

Особенности коррозии в морской воде

- Высокая общая соленость от 5 до 39‰, $\text{pH} \approx 7$. С высокой электропроводностью морской воды связано развитие в ней контактной и щелевой видов коррозии.
- Высокая концентрация ионов хлора, до 80% всех солей - хлориды, являющиеся главным активатором процессов коррозии. На речных судах, эксплуатирующихся в пресной воде скорости коррозии меньше.
- Одновременное присутствие окислителя – кислорода до 10 мг/л и иона хлора.
- Интенсивное перемешивание с одновременной аэрацией. При движении судна снижается концентрационная поляризация и тем самым создаются условия для улучшения работы коррозионных гальванических элементов.
- Биологический фактор.

Стационарные потенциалы металлов в морской воде

$$\text{Cu} \quad \varepsilon^0 = + 0,34\text{В} \quad \varepsilon_{\text{с}} = - 0,08\text{В}$$

$$\text{Fe} \quad \varepsilon^0 = - 0,44\text{В} \quad \varepsilon_{\text{с}} = - 0,5\text{В}$$

$$\text{Zn} \quad \varepsilon^0 = - 0,76\text{В} \quad \varepsilon_{\text{с}} = - 0,8\text{В}$$

$$\text{Al} \quad \varepsilon^0 = - 1,66\text{В} \quad \varepsilon_{\text{с}} = - 0,53\text{В}$$

$$\text{Ti} \quad \varepsilon^0 = - 1,63\text{В} \quad \varepsilon_{\text{с}} = + 0,1\text{В}$$

$$\text{Mg} \quad \varepsilon^0 = - 2,37\text{В} \quad \varepsilon_{\text{с}} = - 1,45\text{В}$$

Сильно анодно поляризованный металл называют **пассивным**.

Соленость морской воды

Название акватории	Общая соленость, ‰
Атлантический океан	35,4
Тихий океан	34,9
Средиземное море	37-39
Красное море	До 41
Черное море (северная часть)	17
Черное море (южная часть)	18,5
Азовское море	9-12
Балтийское море	2-5
Белое море (в горле)	33
Белое море (в средней части)	25
Белое море (в южной части)	19
Каспийское море	10-15

Состав солевого остатка, %

- Хлористый натрий – 77,8
- Хлористый магний – 10,9
- Сернокислый магний – 4,7
- Сернокислый кальций – 3,6
- Сернокислый калий – 2,5
- Углекислый кальций – 0,3
- Бромистый магний – 0,2

pH = 8,1 - 8,4

Растворимость кислорода в морской воде при нормальном давлении

Соленость %	Темпера- тура, °С	Кислород, Мл/л	Соленость %	Темпера- тура, °С	Кислород, Мл/л
0	0	9,91	3,0	0	8,14
	10	7,64		10	6,34
	20	6,19		20	5,18
	30	5,27		30	4,41
1,0	0	9,32	3,5	0	7,85
	10	7,21		10	6,12
	20	5,85		20	5,02
	30	4,92		30	4,27
2,0	0	8,73	4,0	0	7,55
	10	6,77		10	5,90
	20	5,52		20	4,85
	30	4,70		30	4,17

Хлориды и кислород

1. Из-за высокого содержания иона хлора установление пассивного состояния для железа, низко- и среднелегированных сталей в морской воде невозможно.
2. Даже для высоколегированных нержавеющей сталей с высоким содержанием хрома более 14% пассивное состояние неустойчиво, из-за чего неизбежно появление питтинговой коррозии.
3. Вследствие активного фотосинтеза, осуществляемого водорослями, растворения в воде атмосферного кислорода и интенсивного перемешивания верхних слоев воды концентрация кислорода до глубины 50м сохраняется постоянной и соответствует насыщению при данной солености и температуре. Возможно перенасыщение поверхностного слоя на 10-20% из-за фотосинтеза и движения воды.

Факторы, влияющие на скорость коррозии

1. Скорость движения и температура морской воды

С увеличением температуры морской воды растут скорости электродных реакций, уменьшается растворимость кислорода, увеличивается электропроводность воды, смещаются в отрицательную сторону стационарные потенциалы металлов. В результате совместного влияния всех факторов зависимость коррозии от температуры в морской воде имеет максимум около 70-80 С.

