

УДК 620.193

## НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ АТМОСФЕРНОЙ КОРРОЗИИ ЦИНКА И АЛЮМИНИЯ

© В.И. Вигдорович, А.Е. Земсков

Vigdorovich V.I., Zemskov A.E. Some problems of atmospheric corrosion of zinc and aluminium. The atmospheric corrosion of zinc and aluminium under 70–95 % relative humidity in conditional pure air and temperature 6–50° C is studied. The deposit into the total corrosion loss caused by the presence of SO<sub>2</sub> (0,02–10 mg/m<sup>3</sup>) in air is calculated. It is shown that the observed regularities are in a satisfactory accordance with the physical-chemical model of Y.N. Michailovsky and col-laborators.

Атмосферная коррозия металлов вносит весьма ощутимый вклад в громадные общие прямые и косвенные потери. Причем вторые в 2–4 раза превышают первые [1–3].

Систематические совместные исследования, предпринятые учеными стран бывшего СЭВ [4–5], позволили решить целый ряд проблемных вопросов и разработать физико-химическую модель процесса [6–8]. Помимо полученного большого объема экспериментальных данных [6–8], позволяющих проводить прогнозирование коррозионных потерь и расчет скорости коррозии ряда металлов и сплавов применительно к обширной области Европы, они показали избирательность действия конкретной атмосферы (А) на металлы. Агрессивность А по отношению к Zn может не коррелировать с ее воздействием на стали. Иначе говоря, к оценке агрессивности атмосферы следует подходить весьма дифференцированно. Одновременно, по [5], между коррозией металла во внешней и в полужакрытой атмосферах существует стохастическая зависимость. Со снижением коррозионности атмосферы понижается, впрочем, подчас, много резче, агрессивность ее в полужакрытых и, видимо, в неотапливаемых помещениях.

Разработанная на базе указанных исследований физико-химическая модель процесса имеет, по крайней мере, два варианта [7]. В одном из них использована степенная аппроксимация:

$$M = A \tau^n X^m,$$

где  $M$  – интегральная к моменту времени  $\tau$  убыль во времени массы корродирующего металла с единицы площади,  $X$  – концентрация активатора коррозии (SO<sub>2</sub>, Cl<sup>-</sup>),  $n$  и  $m$  – некоторые константы.

В [8] развит метод для случая линейной зависимости скорости коррозии металлов от времени. Его базовая модель применима к металлам и конструкционным материалам, сроки хранения которых определяются уровнем коррозионных потерь (Fe, Ni, Cu, Zn) и не зависят от кинетики фазовых превращений. В его основе лежат следующие допущения:

$$K(\tau) = K_0(1 - \theta), \quad (1)$$

где  $K(\tau)$  и  $K_0$  – соответственно скорости коррозии в любой момент времени  $\tau$  и в начале отсчета,  $\theta$  – степень заполнения поверхности защитным слоем продуктов коррозии. Далее принято:

$$d\theta = b[K_0(1 - \theta) - K' \theta] d\tau, \quad (2)$$

где  $K'$  – скорость разрушения защитного слоя продуктов коррозии,  $b$  – константа.

Из (2) следует

$$d\tau = \frac{d\theta}{bK_0 - b(K_0 - K')\theta} \quad (3)$$

и при условии  $K_0 \gg K'$ , что имеет место, в частности, для углеродистой стали и меди (открытая атмосфере [8]), интегрирование (3) дает

$$\theta = 1 - e^{-\tau b K_0}. \quad (4)$$

Считая (1) и (3), имеем

$$K(\tau) = K_0 e^{-\tau b K_0}. \quad (5)$$

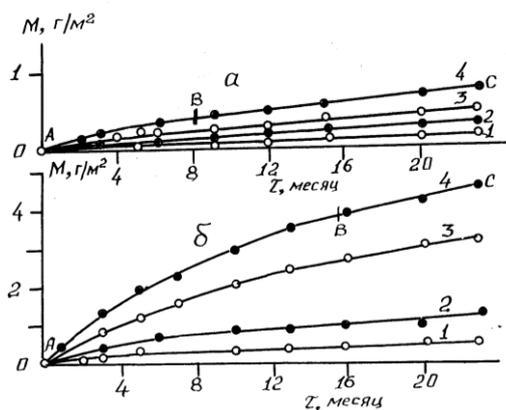
Уравнение (5) действительно, если во времени  $K_0$  асимметрически приближается к нулю. Если же  $K(\tau) \rightarrow K_1 = \text{const} \neq 0$ , уравнение (5) в этой модели следует модифицировать

