

Исследование влияния морской воды на деструкцию погружных морских конструкций

© Н.И. Сидняев, М.А. Бережнова

МГТУ им. Н.Э. Баумана, Москва, 105005, Россия

Исследована коррозионная кинетика морских конструкций для подводных технических средств на базе новых компонентов, обладающих способностью эффективно работать в морской воде и обеспечивающих качественное повышение надежности. Изучено влияние солевого состава морской воды, которая включает в себя в основном хлориды и сульфаты натрия, магния, кальция и калия. Показано, что благодаря большому содержанию хлоридов морская вода обладает высокой способностью к депассивации металлов. На скорость коррозии металлов в морской воде влияет несколько факторов. Выявлено, что общая соленость морской воды влияет на интенсивность коррозионного процесса незначительно, в то время как некоторые отклонения от обычного состава могут в несколько раз увеличить скорость коррозии.

Ключевые слова: подводные аппараты, разрушение поверхности, диссоциация, гидравлические системы, математические модели, коррозия, валентность, морская вода, оценка, химический состав

Введение. Многолетняя практика эксплуатации подводных технических средств (ПТС) ВМФ РФ показала, что значительная масса отказов забортного оборудования связана с выходом из строя систем гидравлики вследствие ее обводнения. Общее количество забортных исполнительных механизмов может достигать нескольких сотен единиц, и каждое из этих устройств являет собой потенциально опасный для разгерметизации системы узел конструкции, так как имеет множество уплотняемых соединений, в том числе выходящих наружу подвижных частей. Основным последствием обводнения морской водой контура системы гидравлики является деструкция рабочей жидкости. Деструкция сопровождается коррозионными разрушениями внутренних частей гидравлического оборудования и снижением сопротивления изоляции в электрических цепях, что вызывает выход системы из строя и невозможность выполнения ПТС запланированных работ. Возможность дальнейшего конструктивного совершенствования характеристик гидроприводного оборудования в части обеспечения наружной герметичности и необходимой надежности в условиях доступных технологий в разветвленных системах на сегодня практически исчерпана.



Рис. 1. Виды механизмов деструкции в морских условиях

Из различных видов коррозии [1–4] в морских условиях (рис. 1) основным является электрохимическая коррозия — разрушение поверхности металла в жидкостях, проводящих электрический ток (электролитах). Например, если в электролит поместить соединенные между собой электроды — металлы, имеющие разные потенциалы, то электрод с более низким потенциалом (анод) будет разрушаться, а по проводнику, соединяющему электроды, будет проходить электрический ток. В судовых условиях электролитом является морская вода, а роль электродов выполняют стальной корпус и бронзовые втулки в дейдвудной трубе и рулевых петлях, а также бронзовый или латунный гребной винт. Медь и ее сплавы, обладая более высоким потенциалом, при контакте со сталью создают катод [5–7]. В результате этого сталь, являющаяся анодом, подвергается значительному коррозионному разрушению.

Борьба с коррозией проводится различными способами. Однако все они представляют собой разновидность одного из следующих методов: легирование, ингибиторная защита, защитные покрытия, а также электрохимическая защита.

Выбор способа защиты зависит от назначения конструкции и условий ее эксплуатации [8–10]. Для повышения коррозионной стойкости стали в качестве легирующих элементов применяют хром, никель, титан, молибден и некоторые другие элементы. Достаточная эффективность коррозионно-стойкой стали в морской воде обеспечивается только при содержании в ней легирующих элементов более 18 %, что значительно повышает стоимость стали. По этой причине легирование не нашло широкого распространения в судостроении.

В качестве ингибиторов, или замедлителей, коррозии используются вещества, которые при добавлении в небольших количествах к агрессивной среде замедляют или предупреждают коррозию. Ингибиторную защиту применяют только в закрытых объемах [9], поэтому она может использоваться главным образом на нефтеналивных судах для предупреждения коррозии внутренних поверхностей грузовых танков. В этом случае ингибиторы могут вводиться как в нефтепродукты, так и в принимаемую балластную воду.

Наиболее простая защита от коррозии — это нанесение на поверхность металла защитной пленки [10].

Цели и задачи настоящей работы — исследовать коррозионные процессы в морской среде, определить характер и скорость морской коррозии по совокупности химических факторов (общая соленость, pH, концентрация растворенных газов, прежде всего O₂, H₂S, SO₂, CO₂, концентрация хлоридов, карбонатов, сульфатов), а также влияние температуры, давления, скорости движения воды или воздуха, наличие в воде твердых частиц.

Влияние солевого состава морской воды на коррозионную стойкость. Морская вода является хорошо аэрированным (4...10 мг/л O₂) нейтральным (pH = 7,3–8,6) электролитом с высокой электропроводностью, обусловленной наличием солей (2...40 %). Средняя соленость открытых морей и океанов составляет 35 ‰. Можно перевести хлорность в соленость по зависимости $S \text{ ‰} = 1,80655Cl\%$. Для расчета связи используется развернутая зависимость

$$S \text{ ‰} = -0,08996 + 28,29720R_{15} + 12,80832R_{15}^2 - \\ -10,67869R_{15}^3 + 5,98624R_{15}^4 - 1,32311R_{15}^5,$$

где R_{15} — отношение электропроводности пробы воды к электропроводности воды соленостью ровно 35 ‰ с условием, что обе пробы выдерживаются при одной и той же температуре (15 °C для R_{15}) и при атмосферном давлении.

