

На правах рукописи



**АВДЕЕВА ЛАРИСА КОНСТАНТИНОВНА**

**ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ХРАНЕНИЯ МЕТАЛЛОВ В ЗАКРЫТЫХ  
ПОМЕЩЕНИЯХ НА МЕХАНИЗМ И КИНЕТИКУ ИХ КОРРОЗИОННОЙ  
ДЕГРАДАЦИИ**

Научная специальность  
2.6.17. Материаловедение (технические науки)

Автореферат  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Москва, 2026 год

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном Учреждении Научно-исследовательском институте проблем хранения Росрезерва (ФГБУ НИИПХ РОСРЕЗЕРВА)

Научный руководитель: - доктор технических наук, доцент  
**Крит Борис Львович.**

Официальные оппоненты: - **Родионова Ирина Гавриловна** доктор технических наук, с.н.с.  
ГНЦ ФГУП «Центральный научно-исследовательский институт черной металлургии им. И.П. Бардина»,  
директор Научного центра.

- **Душик Владимир Владимирович**,  
кандидат химических наук,  
ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина  
Российской академии наук,  
заведующий лабораторий.

Ведущая организация: - ФГБУН Институт химии  
Дальневосточного отделения Российской Академии Наук.

Защита диссертации состоится «25» июня 2026 г. в 14 часов 00 минут на заседании диссертационного совета 24.2.327.04 (Д 212.125.15) в ФГАОУ ВО «Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)» по адресу: 121552, г. Москва, ул. Оршанская, д. 3, ауд. 307Б. Отзывы на автореферат в двух экземплярах, заверенные печатью организации, просим направлять по адресу: 125993, г. Москва, Волоколамское шоссе, д. 4, А-80, ГСП-3, МАИ, ученому секретарю диссертационного совета Сковрцовой Светлане Владимировне и по электронной почте [skvortsovasv@mai.ru](mailto:skvortsovasv@mai.ru).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке МАИ и на сайте:  
[https://mai.ru/upload/iblock/5f1/i3dxng0zvsh3s98n3qy7stjlgkqt74bu/Dissertatsiya\\_Avdееva.pdf](https://mai.ru/upload/iblock/5f1/i3dxng0zvsh3s98n3qy7stjlgkqt74bu/Dissertatsiya_Avdееva.pdf)

Автореферат разослан «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 202\_ г.

Ученый секретарь  
диссертационного Совета

Сковрцова С.В.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы исследования.** Формирование запасов металлов в России имеет важное значение для обеспечения экономического роста, защиты национальной безопасности и устойчивого развития нашей страны. Наличие надёжных запасов металлов обеспечивает стабильность экономики, поддержку производства, обороноспособность, развитие инфраструктуры, энергобезопасность. В настоящее время существуют высокие риски ограничения поставок этих ресурсов на предприятия – потребители из-за ограниченного импорта, дефицита определенных видов металлов, санкционных угроз, возможности распространения новых вирусных инфекций (пандемий). При востребованности алюминия, меди, никеля, кобальта, олова, цинка и свинца для реализации стратегических государственных программ и национальных проектов (включая производство вооружений, военной и специальной техники) [Постановление Совета Федерации Федерального собрания 10 ноября 2021 года № 476-СФ/ О перспективных направлениях развития оборонно-промышленного комплекса Российской Федерации], существует также необходимость формирования запасов этих стратегически важных металлов [перечень основных видов стратегического минерального сырья, утвержден распоряжением Правительства РФ от 30 августа 2022 г. № 2473-р] непосредственно на складах предприятий.

Основной проблемой при хранении металлов является риск возникновения коррозии, приводящей к потерям массы и, соответственно, экономическим потерям, принимая во внимание высокую стоимость цветных металлов. Необходимо также учитывать, что продукты коррозии металлов в закрытых помещениях представлены главным образом оксидами. Попадание оксидов в расплав при выплавке сплавов может привести к изменению химического состава и структуры выплавляемой продукции в результате образования включений, которые могут служить источниками разрушающих напряжений.

В настоящее время в естественных атмосферных условиях достаточно хорошо изучено коррозионное поведение алюминия и цинка, в меньшей степени исследовано коррозионное поведение никеля, меди и свинца, практически не изучено коррозионное поведение кобальта и олова. При этом полностью отсутствует информация о коррозионном поведении вышеперечисленных

металлов в условиях закрытых помещений. Также следует отметить, что в нормативно технической документации отсутствуют актуальные научно - обоснованные данные о способности Al, Cu, Ni, Co, Sn, Zn и Pb к длительному хранению, включающие требования к срокам и условиям хранения. Это приводит к неверному определению сроков их длительного хранения (заниженный или завышенный период) в закрытых помещениях.

Учитывая вышеизложенное, можно заключить, что проведение исследований с целью надёжного и обоснованного прогнозирования сроков длительного хранения цветных металлов в закрытых помещениях – **актуальная задача** как с практической точки зрения для конкретных специальных учреждений и предприятий потребителей, так и с точки зрения разработки нормативных документов (стандартов предприятий).

**Степень разработанности темы исследования.** Наиболее значимыми вопросами, которые решаются в диссертации, являются определение характера и скорости коррозии Al, Cu, Ni, Co, Sn, Zn и Pb в закрытых помещениях. Характер и скорость коррозии являются следствием образующейся коррозионной системы, включающей в себя металлы и окружающую атмосферную среду.

