

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ ПРОБЛЕМ ХРАНЕНИЯ
РОСРЕЗЕРВА (ФГБУ НИИПХ РОСРЕЗЕРВА)**

На правах рукописи



АВДЕЕВА ЛАРИСА КОНСТАНТИНОВНА

**Влияние условий хранения металлов в закрытых
помещениях на механизм и кинетику их
коррозионной деградации**

Специальность 2.6.17. «Материаловедение»

Диссертация на соискание учёной
степени кандидата технических наук

Научный руководитель: Доктор технических наук, Доцент

Крит Борис Львович

Москва 2026 год

ОГЛАВЛЕНИЕ

	Стр.
Введение.....	4
Глава 1. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ.....	13
1.1 Цветные металлы: алюминий, медь, никель, кобальт, олово, свинец, цинк. Коррозионная стойкость, применение, производство, потребление, нормативно-техническая документация.....	13
1.2 Необходимость формирования запасов металлов, описание прецедентов.....	26
1.3 Анализ литературных данных по влиянию температуры, влажности воздуха и сернистого газа на коррозионные потери алюминия, меди, никеля, кобальта, олова, свинца, цинка.....	28
1.3.1 Классификация металлической коррозии.....	28
1.3.2 Атмосферная коррозия.....	30
1.3.3 Коррозионное поведение алюминия, меди, никеля, кобальта, олова, свинца, цинка внутри закрытых помещений и в открытой атмосфере.....	35
1.3.4 Существующие подходы к оценкам и моделированию коррозионных процессов.....	39
Глава 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ.....	56
2.1 Объекты исследований.....	56
2.2 Методы и оборудование для измерения величин, определяющих состояние объектов хранения.....	62
2.3 Разработка оценочных критериев, алгоритма расчёта сроков хранения металлов с использованием данных ускоренных коррозионных испытаний.....	63
Глава 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	68
3.1 Изменение внешнего вида поверхности образцов цветных металлов.....	68
3.2 Коррозионные потери образцов цветных металлов в ходе	

проведения ускоренных коррозионных испытаний.....	73
3.3 Металлографические исследования поверхности цветных металлов после коррозионных испытаний.....	81
3.4 Критическая величина коррозионных потерь (M_{cr}).....	112
Глава 4. РАСЧЕТЫ ПО РАЗРАБОТАННОЙ МЕТОДИКЕ ОБОСНОВАННЫХ СРОКОВ ДЛИТЕЛЬНОГО ХРАНЕНИЯ АЛЮМИНИЯ, КОБАЛЬТА, НИКЕЛЯ, ОЛОВА, СВИНЦА, ЦИНКА, МЕДИ И ВЕРИФИКАЦИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ.....	118
4.1 Расчетная модель.....	118
4.2 Сроки и условия хранения цветных металлов.....	146
4.3 Верификация результатов.....	147
ОБЩИЕ ВЫВОДЫ ПО РАБОТЕ.....	149
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	152
СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ.....	154
ПРИЛОЖЕНИЯ.....	165

ВВЕДЕНИЕ

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 натуральных 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 $\text{Cu}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 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_2 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.

Соответствие паспорту специальности

Материалы диссертации соответствуют пунктам паспорта научной специальности 2.6.17. «Материаловедение» (технические науки):

5. Установление закономерностей и критериев оценки разрушения металлических, неметаллических и композиционных материалов и функциональных покрытий от действия механических нагрузок и внешней среды.

8. Разработка и компьютерная реализация математических моделей физико-химических, гидродинамических, тепловых, хемореологических, фазовых и деформационных превращений при производстве, обработке, переработке и эксплуатации различных металлических, неметаллических и композиционных материалов. Создание цифровых двойников технологических процессов, а также разработка специализированного оборудования.

13. Развитие методов прогнозирования и оценка остаточного ресурса металлических, неметаллических и композиционных материалов.

Апробация работы:

1. Выполнено тестирование разработанной методики прогнозирования сроков хранения металлов на базе ФГБУ НИИПХ РОСРЕЗЕРВА.

2. 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.

Благодарности

Выражаю свою глубочайшую благодарность:

- ФГБУ НИИПХ Росрезерва за ресурсы, необходимые для проведения исследований;

- Годулян Лидии Васильевне, к.т.н., ведущему научному сотруднику ФГБУ НИИПХ Росрезерва за неоценимую помощь в проведении работы, за интересные обсуждения результатов и поддержку, эта работа стала возможна благодаря нашим совместным усилиям;

- ООО НИЦ «Систех» и лично Зацепину Владимиру Михайловичу, к.т.н. за помощь в решении поставленных задач при разработке программы прогнозирования сроков хранения, за ценные замечания, за обсуждение результатов;

- сотрудникам ООО НТВП «Поверхность» за проведение комплексных исследований набором современных методов анализа поверхности: атомно-эмиссионной спектроскопии, растровой электронной микроскопии, Оже-спектроскопии и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и обсуждение результатов;

- научному руководителю, Криту Борису Львовичу, доктору технических наук за поддержку, ценные советы и конструктивные замечания.

ГЛАВА 1. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1 Цветные металлы: алюминий, медь, никель, кобальт, олово, свинец, цинк. Коррозионная стойкость, применение, производство, потребление, нормативно-техническая документация

Алюминий

Алюминий — лёгкий и чрезвычайно востребованный металл, имеющий широкую сферу применения благодаря своей высокой стойкости к большинству атмосфер и к самым разнообразным химическим реагентам. Коррозионная стойкость алюминия обусловлена образованием защитной оксидной плёнки, устойчивой к воздействию воды, воздуха и ряда химических соединений. В нормальных условиях скорость коррозии минимальна, однако внешние факторы, такие как повышенная влажность, воздействие сернистых газов и температурные колебания, способны снизить эффективность защиты. Стойкость обеспечивает защитная окисная пленка, образующаяся на поверхности металла, в результате чего в большинстве сред скорость коррозии алюминия быстро падает со временем [11].

Защитная окисная пленка состоит из двух слоев. Внутренний слой, прилегающий к металлу, является компактным (барьерный), наружный состоит из более проницаемого окисла. Толщина барьерного слоя зависит от температуры.

В первый момент взаимодействия алюминия с кислородом образуется аморфный слой окиси алюминия, впоследствии происходит перекристаллизация окисла. Кристаллическая окисная пленка, состоящая из Al_2O_3 образуется при увеличении температуры и длительности экспозиции. При нарушенной пленке, имеющей поры и трещины, на поверхности алюминия могут образоваться как гидроокись, так и окись алюминия. Обычно вторичные продукты коррозии на алюминии не имеют защитного характера, так как они образуются недостаточно близко к поверхности алюминия, в результате чего получаются хлопья, а не защитная пленка. Но при этом, образовавшиеся продукты атмосферной коррозии алюминия менее гигроскопичны, чем продукты коррозии цинка, железа, меди.

Во влажной атмосфере и при концентрации сернистого газа 1% коррозия увеличивается во времени, в сухой же атмосфере, загрязненной сернистым газом, процесс во времени замедляется. Увеличение скорости коррозии алюминия при загрязнении атмосферы сернистым газом обусловлено способностью последнего восстанавливаться на алюминии при достаточно положительных потенциалах.

Исследование адсорбции SO_2 в области концентраций, свойственных промышленным атмосферам показало, что количество адсорбированного SO_2 на поверхности алюминия также зависит от влажности атмосферы, причем скорость адсорбции SO_2 остается практически неизменной в области влажностей от 50 до 90 % и быстро возрастает в интервале от 90 до 100 % влажности воздуха [36].

Увеличение скорости коррозии алюминия при наличии в среде хлора связано с увеличением скорости катодного процесса и стационарного электрохимического потенциала.

Из-за напряжений в окисной пленке могут возникнуть сети трещин, что связано с резким изменением температуры, что приводит к ее разрушению [27].

Влияние температуры в области температур от -5° до 25°C на скорость коррозии алюминия незначительно, скорость коррозии практически не меняется. Однако воздействие некоторых факторов, таких как высокие температуры, влажность и присутствие агрессивных газов, может нарушать структуру защитной плёнки, вызывая локальные очаги коррозии и появление пятен или точек повреждения, характер разрушения алюминия зависит от агрессивности среды. В нейтральных средах алюминий корродирует из отдельных центров - пятнами и питтингами. В кислых и щелочных средах характерен более равномерный тип коррозии [25].

Практическое значение алюминия огромно: от строительной и автомобильной промышленности до авиакосмического комплекса. Российская Федерация имеет значительные ресурсы нефелинов и других видов сырья, предназначенного для производства алюминия, но в тоже время в стране ощущается острый дефицит крупных месторождений высококачественных бокситов. Поэтому организация складского запаса алюминия на случай

возникновения чрезвычайных ситуаций крайне важна.