Практическую соленость S можно определить через отношение K_{15} электропроводности пробы морской воды при 15 °C и атмосферном давлении к электропроводности воспроизводимого стандарта — раствора хлористого калия (32,4356 г/кг раствора) при тех же условиях. Так, $K_{15} = 1$ соответствует $S = 35 \text{ ‰}$. Практическая соленость

$$S = a_0 + a_1K_{15}^{1/2} + a_2K_{15} + a_3K_{15}^{3/2} + a_4K_{15}^2 + a_5K_{15}^{5/2}, \quad (1)$$

где $2 \text{ ‰} \leq S \leq 42 \text{ ‰}$; $a_0 = 0,0080$; $a_1 = -0,1692$; $a_2 = 25,3851$; $a_3 = 14,0941$; $a_4 = -7,0261$; $a_5 = 2,7081$ ($\sum a_i = 35$).

Солемеры измеряют непосредственно значение величины R_t с соответствующей температурой t , но наблюдения обычно дают значение величины R , представляющей собой отношение электропроводности к стандартной электропроводности при $S = 35 \text{ ‰}$, $t = 15 \text{ °C}$ и $p = 0$, где p — давление, отсчитываемое от 10^5 Па. Величина R выражается произведением трех множителей:

$$R = R_p r_t R_t,$$

где R_p — отношение электропроводности *in situ* к электропроводности той же пробы при той же температуре и $p = 0$; r_t — отношение электропроводности эталонной воды с практической соленостью 35 ‰ при температуре t к ее электропроводности при 15 °C. По определению R_{15} имеет то же значение, что и K_{15} , следовательно, R_{15} может быть использовано для вычисления практической солености по уравнению (1). Необходимо только ввести поправку ΔS на разность между R и R_{15} . Окончательно уравнение для расчета практической солености принимает следующий вид:

$$S = a_0 + a_1 R_t^{1/2} + a_2 R_t + a_3 R_t^{3/2} + a_4 R_t^2 + a_5 R_t^{5/2} + \Delta S, \quad (2)$$

$$\text{где } \Delta S = \frac{t-15}{1+k(t-15)} (b_0 + b_1 R_t^{1/2} + b_2 R_t + b_3 R_t^{3/2} + b_4 R_t^2 + b_5 R_t^{5/2})$$

$$(k=0,0162; \quad b_0 = 0,0005; \quad b_1 = -0,0056; \quad b_2 = -0,0066; \quad b_3 = -0,0375; \\ b_4 = 0,0636; \quad b_5 = -0,0144).$$

В составе природных вод ионы водорода занимают особое положение [4]. Абсолютное содержание их по сравнению с другими ионами ничтожно, но роль в природных растворах чрезвычайно велика. Кроме солей сильных кислот и сильных оснований (типа NaCl, K₂SO₄ и т. п.) вода морей и океанов содержит соли слабых кислот и сильных оснований. Эти соли, подвергаясь гидролизу, образуют сложную систему равновесий между компонентами диссоциации слабых кислот. Так, содержание солей, ‰: в заливе Кара-Богаз — 16; в Красном море — 4,1; в Средиземном море — 3,9; в Атлантическом океане — 3,5; в Черном море — 1,7; в Финском заливе — 0,4; в речной воде — 0,03.

Соотношения между возникающими компонентами описываются законом действия масс, а состояние равновесия систем зависит от температуры, гидростатического давления и ионной силы раствора. Например, воздействие давления [11–13] смещает равновесие химической системы в сторону образования продуктов реакции, имеющих меньший объем, изменение константы равновесия описывается уравнением

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial p}\right)_T = -\Delta V^0 / (RT),$$

где V^0 — разность парциальных молярных объемов продуктов диссоциации и исходных веществ.

Для диссоциации воды температура имеет отрицательное значение, поэтому $K_{\omega}^p / K'_{\omega}$ возрастает с увеличением давления (рис. 2). Протоны не могут существовать свободно [14], они внедряются в молекулы воды, образуя ионы гидроксония H_3O^+ , и далее гидратируются в комплекс H_9O_4^+ . Однако для простоты изображения принято употреблять обозначение H^+ .

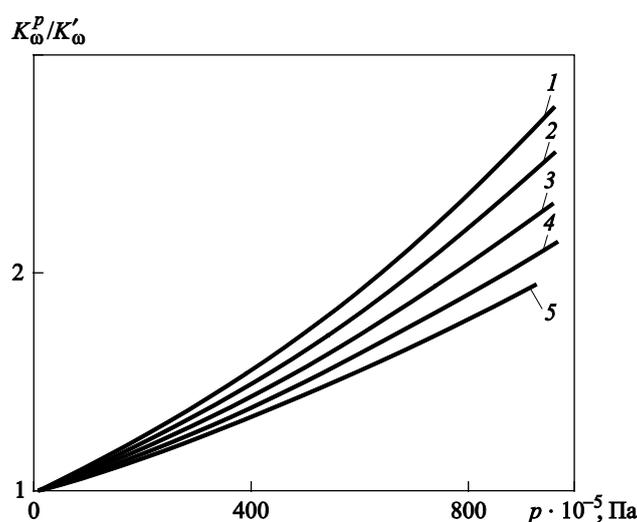


Рис. 2. Зависимость отношения ионного произведения воды ($K_{\omega}^p / K'_{\omega}$) от давления p при температурах $t = 5$ °C (1), 15 °C (2), 25 °C (3), 35 °C (4), 45 °C (5)

Под влиянием силовых полей многочисленных ионов солевого состава морской воды коэффициенты активности индивидуальных ионов уменьшаются, поэтому вывод ионного произведения воды необходимо выполнять с учетом понижения активностей:

$$a_{\text{H}^+} a_{\text{OH}^-} / (55,56 a_{\text{H}_2\text{O}}) = K_{\text{H}_2\text{O}},$$

где $a_{\text{H}^+} = \gamma_{\text{H}^+} [\text{H}^+]$; $a_{\text{OH}^-} = \gamma_{\text{OH}^-} [\text{OH}^-]$, и понижения давления пара растворителя над раствором $a_{\text{H}_2\text{O}} = 1 - 0,000969\text{C}\%$.