Изучению атмосферной коррозии цветных металлов посвящены работы Г.К. Беруштитис, Г.Б. Кларк, А.И. Голубева, М.Х. Кадырова, Ю.М. Панченко, Л.А. Шувахина, Ю.М. Михайловского, П.В. Стрекалова, В.В. Агафонова, Ву Динь Вуй, Б. Саниала, Г.К. Сингхания, Нанда Дж.Н., Дж. Тидблада, А.А. Михайлова, В. Кучера. Эти исследования проводились в открытой атмосфере с последующим анализом полученных данных и разработкой соответствующих моделей. Получаемые модели разнообразны как по виду математического выражения, так и по учитываемым факторам агрессивности и рассчитанным константам. Вспомогательная расчетная база в данной работе основана на существующих физико-химических представлениях о процессах атмосферной коррозии, учитывающая влияние влажности и температуры воздуха, защитных свойств продуктов коррозии на коррозионное поведение металлов. Для прогнозирования срока хранения металлов, помимо собственных экспериментальных результатов, использованы данные современных технических стандартов по атмосферной коррозии металлов ISO 9223, ISO 9224, ISO 9225 и ISO 9226, ISO 11844, при разработке которых учитывался накопленный опыт натурных и лабораторных

коррозионных исследований металлов в различных климатических условиях.

В связи с отсутствием сведений об атмосферной коррозии в закрытых помещениях Al, Cu, Ni, Co, Sn, Zn и Pb и сроках их хранения, возникла необходимость разработки оригинальной программы расчета срока хранения металлов, основанной на проведении ускоренных коррозионных испытаний с учетом различных моделей атмосферной коррозии металлов.

В рамках настоящей работы в качестве объектов исследований выбраны алюминий, медь, никель, кобальт, олово, цинк и свинец, выпускаемые отечественными предприятиями в промышленных масштабах. Предметами исследований являлись: коррозионная деградация и потери вышеперечисленных металлов при хранении в закрытых помещениях.

**Цель работы:** установление механизмов и кинетических закономерностей коррозии в закрытых помещениях, а также разработка методики прогнозирования сроков хранения металлов (меди, никеля, алюминия, свинца, олова, цинка и кобальта).

Для достижения цели были поставлены и решены следующие научно-технические задачи:

1. Анализ научных и литературных данных по атмосферной коррозии меди, никеля, алюминия, свинца, олова, цинка и кобальта.
2. Анализ нормативно-технической документации на хранение меди, никеля, алюминия, свинца, олова, цинка и кобальта.
3. Проведение ускоренных коррозионных испытаний металлов при различных температурно - влажностных режимах на основании разработанной программы коррозионных испытаний в лабораторных условиях.
4. Исследование морфологии коррозионных пленок на металлах, их толщины, фазового и химического состава в зависимости от температурно - влажностных условий и времени испытаний.
5. Разработка алгоритма оценки сроков хранения цветных металлов на основе патентно - информационных исследований интеллектуальных активов в мировой и отечественной литературе в области коррозионных испытаний, различных моделей атмосферной коррозии металлов, и собственных лабораторных испытаний.

6. Прогноз сроков хранения Al, Cu, Ni, Co, Sn, Zn и Pb в закрытых помещениях на основании экспериментально полученных данных о скорости коррозии цветных металлов в зависимости от температуры и относительной влажности окружающей атмосферной среды.

7. Формулирование рекомендаций по условиям и срокам хранения металлов, имплементация полученных результатов.

### **Научная новизна работы.**

1. Установлено влияние температуры и относительной влажности атмосферы в закрытых помещениях в интервалах 20-50 °С и 70-95%, соответственно, на механизм и кинетику коррозионных процессов в металлах. Показано, что рост оксидных пленок на Al, Cu, Ni и Sn подчиняется логарифмическому закону в исследованных интервалах температуры и влажности. Зависимость роста оксидных пленок изменяется с логарифмической на параболическую с ростом влажности более 70% для Zn и Pb, а при температурах свыше 50 °С и влажности более 95% - для Co.

2. Установлено, что процесс деградации металлов в коррозионной среде закрытого помещения происходит преимущественно в тонких плёнках адсорбированного кислорода и влаги. При влажности воздуха до 80% коррозионное разрушение происходит по химическому механизму с образованием оксидов, при влажности воздуха выше 80% - по электрохимическому механизму с образованием оксидов и гидроксидов металлов.

3. Разработана модель кинетики коррозионной деградации металлов в закрытых помещениях, учитывающая корреляцию количественных критериев коррозионных потерь с температурой, влажностью окружающей среды и свойствами защитных слоев продуктов коррозии. Рассчитаны критические значения потери массы в процессе коррозии в закрытых помещениях для Al, Cu, Ni, Co, Sn, Zn и Pb.

4. Установлены особенности изменения структур коррозионных плёнок различных металлов при повышенных температуре и влажности:

- отмечено формирование слоистой структуры коррозионной пленки на Cu и увеличение объема гидратированного оксида  $Cu_2O \cdot xH_2O$  до 27 %;

- зафиксировано формирование на поверхности Zn и Co хлопьевидных

гидратированных оксидов, склонных к образованию микротрещин и снижающих адгезию вплоть до полного осыпания продуктов коррозии;

- обнаружено, что на поверхности Pb формируется пористая пленка оксида с размером пор, соответствующих размеру мелкой фракции неметаллических включений;

- выявлено формирование на поверхности Ni и Al плотной оксидной пленки (толщиной 2 и 21 мкм, соответственно) и наличие областей питтинговой коррозии;

- обнаружен рост объемного содержания оксида SnO<sub>2</sub> до 80% и формирование на поверхности Sn плотной пленки толщиной до 140 мкм с кристаллической структурой.

5. Разработана методика прогнозирования сроков хранения, предусматривающая проведение ускоренных коррозионных испытаний и расчёты с использованием разработанной оригинальной программы «Хранение-ЦМ». Определены условия ускоренных коррозионных испытаний.