Длительное хранение алюминия возможно при условии соблюдения правил хранения. Температура и влажность оказывают существенное влияние на долговечность алюминия, особенно при длительном воздействии неблагоприятных внешних факторов. При анализе нормативно-технической документации на алюминий установлено, что в них не указаны температурно-влажностные условия и конкретный срок хранения алюминия в закрытых помещениях. Согласно ГОСТ Р 57434— 2017 «Алюминий первичный и сплавы на его основе. Формы выпуска и поставок. Маркировка, упаковка, транспортирование и хранение» - чушки алюминия хранят в крытых складских помещениях. Чушки алюминия технической чистоты допускается хранить на открытых площадках.

Медь

Медь известна своей высокой устойчивостью к коррозии и длительной сохранностью функциональных свойств. Защитная патина, образующаяся на поверхности меди, прекрасно справляется с задачей предотвращения дальнейшего развития коррозии. Важность меди трудно переоценить - от инфраструктуры до электроники и медицины, медь занимает центральное место в технологическом развитии общества.

Природа коррозионных продуктов, образующихся на меди при экспозиции в атмосфере, исчерпывающе изучена Верноном и Уитби [101]. Если воздух содержит примесь сернистого газа, то образуется защитная пленка синего цвета, состоящая из основной серноокислой меди.

Большое влияние на скорость коррозии меди оказывает относительная влажность воздуха и наличие в атмосфере воздуха двуокиси серы. При относительной влажности воздуха менее 63% скорость коррозии меди невелика, при относительной влажности воздуха 75%, коррозия меди увеличивается. Скорость коррозии меди зависит от концентрации газа, так как он является стимулятором, а влага - ускорителем коррозии. Скорость коррозии меди в агрессивной среде (SO_2 , Cl_2 , H_2S , CO_2) при различных относительных влажностях выше, чем в обычной атмосфере. Скорость коррозии меди под фазовыми и

адсорбционными слоями воды находится в линейной зависимости от концентрации атмосферных загрязнений. При этом, ускорение коррозии под влиянием SO_2 в жалюзийных будках (навес, склад) на порядок меньше, чем в открытой атмосфере. В сельской местности скорость коррозии меди составляет 0,15 мкм/год, в морской 0,79 мкм/год и в промышленной 1,47-1,83 мкм/год [104]

Нужно отметить влияние температуры, с ее повышением скорость коррозии меди возрастает. Резкое увеличение скорости коррозии наблюдается при 60°C во влажной атмосфере. Так во влажной атмосфере при изменении температур от 15°C до 35°C скорость коррозии меди увеличивается в 1,5-3 раза [99].

Лидером в потреблении меди в настоящее время является Китай – около 40% мирового объема. Также основными потребителями меди являются страны Европейского союза, США, Япония, Южная Корея. Потребление меди в Российской Федерации ежегодно составляет около 600 тыс. т.

Важность меди трудно переоценить от инфраструктуры до электроники и медицины, медь занимает центральное место в технологическом развитии общества. Медь обладает превосходной тепло- и электропроводностью, что делает данный металл незаменимым для использования в строительстве и электротехнике. Медь – важная составляющая в двигателях, радиаторах, соединителях, тормозах и других комплектующих, используемых в легковых автомобилях и грузовиках. Средний автомобиль содержит 1,5 км медного провода, а общая масса медных деталей составляет от 20 до 45 кг. Учитывая сложную политическую обстановку, формирование стратегического запаса меди крайне необходимо. Для правильной организации длительного хранения меди необходимо учитывать возможный срок ее хранения. Но в нормативно-технической документации на медь не указаны конкретные сроки хранения в закрытых помещениях. Согласно ГОСТ 546– 2001 («Катоды медные. Технические условия») допускается хранение медных катодов на площадках с твёрдым покрытием под навесом или без навеса штабелями, защищёнными от загрязнения и влаги, сроком не более одного года. Катоды медные, предназначенные для длительного хранения должны

храниться штабелями в чистом крытом помещении, где отсутствуют пары активных химических веществ.

Кобальт

Кобальт (Co) известен своими особыми характеристиками, способствующими созданию сверхпрочных и устойчивых материалов. Свойства кобальта позволяют применять его там, где требуются материалы с особой прочностью и надёжностью, способные выдерживать большие нагрузки и агрессивные среды. Кобальт тяжёлый металл серебристого цвета с розоватым отливом, по свойствам похож на никель из-за близости их стандартных электродных потенциалов.

Относительно атмосферной коррозии кобальта в литературе очень мало данных.

Кобальт характеризуется высокой стойкостью в атмосфере воздуха, даже при повышенных температурах. При обыкновенной температуре компактный кобальт стоек против действия воды и воздуха. Кобальт отличается повышенной стойкостью к коррозии в условиях промышленной атмосферы. С парами воды, содержащимися в воздухе, водой, растворами щелочей и карбоновых кислот кобальт не взаимодействует. Коррозия кобальта, также как у никеля, наблюдается в окислительных кислотах, растворах солей [9].

Так как коррозия кобальта во многих средах весьма незначительна, его используют для легирования сталей для улучшения их механических свойств и повышения жаропрочности, а также для изготовления изделий, подвергающихся воздействию механических нагрузок и агрессивной коррозионной среды.

Кобальт как побочный продукт никелевых операций стал преобладать в связи с развитием технологии по извлечению никеля и кобальта из латеритных руд и с появлением инновационной технологии, позволяющей производить кобальт как основной металл [1].

Согласно оценкам, в настоящее время производство кобальта в мире распределено следующим образом: побочный продукт производства никеля – 57%, побочный продукт производства меди и других элементов – 37%. Кобальт может

также быть получен как побочный продукт горной промышленности драгоценных металлов [63].

Основная сфера применения кобальта — создание специальных сплавов, обеспечивающих работоспособность оборудования в тяжёлых условиях. Одним из примеров является использование кобальта в производстве авиационных двигателей и газовых турбин, где необходимы материалы, выдерживающие температуру свыше 1000 градусов Цельсия. Кроме того, кобальт применяют в медицинских устройствах, магнитных материалах и специальных инструментах, требующих точности и надёжности. Среди важных областей применения — аккумуляторы литий-кобальтовых типов, широко используемые в мобильных телефонах и электромобилях. Применяется в: авиационной промышленности, производстве электроники, химии, медицинском оборудовании.

Используемый в авиационной промышленности, военной технике и производстве высокотехнологических товаров, кобальт становится стратегически важным ресурсом современности. Кобальт считается очень важным металлом, находящимся в центре новых технических разработок. В нормативно-технической документации на кобальт не указан конкретный срок его хранения, что может привести к сложности при организации его длительного хранения, как стратегически важного сырья. Согласно ГОСТ 123-2018 «Кобальт. Технические условия», для длительного хранения кобальт упаковывают в деревянные ящики массой брутто до 500 кг или в специализированные контейнеры. Ящики должны быть окантованы металлической лентой по ГОСТ 3560, скрепленной «в замок» или «внахлестку», и сформированы в пакеты. Хранение кобальта осуществляют в закрытых помещениях. Помещения должны иметь полы с твердым покрытием и естественную вентиляцию.

Олово

Олово (Sn) известно своим широким применением в качестве компонента пайки и покрытий для защиты металлов от коррозии. Другая обширная область применения олова – стойкое к коррозии оловянное покрытие стали. Из-за низкой токсичности олова сталь с оловянным покрытием используется для упаковки

пищевых продуктов, например, в консервных банках.

Это металл серебристо-белого цвета, иногда олово имеет желтоватый оттенок вследствие содержащихся в нем примесей, а также в зависимости от температуры его разливки.

Оно обладает уникальной способностью изменять свою физическую структуру при низких температурах, известной как «оловянная чума» - низкотемпературный переход из одной аллотропической формы в другую. Для олова известны три модификации: α , β , γ . Альфа модификация олова устойчива при низких температурах, бета- при сравнительно невысоких температурах, гамма - при температуре выше 161°C . Фазовый переход бета - формы в альфа - форму происходит при температуре $+13^{\circ}\text{C}$. Этот переход сопровождается настолько резким изменением элементарного объема металла (свыше 20%), что под действием возникающих внутренних напряжений металл рассыпается в порошок. Нужно иметь в виду, что, хотя для самопроизвольного начала превращения требуется создать переохлаждение до -20°C или -30°C , раз начавшееся превращение идет при всех температурах вплоть до $+13^{\circ}\text{C}$. Оловянная чума появляется на переохлажденном металле вначале в отдельных точках, из которых она медленно распространяется по всему изделию. Если β -олово при комнатной температуре привести в тесное соприкосновение с «зачумленным», то от места соприкосновения процесс превращения пойдет в сторону незараженного металла. Пораженный чумой металл можно предохранить от дальнейшего разрушения путем нагревания выше точки превращения, но при этом не удастся восстановить целостность уже превратившегося в порошок металл. С учетом вышеизложенного, чтобы не допустить потерь металла из-за фазового перехода β - формы в α - форму, олово хранят в отапливаемых складах при температуре воздуха выше $+13^{\circ}\text{C}$ [13, 54].