$$K(\tau) = K_0 e^{-\tau b K_0} + K_1, \quad (6)$$

т. е.  $K(\tau)$  асимптотически приближается к  $K_1$ . Очевидно, что для случая равномерной коррозии (РК) общие коррозионные потери металла  $M$  можно найти из уравнения

$$\int_0^m dM = \int_0^\tau K(\tau) d\tau. \quad (7)$$

Интегрирование (7) с учетом уравнения (6) приводит к выражению



**Рис. 1.** Зависимость интегральных потерь массы ( $M$ ) алюминия (к моменту времени  $\tau$ ) от относительной влажности условно чистого воздуха, температуры и продолжительности испытаний. Относительная влажность воздуха, %: а – 50, б – 95. Температура, °С: 1 – 6, 2 – 18, 3 – 30, 4 – 50

$$M(\tau) = \frac{1}{b}(1 - e^{-\tau b K_0}) + K_1 \tau. \quad (8)$$

Далее модель предполагает, что величина  $M$  зависит от времени нахождения на металлической поверхности полимолекулярных адсорбционных ( $\sum \tau_a$ ) и фазовых ( $\sum \tau_\phi$ ) пленок. Первые существуют при относительной влажности  $H < 100\%$ , вторые – в условиях  $H = 100\%$ . В условно чистой атмосфере на линейном участке зависимости (8), когда  $M(\tau) = K_1 \tau$ , т. е.

$$\frac{1}{b}(1 - e^{-\tau b K_0}) \ll K_1 \tau,$$

величина интегральных потерь (за момент времени  $\tau$ ) единицы видимой поверхности металла может быть получена из уравнения

$$M = K_a \sum \tau_a + K_\phi \sum \tau_\phi,$$

где  $K_a$  и  $K_\phi$  – постоянные во времени скорости коррозии в условиях существования соответствующих адсорбционных и фазовых пленок,  $\sum \tau_a$  и  $\sum \tau_\phi$  – суммарные времена жизни пленок.

Согласно [8], в присутствии в атмосфере стимуляторов процесса ( $SO_2$ ,  $Cl$ ) скорость коррозии металла, покрытого адсорбционными или фазовыми пленками воды, по крайней мере, когда  $K(\tau)$  становится достаточно близким к  $K_1$  (6), линейно зависит от концентрации загрязнителя

$$K(\tau) = [K_{a,\phi} + \rho_{a,\phi} C_3] \sum \tau_{a,\phi},$$

где  $\rho_{a,\phi}$  – коэффициент пропорциональности, характеризующий действующего загрязнителя,  $C_3$  – его концентрация в атмосфере. Величины  $\rho_i$  для ряда металлов табулированы [8].

В настоящем сообщении проанализированы и обобщены экспериментальные данные результатов исследования атмосферной коррозии алюминия (А-7) и цинка (ЦО), образцы которой прямоугольной формы имели размеры  $30 \times 30 \times 5$  мм. Коррозионные испытания проведены при фиксированной влажности воздуха ( $H$ ) в интервале 50–95 % при температурах 6, 18, 30 и 50° С.

Для алюминия экспериментально наблюдаемый вид зависимости  $M(\tau)$  от времени при  $H = 50-95\%$  показан на рис. 1. При  $H = 70\%$  наблюдаемые зависимости качественно идентичны с приведенными на рис. 1, а по абсолютной величине  $M(\tau)$  (при  $\tau = \text{const}$  и  $t = \text{const}$ ) занимает промежуточное положение между  $M(\tau)$  в условно чистой атмосфере соответственно с  $H = 50$  и 95 %. На кривых (рис. 1) четко выделяются два участка. При малых  $\tau$  в области АВ экспериментальных кривых рост  $M$  и понижение  $dM/d\tau$  во времени, видимо, определяется первым членом правой части уравнения (7). Это может иметь место при выполнении условия  $dM/d\tau \gg K_1$ . Затем в некотором временном интервале процесс описывается общим уравнением (7) в силу

$$\frac{1}{b}(1 - e^{-\tau b K_0}) \approx K_1 \tau$$

и, наконец, на участке ВС можно пренебречь первым членом правой части зависимости (8), т. е.

$$\frac{1}{b}(1 - e^{-\tau b K_0}) \ll K_1 \tau.$$

Протяженность участка АВ существенно возрастает с повышением температуры и относительной влажности (табл. 1).