Отсюда

$$a_{\text{H}^+} a_{\text{OH}^-} = K_{\text{H}_2\text{O}} \cdot 55,56 a_{\text{H}_2\text{O}} = K_{\omega};$$

$$p a_{\text{H}^+} + p a_{\text{OH}^-} = p K_{\omega},$$

где K_{ω} — термодинамическая константа ионного произведения воды [14].

Для вычисления концентрации $[\text{H}^+]$ необходимо знать коэффициенты активности γ_{H^+} и γ_{OH^-} или воспользоваться концентрационной константой K'_{ω} , представляющей собой частное от деления термодинамической константы K_{ω} на произведение коэффициентов активностей:

$$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_{\omega} / (\gamma_{\text{H}^+} \gamma_{\text{OH}^-}) = K'_{\omega}.$$

Константа K'_{ω} зависит не только от температуры и давления [15], но и от солёности. Она может быть связана с хлорностью воды уравнением

$$pK'_{\omega(20^{\circ}\text{C})} = 14,170 - 0,1517\sqrt[3]{\text{Cl}\%} + 0,0083\text{Cl}\%.$$

Для удобства принято обозначать концентрации ионов водорода и гидроксидов через их десятичные логарифмы, взятые с обратным знаком:

$$p\text{H} = -\lg[\text{H}^+]; \quad p\text{OH} = -\lg[\text{OH}^-].$$

Выражение результатов ($p\text{H}_B$) требует приведения измеренной $p\text{H}$ к температуре:

$$p\text{H}_B = p\text{H}_{\text{изм}} + \Delta p\text{H}_S + \Delta p\text{H}_t + \alpha(t_b - t'_{\omega}) + \gamma(t'_{\omega} - t_{\omega}),$$

где $\Delta p\text{H}_S$ — поправка на разность солёностей стандартных растворов и морской воды; $\Delta p\text{H}_t$ — поправка на приведение температуры шкалы к температуре 18 °С, при которой шкала калибровалась; $\alpha(t_b - t'_{\omega})$ — поправка на разность температур шкалы и пробы морской воды в момент измерения; $\gamma(t'_{\omega} - t_{\omega})$ — поправка на приведение температуры пробы морской воды к температуре внешней среды.

Электрометрический метод даёт $p\text{H}$ в единицах активности, исключает субъективные ошибки и требует введения только одной поправки:

$$p a_{\text{H}^+} = p a_{\text{H}^+(\text{изм})} + \gamma(t'_{\omega} - t_{\omega}).$$

Здесь рН морской воды можно определить режимом растворенного оксида углерода и соотношениями между слабыми кислотами и их производными, возникающими при гидролизе солей:



По закону действия масс первая константа диссоциации угольной кислоты $K_1 = a_{\text{H}^+} [\text{HCO}_3^-] / a_{\text{H}_2\text{CO}_3}$, откуда

$$a_{\text{H}^+} = a_{\text{H}_2\text{CO}_3} K_1 / [\text{HCO}_3^-] = a_{\text{CO}_2} a_{\text{H}_2\text{O}} K_1 / [\text{HCO}_3^-].$$

О температурном коэффициенте рН морской воды и давлении можно судить по поправкам к рН на разность температур в момент измерения (таблица).

Изменение рН морской воды с увеличением давления при 5 и 0 °С

$p \cdot 10^5$, Па	рН при 10^5 Па и 5 °С				рН при 10^5 Па и 0 °С			
	7,6	7,8	8,0	8,2	7,6	7,8	8,0	8,2
250	-0,107	-0,102	-0,098	-0,096	-0,112	-0,107	-0,103	-0,100
500	-0,212	-0,203	-0,197	-0,192	-0,222	-0,213	-0,205	-0,200
750	-0,316	-0,304	-0,294	-0,288	-0,330	-0,318	-0,308	-0,300
1000	-0,417	-0,402	-0,391	-0,383	-0,437	-0,422	-0,409	-0,399

Окислительно-восстановительный потенциал. Окислительно-восстановительный потенциал E_h (редокс-потенциал) количественно связан с рН раствора и определяется совокупностью присутствующих в морской воде окислителей и окисленных либо восстановленных форм различных элементов. Измерение E_h осуществляется с помощью элемента, образованного опущенной в раствор платиновой пластиной и каломельным электродом сравнения. Нормально азрированная вода океана характеризуется довольно высоким E_h — около +400 мВ (200...450 мВ).

Связь E_h с растворенным кислородом и рН выражается зависимостью

$$E_h = E_0 + [2,303RT/(4F)] \lg P_{\text{O}_2} - (2,303RT/F) \text{pH}, \quad (3)$$

где E_0 — стандартный окислительный потенциал реакции $2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \rightleftharpoons \text{O}_{2(\text{газ})} + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$; T — абсолютная температура; F — число Фарадея; P_{O_2} — парциальное давление O_2 .