Относительно атмосферной коррозии олова в литературе очень мало данных. В чистой атмосфере при обычной температуре олово устойчиво, даже при очень высоких влажностях (около 100%) скорость коррозии олова практически равна нулю. Поверхность олова покрыта естественной защитной плёнкой,

предотвращающей быстрое разрушение металла. Но при определенных условиях, таких как низкая температура и повышенная влажность, эта плёнка может подвергнуться изменениям, приводящим к потере целостности металла. Основным продуктом атмосферной коррозии олова является двуокись олова. При хранении во влажном воздухе, содержащем коррозионно-активные газы, на поверхности олова образуется порошкообразный налет белого и темно серого цвета (окись и закись олова).

Скорость коррозии олова в закрытом помещении равна $0,0004 \text{ г}/(\text{м}^2 \times \text{сутки})$, в сельской местности на открытом воздухе - $0,0007 \text{ г}/(\text{м}^2 \times \text{сутки})$, в городской в промышленных районах - $0,0067 \text{ г}/(\text{м}^2 \times \text{сутки})$, и морской атмосфере - $0,011 \text{ г}/(\text{м}^2 \times \text{сутки})$ [30].

В настоящее время присутствует дефицит на рынке олова. Фактор, препятствующий значительному росту объемов добычи и производства металла, заключается в том, что более 50% поставок олова осуществляется из подземных шахт, что влияет на производственные издержки.

Для организации длительного хранения необходимо учитывать то, что в нормативно-технической документации на олово не указан конкретный срок его хранения, что усложняет задачу формирования запасов это стратегически важного металла. Олово, согласно ГОСТ 860-75 «Олово. Технические условия» должно храниться в закрытом помещении при температуре не ниже плюс $12 \text{ }^{\circ}\text{C}$. В случае обнаружения на олове признаков «оловянной чумы» все слитки должны быть направлены на переплавку.

Свинец

Свинец традиционно ассоциируется с технологиями защиты от радиоактивного излучения и активной эксплуатацией в батареях и трубопроводах. Природная устойчивость свинца к внешним раздражителям основана на формировании толстой и прочной оксидной плёнки, надежно оберегающей металл от негативных воздействий окружающей среды. Однако существует ряд ограничений: повышенная влажность и содержание в атмосфере агрессивных соединений (например, сероводорода) способны негативно влиять на состояние

поверхности свинца, провоцируя коррозию и потерю функциональных качеств.

Свинец (Pb) представляет собой синевато-белый металл, блестящий на поверхности свежего среза, однако на воздухе вследствие окисления он быстро приобретает матовую сине-серую тусклую окраску.

Свинец достаточно активный металл, но его преимуществом считается способность переходить в пассивное состояние во многих агрессивных коррозионных средах. Именно этим объясняется высокая стойкость свинца к коррозии. Стойкость к коррозии свинца определяется, главным образом, стойкостью его продуктов коррозии. В HF, H₂SO₄, H₂CrO₄, H₃PO₄ и многих других коррозионно-активных средах на поверхности свинца образуются трудно растворимые соединения, которые затрудняют диффузию коррозионных агентов к поверхности металла. При атмосферной коррозии продукты коррозии остаются, как правило, на металле, причем их сцепление с поверхностью гораздо выше, чем при других видах коррозии и кривая зависимости величины коррозии от времени имеет затухающий логарифмический характер. Скорость коррозии свинца определяется скоростью диффузии кислорода к катодным участкам поверхности, но в случае образования защитной пленки растворение подчиняется анодному контролю [16, 2]. Свинец не подвергается коррозии в морской и пресной воде, однако из-за токсичности он не нашел применения в пищевой промышленности. Свинец пригоден для передачи технических вод. При контакте с аэрированной дистиллированной водой коррозия свинца очень велика (около 9 г/м² за сутки).

Свинец часто используют для защиты от коррозии и воздействия агрессивных химических веществ в химической промышленности, для трубопроводов, изготовления аккумуляторов.

Свинец традиционно использовался в различных областях человеческой деятельности благодаря своему широкому спектру полезных характеристик. Особенность свинца заключается в его высокой плотности и хорошей защите от радиоактивного излучения, что сделало его ключевым элементом в атомной промышленности и системах безопасности.

Свинец используется в производстве аккумуляторов, трубопроводах для

транспортировки агрессивных жидкостей и обеспечении радиационной защиты в медицине и ядерной энергетике. Уникальное свойство свинца поглощать вредные излучения и защищать оборудование делает его незаменимым в ряде узконаправленных приложений. Кроме того, свинец применяется при изготовлении красок, пигментов и других химических соединений [2].

Хранение свинца требует внимательного подхода, поскольку неблагоприятные условия способны вызывать негативные изменения его физико-химических свойств. В нормативно-технической документации на свинец не указаны температурно-влажностные условия и конкретный срок хранения в закрытых помещениях. Свинец, согласно ГОСТ 3778-98 «Свинец. Технические условия», хранят под навесом. Допускается свинец в блоках и слитках хранить на специально подготовленных площадках. Есть сведения о гарантийном сроке хранения свинца в блоках и слитках на открытых площадках:

- с содержанием сернистого газа $0,22 — 10 \text{ мг/м}^3$ — 5 лет;
- с содержанием сернистого газа $0,02 — 0,21 \text{ мг/м}^3$ — 10 лет;
- с содержанием сернистого газа менее $0,02 \text{ мг/м}^3$ — 15 лет.

Цинк

Цинк широко известен как отличный защитник других металлов от коррозии, прежде всего, в форме защитных покрытий и методов гальванизации. Поверхность цинка формирует защитную оболочку из карбонатов и гидроксидов, препятствующую развитию процессов разрушения металла. Устойчивость цинка сохраняется даже в сложных климатических условиях. Несмотря на то, что цинк стоит в ряду напряжений до водорода, он практически не вытесняет его из воды, так как поверхность металла быстро покрывается защитной окисной пленкой.

Окисление цинка в атмосфере в общем случае описывается двух стадийным логарифмическим законом. Наличие первой стадии объясняется пересыщением поверхности металла хемосорбированным ионизированным кислородом и последующей перегруппировкой его в фазовый слой окисла.

Растворение цинка в чистой влажной атмосфере, в общем случае, протекает из пассивного состояния, причем природа пассивирующих слоев зависит от

влажности атмосферы. В области низких влажностей, когда ионизация воды в адсорбционном слое затруднена, пассивность обусловлена преимущественно наличием фазовой пленки окисла с хемосорбированным кислородом. По мере увеличения влажности атмосферы все большее значение приобретают пассивирующие слои, образованные на металлах хемосорбированными гидроксильными группами. В условиях коррозии металлов под адсорбированными слоями влаги растворение металла может лимитироваться как процессами, протекающими в самой пленке влаги (гидратация, ионизация), так и химическими стадиями растворения пассивирующего слоя.

Рост окиси и гидроокиси цинка до толщины нескольких монослоев лимитируется скоростью переноса зарядов, поэтому, при влажностях воздуха меньше 70-80% процесс коррозии практически затухает во времени. При критических влажностях воздуха после формирования барьерного слоя. Последующее растворение металла будет определяться обменным диффузионным процессом на границе раздела гидроокиси (окиси) с адсорбированным полимолекулярным слоем влаги. В лабораторных условиях при испытаниях на образцах цинка показано, что при 98 % влажности воздуха повышение температуры приводит к быстрому уменьшению слоя физически сорбированной воды и при $t = 60$ °C толщина водной пленки на цинке составляет всего 2-3 монослоя [27].

Проведенные широкие коррозионные испытания в характерных естественных атмосферах многих стран показали, что цинк обладает прекрасной коррозионной стойкостью в самых различных атмосферах. Даже в самых жестких условиях испытаний скорость коррозии цинка не превышала 8 мкм/год [29, 13].

Крупнейшими производителями цинка в мире являются Австралия, Канада и Китай, эти же страны являются основными экспортерами цинка.

Около 50% потребляемого в мире цинка используется в качестве гальванических покрытий, чтобы защитить сталь и другие металлы от коррозии. Приблизительно 17% расходуется на производство цинковых сплавов и 17% – для производства латуни и бронзы. Существенное количество цинка также

используется в прокатных материалах, включая кровлю, сточные канавы и переливные трубы. Остаток потребляется в химических соединениях, таких как окись цинка и сульфат цинка. Главными областями потребления цинка являются строительство, транспорт, товары народного потребления и электроприборы, а также общее машиностроение. Как правило, цинк используется в сплавах с другими металлами. Наиболее известными и часто используемыми являются латунь, мельхиор, техническая бронза, алюминиевый припой. Цинк применяется при производстве красок, резиновых изделий, косметики, пластмасс, печатных красок, аккумуляторных батарей и в фармацевтике.