Зависимость скорости коррозии алюминия к моменту времени  $\tau_B$  (на линейном участке (BC) кривых рис. 1) от относительной влажности и температуры условно чистого воздуха показана на рис. 2. Зависимость  $K_B = f(t)$  не удается аппроксимировать линейной зависимостью, с другой стороны, следует считать, что  $H_{\text{крит}}(Al) > 70\%$ .

С использованием уравнения

$$K(\tau_{a,\phi}, SO_2) = \rho_{a,\phi} \sum \tau_{a,\phi} \quad (9)$$

рассчитан вклад в скорость коррозии алюминия, обусловленный присутствием оксида серы (IV), как функция концентрации  $SO_2$ .

Таблица 1

Связь протяженности участка АВ ( $\tau_{AB}$ ) при атмосферной коррозии алюминия с температурой и относительной влажностью воздуха

Относительная влажность, %	$\tau_{AB}$ (месяц) при температуре, °С:			
	6	18	30	50
50	3,2	5,0	7,0	8,2
70	4,0	5,0	8,0	13,5
95	8,0	11,0	14,0	15,5

Таблица 2

Связь протяженности участка АВ ( $\tau_{AB}$ ) при атмосферной коррозии цинка с температурой и относительной влажностью условно чистого воздуха

Относительная влажность, %	$\tau_{AB}$ (месяц) при температуре, °C:			
	6	18	30	50
50	4,0	5,0	9,5	11,5
70	4,0	6,0	8,0	12
95	4,0	6,0	7,5	12,5

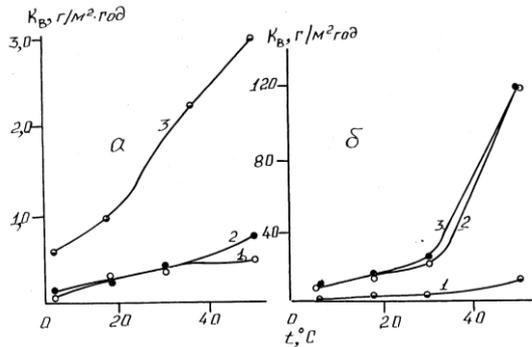


Рис. 2. Зависимость скорости коррозии алюминия (а) и цинка (б) в момент времени, соответствующему точке В на линейном участке зависимости  $M(\tau) = F(\tau)$ , от относительной влажности условно чистого воздуха (Н) и температуры. Н, %: 1 – 50; 2 – 70; 3 – 95

Принято  $\Sigma\tau_{общ} = 3230$  часов,  $\Sigma\tau_a = 2330$  часов,  
 $\rho_a = 1,45 \text{ гм}^{-2} \text{ год}^{-1} / \text{мг м}^{-3} \text{ SO}_2$ ,  
 $\rho_\phi = 0,55 \text{ гм}^{-2} \text{ год}^{-1} / \text{мг м}^{-3} \text{ SO}_2$ .

Соответствующие результаты представлены на рис. 3.

Перейдем к рассмотрению атмосферной коррозии цинка. Характер кривых, описывающих зависимость  $M(\tau) = F(\tau)$  при всех исследованных температурах в изучаемом интервале относительных влажностей условно чистого воздуха, показан на рис. 4. Вновь, как и в случае алюминия, экспериментальные кривые имеют два участка: область АВ с экспоненциальной зависимостью  $dM/dt$  от  $\tau$  и ВС, в котором  $dM/dT = \text{const} = K_1$ . Протяженность участка АВ вновь определяется температурой воздуха (табл. 2), симбатно возрастающей с ее увеличением. Влияние относительной влажности воздуха на участке ВС кривых рис. 4, в отличие от картины, наблюдаемой на алюминии, практически отсутствует в интервале  $H = 70-95\%$  (рис. 2). Очевидно,  $H_{крит} \leq 70\%$ . В ряде случаев, особенно при высокой величине Н, существует  $t_{крит}$ , с которой скорость коррозии резко возрастает (рис. 2). То же характерно и для Al.