После подстановки постоянных величин в зависимость при 25 °С связь принимает вид

$$E_h = 0,810 + 0,0145 \lg P_{O_2} - 0,059 \text{pH}.$$

В результате проведения специальных исследований было установлено, что колебания в содержании молекулярного кислорода сравнительно слабо влияют на E_h . Более четко проявляется зависимость между E_h и рН:

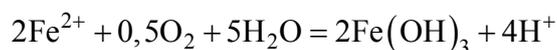
$$E_h = 0,810 - 0,058 \text{pH}.$$

Связь E_h с соотношением окисленной [ок] и восстановленной [вос] форм данного элемента и рН, если в реакции участвуют ионы водорода, выражается уравнением Нернста в форме, принятой в электрохимии:

$$E_h = E_0 + (0,0591/n) \lg ([\text{ок}]/[\text{вос}]) [\text{H}^+]^m,$$

где E_0 — нормальный редокс-потенциал данной системы при равенстве концентраций окисленной и восстановленной форм; n — количество отданных или приобретенных электронов; m — число ионов водорода в данной реакции.

Для микроэлементов, концентрации которых в морской воде малы, именно E_h регулирует степень их окисленности в растворе. Так, окислительные условия аэрированной морской среды делают практически невозможным существование таких элементов, как Mn, Fe и S в состоянии низших степеней окисления. Единственным устойчивым соединением серы является сульфат-ион, а реакции



сдвинуты в сторону образования гидратированного оксида Mn и гидроксидов Fe. Подобное состояние свойственно и многим другим микроэлементам.

Зависимость устойчивости форм элементов переменной валентности от E_h и рН раствора иллюстрируется на примере серы специальными диаграммами (рис. 3). Так, ион SO_4^{2-} в диапазоне рН океана устойчив при E_h , превышающем 300 мВ; при более низких E_h этот ион восстанавливается.

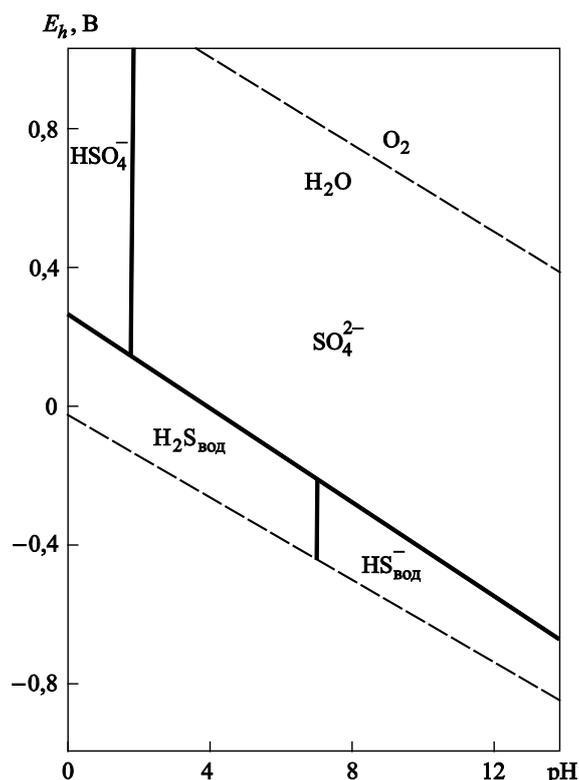


Рис. 3. Возможность существования различных соединений серы в зависимости от E_h и pH при 25 °С и атмосферном давлении
(--- — границы внешней области)

Разрушение конструкционных материалов в морской среде.

При воздействии морской воды на судовые конструкции, изготовленные из разных металлов и сплавов, возможны самые разнообразные виды коррозионных разрушений: коррозия равномерная, неравномерная, избирательная, пятнами, язвами, точечная, межкристаллитная, растрескивания и подповерхностная. Первые два вида коррозии снижают прочность конструкций за счет уменьшения сечения ее элементов. Местная коррозия, к которой относятся все остальные виды, может привести к сквозным разрушениям листов судовой обшивки на больших участках.

Процессы электрохимической коррозии металлов относятся к окислительно-восстановительным, поскольку они сопровождаются переходом электронов от одних участников реакции к другим. Мерой окислительно-восстановительной способности веществ являются электродные потенциалы. Благодаря разным свойствам цинка и меди

плотность свободных электронов в металлах будет разной, поэтому при замыкании цепи металлическим проводником и электролитическим ключом в ней потечет ток, электроны начнут переходить от цинковой пластинки к медной. В результате цинк растворяется, а медь выделяется из раствора. Электродные потенциалы зависят не только от природы металлов, но и от концентрации их ионов в растворе:

$$E = E_0 + \left(\frac{RT}{nF} \right) \ln C = E_0 + \left(\frac{0,058}{n} \right) \lg C,$$

где C — активность ионов в растворе, моль/л; n — количество электронов, отдаваемых атомом металла.

Тогда ЭДС медно-цинкового элемента

$$\varepsilon = \left(E_0 + \frac{0,058}{2} \lg C_{\text{Cu}^{2+}} \right)_{\text{Cu/Cu}^{2+}} - \left(E_0 + \frac{0,058}{2} \lg C_{\text{Zn}^{2+}} \right)_{\text{Zn/Zn}^{2+}}.$$

Ввиду неравномерного характера растворения стали при ее анодной поляризации в средах, содержащих хлор-ионы, и непостоянства во времени общей площади питтингов невозможно непосредственно определить истинную плотность анодного тока в питтинге. Вследствие этого изучение кинетики анодного растворения стали по отношению к активной поверхности питтинга осложняется. Обойти эти затруднения можно двумя путями. Во-первых, тем или иным способом можно определить изменение активной площади питтинга во времени и отнести наблюдаемый анодный ток к истинной площади питтинга для каждого момента времени, предполагая при этом, что анодный ток растворения металла на пассивных участках поверхности несуществен. Во-вторых, можно построить модель искусственного питтинга, в которой поверхность питтинга остается постоянной во времени. Такая модель позволит изучить кинетику анодного процесса растворения как в конечной стадии, так и в начальный момент роста питтинга.