В нормативно-технической документации на цинк не указаны конкретные температурно-влажностные условия хранения. Согласно ГОСТ 3640-94 «Цинк. Технические условия» цинк хранят в закрытых помещениях. Допускается хранить цинк этих марок на специально подготовленных площадках (бетонированных, с деревянным настилом, на поддонах и т.п.) в условиях, исключающих загрязнение металла и попадание агрессивных веществ. Гарантийный срок хранения цинка — 15 лет с момента изготовления. По истечении гарантийного срока перед использованием продукция должна быть проверена на соответствие требованиям ГОСТ 3640-94. Правильное понимание особенностей хранения цинка позволит оптимизировать организацию хранения такого важного для промышленности металла и минимизировать риски повреждений и убытков.

Никель

Никель выступает одним из ключевых элементов современной металлургии, находя своё применение в широком диапазоне индустрий. Высокие показатели стойкости к коррозии, прочности и совместимости с различными материалами делают никель необходимым компонентом многих технологий. Значительная часть никеля используется в составе нержавеющей стали, позволяя создать прочные и долговечные конструкции. До 60% производимого никеля используется именно в нержавеющей стали, обеспечивая коррозионную устойчивость и прочность конструкционных материалов. Добавление никеля при легировании металлов улучшает механические свойства многих сплавов, повышает их жаростойкость,

ударопрочность и сопротивление износу. Используется в катализаторах нефтехимии, производства аммиака, водорода, восстановления органических соединений. Применяется также в аккумуляторах (например, Ni-Cd, Ni-MH батареи). Благодаря антикоррозионным свойствам применяется для нанесения защитного слоя на металлические изделия. Высокая термостойкость и механическая прочность делают никель идеальным выбором для узлов, работающих в тяжелых условиях, таких как двигатели, турбинные лопатки и подшипники. Применение никеля в химической промышленности продиктовано его устойчивостью к сильнодействующим веществам, таким как кислоты и щёлочи. Значительную долю никеля занимают современные виды продукции, такие как батареи и топливные элементы, использующие уникальные каталитические свойства элемента [38].

На 2026 года проблемы с никелем в России выглядят следующим образом:

а) Проблемы с добычей и переработкой. Согласно последним сообщениям, Уральский бизнесмен Антон Баков планирует построить металлургический завод в Свердловской области для возобновления производства никеля.

б) Экспортные ограничения.

Экспорт никеля сокращается как физически, так и финансово, снижаясь на 33,1% в денежном выражении. Проблема связана с изменением мировых рынков и ростом конкуренции среди производителей из Индонезии и Китая.

в) Российский рынок никеля сталкивается с серьезными проблемами, такими как сокращение производства и падение доходов от экспорта. Несмотря на предпринимаемые попытки изменить ситуацию путем открытия новых предприятий и разработки месторождений, будущее индустрии зависит от эффективности принятых мер и общей динамики мирового рынка [4].

В нормативно-технической документации на никель не указан его конкретный срок хранения, что вызовет сложности при организации его длительного хранения. Длительное хранение никеля, согласно ГОСТ 849-2018 «Никель. Технические условия» должно осуществляться в закрытом помещении

1.2 Необходимость формирования запасов металлов, описание прецедентов

Формирование запасов металлов является важным аспектом промышленной и национальной безопасности многих стран мира. Это связано с несколькими ключевыми факторами:

1) Экономическое развитие.

Металлы необходимы для производства продукции, используемой в строительстве, машиностроении, электронике и других отраслях промышленности. Наличие достаточных запасов позволяет поддерживать стабильный уровень производства даже в условиях дефицита сырья.

2) Национальная безопасность.

Алюминий, кобальт, никель, олово, медь, цинк и свинец имеют стратегическое значение, особенно в оборонной отрасли.

3) Энергетика.

Металлы используются в энергетическом секторе, включая производство солнечных панелей, ветряных турбин и аккумуляторов. Запасы таких металлов обеспечивают стабильность развития возобновляемых источников энергии.

4) Защита от кризисов.

Формирование запасов помогает снизить риски, связанные с колебаниями цен на сырьевые товары, санкциями и другими экономическими потрясениями.

Примеры стран, формирующих запасы металлов:

1) Китай активно формирует запасы редких земель, никеля, кобальта и других стратегических металлов. Страна также поддерживает программы исследований и разработок в области переработки и повторного использования металлов.

2) Соединённые Штаты формируют стратегические запасы нефти, газа и некоторых металлов, таких как золото, серебро и платина. Эти запасы предназначены для поддержания стабильности экономики и обороны.

3) Австралия обладает крупными запасами железа, угля, золота и алюминия. Страны стремятся диверсифицировать экспорт и обеспечить внутренний рынок

необходимыми ресурсами.

Прецеденты формирования запасов металлов:

во время первой мировой войны многие страны начали формировать запасы металла, поскольку стало ясно, что доступ к ресурсам может быть ограничен в условиях военного конфликта;

вторая мировая война усилила необходимость формирования запасов металлов, особенно в связи с развитием новых технологий и увеличением потребности в сырье для военных нужд;

период холодной войны привел к увеличению запасов стратегических материалов, включая металлы, необходимые для производства вооружений и космических аппаратов [3].

Согласно данным, представленным в «Анализ рынка цветных металлов в России в 2020-2024 гг, прогноз на 2025-2029 гг» спрос на производство и потребление цветных металлов в России в 2024 году вырос на 28% до 2 329 тыс т. Около 90% рынка приходится на алюминий, медь и цинк. На долю алюминия в структуре продаж цветных металлов в России в 2024 г пришлось 50%. Установлено, что в настоящее время имеется целый ряд факторов, препятствующих значительному росту объемов добычи и производства этих металлов, в том числе доступность китайского сырья. Поэтому необходимость формирования запасов этих металлов становится критически важным.

Сегодня формирование запасов металлов остается важной задачей для многих стран, в том числе для России, особенно в условиях глобализации и усиления конкуренции за ресурсы. В настоящее время существуют высокие риски ограничения поставок цветных металлов на предприятия – потребители в условиях ограниченного импорта, дефицита определенных видов металлов из-за санкционных угроз, возможности распространения новых вирусных инфекций (пандемии). При востребованности алюминия, меди, никеля, кобальта, олова, цинка и свинца для реализации стратегических государственных программ [распоряжение Правительства Российской Федерации от 28 декабря 2022 г. № 4260-р/Стратегия развития металлургической промышленности Российской

Федерации на период до 2030 года] 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 необходимость формирования запасов стратегически важных металлов [перечень основных видов стратегического минерального сырья, утвержден распоряжением Правительства Российской Федерации от 30 августа 2022 г. № 2473-р] непосредственно на складах таких предприятий.

Длительное хранение металлов в России является важной частью национальной безопасности и готовности к чрезвычайным ситуациям. Государственные структуры, такие как Росрезерв, и предприятия металлургической отрасли играют ключевую роль в обеспечении наличия необходимых ресурсов в случае необходимости. В настоящее время в России уже существуют пункты ответственного хранения (ПОХ), созданные непосредственно на предприятиях потребителей и предприятиях-производителях. Типичные виды хранимых металлов – цветные металлы, предназначенные для производства боеприпасов, техники и инфраструктуры. Хранение организовано согласно методическим рекомендациям, утвержденным МЧС России 19 марта 2021 г. № 2-4-71-5-11.

1.3 Анализ литературных данных по влиянию температуры, влажности воздуха и сернистого газа на коррозионные потери алюминия, меди, никеля, кобальта, олова, свинца, цинка

1.3.1 Классификация металлической коррозии

Существуют разные виды классификаций металлической коррозии, но основным является классификация по типу протекания процесса:

Химическая коррозия – тип коррозии, характеризующийся отсутствием каких-либо электролитов (исключение – вода) в среде протекания процесса, например окисление кислородом. Это явление стоит в основе другого явления – пассивации – появлении тонкого слоя продукта коррозии, который защищает от последующего окисления металла. Примеры такого окисления:

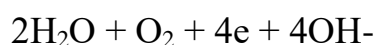


Электрохимическая коррозия – тип коррозии, характеризующийся присутствием электролитов в среде протекания процесса, содержащих какой-либо окислитель и сопровождающийся появлением тока. Этот процесс заключается в анодном растворении металла и катодном восстановлении окислителя, например:

а) Анодные реакции:



б) Катодные реакции:



На коррозионную стойкость металлов влияет их чистота: чем больше примесей, тем быстрее корродирует [20].

Следующим видом классификации металлической коррозии является деление по типу агрессивных сред:

Газовая коррозия - тип коррозии, которой подвергаются металлы при нахождении в среде газов при высоких температурах, например, чугун, находясь в среде водорода, может обезуглероживаться, выделяя метан, либо при нахождении железа в атмосфере угарного газа, при этих условиях образуется пентакарбонил железа.

Атмосферная коррозия – тип коррозии, при которой металлы корродируют, подвергаясь влиянию кислорода, углекислого или сернистого газа, сероводорода и остальных во влажной среде, особенно хорошо она протекает в морском воздухе из-за наличия солей.

Подземная (Почвенная) коррозия – тип коррозии, протекающий в почве. Металлы подвергаются коррозии из-за наличия в почве воды и растворов солей.