#### **Теоретическая и практическая значимость работы.**

1. Спрогнозирован среднестатистический нормативный срок хранения Al, Cu, Ni, Co, Sn, Zn и Pb в закрытых помещениях.

2. С использованием полученных данных по оптимальным срокам длительного хранения Al, Cu, Ni, Co, Sn, Zn и Pb в закрытых помещениях, подготовлены рекомендации поправок для внесения в действующие стандарты.

3. Использование разработанной оригинальной программы «Хранение-ЦМ» для прогнозирования срока хранения цветных металлов позволяет рассчитывать сроки хранения в закрытых помещениях для различных видов металлов с сохранением качественных показателей. Разработанную программу возможно также использовать для расчета сроков хранения иных металлов, изделий электроники, спечсплавов в закрытых помещениях;

4. Результаты работы (разработанная методика прогнозирования сроков хранения металлов) внедрены в Федеральном государственном бюджетном Учреждении Научно-исследовательском институте проблем хранения Росрезерва (ФГБУ НИИПХ РОСРЕЗЕРВА) и использованы при разработке нормативной документации, что подтверждено соответствующим актом.

5. Результаты ускоренных коррозионных испытаний использованы ООО

НТВП «Поверхность» и НИЦ "СИСТЕХ", что подтверждено соответствующими актами.

6. По результатам диссертационной работы получены патент № 2771144 от 27.04.2022 г. на способ прогнозирования сроков хранения цветных металлов в закрытых помещениях и Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2020661226 от 18.09.2020 г.

#### **Положения, выносимые на защиту:**

1. Результаты лабораторных коррозионных испытаний Al, Cu, Ni, Co, Sn, Zn и Pb при различных температурно - влажностных режимах.

2. Результаты анализа химического состава поверхности и морфологии поверхности упомянутых металлов после разных температурно - влажностных режимов коррозионных испытаний.

3. Результаты прогнозирования коррозионных потерь и сроков хранения цветных металлов в закрытых помещениях с учетом систематизированных данных по кинетике механизма атмосферной коррозии, учитывающих кинетику расходования основного металла, кинетику роста окисной пленки и кинетику сброса продуктов коррозии применительно к новому классу объектов - закрытые помещения.

4. Оптимизированные нормативные сроки хранения цветных металлов (Al, Cu, Ni, Co, Sn, Zn и Pb) в закрытых помещениях.

**Методология и методы исследования.** Основными методами, используемыми в работе, являются: лабораторные испытания, металлографические исследования, математическое и компьютерное моделирование. Исследования основываются на трудах отечественных и иностранных экспертов в области моделирования атмосферной коррозии.

**Достоверность результатов, обоснованность выводов и рекомендаций** обеспечиваются получением экспериментальных результатов с помощью высокоточных методов исследований и испытаний по аттестованным методиками, применением поверенных средств измерений и оборудования с необходимым метрологическим обеспечением в соответствии с ГОСТ. Для обработки результатов исследований, испытаний и теоретического

моделирования использованы лицензионное программное обеспечение и методы математической статистики. Достоверность полученных результатов подтверждается непротиворечивостью экспериментальных данных и теоретических расчетов известным сведениям.

#### **Апробация работы:**

Результаты исследований были представлены на XLV – XLVIII Международных молодёжных конференциях «Гагаринские чтения» (Москва, 2019-2022 гг.); XVII и XVIII Международных научно-технических конференциях «Быстрозакалённые материалы и покрытия» (Москва, 2020 и 2021 гг.); II международной научно-практической конференции «Обработка поверхности и защита от коррозии», Москва, 20 апреля 2023 г., РХТУ имени Д.И. Менделеева; 13-я Общероссийская конференция «Медь, латунь, бронза: тенденции производства и потребления» в г. Екатеринбург — Каменск-Уральский 19-20 сентября 2024 г., на финальной части конференции Дней Науки МИСиС 17 апреля 2025 г. в г. Москва.

**Публикации.** Материалы диссертации отражены в 9 научных публикациях, включая в том числе 2 статьи в журналах из перечня ВАК с одновременным переводом и публикацией в журналах, входящих в международные системы цитирования (МСЦ) Scopus и Web of Science. Получен патент на изобретение и свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ.

**Личный вклад автора** состоит в постановке целей и задач диссертационного исследования, сборе и анализе литературных данных, разработке программы испытаний, проведении экспериментальных работ, обработке и обобщении полученных результатов, подготовке основных публикаций по теме работы, разработке (в составе авторского коллектива) патента и программы расчетно - экспериментальной оценки сроков хранения.

#### **Структура и объем диссертации**

Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, списка литературы включающий 118 наименований, 3 приложений. Основное

содержание диссертационной работы изложено на 179 страницах машинописного текста (с приложениями), в том числе 67 рисунков и 15 таблиц.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

Во **введении** обоснована актуальность темы исследования и степень ее разработанности, сформулированы цели и задачи, приведена информация о научной новизне, теоретической и практической значимости, положениях, выносимых на защиту, методологии и методах исследования, а также сведения о достоверности и апробации результатов, публикациях и личном вкладе соискателя.

### **Глава 1. Аналитический обзор литературы**

Представлен анализ релевантных данных по производству и потреблению Al, Cu, Ni, Co, Sn, Zn и Pb. Согласно данным из «Анализ рынка цветных металлов в России в 2020-2024 гг, прогноз на 2025-2029 гг», спрос на их производство и потребление в 2024 году вырос на 28%. Поскольку в настоящее время существует ряд факторов, препятствующих значительному росту объемов добычи и производства этих металлов, необходимость формирования их запасов становится критически важной. Также установлено, что основной проблемой при хранении является коррозия, влияющая как на потерю массы (что приводит к экономическим потерям), так и на дальнейшее использование металлов.