Рассчитанная по уравнению (9) скорость коррозии цинка, обусловленная присутствием  $\text{SO}_2$  и определяемая концентрацией оксида серы (IV), приведена на рис. 3б. Приняты те же величины  $\Sigma\tau_i$ , что и для соответствующих расчетов при коррозии алюминия,  
 $\rho_a = 11,9 \text{ гм}^{-2} \text{ год}^{-1} / \text{мг м}^{-3} \text{ SO}_2$   
 $\rho_\phi = 38,4 \text{ гм}^{-2} \text{ год}^{-1} / \text{мг м}^{-3} \text{ SO}_2$ .

ЛИТЕРАТУРА

1. Elliot P., Fewler C.M., Johnson B., Wood C.C. //Agricultural Engineering. 1983. № 1. P. 13-20.
2. Северный А.Э. Система рационального хранения сельскохозяйственной техники: Дис. ... д-ра техн. наук. М., 1988.
3. Батраков В.В., Вигдорович В.И. Техничко-экономические аспекты использования ингибиторов коррозии металлов // Ингибиторы коррозии металлов: Межвуз. сб. науч. работ. М.; Тамбов, 1995. С. 6-21.
4. Стрекалов П., Кноткова Д., Спанили Я. и др. // Защита металлов. 1979. Т. 15. № 1. С. 20-28.
5. Бартонь К., Кноткова Д., Стрекалов П. и др. // Защита металлов. 1979. Т. 15. № 4. С. 408-415.
6. Михайловский Ю.Н., Агафонов В.В., Санько В.А. // Защита металлов. 1977. Т. 13. № 5. С. 515-522.
7. Бартонь К., Черны М. // Защита металлов. 1980. Т. 16. № 4. С. 387-395.
8. Михайловский Ю.Н., Стрекалов П.В., Агафонов В.В. // Защита металлов. 1980. Т. 16. № 4. С. 396-413.

Поступила в редакцию 1 сентября 2000 г.

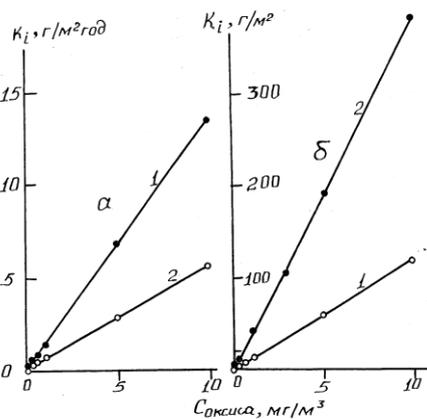


Рис. 3. Рассчитанная по уравнению (9) зависимость скорости коррозии алюминия (а) и цинка (б), покрытых адсорбционной (1) и фазовой (2) пленками, от концентрации  $\text{SO}_2$  в атмосферном воздухе

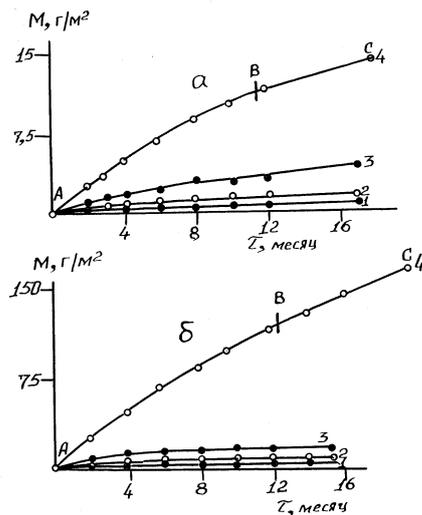


Рис. 4. Зависимость интегральных потерь массы  $M$  цинка (к моменту времени  $\tau$ ) от относительной влажности условно чистого воздуха, температуры и продолжительности испытаний. Остальное см. подпись к рис. 1