Также коррозию делят по условиям протекания процесса:

Контактная коррозия – при контакте металлов;

Щелевая коррозия – при близком расположении нескольких поверхностей;

Коррозия при погружении: неполном; полном; переменном;

Коррозия при трении;

Коррозия под напряжением: постоянном и переменным [27, 32].

Коррозионные процессы разделяют по характеру разрушения представлены в таблице 1.

Таблица 1 - Характер разрушения при различных коррозионных процессах

Сплошная коррозия	Локальная коррозия
Равномерная	Пятнами
Неравномерная	Язвенная
Избирательная	Точечная
-	Сквозная
-	Межкристаллитная

1.3.2 Атмосферная коррозия

Основной вид коррозии в закрытых помещениях - атмосферная коррозия. Основным фактором, определяющим механизм и скорость атмосферной коррозии, является степень увлажненности поверхности корродирующих металлов. Пленка влаги, при наличии которой усиливается атмосферная коррозия в закрытых помещениях, появляется на поверхности металлов при периодическом охлаждении атмосферного воздуха (роса). К появлению пленок электролита на поверхности металлов приводят также адсорбция паров воды, гигроскопичность продуктов коррозии (химическая конденсация) и капиллярная конденсация.

Существует критическое значение атмосферной влажности, выше которой на металлах образуются адсорбционные пленки влаги. Если относительная влажность

воздуха (отношение его текущей абсолютной влажности к максимальной абсолютной влажности при данной температуре) не превышает критического значения, то коррозионное разрушение незначительно, если выше, то начинается усиленное разрушение. Критическое значение относительной влажности не имеет определенного значения, а зависит как от вида металла, так и от состояния его поверхности. Обычно коррозия металлов в атмосфере увеличивается при влажности воздуха $> 70 \%$, а в присутствии хлоридов и SO_2 при более низких значениях влажности. Это связано с гигроскопичностью продуктов коррозии, образующихся на металлической поверхности в загрязненных атмосферах.

По степени увлажненности корродирующей поверхности металлов различают следующие типы атмосферной коррозии металлов:

1) мокрую атмосферную коррозию — коррозию при наличии на поверхности металла видимой пленки влаги. Атмосферная коррозия этого типа наблюдается при относительной влажности воздуха около 100% , когда имеется капельная конденсация влаги на поверхности металла, а также при непосредственном попадании влаги на металл (дождь, обливание конструкции водой и т. п.);

2) влажную атмосферную коррозию — коррозию при наличии на поверхности металла тончайшей, невидимой пленки влаги, которая образуется в результате капиллярной, адсорбционной или химической конденсации при относительной влажности воздуха ниже 100% ;

3) сухую атмосферную коррозию — коррозию при полном отсутствии пленки влаги на поверхности металла [39, 50].

Деление это условное, так как в практических условиях возможны взаимные переходы одного типа коррозии в другой. Механизм сухой атмосферной коррозии металлов аналогичен химическому процессу образования и роста на металлах пленок продуктов коррозии. Однако, как правило, сухая атмосферная коррозия не приводит к существенному коррозионному разрушению. Мокрая атмосферная коррозия металлов по своему механизму приближается к электрохимической коррозии при полном погружении металла в электролит и отличается от нее меньшей затрудненностью диффузии кислорода тонкими слоями электролита

и наличием энергичного само перемешивания электролита в этих тонких слоях с помощью конвекции. Этот вид атмосферной коррозии металлов протекает с преимущественным катодным контролем при основной роли диффузии кислорода [27].

Атмосферная коррозии, которая происходит на открытом воздухе и может быть вызван несколькими факторами:

1. Влажность.

Вода способствует образованию электролитов, что ускоряет коррозию. Влажность воздуха является одним из главных факторов, способствующих образованию на поверхности металла пленки влаги, что приводит к его электрохимической коррозии, скорость которой возрастает с увеличением относительной влажности воздуха. При этом в большинстве практических случаев (загрязненный воздух) скорость коррозии многих металлов резко увеличивается только по достижении некоторой определенной относительной влажности воздуха (называемой иногда критической влажностью), при которой появляется сплошная пленка влаги на корродирующей поверхности металла в результате конденсации воды за счет гидратирования находящихся на этой поверхности солевых и других пленок продуктов коррозии или капиллярной конденсации. Величина критической влажности значительно изменяется в зависимости от состояния поверхности металла и состава атмосферы [19, 18].

2. Температура.

Высокие температуры могут увеличить скорость коррозионных процессов, а также способствовать испарению влаги и образованию конденсата. Повышение температуры при постоянной абсолютной влажности (т. е. содержании водяных паров) воздуха приводит к уменьшению его относительной влажности, что затрудняет конденсацию влаги на поверхности металла или облегчает испарение пленки влаги и приводит к уменьшению скорости атмосферной коррозии металлов. Обратный эффект оказывает понижение температуры, которое облегчает конденсацию влаги на поверхности металла, в том числе и капельную, при температурах ниже точки росы, затрудняет испарение пленки и приводит

к ускорению коррозионного процесса. Температура воздуха влияет на коррозионную стойкость металлов двояко. Скорость коррозии с температурой обычно возрастает, поскольку с ростом температуры увеличивается скорость электрохимических реакций, обуславливающих коррозионный процесс. Но при атмосферной коррозии, протекающей в видимых слоях электролитов, коэффициент диффузии кислорода к поверхности металла с температурой растет, а толщина диффузионного слоя уменьшается, т.е. повышение температуры должно привести к росту скорости коррозии. Однако с повышением температуры сокращается длительность пребывания пленки влаги, т.е. контакта электролита с металлом. Температурным порогом, ниже которого коррозия в атмосферных условиях отсутствует, считается 0°C , однако коррозия происходит также и при отрицательных температурах до -4°C в зависимости от типа металла и даже при более низких температурах. Однако среднегодовые скорости коррозии при отрицательных температурах как правило, невелики [28, 35].

3. Наличие кислорода в атмосфере, что является необходимым условием для многих коррозионных реакций, особенно для окислительных процессов.

4. Загрязняющие вещества.

Присутствие различных химических веществ, таких как соли (например, хлориды), сернистые соединения и другие агрессивные агенты, может значительно ускорить коррозию.

5. Промышленные выбросы.

В районах с высокой концентрацией промышленных выбросов коррозия может происходить быстрее из-за воздействия кислотных газов и других токсичных веществ:

а) посторонние, не входящие в элементарный состав воздуха, газы (SO_2 , SO_3 , H_2S , NH_3 , Cl_2 , HCl), попадая в пленку влаги на поверхности корродирующего металла, увеличивают ее электропроводность и гигроскопичность продуктов коррозии (например, SO_3 , HCl), действуют как депассиваторы (например, HCl , SO_2) или комплексообразователи (например, NH_3), а также как катодные деполяризаторы (например: SO_2 , Cl_2);

б) Твердые частицы, попадающие из воздуха скорость атмосферной коррозии духа на корродирующую поверхность железа могут быть сами коррозионными, например NaCl , Na_2SO_4 , или комплексообразователи, а также увеличивая электропроводность пленки электролита и гигроскопичность продуктов коррозии, адсорбентами (например, частицы угля), облегчающими адсорбцию различных газов и влаги из воздуха и конденсацию влаги в результате увеличения капиллярной конденсации, и инертными(например, песок), облегчающими капиллярную конденсацию влаги [27].

6. Ультрафиолетовое излучение может разрушать защитные покрытия и способствовать коррозии под воздействием солнечного света.

7. Некоторые микроорганизмы могут способствовать коррозии металлов, вызывая биокоррозию.

8. Наличие электрических токов (например, из-за близости к другим металлическим конструкциям) может ускорять коррозионные процессы.

9. Точка росы. Роса является наиболее агрессивным видом увлажнения. Роса, как и конденсаты, наиболее опасны с точки зрения коррозии, так как роса может содержать сульфаты, хлориды и морские соли. Коррозия металлов может протекать под каплями росы и в чистых атмосферных условиях. Так, если на свежей поверхности цинка образуются и остаются большие капли росы, имеющие различную толщину, то коррозия металла, вызываемая кислородом, растворенным в воде, происходит из-за дифференциальной аэрации по краям и в центрах капель. При этом по краям капли на поверхности металла возникает пористая окись цинка, быстро поглощающая затем из воздуха двуокись углерода с образованием основного карбоната, известного как «белая ржавчина». Эта форма коррозии может возникнуть на любой новой поверхности цинка, и лучшим способом предохранения от нее является содержание металла в сухом, хорошо проветриваемом месте до тех пор, пока на поверхности не сформируется защитный слой. После такой выдержки цинк в дальнейшем менее подвержен образованию белой ржавчины.