Проанализированы известные механизмы коррозии. Их классифицируют по различным признакам: а) геометрической картине разрушения металла: равномерная, пятнистая, точечная, питтинг, межкристаллитная, растрескивающая; б) внешним условиям протекания: коррозия в сухих газах, атмосферная, почвенная (грунтовая), коррозия под действием блуждающих токов; в) физико-химическому механизму: химическая и электрохимическая.

На основании анализа существующих математических моделей, предложенных для прогнозирования атмосферной коррозии металлов, сделано следующее заключение:

- модели, не отражающие причинность связи коррозии металлов с метеорологическими и аэрохимическими параметрами, заведомо не могут быть применены для адекватного прогнозирования коррозии в закрытых помещениях;

- модели, отражающие физико-химическую сущность коррозионного процесса, могут быть применены для расчета коррозии в различных условиях эксплуатации.

Сформулирована цель и поставлены задачи работы.

## **Глава 2. Материалы и методы исследований**

Для исследований использовали плоские образцы Al, Cu, Ni, Co, Sn, Zn и Pb (по химическому составу соответствующие ГОСТам) размером: 20x40мм, толщиной 4мм. Уточнение химического состава цветных металлов проводили атомно-эмиссионным методом, методом инфракрасной спектроскопии, атомно-абсорбционным и фотометрическими методами.

Программа ускоренных коррозионных испытаний разработана с учетом положений ГОСТ 9.040-74 и стандартов ISO 11844-1, 11844-2, 11844-3 и предусматривала проведение краткосрочных (1 год, с ежемесячной регистрацией изменения массы образцов) лабораторных имитационных коррозионных испытаний металлических образцов в условиях, близких к низкорезистивным условиям хранения в неотапливаемых складах, но в более жестких условиях (при температурах 20°C, 30°C и 50°C и относительной влажности воздуха 70%, 80% и 95%). Ускорение коррозионных процессов достигалось посредством интенсификации таких факторов, как температура и относительная влажность воздуха.

Параметрами оценки результатов ускоренных испытаний являлись изменение массы образцов (скорость коррозии), состояние поверхности образцов и фазовый состав поверхностной пленки. Состояние поверхности образцов металлов определяли как визуально, так и на основании металлографических исследований на поперечных металлографических шлифах. Морфологию коррозионных пленок исследовали методом растровой сканирующей электронной микроскопии поверхности. Фазовый состав пленок определяли методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии с компьютерной обработкой спектров, анализируя энергию связи компонент характеристических элементных линий с использованием базы стандартных данных NIST.

### Глава 3. Экспериментальная часть

Установлено, что влияние температуры и относительной влажности воздуха в течение всего срока испытаний на изменение поверхности образцов никеля практически отсутствует, на поверхности образцов алюминия появились слабо окрашенные желтые пятна, поверхность образцов олова слегка потемнела. Поверхность образцов кобальта резко чернела и покрылась маслянистой пленкой при влажности воздуха 95% и температуре 50°C, поверхность образцов цинка в этих температурно-влажностных условиях покрывалась белыми рыхлыми продуктами коррозии (в качестве примера на рисунках 1 - 3 представлен внешний вид образцов меди, кобальта, цинка).



а) б)

Рисунок 1 - Вид образцов меди после 9 месяцев испытаний при Н=70%, Т=20°C (а) и Н=95%, Т=50°C (б)



а) б) в)

Рисунок 2 - Вид образцов кобальта после 6 месяцев испытаний при Н=70%, Т=20°C (а), Н=70%, Т=50°C (б) и Н=95%, Т=50°C (в)



а) б) в)

Рисунок 3 - Вид образцов цинка после 10 месяцев испытаний при Н=70%, Т=20°C (а), Н=70%, Т=50°C (б) и Н=95%, Т=50°C (в)

Выявлено, что при относительной влажности воздуха 70% процессы окисления металлов протекают сравнительно медленно, при относительной влажности воздуха 80% скорость окисления металлов возрастает незначительно; быстрее всего процессы окисления протекали при относительной влажности воздуха 95%. При повышении температуры испытаний с 20°C до 30°C скорость окисления возрастает незначительно, при температуре 50°C процессы окисления возрастают существенно. С наибольшей скоростью процессы окисления металлов протекают при относительной влажности воздуха 95% и температуре 50°C. Коррозионные потери рассчитывали по формуле:

$$M=(\Delta M/S) * 10^{-5} \text{ (г/см}^2\text{)}, \quad (1)$$

где  $\Delta M$  — разница между массой образца до начала испытаний и после испытаний,

S - площадь поверхности образца.

Зависимости коррозионных потерь металлов от времени испытаний при относительной влажности 70%, 80%, 95% и температуре воздуха 20°C, 30°C, 50°C представлены в виде графиков. Данные свидетельствуют о том, что влияние температуры и относительной влажности воздуха на коррозионные потери металлов не всегда однозначно. Большое влияние на скорость коррозии оказывает коррозионная стойкость самого металла. Общая тенденция коррозионных потерь металлов свидетельствует о том, что увеличение влажности воздуха с 70% до 95% и температуры воздуха с 20°C до 50°C как правило приводит к росту деградации металлов. Коррозионные испытания при относительной влажности 95% и температуре воздуха 50°C показали, к примеру, более значительные потери цинка  $7057 \cdot 10^{-5}$  (г/см<sup>2</sup>) и кобальта  $200 \cdot 10^{-5}$  (г/см<sup>2</sup>). По сравнению - при относительной влажности 70% и температуре воздуха 20°C коррозионные потери цинка составили  $2,7 \cdot 10^{-5}$  (г/см<sup>2</sup>) и кобальта  $0,32 \cdot 10^{-5}$  (г/см<sup>2</sup>) соответственно. Коррозионные потери для всех изученных металлов при этих условиях представлены на рисунке 4.