В движущейся воде усилена подача кислорода, снижается концентрационная поляризация, происходит облегчение процессов удаления защитных пленок, образованных продуктами коррозии. При значительных скоростях на коррозию накладывается кавитационно-эрозионное разрушение металла.

Неоднородность механического воздействия турбулентного потока воды на пленки оксидов приводит к их частичному разрушению, оголенные участки – аноды. Так развивается интенсивная коррозия медных трубопроводов, если скорость потока превышает определенную величину.

Спокойная вода

Значительное увеличение скорости коррозии происходит и в спокойной воде в зазорах конструкции (щелевая коррозия алюминия и нержавеющей сталей). Основная особенность – затрудненный доступ кислорода и сильное смещение потенциала в отрицательную сторону.

Для углеродистых и низколегированных сталей это выражено в меньшей степени. Потенциал стали Ст3 при падении кислорода с 9 мг/л до нуля изменяется от $-0,5\text{В}$ до $-0,54\text{В}$. Все решает разность потенциалов пар дифференциальной аэрации.

Коррозии в зазоре способствует подкисление до $\text{pH} = 2,7-3$ и увеличенное давление продуктов коррозии на стенки щели.

*Изменение потенциала (В) нержавеющей сталей
при уменьшении концентрации кислорода*

Марка стали	Концентрация кислорода, мг/л		
	9	0,2	0,07
X13	+0,100	- 0,040	-0,430
X17	+0,105	-0,024	-0,435
X25	+0,100	-0,038	-0,438
X17T	+0,085	-0,036	-0,416
X17H2	+0,090	-0,052	-0,464
X17H2M2	+0,080	-0,060	-0,440
1X18H9T	+0,070	-0,050	-0,440

2. Механические напряжения

1. При статических растягивающих напряжениях на поверхности металла, подвергающейся действию коррозионной среды, разрушение может произойти в виде коррозионного растрескивания, то есть хрупкого разрушения при напряжениях ниже предела текучести.
2. При циклических напряжениях величина предела усталости в коррозионной среде снижается по сравнению с ее значением на воздухе.
3. Склонность металлов и сплавов к коррозионному растрескиванию в зависимости от металла и коррозионной среды меняется в очень широких пределах. Главное – особенности электрохимической неоднородности поверхности. Характерной особенностью является ориентация трещин перпендикулярно направлению растягивающих напряжений. В металле трещины могут проходить по границам зерен или через зерна. Коррозионная усталость не зависит от механических свойств стали (на воздухе предел усталости составляет около 50% предела прочности).
4. При расчетах конструкций, эксплуатирующихся в морской воде при циклической нагрузке, следует учитывать предел коррозионной усталости материалов.

Влияние морской и пресной воды на усталостную прочность металлов и сплавов

Металл или сплав	Предел усталости, кгс/мм ²		
	На воздухе	В морской воде	В пресной воде
Углеродистые мало- и средне легированные стали	15-52	4-8	10-15
Нержавеющие высокохромистые стали феррито-мартенситного и мартенситного классов	26-62	8	22-27
Нержавеющие аустенитные стали	20-31	8-10	20-22
Никель, медь, медные сплавы	11-18	9-15	11-15
Алюминиевые сплавы	4-12	3-7	4,2-5,4

3. Контактная коррозия

Для изготовления судовых конструкций применяются углеродистые и низколегированные стали, алюминиевые сплавы, меди медные сплавы, различные нержавеющие стали. Эти материалы различаются по своим электрохимическим характеристикам. Контакты в морской воде, сопряжения неизбежны. Величина силы тока, определяющая скорость контактной коррозии выражается следующей зависимостью:

$$I = \frac{\epsilon_k - \epsilon_a}{R + R_{pk} + R_{pa}}$$

Где ϵ_k и ϵ_a - стационарные потенциалы катода и анода;

R – сопротивление растекания между анодом и катодом, зависящее от электропроводности морской воды;

R_{pk} и R_{pa} – поляризационные сопротивления катода и анода

Стационарные потенциалы судостроительных металлов и сплавов в спокойной морской воде по результатам стендовых испытаний в Черном море