Для характеристики агрессивности атмосферы часто используют данные о

продолжительности увлажнения поверхности металлов пленками влаги. Время увлажнения (TOW) включено в международный Стандарт ISO 9223-92 «Коррозивность атмосферы. Классификация». Это понятие введено Берукштис и Томашовым как время присутствия на поверхности металла пленки влаги, стимулирующей развитие атмосферной коррозии с заметной скоростью. TOW рассматривают как суммарное время, в течение которого температура и относительная влажность воздуха одновременно выше критических (пороговых) величин: $t > 0$ °C (-4 °C) и $H > 70$ %. Наименьшие TOW наблюдаются в холодных регионах мира (Антарктика и Арктика, Сибирь и Дальний Восток, Аляска). Годовая скорость коррозии металлов в этих районах также низка. Очевидно, что повышение температуры в холодных районах приводит к увеличению времени увлажнения и скорости коррозии [118].

1.3.3 Коррозионное поведение алюминия, меди, никеля, кобальта, олова, свинца, цинка внутри закрытых помещений и в открытой атмосфере

Для описания коррозии металлов важно учитывать различия между условиями закрытого помещения и открытой атмосферы.

Алюминий внутри закрытых помещений демонстрирует отличную стойкость к коррозии благодаря образованию тонкой оксидной пленки, защищающей поверхность от дальнейших повреждений. Оксидная пленка образуется естественным образом и действует как барьер против кислорода и влаги. В открытой атмосфере алюминий также показывает хорошую устойчивость к коррозии, но степень защиты снижается при воздействии загрязнителей воздуха, таких как SO_2 и NO_x . Образующаяся окисная пленка может стать пористой и пропускать влагу, вызывая поверхностную коррозию [64, 27].

Медь внутри закрытых помещений обладает естественной стойкостью к атмосферному воздуху, образуя тонкий окисный слой, состоящий из CuO , Cu_2O , $Cu(OH)_2$. Она защищает металл от дальнейшей коррозии. В открытой атмосфере под воздействием влажного воздуха и загрязнений медь постепенно покрывается

зеленоватой пленкой, состоящей из сульфатов и карбонатов меди [27, 93].

Цинк внутри сухих закрытых помещений достаточно коррозионностоек. Тонкий защитный слой оксида цинка предотвращает дальнейшее разрушение материала. В открытой атмосфере во влажной среде или присутствии сернистых газов скорость коррозии цинка увеличивается. Образование рыхлых белых продуктов коррозии (оксид цинка) снижает защитные свойства металлической поверхности [33].

Олово внутри сухих закрытых помещений демонстрирует отличные антикоррозионные свойства, на ее поверхности образуется прочная пленка SnO_2 , препятствующую проникновению воды и кислорода. В открытой атмосфере при контакте с влажным воздухом или загрязненными веществами (SO_2 , Cl^-) поверхность олова быстрее подвергается разрушению, ускоряя процесс коррозии.

Свинец внутри сухих закрытых помещений характеризуется низкой скоростью коррозии, так как на поверхности формируется плотная окисная пленка, состоящую из $\text{PbCO}_3/\text{PbSO}_4$, защищающую металл от разрушения. В открытой атмосфере при повышенной влажности и в присутствии сернистого газа, свинец очень быстро корродирует.

Кобальт внутри закрытых помещений кобальт в присутствии влаги и кислорода быстро покрывается защитной окисной пленкой тонкого слоя оксида CoO . В открытой атмосфере при длительном воздействии атмосферных агентов толщина оксидной плёнки растёт, что увеличивает уязвимость металла [70].

Никель внутри закрытых помещений образует стабильную оксидную пленку (NiO), предотвращающую дальнейшую коррозию. В открытой атмосфере при длительном воздействии влажности и загрязнения воздуха процессы коррозии никеля ускоряются, уменьшая эффективность защитных свойств оксидной пленки.

Коррозионное поведение цветных металлов в закрытых помещениях показано [2, 7, 27, 35, 37, 66, 67, 70] в таблице 2.

Таблица 2 - Коррозионное поведение цветных металлов в закрытых помещениях

Металл	Коррозионные свойства
Цинк	<p>скорость коррозии цинка внутри помещения подвержена влиянию относительной влажности, осаждаемые частицы или продукты коррозии цинка поглощают достаточное количество влаги, чтобы стимулировать процесс химической деградации</p> <p>чувствителен к внутреннему синергетическому эффекту органических соединений SO₂, NO₂ и O₃</p> <p>в закрытом помещении потускнение цинка чаще всего начинается тогда, когда частицы пыли оседают на поверхности, в закрытых помещениях поверхности цинка имеют прилипшие частицы с большими концентрациями ионов хлора и сульфата</p> <p>скорость коррозии внутри помещения может быть ограничена до незначительного уровня путем поддержания умеренной относительной влажности</p>
Медь	<p>чувствительна к относительной влажности</p> <p>чувствительна к широкому спектру загрязнителей</p> <p>особое влияние H₂S, диоксида серы</p> <p>незначительное влияние NO₂, Cl₂ и NH₃</p> <p>синергетический эффект SO₂, NO₂ и O₃</p> <p>наиболее тяжелым загрязнителем является сероводород, особенно в сочетании со скоростью коррозии хлора показывает общее уменьшение со временем (в частности, для менее коррозионных зон)</p>
Никель	<p>в холодных условиях, переносит очень мало видимых следов коррозии</p> <p>коррозия, в значительной степени, определяется содержанием диоксида серы и относительной влажностью</p> <p>скорость коррозии в сложных условиях загрязненной окружающей среды сильно зависит от относительной влажности</p> <p>синергетический эффект SO₂, NO₂ и O₃</p>
Свинец	<p>весьма реактивный по отношению к обычным атмосферным газам, образующим изолирующие слои коррозионного продукта</p> <p>вырабатывает свинцовые карбоксилаты</p> <p>относительно чувствителен к загрязнению воздуха органическими альдегидами и кислотами</p>
Олово	<p>быстро покрывается оксидной пленкой с хорошей защитой от коррозии</p> <p>хлор и хлорсодержащие загрязнители воздействуют на тонкие оксидные пленки и увеличивают скорость коррозии, особенно в сочетании с высоким уровнем относительной влажности</p>
Алюминий	<p>быстро образует оксидный изолирующий слой</p> <p>низкий уровень коррозии</p> <p>ионы хлора в закрытых помещениях стимулируют</p>

Металл	Коррозионные свойства
	локализованное воздействие на поверхность самая высокая скорость коррозии в условиях, характеризующихся высоким уровнем хлоридов в сочетании с высокой относительной влажностью

Общая характеристика коррозии металла внутри закрытых помещений

В складских помещениях главным компонентом в формировании смачиваемой поверхности является адсорбция воды. При резких перепадах температуры и влажности воздуха внутри помещений, вода может конденсироваться на поверхностях металлов, которые охлаждаются ниже точки росы. Конденсированная вода приводит к ускорению коррозионных процессов на металлах и способствует росту плесени и грибов внутри помещений.

Различия в относительной влажности и температуре воздуха в помещении меньше, чем на улице, тем не менее различия могут быть значительными. В зависимости от типа помещения, изменения температуры и влажности воздуха в помещении могут приближаться к уличным и часто такие изменения более важны, чем их абсолютные значения.

Влияние газообразных и твердых загрязняющих веществ в условиях складов для хранения металлопродукции значительно меньше, чем на улице и в основном зависят от типа склада.

Накопленный опыт натуральных и лабораторных коррозионных исследований металлов в различных климатических условиях был использован при разработке и создании современных технических стандартов по атмосферной коррозии металлов ISO 9223, ISO 9224, ISO 9225 и ISO 9226 ISO 11844 [111-117].

Согласно международному стандарту ISO 9223:2012 «Коррозия металлов и сплавов. Коррозионная активность атмосферы. Классификация, определение и оценка» [2], атмосферная среда по воздействию на металлы разделяется на шесть атмосферно - коррозионных категорий, а именно: С1-очень низкая, С2 –низкая, С3-средняя, С4-высокая, С5-очень высокая, СХ-экстремально высокая. Сведения по категориям коррозионной активности атмосферы представлены в приложении (ПРИЛОЖЕНИЕ А). [118].

В основе отличий категорий среды друг от друга лежит количественная оценка потери массы и толщины металла в результате протекания коррозионных процессов. К средам категории С1 относят обогреваемые помещения с низкой относительной влажностью, к категории С2 - неотапливаемые помещения со средней температурой и относительной влажностью. Например: уменьшение толщины низкоуглеродистой стали за год испытаний в атмосферной среде категории С1 составляет порядка 1 мкм, в атмосферной среде категории С2 - от 1 мкм до 25 мкм.

Низкоккоррозионные среды в закрытых помещениях являются средами с С1 (очень низкой) или С2 (низкой) категорией коррозионной активности. Классификация в ISO 9223 низкоккоррозионных сред в закрытых помещениях носит слишком общий характер. В связи с этим целесообразно разделить вышеуказанные коррозионные категории С1 (очень низкий) и С2 (низкий) на категории коррозионной активности внутри помещений в соответствии с ISO 11844 [118, 116].

Оценка низкоккоррозионных сред внутри помещений может быть проведена путем прямого определения коррозионного поведения отдельных металлов (ИСО 11844-2), либо путем измерения параметров окружающей среды (ИСО 11844-3), которые могут вызвать коррозию металлов и сплавов [116, 117].