В результате металлографических и морфологических исследований установлено, что:

- слоистая структура коррозионной пленки на меди при повышенной влажности воздуха связана с изменением ее фазового состава и увеличением объемов гидратированного оксида  $\text{Cu}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ;

- поверхностная пленка гидратированного оксида кобальта при повышении температуры и влажности воздуха увеличивает свою толщину, на пленке формируются хлопья, хлопьевидный гидроксид кобальта покрывается микротрещинами, слабо сцепляется с подложкой и осыпается;

- при различных влажности и температуре воздуха на поверхности свинца формируется пористая пленка оксида. Размер пор соответствует размеру мелкой фракции неметаллических включений;

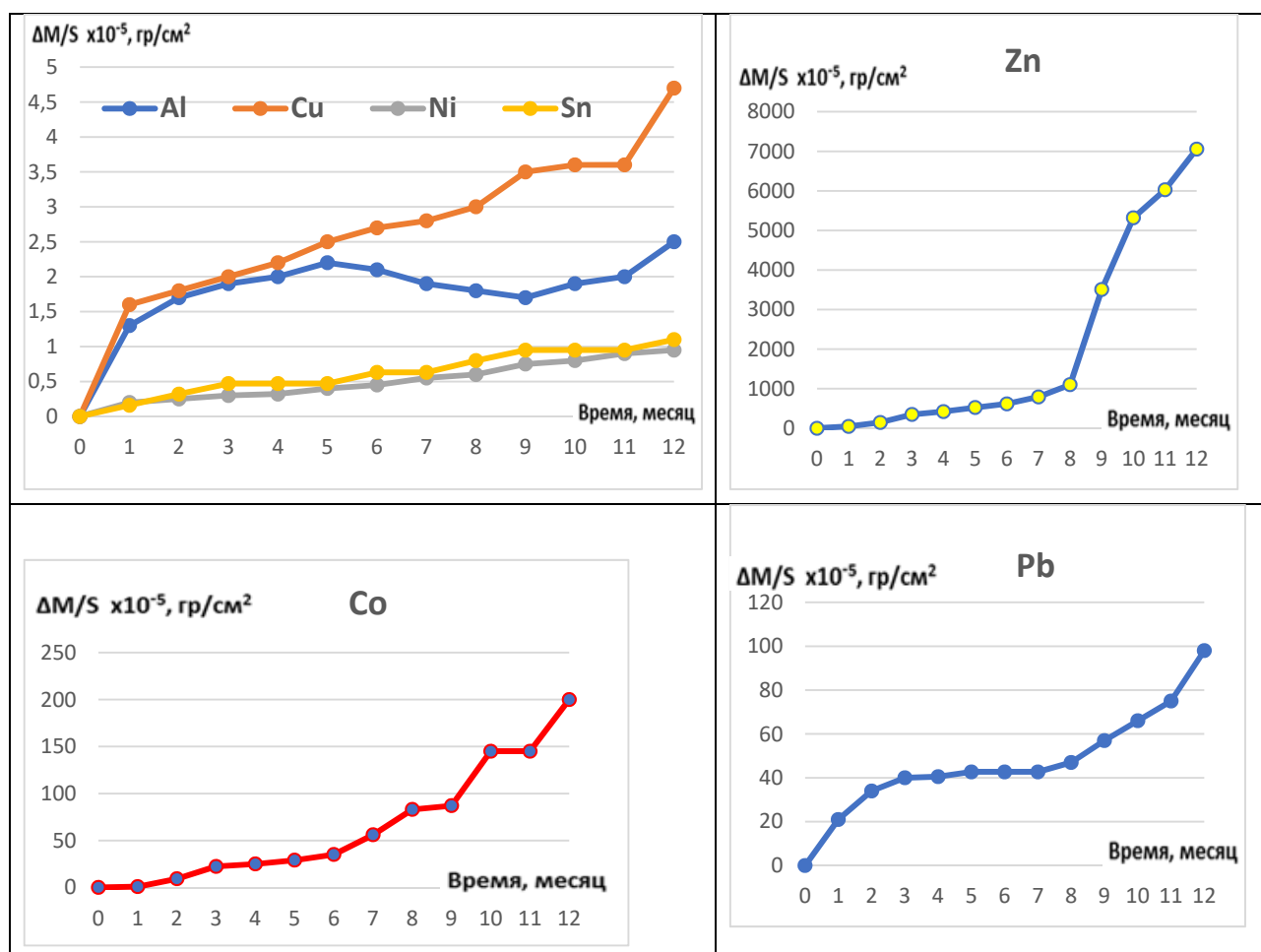


Рисунок 4 - Коррозионные потери Al, Cu, Ni, Co, Sn, Zn и Pb в зависимости от продолжительности испытаний при Н=95%, Т=50<sup>0</sup>С

- коррозионные испытания при повышенных температуре и влажности воздуха приводят к возникновению на поверхности никеля оксидной пленки со областями питтинговой коррозии;

- увеличение влажности и температуры воздуха привело к росту объемного содержания оксида на поверхности образцов алюминия с 30% до 50%;

- увеличение влажности и температуры воздуха при коррозионных испытаниях привело к росту содержания оксида SnO<sub>2</sub> на поверхности образцов олова с 40% до 78% и толщины пленки с 10 до 142 мкм;

- во влажной среде пленка оксида цинка имеет многослойную структуру с повышенной пористостью, склонной к растрескиванию и расслоению.

Для иллюстрации приведены СЭМ микроструктуры поперечного шлифа образца меди после испытаний при температуре 20<sup>0</sup>С и влажности воздуха 95% (рисунок 5) и микроструктура поперечного шлифа образца кобальта после

испытаний при температуре 50°C и влажности воздуха 95% (рисунок 6).