Группа металлов	Марка металла	Потенциал, мВ
Алюминиевые сплавы	Сплавы системы Al-Zn-Mg типа В-48-4, К-48-2	- 600
	Алюминиево-магниевые сплавы типа АМг5, АМг6, АМг61	- 500
Корпусные стали	45Г17Ю3	- 450
	09Г2	-420
	Ст.3	-400
	10ХСНД типа АБ и АК	- 370
Медь и медные сплавы	Латунь ЛМуж55-32-1	- 100
	Бронза ОЦ10-2	- 80
	Медь М3С	+ 10
	Бронза АЖН9-4-4	+ 30
Нержавеющие стали	08Х18Н10Т	+ 100
	04Х20Н6Г11АМФ	+ 150
Титановые сплавы	BT1-0	+ 400

Влияние поляризуемости

Условие разности стационарных потенциалов необходимое, но не достаточное. Большое значение имеет электропроводность (соленость воды и ее температура). 0,2-0,4 См/м в районе Кронштадта и 4,5-5 См/м в тропиках.

Наибольшее влияние оказывает поляризуемость катода в нейтральном электролите, так как она относительно велика, скорость подвода кислорода лимитирует (контролирует) процесс в целом. Уменьшение поляризуемости катода резко увеличивает интенсивность контактной коррозии металла-анода. Например:

- Корпусные стали значительно меньше катодно поляризуются, чем другие металлы и поэтому вызывают интенсивную коррозию алюминиевых сплавов, несмотря на незначительную разность потенциалов.
- Скорость контактной коррозии алюминиевых сплавов в паре с нержавеющей сталью и титаном составляет 0,20-0,23 мм/год, а с медью МЗС гораздо больше – 0,72 мм/год.

Влияние соотношения поверхности анода и катода и движения воды

Возрастание поверхности катода относительно поверхности анода приводит к уменьшению плотности тока на катоде и снижению его поляризации, а, следовательно, к увеличению плотности тока и скорости коррозии на поверхности анода.

Связь поляризации катода со скоростью контактной коррозии металлов проявляется также во влиянии движения воды. Коррозия контролируется катодным процессом, скорость которого зависит от скорости диффузии кислорода к поверхности металла. В условиях движущейся воды катодные процессы протекают с большей скоростью из-за снижения поляризации катода.

Плотность тока коррозии алюминиевого сплава и корпусной стали в контакте с другими металлами в движущейся и спокойной морской воде

Марки контактируемых металлов		Плотность тока коррозии, $A/cm^2 \cdot 10^{-5}$	
Анод	Катод	В движущейся воде при $v = 10$ м/с	В спокойной воде
Алюминиевый сплав АМгб1	МЗС	44,3	6,50
	Бр.АМц9-2	41,7	0,90
	ЛО62-1	40,2	1,75
	Х18Н10Т	11,0	2,10
Корпусная сталь ЮЗ	МЗС	35,5	6,85
	Бр.АМц9-2	34,0	0,80
	ЛО62-1	32,7	1,72
	Х18Н10Т	9,0	2,00

Коррозионная стойкость в морской воде судостроительных металлов и сплавов

1. Углеродистые и низколегированные стали.

Скорость коррозии основного конструкционного материала судостроения в спокойной морской воде составляет в среднем

$$V_k = 0,12 - 0,15 \text{ мм/год}$$

и практически не зависит от химического состава и структуры стали (катодный контроль коррозии). Продукты коррозии не обладают защитными свойствами, плохо сцеплены с металлом, поэтому во времени скорость коррозии не затухает. Потеря массы прямо пропорциональна времени пребывания стали в морской воде.

Повышение температуры с 15 до 60°C приводит к повышению V_k в 2-2,5 раза, что связано с усилением процессов диффузии кислорода и ускорением электродных реакций. При температурах выше 60°C коррозия резко падает из-за отсутствия кислорода.

В реальных условиях

Скорость язвенной коррозии обшивки подводной части корпусов, защищенных только лакокрасочными покрытиями, составляет 0,3 – 1,5 мм/год.