Таким образом, складские помещения (отапливаемые и неотапливаемые), в которых хранятся цветные металлы, характеризуются низкой коррозионной активностью (категории С1 по ISO 9223), в атмосфере практически отсутствуют загрязнители, факторами, влияющими на их коррозионное поведение, являются влажность и температура [118].

1.3.4 Существующие подходы к оценкам и моделированию коррозионных процессов

Различные отечественные и зарубежные ученые внесли значительный вклад в развитие методик оценки и моделирования атмосферной коррозии:

Ю.М. Михайловский предлагает анализировать совокупное воздействие всех значимых компонентов внешней среды одновременно. Выявляет закономерности совместного влияния влажности, температуры, состава воздушной среды и загрязнений на скорость коррозии. Метод универсален для прогнозирования долговечности любых материалов [42].

П.В. Стрекалов разработал визуализацию состояния защищённости материала от коррозии в виде диаграммы, объединяющей сопротивление материала коррозии и условия окружающей среды [57].

В.В. Агафонов выявил точку перехода среды от неактивной к активной в плане коррозионных процессов. Рассматривает переходные зоны между сухими и влажными условиями [10].

Г.К. Берукштис создал лабораторный аппарат, имитирующий комплексное воздействие естественных условий, включая цикличность влажной и сухой стадий, кислотные дожди и осадки [14].

Г.Б. Кларк анализирует взаимосвязанные слои коррозии: слой пыли, гидрофильные соли, водяные растворы электролитов, окисные плёнки и подложку. Это комплексный подход, учитывающий полный спектр физических и химических взаимодействий [71].

А.И. Голубева использует опыт длительных натурных испытаний, обобщённый в графики и таблицы. Устанавливает соответствия между степенью поражения материала и климатическими зонами [21].

М.Х. Кадырова предполагает наличие двойного защитного слоя на материале: внешнего рыхлого и внутреннего компактного. Скорость коррозии оценивается через дифференциальные уравнения [31].

Л.А. Шувахина расписала карты вероятности достижения предельного состояния изделий по территории России и ближнего зарубежья с использованием карты климатического районирования [61].

Динь Вуй разработал систему ранжирования регионов мира по интенсивности атмосферной коррозии, используемая для международной стандартизации критериев защиты материалов [18].

В настоящее время существует несколько основных подходов и моделей прогнозирования сроков хранения металлов, которые помогают рассчитать срок службы изделий и конструкций из металлов в заданных условиях эксплуатации:

Физико-химические модели рассматривают химические и электрохимические процессы, протекающие на поверхности металла, и определяют скорость разрушения металла. Среди популярных моделей выделяют:

Модель Гриффитса-Башфорда [106], которая определяет вероятность зарождения трещин и распространения коррозии под действием напряжения и электрохимические модели, такие как модель Бутлера-Вольмера [68]. Они учитывают влияние плотности тока и перенапряжения на скорость коррозии.

Климатические модели, которые строятся на изучении связи между внешним климатическим воздействием и поведением металла. Ключевыми параметрами выступают влажность, температура, ветровая нагрузка, солнечная радиация и уровень загрязнения воздуха:

- модель ASTM G119 (American Society for Testing and Materials) использует стандартные значения погодных условий и классов атмосферы для оценки коррозионной агрессивности среды [84];

- российские климатические модели, разработанные Институтом проблем машиноведения РАН, применяют градации по климатическим регионам и категориям защиты [30].

Лабораторные модели, которые позволяют искусственно ускорить процесс коррозии путём введения контролируемых факторов. Широко распространены следующие подходы:

- испытания на усталость - проведение циклических нагрузок и контроль сопротивления усталости металла;

- искусственное старение - создание специфических условий (температура, влажность, УФ-излучение) для ускорения старения металла.

Матричные и вероятностные модели, которые используются для комплексной оценки надежности конструкций, учитывая случайные события и неопределенность. Здесь находят применение методы Монте-Карло и Байеса:

- вероятностные расчеты Монте-Карло [53] используют статистику отказов аналогичных конструкций и рассчитывают распределение вероятностей наступления отказа в течение определенного срока;

- Байесовский подход учитывает априорную информацию и обновления её на основе поступающих данных.

Нейронные сети и машинное обучение, которые позволяют строить прогнозы с применением искусственных нейронных сетей и алгоритмов машинного обучения. Такая методика работает на большом массиве данных и способна давать точные прогнозы даже в условиях большого числа переменных.

Модели атмосферной коррозии разнообразны как по виду математического выражения, так и по включенным факторам агрессивности и рассчитанным константам. В настоящее время можно выделить два основных подхода к моделированию атмосферной коррозии металлов.

Первый подход – это прогнозная оценка коррозии на основе учета влияния различных метеорологических факторов.

Для первого подхода характерна попытка выразить коррозионные потери металлов с помощью эмпирических уравнений, полученных на основании обработки данных натурных испытаний металлов на коррозионных станциях или в лабораторных условиях методом регрессионного анализа.

В самых первых моделях для металлов, разработанных для городских и промышленных районов, была использована простейшая линейная корреляционная зависимость коррозионных потерь массы металла от концентрации сернистого газа [SO₂] в воздухе [12, 34].

$$K = A_1 + A_2[SO_2], \quad (5)$$

где: K - потеря массы, A₁ и A₂- постоянные коэффициенты.

Необходимость учета коррозионно-активных веществ (SO₂ и C₁) и климатических параметров привела к появлению уравнений, полученных с помощью множественного линейного регрессионного анализа, вида:

$$K = A_1 + A_2[SO_2] + A_3[TOW] \quad (6)$$

$$K = A_1 + A_2[C_1] + A_3[TOW] \quad (7)$$

$$K = A_1 + A_2[SO_2] + A_3[C_1] + A_4[TOW], \quad (8)$$

где A_1 , A_2 и A_3 - постоянные коэффициенты; $[C_1]$ - скорость выпадения хлоридов, $[TOW]$ - время увлажнения за период испытания. При расчете параметра TOW в уравнениях 1- 4 использовали время увлажнения при разных сочетаниях температуры от -2,5 °C до 0°C и выше и влажности воздуха 70 - 90 %.

Представленные выше уравнения предназначались для прогнозных оценок коррозии за период от нескольких месяцев до одного-трех лет. Прогнозные коррозионные потери массы и наблюдаемые были достаточно сопоставимыми.

Прогноз долговременных коррозионных потерь чаще всего осуществляется по степенной зависимости, обобщающей известные законы окисления - линейный, логарифмический и параболический [58, 74, 107]:

$$K\tau = K_1 \tau^n \quad (9)$$

где $K\tau$ - коррозионные потери массы; коэффициент K_1 - средняя скорость коррозии за первый год, n - коэффициент, учитывающий защитные свойства образовавшейся пленки продуктов коррозии, τ - время с начала экспозиции. Поиск величины (n) осуществляют методом статистического анализа, рассматривая их как константы, либо как функцию (чаще всего линейную) параметров окружающей среды.

Для прогноза долговременных коррозионных потерь существуют также сложные прогнозные математические зависимости. Например, для прогноза коррозионных массопотерь основных конструкционных металлов в США наиболее перспективные модели разработаны на основе анализа данных 72 пунктов испытаний. В моделях кроме влияния температуры, влажности воздуха учитывалось:

- концентрация водородных ионов в осадках;
- время (часть года) с относительной влажностью выше критического;
- концентрация диоксида серы;
- скорость выпадения хлор-ионов.

Некоторые авторы при прогнозировании атмосферной коррозии металлов принимают во внимание лишь отдельные параметры атмосферы, значительно

отличающиеся на территории проведения исследований, при этом влияние других параметров или игнорируется, или же засчитывается путем введения в уравнение условных коэффициентов.

Учитывая, что скорость коррозии находится в определенной связи не с каким-то одним, а с целой комбинацией метеорологических факторов, были предприняты попытки [56] найти зависимость между коррозией металлов и метеорологическими параметрами, используя в этих целях регрессионный анализ.

Так, найденные по результатам годичных коррозионных испытаний углеродистой стали в 43 районах Японии уравнения регрессии для промышленной и морской атмосфер [105] имеют вид:

$$K = 4,15 + 0,88T - 0,073R - 0,032P + 2,913C + 4,921S \quad (10)$$

$$K = 5,61 + 2,754C + 6,155S \quad (11);$$

где: K - коррозия, мг/дм².сут; T – температура, R – относительная влажность воздуха, %; P – количество осадков, мм; C – содержание Cl, мг/л; S – содержание SO₂, мг/л.

Разработаны модели для прогноза скорости коррозии (мкм/год) малоуглеродистой стали, цинка и меди в тропическом и субтропическом климате. Модели получены линейным и множественным регрессионным анализом 4-х летних результатов коррозионных испытаний (73 места) и среднегодовых параметров агрессивности атмосферы [91].