Например, работа коррозионного гальванического элемента складывается из следующих основных ступеней.

1. Анодный процесс — переход ионов металла (Me) в раствор и их гидратация: $ne^- \leftarrow [ne^- \text{Me}^{n+}] \rightarrow \text{Me}^{n+} m\text{H}_2\text{O}$. Накопление электронов в металле и катионов в растворе будет уменьшать электродный потенциал и тормозить дальнейшее протекание анодного процесса.

2. Катодный процесс — ассимиляция электронов каким-либо деполаризатором, содержащимся в растворе. Деполаризатором (D) может выступать атом или ион, способный восстанавливаться на катоде: $e^- + D \rightarrow [De^-]$.

3. Перетекание электричества между анодами и катодами в металле осуществляется движением электронов от анодных участков к катодным, а в растворе — движением катионов от анодных участков к катодным и движением анионов в обратном направлении.

4. Образование продуктов коррозии. При работе коррозионного элемента у анодов накапливаются ионы металла, у катодов повышается щелочность за счет образования ионов OH^- при кислородной деполяризации. В зоне границы между катодом и анодом мигрирующие ионы металлов и OH^- дают осадки гидроксидов: $\text{Al}(\text{OH})_3$ при $\text{pH} > 4,1$, $\text{Zn}(\text{OH})_2$ при $\text{pH} > 5,2$, $\text{Fe}(\text{OH})_2$ при $\text{pH} > 5,5$, $\text{Cd}(\text{OH})_2$ при $\text{pH} > 6,7$.

Начальная сила тока короткозамкнутого коррозионного элемента определяется отношением разности потенциалов катода и анода при отсутствии тока к сумме анодного, катодного и электролитного сопротивлений:

$$I = (E_{0(\text{K})} - E_{0(\text{A})}) / (R_a + R_k + R).$$

Если в катодном процессе окислители выступают ускорителями, то, действуя на анод, они способствуют образованию защитной пленки и, как следствие, замедлению коррозии. К таким ингибиторам относятся O_2 , H_2O_2 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (в отсутствие Cl^-), NO_2^- , NO_3^- , а также щелочи NaOH и KOH , способствующие выделению гидроксидов на корродирующих поверхностях.

К катодным замедлителям относятся: 1) вещества, поглощающие кислород и ослабляющие кислородную деполяризацию, например сульфит натрия: $\text{Na}_2\text{SO}_3 + 0,5\text{O}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4$; 2) вещества, экранирующие площадь катода; из них наиболее важен CaCO_3 .

Многие вещества из химического состава морской воды действуют в качестве стимуляторов коррозии. Анодные ускорители разрушают защитную пленку на анодных участках, что ускоряет анодный процесс. Такими ускорителями служат ионы Cl^- , Br^- , I^- . Механизм их разрушающего действия заключается в том, что ионы галогенов, адсорбируясь поверхностью оксидной пленки, замещают кислород в пленке. В результате образуются хорошо растворимые галогены металлов и поры в защитной пленке. При наличии в воде NH_4^+ и кислорода возможно образование медно-аммиачных комплексных ионов.

Испытания углеродистых и низколегированных сталей в морской воде показали, что средняя скорость их коррозии находится в пределах 0,054...0,065 мм/год, а наибольшая глубина язв — в преде-

лах 0,39...0,71 мм. На рис. 4 приведены зависимости интенсивности скорости коррозии Δm от времени в различных акваториях морей.

С увеличением скорости потока морской воды до 30 м/с скорость коррозии возрастает почти в 20 раз. Например, коррозионно-стойкие стали пассивируются, но в морской воде их пассивное состояние неустойчиво.

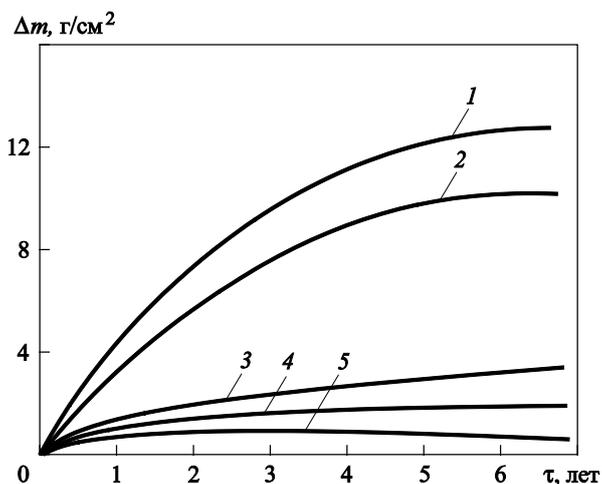


Рис. 4. Интенсивность коррозии подводных частей морских конструкций в зависимости от времени:

1 — вода Северного моря; 2 — вода Средиземного моря; 3 и 4 — чистая морская вода с высоким содержанием соединений кальция соответственно загрязненная промышленными отходами и без бытовых и промышленных загрязнений; 5 — вода Черного моря

Анализ механизмов коррозионной активности морской воды.

Главным компонентом, определяющим коррозионную агрессивность морской воды, являются галоидные ионы, концентрация которых достигает 30 г/л. Поэтому на практике для имитации действия морской воды применяют ускоренные испытания в хлоридных растворах.

