не спостерігали (рис. 4b).

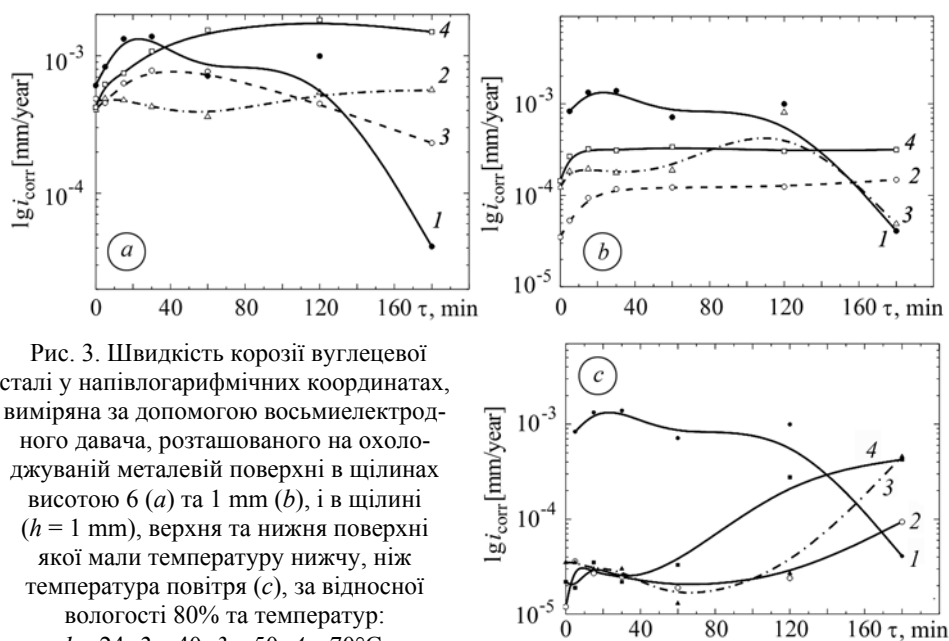


Рис. 3. Швидкість корозії вуглецевої сталі у напівлогарифмічних координатах, виміряна за допомогою восьмиелектродного давача, розташованого на охолоджуваній металевій поверхні в щілинах висотою 6 (a) та 1 mm (b), і в щілині ($h = 1$ mm), верхня та нижня поверхні якої мали температуру нижчу, ніж температура повітря (c), за відносної вологості 80% та температур: 1 – 24; 2 – 40; 3 – 50; 4 – 70°C.

Fig. 3. Corrosion rate of carbon steel at relative humidity 80% in the semi-logarithmic coordinates measured by eight-electrode sensor placed on cooled surfaces in crevices of a height 6 (a) and 1 mm (b), and $h = 1$ mm, the top and bottom surfaces of which were cooler than air (c), at temperatures: 1 – 24; 2 – 40; 3 – 50; 4 – 70°C.

В щілині висотою 1 mm, нижня та верхня поверхні якої мали температуру нижчу, ніж температура повітря, швидкість корозії вуглецевої сталі з підвищенням температури зростає майже на один порядок – від $4,0 \cdot 10^{-5}$ mm/year при 24°C (рис. 3c, крива 1) до $4,23 \cdot 10^{-4}$ mm/year при 70°C (рис. 3c, крива 4). Вже за температури 40°C візуально було видно сконденсовану тонку плівку вологи на поверхні давача (рис. 4c). З підвищенням температури до 70°C на поверхні давача відбувалась крапельна конденсація вологи.

За результатами досліджень встановлено, що восьмиелектродний давач є роботоздатним та чутливим не тільки за умов утворення фазових, візуально види-

мих шарів води на поверхні, але й на початковій стадії конденсації, коли утворюється лише адсорбційна плівка води.

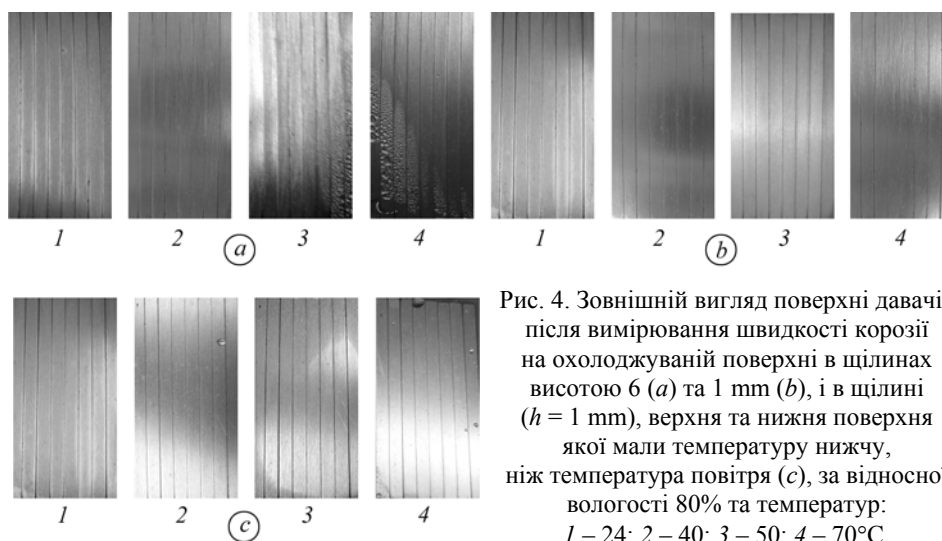


Рис. 4. Зовнішній вигляд поверхні датчиків після вимірювання швидкості корозії на охолоджуваній поверхні в щілинах висотою 6 (a) та 1 мм (b), і в щілині ($h = 1$ мм), верхня та нижня поверхня якої мали температуру нижчу, ніж температура повітря (c), за відносної вологості 80% та температур: 1 – 24; 2 – 40; 3 – 50; 4 – 70°C.