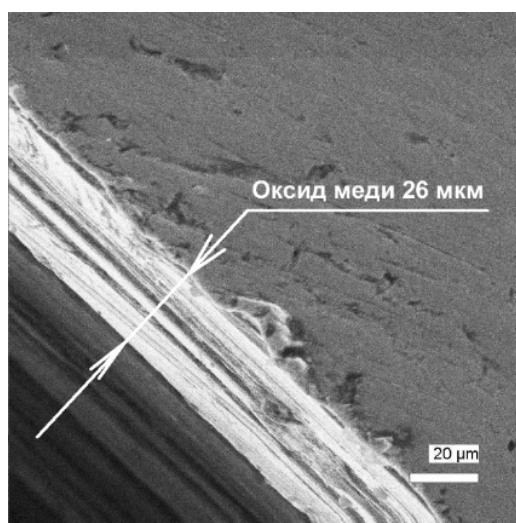


Рисунок 5 - Микроструктура поперечного шлифа образца меди после 9 месяцев испытаний при температуре 20°C и влажности воздуха 95%

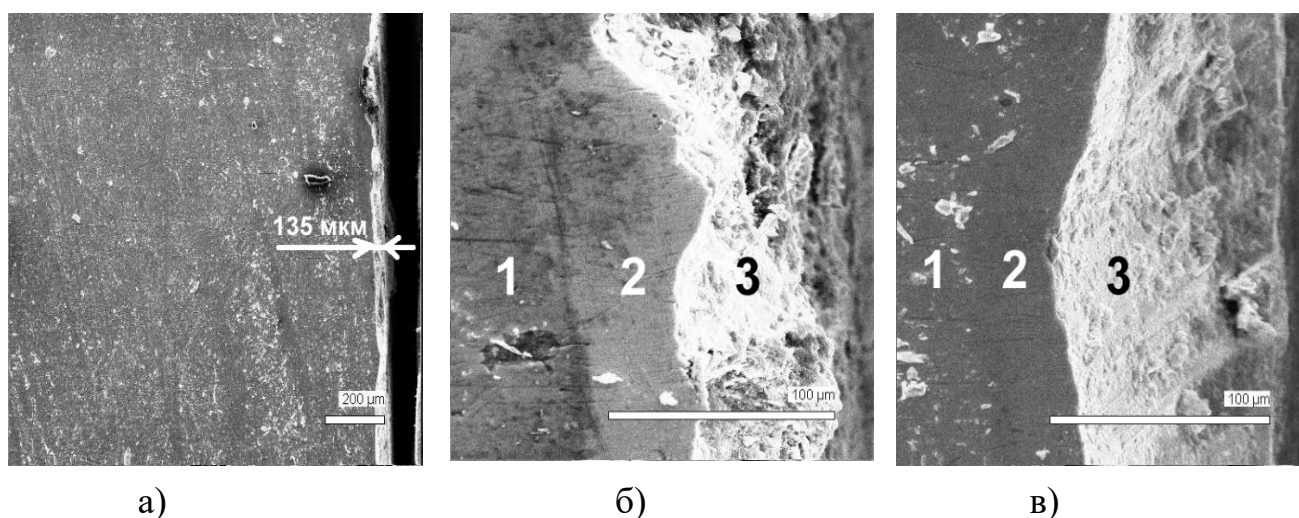


Рисунок 6 - Микроструктура поперечного шлифа образца кобальта после 10 месяцев испытаний при температуре 50°C и влажности воздуха 95%. Толщина образовавшейся оксидной пленки (а); фазовый состав оксидной пленки, где 1–Co; 2 – твердый раствор Co-O; 3 –  $\text{CoOCo}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (б, в)

Расчётно-экспертным путем с учетом экспериментальных данных выполненных ускоренных испытаний определена критическая масса потерь - величина  $M_{cr}$  для каждого металла, характеризующая предельно допустимые коррозионные потери. Значения  $M_{cr}$ , являющиеся критерием прогноза срока хранения металла, представлены в таблица 1.

Таблица 1- Критические коррозионные потери Mcr

Металл	Al	Cu	Ni	Co	Sn	Pb	Zn
Mcr, 10 <sup>-5</sup> г/см <sup>2</sup>	3,5	3,5	0,95	0,95	1,1	95,0	43,0

#### Глава 4. Расчёты по разработанной методике обоснованных сроков длительного хранения и верификация результатов

Параметры среды закрытого помещения определяются влажностью и температурой воздуха. Коррозия металлов в закрытых помещениях протекает на поверхности металла под воздействием адсорбированной воды. Образование оксидных плёнок на поверхности металлов представляет собой процесс химического или электрохимического взаимодействия материала с кислородом окружающей атмосферной среды.

Установлено, что процесс коррозионного воздействия на металлы и сплавы на начальных стадиях окисления при низких температурах имеет линейный характер, далее рост окисных пленок описывается логарифмическим законом. Параболический закон роста окисных пленок в закрытых помещениях наблюдается при постоянном окислении поверхности металла во времени.

Фундаментальные процессы, связанные с коррозией металлов, работают как снаружи, так и внутри помещений. Как и при наружных воздействиях, свойства образующихся продуктов коррозии в значительной степени определяют скорость коррозии в любой конкретной ситуации в помещении, т.к. продукты коррозии обладают защитным эффектом. Наиболее часто используемой математической моделью атмосферной коррозии - коррозионных потерь металлов  $M$  за время  $(t)$  является соотношение:

$$M = At^n \quad (2)$$

где  $A$  является константой,

$n$  – коэффициент, обычно находится в диапазоне от 0,3 до 1,0.

Когда  $n = 1$ , кинетика коррозии линейна, и пленка коррозии по существу не защитная; когда  $n < 1$ , кинетика коррозии является параболической.