Испытания в морской воде отличаются от испытаний в таких растворах более локальным развитием коррозии и приводят к большей глубине поражений при меньших общих потерях, например, массы (см. рис. 4). В морской воде более четко и ярко по сравнению с 3%-ным раствором NaCl проявляются структурные виды коррозии, характерные для ряда алюминиевых сплавов. Экспериментальные данные [6, 7, 9] показывают, что коррозионная стойкость алюминия и его сплавов в морской воде значительно ниже, чем в атмосферных условиях, и существенно снижается по мере увеличения глубины погружения в морскую воду. Это связано прежде всего с уменьшением

концентрации кислорода в воде. Такая зависимость коррозии от содержания кислорода характерна практически для всех металлов, находящихся в пассивном состоянии. Глубина питтинговой коррозии на алюминии различных марок в ряде случаев может быть заметно больше, чем на некоторых низколегированных сплавах. Чем чище по примесям алюминий, тем больше может быть максимальная глубина поражений.

Относительно высокой коррозионной стойкостью характеризуются низко- и среднелегированные сплавы системы Al — Mg, что и определяет их широкое применение в качестве важных конструктивных материалов в морских гидротехнических устройствах.

Неправильная термообработка полуфабрикатов из сплава с содержанием Mg более 3,5 % и особенно свыше 5 % приводит в ряде случаев к резкому снижению коррозионной стойкости из-за появления чувствительности к морской воде. Искусственное старение сплавов приводит к заметному уменьшению коррозионной стойкости из-за появления чувствительности к морской воде. По этой же причине сварные соединения сплавов системы Al — Mg — Si являются нестойкими в морской воде. Значительно понижается коррозионная стойкость сварных соединений сплавов системы Al — Mg. Сплавы системы Al — Zn — Mg в большинстве случаев бывают нестойкими в морской воде из-за высокой чувствительности, которая особенно сильно развивается вблизи сварных швов. Высоколегированные сплавы D16T и B95T1 в морской воде также подвержены интенсивной коррозии, скорость которой значительно выше, чем в атмосферных условиях. На сплаве B95 развивается язвенная коррозия с глубиной, приблизительно соответствующей глубине коррозии на низко- и среднелегированных алюминиевых сплавах.

Данные за 10 и 16 лет выдержки в морской воде стойких алюминиевых сплавов подтверждают вывод о том, что коррозия в этой агрессивной среде, так же как и в обычной воде и в атмосфере, идет с торможением скорости роста питтинга во времени. Повышение коррозионной стойкости происходит не только в результате увеличения эффективности действия «катодных элементов», но и вследствие возрастания общей суммы легирующих элементов в сплаве.

В морской воде контактная коррозия значительно опаснее, чем в атмосферных условиях. Степень опасности контактной коррозии алюминиевых сплавов в 3,5%-ном растворе NaCl уменьшается в ряду медь — сталь — коррозионно-стойкая сталь — титановый сплав.

Относительно высокая электропроводность морской воды в значительной мере облегчает защиту алюминиевых сплавов электрохимическим способом. Очень эффективно в данном случае применение анодных плакировок. Результаты испытаний показывают высокую

надежность плакировок, содержащих цинк. Коррозионная стойкость после одного года испытаний на таком металле (0,4 мм) заметно выше, чем на металле без плакировки (3,2 мм) [9].

Сплавы системы Al — Mg и другие алюминиевые сплавы могут быть довольно легко защищены при использовании расходимых анодов. Наиболее эффективными считаются аноды из сплавов на основе системы Al — Zn — Hg. Наряду с этими можно применять аноды на основе цинка и алюминиевого сплава системы Al — Zn — Mg. Применять аноды из магния нельзя, так как это приводит к перезащите в результате повышения pH около катода.

Применение алюминиевых сплавов в морских средах постоянно растет. Алюминиевые корпуса небольших судов не окрашиваются. Окрашивание обычно проводят для предотвращения биологического обрастания корпусов и их очистки от него. При этом применяют составы на основе оловянно-органических соединений. Для крепежа можно использовать детали, выполненные из стали, но обязательно с покрытием. Лучшим покрытием является цинк (горячее цинкование), а также алюминиевые сплавы (горячее алюминирование).

Заключение. Морская вода представляет собой раствор многочисленных солей. Коррозионные процессы в такой среде сложнее, чем в искусственных растворах солей. Характер и скорость морской коррозии определяются совокупностью химических факторов (общая соленость, pH, концентрация растворенных газов, прежде всего O₂, H₂S, SO₂, CO₂, концентрации хлоридов, карбонатов, сульфатов). Из физических факторов наибольшее влияние оказывают температура, давление, скорость движения воды или воздуха, наличие в воде твердых частиц, пузырьков воздуха. В воде Мирового океана с соленостью 35 мг/л наибольшую долю составляет NaCl.

В работе изучены главные компоненты солевого состава воды океанов, а именно 11 элементов основного солевого состава: Cl, Na, Mg, S, Ca, K, Br, C, Sr, B, F. Морская вода содержит эти элементы в форме растворенных элементарных ионов, комплексов, ионов и молекул кислородсодержащих кислот. В сумме ионы и соединения главных компонентов составляют 99,99 % массы всех растворенных в океанской воде минеральных веществ. Контакт разнородных металлов в морской воде приводит к усилению коррозии более электроотрицательного металла и снижению (или подавлению) коррозии более положительного.

Возможность автоматически выявлять электрический потенциал на поверхности корпуса позволяет увеличивать или уменьшать выходной ток с анода. Таким способом подводные объекты получают постоянный оптимальный уровень защиты. Резкое усиление коррозии металлоконструкций в морской воде, иногда в десятки раз, может

иметь место в зоне действия блуждающих токов или токов утечки, когда поверхность металла подвергается сильной анодной поляризации под действием стекающего тока. Именно из-за наличия в морской воде растворенных хлоридов (ионов-активаторов СГ) она обладает депассивирующим действием по отношению к металлической поверхности (разрушает пассивные пленки на поверхности металла и предотвращает их появление).