Наибольшему износу подвергаются рыбопромысловые и нефтеналивные суда, а также суда ледового плавания, затем идут сухогрузные и пассажирские суда, и, наконец, надводные корабли, которые красятся по усиленной схеме и имеют значительно меньший процент ходового времени в сравнении с коммерческими судами.

При значительных скоростях потока воды добавляется коррозионно-эрозионное разрушение, например на внутренней поверхности направляющих насадок на гребные винты. Оба фактора взаимно усиливают друг друга. Максимальная скорость таких разрушений внутренней облицовки насадок в диске гребного винта составляет 3,0 – 4,5 мм/год (без электрохимической защиты).

Сварной шов и околошовная зона

Материал сварного шва должен иметь в морской воде электродный потенциал, равный потенциалу основного металла, а учитывая неблагоприятное для шва соотношение площадей, лучше, чтобы материал шва был несколько благороднее основного металла. На практике лишь в отдельных случаях используются никельсодержащие сварочные проволоки и электроды. Без никеля скорость коррозии шва возрастает в 2-5 раз в сравнении с основным металлом, так как потенциал проволоки на 20-30мВ отрицательнее потенциала корпуса (проволока Св.08А и электроды УОНИ-13/45).

На судах ледового плавания, где быстро разрушается лакокрасочное покрытие, скорость коррозии сварных швов достигает 2-3 мм/год, а на перьях рулей выявлены даже сквозные разрушения швов за один междоковый период.

2. Нержавеющие стали

Применение: крыльевые устройства судов на подводных крыльях, гребные валы, винты, рули, трубопроводы, арматура, насосы, теплообменники, выдвижные устройства, обтекатели ГАС и другое судовое оборудование, плакирующий слой на корпусной стали.

Характерная черта – наличие не менее 12% хрома,. При этом электродный потенциал стали в морской воде скачкообразно облагораживается. В **спокойной морской воде** под влиянием ионов хлора целостность оксидной пленки хрома нарушается, что приводит к развитию наиболее опасных видов локальной коррозии – питтинговой, язвенной и щелевой. Коррозионные разрушения носят язвенный характер и сконцентрированы в узких зазорах менее 0,3 мм, наиболее опасны зазоры менее 0,1 мм.

Индекс питтингостойкости (PRE, pitting resistance equivalent)

Для оценки склонности нержавеющей стали к питтинговой коррозии используют PRE:

$$PRE = (\%Cr) + 3,3 (\%Mo) + 16 (\%N).$$

У наиболее применяемой X18H10T PRE =18, у так называемой «морской» стали X18H12M2T- 23,5, а у известной наиболее питтингостойкой шведской стали AVESTA 254 SMO - 43.

(0,02 C; 20 Cr; 18 Ni; 0,5 Mn; 6 Mo; 0,7 Cu; 0,2 N).

С повышением температуры и солёности морской воды питтингостойкость всех нержавеющей сталей падает, а в движущейся воде при скорости более 1,5 м/с в связи с интенсивным подводом кислорода пассивная пленка устойчива, коррозии нет.

Таким образом, при применении нержавеющей сталей для эксплуатации в морской воде, необходимо учитывать, что все они в спокойной воде подвержены питтинговой, язвенной и щелевой коррозии, а аустенитные хромоникелевые стали еще межкристаллитной коррозии.

3. *Алюминиевые сплавы*

Обладают высокой прочностью, технологичностью и немагнитностью, являются основным конструкционным материалом для небольших быстроходных кораблей и судов. Наибольшее распространение получили деформируемые термически неупрочняемые сваривающиеся сплавы системы Al – Mg, иногда более прочные сплавы Al – Zn – Mg. По способности к пассивации алюминий уступает только титану. Пленка оксида устойчива при pH=4 – 8,6, в более кислых и щелочных средах, а также при нагревании до 60°C и в присутствии ионов хлора пассивность ослабевает. Выше 60°C пленка оксида имеет более прочную структуру бёмита $Al_2O_3 \cdot H_2O$. Наиболее однородную и устойчивую пленку имеет чистый алюминий, наименьшую коррозионную стойкость имеют дуралюмины вследствие выделений интерметаллических соединений $CuAl_2$.