Формула (2) в стандарте ISO 9224 записывается в других обозначениях, где общее воздействие,  $D$ , выражается либо как потеря массы на единицу площади, либо глубины проникновения, и имеет вид:

$$D = r_{\text{corr}} t^b \quad (3)$$

где  $t$  - период воздействия, в годах;

$r_{\text{corr}}$  - скорость коррозии, за первый год,  $\text{г}/\text{м}^2 \cdot \text{год}$  (или  $\text{мкм}/\text{год}$ ), в соответствии с ISO 9223;

$b$  – это показатель металла в окружающей среде, в течение конкретного времени, как правило, меньше, чем 1.

Модель (3) является основной для моделирования коррозии при больших временах атмосферной коррозии при наличии коррозионно-действующих загрязнителей. В ситуации низкорезистентных условий (закрытые помещения) применимость модели (3) при большой продолжительности (порядка 10 лет и более) неизвестна в силу недостатка экспериментальных данных по коррозии металлов в подобных средах. Поэтому в качестве вспомогательной расчетной базы атмосферной коррозии металлов в работе предложена зависимость (4), учитывающая влияние влажности, температуры воздуха и защитных свойств продуктов коррозии на коррозионное поведение металлов. Влияние коррозионно-активных газов на коррозионные потери металлов не учитывается в связи с отсутствием их в закрытых помещениях.

$$M(t) = (k_0/b) * (1 - \exp^{-bt}) + c_{\text{рез}} * k_1 * t, \quad (4)$$

где  $t$  – время,

$k_0$  – эффективная скорость коррозии в начальный момент времени без учета установившейся (стационарной) скорости коррозии  $k_1$  на больших временах,

$b$  – коэффициент стабилизации коррозионного слоя, связанный с устойчивостью к окислению и характеризующий способность металла сохранять защитные качества в течение длительного времени,

$c_{\text{рез}}$  – поправочный коэффициент резервирования, принятый на основе вариаций оценок годовых скоростей коррозии.

Коэффициент резервирования вводится для возможного учета неточности от воздействия коррозионных загрязнителей, кроме влажностного и температурного факторов, а также временных колебаний воздействующих

факторов относительно лабораторных условий и определяет уменьшение прогнозного срока хранения до нижней границы. Прогнозирование коррозионных потерь основано на предположении, что скорость коррозии металла  $K=K(t)$  в любой момент времени  $t$  пропорциональна активной поверхности (под «активной» понимается та часть поверхности, на которой коррозия существенно не тормозится образующимися продуктами коррозии).

Расчет сроков хранения металлов производили посредством разработанной программы «Хранение-ЦМ». Эта программа, разработанная в среде математического пакета Maple ОС: Windows 2000/XP/7, реализует итерационный нелинейный метод наименьших квадратов. Применение к каждому металлу осуществляли в виде отдельной программы - файла, загружаемого и запускаемого из среды Maple. Программа допускает легкую интерактивную модификацию вводимых данных и параметров. Рассчитанные сроки хранения цветных металлов в закрытых помещениях представлены в таблице 2.

Таблица 2 - Сроки и условия хранения цветных металлов

Металлы (ГОСТ)	Рекомендуемые сроки и условия хранения по результатам проведенной работы
Алюминий (ГОСТ 11070-74)	25,8 лет в неотапливаемом складе
Медь (ГОСТ 546-2001)	23,7 лет в неотапливаемом складе
Никель (ГОСТ 849-2008)	25 лет в неотапливаемом складе
Кобальт (ГОСТ 123-2008)	26,9 лет в неотапливаемом складе
Олово (ГОСТ 860-75)	34,8 лет в отапливаемом складе
Свинец (ГОСТ 3778-98)	20 лет в неотапливаемом складе.
Цинк (ГОСТ 3640-94)	20,3 лет в неотапливаемом складе

### ОБЩИЕ ВЫВОДЫ ПО РАБОТЕ

1. Проведен критический информационный анализ научной, патентной и нормативно-технической документации по теме работы. Введено новое понятие – «коррозионная среда закрытого помещения», характеризующаяся интервалами относительной влажности 70-95% и температуры 20-50 °С.

2. Установлено, что рост окисных пленок в закрытых помещениях на меди, никеле, алюминии, олове происходит по логарифмическому закону при всех исследуемых температурах и влажностях. Рост окисных пленок на цинке и свинце с повышением влажности выше 70% происходит по параболическому закону. Рост окисной пленки кобальта происходит по параболическому закону при температуре 50<sup>0</sup>С влажности 95%.

3. Установлено, что процесс коррозионного разрушения металлов в подобных средах происходит преимущественно в тонких плёнках адсорбированного кислорода и влаги. При влажности воздуха до 80% коррозионное разрушение происходит по химическому механизму с образованием оксидов металлов, при влажности воздуха выше 80% - по электрохимическому механизму с образованием оксидов и гидроксидов металлов.

4. Для установления сроков хранения металлов показана целесообразность проведения ускоренных коррозионных испытаний для цинка при температуре 20<sup>0</sup>С и относительной влажности воздуха 95%, кобальта - при температуре 50<sup>0</sup>С и относительной влажности воздуха 70%, алюминия и свинца - при температуре 50<sup>0</sup>С и относительной влажности воздуха 80%, меди, никеля, олова - при температуре 50<sup>0</sup>С и относительной влажности воздуха 95%.

5. Исследованы морфологии коррозионных пленок на металлах, их толщина, фазовый и химический состав в зависимости от температурно - влажностных условий и времени испытаний. На основании полученных данных коррозионных потерь, химического состава и морфологии поверхности Al, Cu, Ni, Co, Sn, Zn и Pb после разных температурно - влажностных режимов коррозионных испытаний, определена M<sub>cr</sub>, характеризующая допустимые коррозионные потери, не снижающие качественное состояние поверхности цветных металлов.