В качестве основного ингредиента морской воды выступает «хлорность» — число граммов ионов хлора, эквивалентное сумме галогенов, содержащихся в 1 кг морской воды. При оценке стойкости подводного оборудования, используемого на приморских объектах, следует учитывать коррозионное воздействие на металл не только морской воды, но и морской атмосферы.

Работа выполнена при частичном финансировании РНФ по проекту № 19-11-0230 «Разработка иерархических математических моделей и эффективных вычислительных алгоритмов для решения комплексных научно-технических проблем криолитозоны».

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Маршаков И.К., Введенский А.В., Кондрашин В.Ю., Боков Г.А. *Анодное растворение и селективная коррозия сплавов*. Воронеж, Изд-во Воронеж. гос. ун-та, 1988, 205 с.
- [2] Староконь И.В., Ивненко Ю.В. Исследование коррозионных процессов опорных блоков морских стационарных платформ в условиях Черного моря. *Фундаментальные исследования*, 2015, № 10-1, с. 72–76. URL: <http://fundamental-research.ru/ru/article/view?id=39126> (дата обращения: 08.10.2019).
- [3] Фонтана М., Стэйл Р., ред. *Достижения науки о коррозии и технология защиты от нее: коррозионное растрескивание металлов*. Москва, Металлургия, 1985, 487 с.
- [4] Фаличева А.И., Водянов Ю.М. *Коррозия металлов и противокоррозионная защита*. Воронеж, Центр.-Чернозем. кн. изд-во, 1981, 111 с.
- [5] Юхневич Р., Богданович Е., Валашковский Е., Видуховский А. *Техника борьбы с коррозией*. Ленинград, Химия, 1980, 224 с.
- [6] Бэкман В., Швенк В. *Катодная защита от коррозии*. Москва, Металлургия, 1984, 496 с.
- [7] Староконь И.В., Фролова Н.В., Романенко О.А., Болбот Н.В. Коррозионные процессы в условиях морских нефтегазовых месторождений и их влияние на усталостное трещинообразование. *Современные наукоемкие технологии*, 2013, № 5, с. 81–84.
- [8] Иоссель Ю.Я., Кленов Г.Э. *Математические методы расчета электрохимической коррозии и защиты металлов*. Москва, Металлургия, 1984, 271 с.
- [9] Шрайер Л.Л., ред. *Коррозия*. Москва, Металлургия, 1981, 631 с.
- [10] Степанов И.А., Савельева Н.Я., Фиговский О.Л. *Антикоррозионная служба предприятий*. Москва, Металлургия, 1987, 240 с.

- [11] Сидняев Н.И., Говор С.А. Деструкция металлических поверхностей гидравлических систем в морской воде. Юрков Н.К., ред. *Тр. междунар. симп. «Надежность и качество»*. Пенза, Изд-во ПГУ, 2014, т. 2, с. 199–202.
- [12] Сидняев Н.И., Горняков И.Н. Прикладные расчеты внешних нагрузок на морские сооружения. *Фундаментальные проблемы системной безопасности. Сб. науч. ст., вып. 4*. Москва, ОАО «ВПК «НПО машиностроения», 2014, с. 377–387.
- [13] Сидняев Н.И. Гидродинамические особенности при подводном взрыве. *Вопросы оборонной техники. Сер. 16: Технические средства противодействия терроризму*, 2013, № 11–12, с. 70–79.
- [14] Крылов Д.А., Сидняев Н.И., Ильина Ю.С., Федотов А.А. Обзор и анализ исследований теплообмена в стратифицированной морской воде в условиях термической конвекции. *Инженерный журнал: наука и инновации*, 2013, вып. 2. DOI: 10.18698/2308-6033-2013-2-612
- [15] Крылов Д.А., Сидняев Н.И., Федотов А.А. Обтекание колеблющегося крыла потоком идеальной несжимаемой жидкости. *Инженерный журнал: наука и инновации*, 2013, вып. 2. DOI: 10.18698/2308-6033-2013-2-607

Статья поступила в редакцию 08.10.2019

Ссылку на эту статью просим оформлять следующим образом:

Сидняев Н.И., Бережнова М.А. Исследование влияния морской воды на деструкцию погружных морских конструкций. *Инженерный журнал: наука и инновации*, 2019, вып. 10. <http://dx.doi.org/10.18698/2308-6033-2019-10-1926>

Сидняев Николай Иванович — д-р техн. наук, профессор, заведующий кафедрой «Высшая математика» МГТУ им. Н.Э. Баумана. Автор более 380 научных статей, двух монографий, пяти книг. Область научных интересов: прикладная математика, механика, численные методы. e-mail: Sidn_ni@mail.ru

Бережнова Мария Андреевна — инженер 2-й категории кафедры «Высшая математика» МГТУ им. Н.Э. Баумана. e-mail: mari.berezh@mail.ru

Investigation of the sea water effects of on the destruction of submersible marine structures

© N.I. Sidnyaev, M.A. Berezhnova

Bauman Moscow State Technical University, Moscow, 105005, Russia

The paper describes the study of corrosion kinetics of marine structures for underwater technical facilities on the basis of new components having the ability to work effectively in the sea water environment and provide a qualitative increase in reliability. The effects of the sea water salt composition including mainly chlorides and sulfates of sodium, magnesium, calcium and potassium are studied. It is shown that due to the high content of chlorides, seawater is characterized by high ability to depassivate metals. The rate of metal corrosion in seawater is influenced by a number of factors. It was found that the general salinity of sea water does not strongly affect the intensity of the corrosion process, while some deviations from the usual composition can make the corrosion rate higher in several times.