Особенности коррозии алюминия

Особенностью алюминиевых сплавов является склонность к межкристаллитной коррозии. Это прежде всего дуралюмины и магналии при содержании магния выше 5,5%. При наличии растягивающих напряжений высокопрочные сплавы подвержены коррозионному растрескиванию, разрушение имеет межкристаллитный характер с электрохимическим механизмом.

Как и у всех высокопассивирующихся металлов характерна щелевая коррозия в узких зазорах (подкисление среды и работа пар дифференциальной аэрации).

Особую опасность для корпусов судов из алюминия представляет контактная коррозия, так как из всех конструкционных материалов у алюминия самый низкий потенциал в морской воде. Разность потенциалов со сталью составляет 150 – 300 мВ, а по отношению к медным сплавам и нержавеющей стали – 500 – 700 мВ.

4. Сплавы на медной основе

Медь МЗР – судовые трубопроводы, различные судовые токоведущие детали.

Латуни – сплавы меди с цинком применяются для изготовления гребных винтов, судовой арматуры, труб теплообменных аппаратов, крепёжных и других изделий.

Бронзы - сплавы меди с оловом (обычно 3-10% Sn) или с алюминием (8-11% Al) применяются для изготовления гребных винтов, судовой арматуры, деталей насосов и других изделий, эксплуатирующихся в потоке морской воды.

На одном судне среднего водоизмещения объем применения изделий из медных сплавов составляет от нескольких десятков до сотни тонн, около 40-50% судовых трубопроводов. Эксплуатация без защитных покрытий.

Особенности коррозии

В **спокойной** морской воде стационарный потенциал меди $+0,12\text{В}$, у латуней меньше, а у бронз и медно-никелевых сплавов больше.

Материал	Скорость общей коррозии, мм/год	Скорость язвенной коррозии, мм/год
Медь	0,02 – 0,05	0,25 – 0,30
Латуни	0,04 – 0,05	0,15 – 0,4
Бронзы	0,03 – 0,04	0,05 – 0,2
Медно-никелевый сплав МНЖ5-1	$\leq 0,01$	

В движущейся воде потенциалы снижаются на 100-200мВ и скорости коррозии возрастают в десятки раз. С повышением температуры коррозия возрастает. Так, у меди при повышении температуры морской воды на 13-16° в 1,5-2 раза. Отсутствие обрастания!!!

Судовые трубопроводы

Замена медных труб на трубами из медно-никелевого сплава значительно повышает надежность судовых трубопроводов морской воды. Более 95% дефектов трубопроводов приходится на «слабые» элементы: ответвления, погибы, фланцевые и штуцерные соединения, вмятины, забоины, выступающие сварные швы.

Материал	Максимально допустимые скорости движения морской воды, м/с
Медь	0,9
Медь, содержащая мышьяк	1,0
Алюминиевая латунь	2,4
Алюминиевая бронза	2,4
Медно-никелевый сплав МНЖ5-1	3,0
Медно-никелевый сплав Cu-Ni10Fe	3,6

Скорость язвенной коррозии (мм/год) трубопровода из сплава МНЖ5-1 в потоке морской воды (трубный стенд, Черное море)

Элементы трубопровода	Скорость потока морской воды, м/с		
	3	5	7
Ответвление – поток воды из магистральной в отросток	0,29-0,41	0,89-1,05	1,60-3,85
Ответвление – поток воды из отростка в магистраль	0,55-0,64	1,75-2,04	2,15-4,02
Погиб по углом 90°	0,09-0,10	0,25-0,35	0,38-0,64

Особенности коррозии судов ледового плавания и ледоколов

Скорость коррозии подводной части корпусов ледоколов составляет в зависимости от района корпуса 0,3-1,5 мм/год и мало зависит от применяемой марки стали. В то же время характер разрушения определяется материалом корпуса. Наиболее равномерный износ отвечает углеродистой стали, а применение легированных сталей привело к язвенному характеру в виде «губки» (сталь марганцовистого класса) или «терки» с острыми краями по краям язв (сталь хромоникельмолибденового класса). Повышается сила трения при взаимодействии льда с корпусом ледокола, увеличивается сопротивление его движению, падает ледопроездимость на 20-30% и более после 2-3 лет эксплуатации (!). Лёд создаёт коррозионную ситуацию во много раз более опасную, чем где-либо в Мировом океане. Несмотря на низкие температуры, моря арктического бассейна являются крайне агрессивной средой.