Fig. 4. External view of the sensors at relative humidity 80% placed on the cooled surface in crevices of height 6 (a), and 1 mm (b), $h = 1$ mm (c), the top and bottom surfaces of which were cooler than air after corrosion measurements at temperatures: 1 – 24; 2 – 40; 3 – 50; 4 – 70°C.

ВИСНОВКИ

Досліджено особливості атмосферної корозії вуглецевої сталі за умов утворення адсорбційних та фазових плівок води за допомогою восьмиелектродних електрохімічних датчиків швидкості атмосферної корозії. Встановлено, що зі зменшенням відносної вологості повітря від 100 до 80% максимальні значення швидкості корозії знижуються майже на три порядки від 10^{-2} mm/year до 10^{-5} mm/year. На швидкість атмосферної корозії впливає маса конструкції (зразка) залежно від власної температури та температури навколишнього середовища, що визначає кількість сконденсованої води та час, впродовж якого поверхня залишається вологою після дощу і роси. За відносної вологості повітря 100% на охолоджуваній поверхні швидкість корозії майже на порядок нижча, ніж на неохолоджуваній. На неохолоджуваній поверхні утворювалася тонша плівка води, в якій корозія перебігала з вищою швидкістю. За відносної вологості повітря 80% на охолоджуваній поверхні швидкість корозії підвищувалася майже на порядок порівняно з неохолоджуваною поверхнею. Конденсація води починалася за температури 50°C, що сприяло прискоренню корозійних процесів, тоді як на неохолоджуваній поверхні конденсації не відбувалося. В щілинах висотою 1 мм, температура нижньої та верхньої поверхні яких нижча, ніж температура повітря, конденсація води на поверхні датчика починалася за температури повітря 40°C, що прискорювало перебіг корозійних процесів.

РЕЗЮМЕ. Исследованы особенности атмосферной коррозии углеродистой стали в условиях образования адсорбционных и фазовых пленок влаги с помощью восьмиэлектродных электрохимических датчиков скорости атмосферной коррозии. Установлено, что при уменьшении относительной влажности воздуха от 100 до 80% скорость коррозии уменьшается почти на три порядка – от 10^{-2} mm/year до 10^{-5} mm/year. Скорость коррозии углеродистой стали на охлаждаемой поверхности при относительной влажности воздуха 100% почти на порядок ниже, чем на неохлаждаемой, а при 80% – на порядок выше. На

охлаждаемой поверхности при относительной влажности 80% конденсация влаги начинается при температуре 50°C, в то время, как на неохлаждаемой поверхности конденсации не происходило. В щелях высотой 1 mm, где температура нижней и верхней поверхности была ниже температуры воздуха, конденсация влаги на поверхности датчика начиналась при 40°C, что ускоряло течение коррозионных процессов.

SUMMARY. The peculiarities of atmospheric corrosion of carbon steel when adsorption and phase thin water films are formed were investigated by eight-electrode sensors. It was established that with the decrease of air relative humidity from 100 to 80%, the corrosion rate fell down to nearly three orders of magnitude – from 10^{-2} mm/year to 10^{-5} mm/year. Corrosion rate of carbon steel on the cooled surface at a relative air humidity of 100% was almost an order of magnitude lower than on the uncooled surface, but at relative air humidity of 80% – by an order of magnitude higher than on the uncooled surface. At relative air humidity of 80% water condensation on the cooled surface begins at 50°C, while on the uncooled surface water condensation doesn't take place. In crevices of a height of 1 mm, the top and bottom surfaces of which were cooler than the ambient air temperature the water condensation on the sensor surface started at 40°C, that was one of the reasons of corrosion processes acceleration.

1. *Коррозия.* Справ. изд. / Под. ред. Л. Л. Шрайера. – М.: Металлургия, 1982. – 632 с.
2. *Патент* України на корисну модель № 70510. МПК G01N 17/00, G01N 23/00. Давач для вимірювання швидкості корозії в тонких плівках / Л. І. Ниркова, С. О. Осадчук, С. Л. Мельничук, Н. О. Гапула. – № u2011 15328, заявл. 26.12.2011. – Опубл. 11.06.2012; Бюл. № 11.
3. *Разработка* датчика для определения скорости коррозии сварных металлоконструкций в атмосферных условиях / С. А. Осадчук, Л. И. Ниркова, С. Г. Поляков и др. // Автоматическая сварка. – 2011. – № 7. – С. 50–53.
4. *Визначення* швидкості атмосферної корозії металевих конструкцій методом поляризаційного опору / Л. І. Ниркова, С. Г. Поляков, С. О. Осадчук та ін. // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2011. – № 5. – С. 593–598.
(*Nyrkova L. I., Polyakov S. H., Osadchuk S. O., Mel'nychuk S. L., and Hapula N. O.* Determination of the rate of atmospheric corrosion of metal structures by the method of polarization resistance // *Materials Science.* – 2011. – № 5. – P. 683–688.)
5. *Патент* України на корисну модель № 62693. МПК G01N 17/00. Давач для вимірювання атмосферної корозії металевих конструкцій / С. Г. Поляков, Л. І. Ниркова, С. О. Осадчук, С. Л. Мельничук, Н. О. Гапула, Г. М. Яковенко. – № u2011 1569, заявл. 11.02.2011. – Опубл. 12.09.2011, Бюл. № 17.
6. *Методичний підхід* до дослідження атмосферної корозії вуглецевої сталі / Л. Ниркова, С. Осадчук, С. Л. Мельничук та ін. // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2012. – Спец. випуск № 5. – С. 334–339.

Одержано 12.04.2012