Keywords: *submersibles, surface destruction, dissociation, hydraulic systems, mathematical models, corrosion, valence, seawater, assessment, chemical composition*

REFERENCES

- [1] Marshakov I.K., Vvedensky A.V., Kondrashin V.Yu., Bokov G.A. *Anodnoe rastvorenie i selektivnaya korrozija splavov* [Anodic dissolution and alloy selective corrosion]. Voronezh, Voronezh State University Publ., 1988, 205 p.
- [2] Starokon I.V., Ivnenko Yu.V. *Fundamentalnye issledovaniya — Fundamental research*, 2015, no. 10-1, pp. 72–76. Available at: <http://fundamental-research.ru/ru/article/view?id=39126> (accessed October 8, 2019).
- [3] Tien J.K., Davidson J.M. *Advances in Corrosion Science and Technology*. Fontana M.G., Staehle R.W., eds. US, Springer Publ., 1980, 365 p. [In Russ.: Tien J.K., Davidson J.M. Dostizheniya nauki o korrozii i tekhnologiya zashchity on nee: korrozionnoe rastreskivanie metallov. Moscow, Metallurgiya Publ., 1985, 487 p.]
- [4] Falicheva A.I. *Korroziya metallov i protivokorroziionnaya zashchita*. [Metal corrosion and anticorrosion protection]. Voronezh, Tsentr.-Chernozemn. Knizhn. Publ., 1981, 111 p.
- [5] *Tekhnika przeciwkorozyina*. Warszawa, Cz. 1, 1973, Cz. 2, 1976 [In Russ.: Tekhnika borby s korroziyey. Leningrad, Khimiya, Leningradskor otdelenie Publ., 1980, 224 p.]
- [6] Von Baeckmann W., Schwenk W. *Handbuch des kathodischen Korrosionsschutzes*. Weinheim Publ., 1980 [In Russ.: Von Baeckmann W., Schwenk W. Katodnaya zashchita ot korrozii: spravochnik. Moscow, Metallurgiya Publ., 1984, 496 p.]
- [7] Starokon I.V., Frolova N.V., Romanenko O.A., Bolbot N.V. *Sovremennye naukoemkie tekhnologii — Modern high technologies*, 2013, no. 5, pp. 81–84.
- [8] Iossel Yu.A., Klenov G.E. *Matematicheskie metody rascheta elektrokhimicheskoy korrozii i zashchity metallov: spravochnik* [Mathematical methods of calculation of electrochemical corrosion and protection of metals: Handbook]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1984, 271 p.

- [9] Shreir L.L., ed. *Corrosion. Reference book*. Newnes Publ., 1976, 1232 p. [In Russ.: Shreir L.L., red. Korroziya. Spravochnik. Moscow, Metallurgiya Publ., 1981, 631 p.].
- [10] Stepanov I.A., Savelyeva N.Ya., Figovsky O.L. *Antikorrozionnaya sluzhba predpriyatij: spravochnik* [Anticorrosion service of enterprises: Reference book]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1987, 240 p.
- [11] Sidnyaev N.I., Govor S.A. Destruktsiya metallicheskih poverkhnostey gidravlicheskih sistem v morskoy vode [Destruction of hydraulic system metal surfaces in seawater]. *Trudy mezhdunarodnogo simpoziuma "Nadezhnost i kachestvo"* [Proceedings of the international Symposium "Reliability and quality"]. In 2 vols. Vol. 2. Yurkov N.K., ed. Penza, PGU Publ., 2014, pp. 199–202.
- [12] Sidnyaev N.I., Gorniyakov I.N. Prikladnye rashchety vneshnikh nagruzok na morskije sooruzheniya [Applied calculations of external loads on marine structures]. In: *Fundamentalnye problemy sistemnoy bezopasnosti. Sbornik nauchnykh statey. Vypusk.4. Vychislitelnyy tsentr im. A.A. Dorodnitsyna* [Fundamental problems of system safety. No. 4. Computer center named after A.A. Dorodnitsyn RAS]. Moscow, OAO "VPK NPO Mashinostroeniya", Reutov, 2014, pp. 377–387.
- [13] Sidnyaev N.I. *Voprosy oboronnoy tekhniki. Seriya 16: Tekhnicheskie sredstva protivodeystviya terrorizmu — Military Enginery. Scientific and Technical Journal. Counter-terrorism technical devices. Issue 16*, 2013, no. 11–12, pp. 70–79.
- [14] Krylov D.A., Sidnyaev N.I., Ilyina Yu.S., Fedotov A.A. *Inzhenernyy zhurnal: nauka i innovatsii — Engineering Journal: Science and Innovation*, 2013, iss. 2. DOI: 10.18698/2308-6033-2013-2-612
- [15] Krylov D.A., Sidnyaev N.I., Fedotov A.A. *Inzhenernyy zhurnal: nauka i innovatsii — Engineering Journal: Science and Innovation*, 2013, iss. 2. DOI: 10.18698/2308-6033-2013-2-607

Sidnyaev N.I., Dr. Sc. (Eng.), Professor, Head of the Department of Higher Mathematics, Bauman Moscow State Technical University. Author of over 380 research publications, 2 monographs, 5 books in the field of applied mathematics, mechanics, numerical methods. e-mail: Sidnyaev@bmsu.ru, Sidn_ni@mail.ru

Berezhnova M.A., Engineer of the 2nd category, Department of Higher Mathematics, Bauman Moscow State Technical University. e-mail: mari.berezh@mail.ru