Основные причины агрессивности арктических морей

1. Понижение температуры способствует повышению растворимости кислорода в морской воде. Возрастает скорость катодной реакции коррозии (контролирующая стадия).
2. Разрушение ледового пояса и хаотичное движение льдин приводит к резкому изменению гидродинамических условий непосредственно у поверхности корпуса.
3. Увеличение электрохимической неоднородности обшивки при разломе льдов (физическая аналогия с процессом электризации, возникновение электростатических потенциалов до 100В).
4. В условиях быстрого замерзания при низких температурах в межкристаллитных прослойках молодых льдов образуется концентрированный рассол солей, при разломе наружная обшивка находится в этом солевом растворе.
5. Абразивное воздействие трущегося о корпус льда (твердость увеличивается с понижением температуры от 30% твердости алмаза при -15°C до 40% при -30°C).

Результат – увеличение скорости коррозии более чем в 10 раз.

Что же делать с ледоколами?

Проведены две экспедиции с целью специальных исследований на а/л «Арктика» на линии Мурманск – Дудинка. Измерялись электродные потенциалы корпуса ледокола в различных условиях эксплуатации (чистая вода, льды различной толщины, прохождение торосов и т.п.).

Было установлено, что интенсивный коррозионно-эрозионный износ корпусов ледоколов определяется двумя причинами – возникновение значительной электрохимической неоднородности обшивки под воздействием льда и резкое изменение гидродинамических условий. Исследования затем были продолжены в лаборатории. Смещение потенциала под действием абразива составляет 0,8-0,85В как для низколегированных, так и нержавеющей сталей. Но последние имеет защитную пленку, которая уже через 1-2 минуты восстанавливается и потенциал возвращается к исходному стационарному значению. Иными словами, нержавеющая сталь должна превосходить обычные судостроительные материалы.

Труднодоступные судовые конструкции

Основное требование Международной конвенции по предотвращению загрязнения моря с судов «МАРПОЛ 73/78» к конструкции танкера сводится к отделению его грузовых танков от наружного борта системой чисто балластных отсеков. Такая двухкорпусная конструкция в сочетании с системой непроницаемых переборок представляется самой безопасной в аварийных ситуациях, позволяет ограничить максимальный сброс нефти объемом одного пострадавшего танка. Но, с другой стороны, специфика конструкций и условия эксплуатации танкеров таковы, что наиболее сильному коррозионному разрушению подвергаются труднодоступные конструкции судовых отсеков изнутри.

Данные предремонтной дефектации

- – язвенная коррозия на конструкциях подпалубного набора, бимсах, верхних продольных ребрах жесткости в верхней части балластных танков, пиков в случае заполнения морской водой 0,3-0,6 мм/год;
- – подволоки и конструкции днищевой части и настила грузовых и грузо - балластных танков нефтеналивных судов 0,4-0,5 мм/год;
- – палубные конструкции в зависимости от района палубы и места эксплуатации судна 0,1-0,9 мм/год;
- – переборки в нижней части в местах скопления застойной воды в сухих отсеках 0,15-0,45 мм/год;
- – язвенные разрушения, приводящие к замене обшивки корпуса, с внутренней стороны бортовой обшивки в труднодоступных местах 0,5-0,7 мм/год.
-

Противоречие двухкорпусной конструкции

Язвенная коррозия днищевого набора в подтоварной воде на нефтеналивных судах (без защиты) составляет до 1-3 мм/год. Эксперты Международной ассоциации классификационных обществ «МАКО» и страховых компаний пришли к мнению, что именно коррозионное состояние балластных отсеков определяет срок службы судна в целом. Это обстоятельство следует считать основным противоречием двухкорпусной конструкции, срок ее службы меньше в сравнении с однокорпусной. Одновременно снижена и общая прочность конструкции.