6. В программно-технологической среде Maple 13 разработана оригинальная программа «Хранение-ЦМ», предназначенная для прогнозирования сроков хранения металлов в закрытых помещениях. В качестве вспомогательной расчетной базы атмосферной коррозии металлов в данной работе выбрана физико-химическая зависимость, учитывающая влияние влажности, температуры воздуха и защитных свойств продуктов коррозии на

деградацию металлов, и корректируемая результатами ускоренных коррозионных испытаний.

7. Спрогнозирован обоснованный среднестатистический срок хранения (Т) Al, Cu, Ni, Co, Sn, Zn и Pb в закрытых помещениях.

8. Разработаны методики проведения ускоренных коррозионных испытаний и прогнозирования сроков хранения металлов.

9. Результаты работы (разработанная методика прогнозирования сроков хранения металлов и результаты ускоренных коррозионных испытаний) внедрены в ФГБУ НИИПХ РОСРЕЗЕРВА и используются НИЦ «СИСТЕХ» и ООО НТВП «Поверхность».

10. Подготовлены рекомендации для внесения поправок в действующие стандарты с использованием полученных данных по оптимальным срокам длительного хранения меди, никеля, алюминия, свинца, олова, цинка и кобальта в закрытых помещениях.

Содержание диссертационной работы отражено в следующих публикациях:

**Публикации в изданиях, включенных в Перечень рецензируемых научных изданий ВАК:**

1. Авдеева Л.К., Годулян Л.В., Ковалев А.И., Д.Л. Вайнштейн Д.Л, Вахрушев О.В. Коррозионные свойства, химический состав и морфология поверхности цветных металлов после испытаний при различных температурно-влажностных режимах // Научно-технический производственный журнал «Металлург». — № 1, январь-февраль 2024. — Москва: ООО «Металлургиздат», стр. 53—63. (РИНЦ, Белый список, K2, Процентиль 7).

Avdeeva L.K., Godulyan L.V., A.L. Kovalev A.I., Vainshtein D.L., Vakhrushev V.O. Corrosion Properties, Chemical Composition, and Surface Morphology of Non-Ferrous Metals After Tests at Different Temperature and Humidity Conditions// Metallurgist - Vol. 68 - Iss. 1 - May 2024. (WoS, Scopus, Q3).

2 . Авдеева Л.К., Годулян Л.В., Ковалев А.И., Д.Л. Вайнштейн Д.Л, Вахрушев О.В. Влияние температуры и влажности воздуха на коррозию кобальта // Научно-технический производственный журнал «Металлург». — № 4, апрель-май 2024. — Москва: ООО «Металлургиздат», стр. 66—71. (РИНЦ, Белый список, K2, Процентиль 7).

Avdeeva L.K., Godulyan L.V., A.L. Kovalev A.I., Vainshtein D.L., Vakhrushev V.O. Influence of Air Temperature and Humidity on the Corrosion of Cobalt // Metallurgist - Vol. 68 - Iss. 4 - August 2024. (WoS, Scopus, Q3).

### **Статьи в прочих изданиях**

1. Авдеева Л.К., Годулян Л.В. Влияние температуры и влажности воздуха на коррозию цветных металлов // Успехи в химии и химической технологии: Сборник научных трудов. — Том XXXVII, № 2 (264). — М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева – 2023. — С. 21–24. — 175 с. (РИНЦ).

2. Авдеева Л.К., Годулян Л.В., Ковальчук Л.В. Проблемы, новые технологии и инновации в цветной металлургии России // Инновационные технологии производства и хранения материальных ценностей государственных нужд. — 2017. - № 7. — Москва, стр. 7–17. (РИНЦ).

3. Авдеева Л.К., Годулян Л.В., Ковальчук Л.В. Математическое моделирование скорости атмосферной коррозии металлов // Инновационные технологии производства и хранения материальных ценностей государственных нужд. — 2017. - № 8. — Москва, стр. 7–15. (РИНЦ).

4. Годулян, Л.В., Авдеева Л.К. Инновации в областях потребления и использования кобальта // Инновационные технологии производства и хранения материальных ценностей государственных нужд. — 2017. — № 8. - Москва, стр. 82–86. (РИНЦ).

5. Авдеева Л.К., Годулян Л.В., Ковальчук Л.В. Производство, потребление, мировой рынок цветных металлов // Инновационные технологии производства и хранения материальных ценностей государственных нужд. — 2018. - № 9. — Москва, стр. 7–25. (РИНЦ).

6. Авдеева Л.К., Годулян Л.В., Ковалев А.И., Вайнштейн Д.Л., Вахрушев В.О. Исследование коррозионных свойств кобальта при различных температурно-влажностных режимах // Инновационный сборник Росрезерва. — 2023. - № 18. — Москва, стр. 7-15. (РИНЦ).

7. Авдеева Л.К. Коррозионная стойкость кобальта, никеля, олова и свинца в зависимости от условий хранения // МИСИС 80-е Дни науки (2) – Информационные технологии, материаловедение, металлургия. — 2025. — PDF файл. — 775 с.

## **Патенты и свидетельства**

1. Патент на изобретение №2771144 от 27.03.2022 Способ прогнозирования сроков хранения цветных металлов в закрытых помещениях. Авторы: Годулян Л.В., Авдеева Л.К, Зацепин В.М.

2. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ №2020661226 от 18.09.2020 года «Хранение - ЦМ» – программа расчетно-экспериментальной оценки сроков хранения цветных металлов на основе коррозионных исследований. Авторы: Годулян Л.В., Авдеева Л.К, Зацепин В.М.