На основании годовых испытаний в 11 пунктах (Австралия, Индонезия, Филиппины, Таиланд и Вьетнам) получены модели для предсказания скорости коррозии мягкой стали и цинка.

Все разработанные модели отличаются видом математических выражений, использованием параметров и величиной коэффициентов, входящих в эти уравнения.

В результате регрессионного анализа результатов испытаний стали (128 мест) и цинка (114 мест) получены для континентальных районов следующие универсальные модели для оценки коррозионных массопотерь в атмосферах, содержащих SO₂ во всех климатических регионах планеты:

Атмосферостойкая сталь.

$$K=3.54[S02]^{0,13}\exp\{0.020Rh+0.059(t-10)\} \tau^{0,33} \text{ для } t < 10^{\circ}\text{C}, \quad (12)$$

$$K=3.54[S02]^{0,13}\exp\{0.020Rh-0.036(t-10)\} \tau^{0,33} \text{ для } t > 10^{\circ}\text{C}, \quad (13)$$

Цинк.

$$K=1,35[S02]^{0,22}\exp\{0.018Rh+0.062(t-10)\} \tau^{0,85+0.029Rain[H+]} \tau \text{ для } t \leq 10^{\circ}\text{C}, \quad (14)$$

$$K=1,35[S02]^{0,22}\exp\{0.018Rh-0.021(t-10)\} \tau^{0,85+0.029Rain[H+]} \tau \text{ для } t > 10^{\circ}\text{C} \quad (15)$$

Коэффициент регрессии универсальных моделей составил для стали 0,68 и для цинка 0,84.

Другим подходом к прогнозированию является построение математических моделей на основе физико-химических представлений о процессах атмосферной коррозии и научном подходе к выбору факторов, влияющих на коррозию металлов.

В основу метода были положены, разработанные Томашовым, Розенфельдом и другими авторами представления о кинетике атмосферной коррозии как об электрохимическом процессе, происходящим под тонким слоем электролита.

Первые попытки модельных расчетов коррозии металлов принадлежат Толмашову, Беркштис, Кларк [15, 16]. Они представили коррозию железа K за год в виде суммы коррозионных эффектов в периоды выпадения ΣKA и высыхания ΣKB атмосферных осадков.

$$K = \Sigma KA + \Sigma KB \quad (16)$$

Суммой коррозионных эффектов под адсорбционными пленками, из-за несоизмеримо малой величины, пренебрегли.

В последующем Берукштис и Кларк [16] разработали новую математическую модель для прогноза скорости атмосферной коррозии стали и ряда цветных металлов, основываясь на предположении, что скорость коррозии (K) является функцией продолжительности смачивания металла капельно-жидкими пленками влаги, температуры (t) и концентрации коррозионно-активных загрязнений (C) в воздухе:

$$K = f(t, C) \quad (17)$$

Голубев и Кадыров [23] предложили прогнозирование коррозии металлов проводить с учетом продолжительности пребывания пленки влаги на металле, агрессивности атмосферы и учетом торможения коррозии образующимися продуктами. Для расчета они предложили использовать следующее уравнение:

$$M = V_k \tau_{увл} K, \quad (18)$$

где: K - коэффициент, учитывающий влияние продуктов коррозии и температуры, V_k – коррозия за 100 часов увлажнения, а $\tau_{увл} = \tau_{общ} / 100$.

Для разработки моделей, учитывающих физико-химические закономерности атмосферной коррозии металлов, использовались следующие представления о закономерностях адсорбции и атмосферной коррозии [15, 16, 22, 23, 30, 43, 49]:

- толщина слоя физически адсорбированной воды на металлах является функцией относительной влажности воздуха и температуры;
- диоксид серы не взаимодействует с поверхностью металла при низкой относительной влажности воздуха, его значимое действие проявляется, начиная с определенной пороговой влажности воздуха;
- скорость атмосферной коррозии заметно растет при относительной влажности воздуха выше критической, при которой полимолекулярный адсорбционный слой воды начинает приобретать свойства электролита;
- коррозионный процесс описывается законами электрохимической и химической кинетики;
- состав и структура продуктов коррозии, формирующихся в результате чередования периодов увлажнения и высыхания поверхности, являются определяющими в развитии коррозионных процессов. Растворение или разрыхление твердофазных поверхностных продуктов могут быть лимитирующей стадией коррозии.

Общий коррозионный эффект, таким образом, определяется, в первом приближении, сочетанием необходимых атмосферных условий развития электрохимических реакций, концентрацией в атмосфере SO_2 и других коррозионных агентов, природой металла и свойствами образующихся продуктов коррозии.

Для промышленных атмосфер Михайловским, Стрекаловым и Агафоновым [43] предложены модели для условий открытой атмосферы, учитывающие только фазовые, а под навесом от дождя - только адсорбционные пленки.

Для открытой атмосферы Дальневосточного региона, имеющего существенное различие климатических параметров, Панченко, Шувахина и Михайловский на основе результатов испытаний в 29 представительных по климату географических пунктах разработали математические модели, учитывающие температуру воздуха, увлажнение металла только фазовыми пленками электролита в сельской атмосфере, кроме того, загрязненность атмосферы городов сернистым газом, а приморских районов - хлоридами [49]:

Для условно чистой атмосферы:

$$K = (K_0 + \alpha t_\phi) \tau_\phi \quad (19)$$

Для городской атмосферы:

$$K = \{(K_0 + \alpha t_\phi) + ([B_\phi]SO_2 + \gamma t_\phi) [SO_2]\} \tau_\phi, \quad (20)$$

Для морской атмосферы:

$$K = \{(K_0 + \alpha t_\phi) + ([B_\phi]Cl + \beta t_\phi) a [Cl]/(a + nh)\} \tau_\phi, \quad (21)$$

где: K_0 - скорость коррозии в условно чистой атмосфере при $t = 0$ °C; α , γ , β - температурные коэффициенты; t_ϕ - средневзвешенная температура фазовой пленки; $[B_\phi]Cl$ - ускорение коррозии, вызванное хлоридами; $[B_\phi]SO_2$ - ускорение коррозии, вызванное сульфатами; a - постоянная; n - количество дней с дождем; h - интенсивность дождей; $[SO_2]$ - концентрация сернистого газа; $[Cl]$ - концентрация хлоридов; τ_ϕ - продолжительность увлажнения фазовыми пленками электролита.

Впервые для приморских атмосфер было учтено влияние режима выпадения дождей (число дней с дождем и интенсивность дождей) на концентрацию хлоридов на металлах - «моющий эффект» дождей.

Авторами был сделан вывод, что коррозионный вклад активаторов коррозии во много раз больше коррозионного эффекта, наблюдавшегося в чистой атмосфере.

В моделях Михайловского впервые было учтено отличие скоростей коррозии под фазовыми и адсорбционными пленками для условно чистой атмосферы [41]:

$$K = K_{0a} \sum \tau_a + K_{0\phi} \sum \tau_\phi, \quad (22)$$

где: K - коррозионные потери металла; K_{oa} и K_{of} - скорость коррозии металла соответственно под адсорбционными и фазовыми слоями влаги в условно чисто атмосфере; $\sum\tau_a$, $\sum\tau_f$ - суммарное время нахождения на металле адсорбционной и фазовой пленки воды.

Следует отметить, что 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. Как и на открытом воздухе, продукты коррозии внутри помещений обладают защитным эффектом. Наиболее часто используемой математической моделью атмосферной коррозии - коррозионных потерь металлов M за время (t) является соотношение:

$$M = At^n \quad (23)$$

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, и пленка коррозии является защитной. На открытом воздухе значение n , близкое к 1 (линейная скорость), указывает на низкую коррозионную стойкость продуктов коррозии вследствие повторяющихся циклов их растворения и осаждения. Линейная скорость коррозии в помещении может быть связана с большим количеством коррозионных агентов и низкой коррозионной стойкостью самого металла.

В очень низкорезорзионных помещениях с относительной влажностью, незначительно превышающей 50%, появление смачиваемой поверхности, на которой осаждаются активные вещества, сильно ограничено. Детальные исследования коррозии в зависимости от времени в таких мягких условиях показали, что коррозионное поведение металлов во времени может описываться степенным законом с $n \sim 0,3$. Данные о скорости коррозии обычно обрабатывают

на основе уравнения:

$$\text{Log } M = a + n \log t, \quad (24)$$

Это уравнение отражает закон нарастания массы окислов или продуктов коррозии на металлической поверхности с течением времени (t). Оно основано на степенном законе и записано в логарифмической форме для удобства графического отображения и обработки данных, где

M — масса отложившихся продуктов коррозии или толщина окисного слоя.

a — константа, равная $\log A$, где A — коэффициент пропорциональности, зависящий от природы металла, характера среды и начальных условий опыта.

n — показатель степени, характеризующий порядок реакции или режим распространения коррозии. Значение n показывает, насколько сильно скорость коррозии изменяется с увеличением времени.

t — время воздействия агрессивной среды.

Уравнение (25) получено исходя из предпосылок, что в любой момент времени t общие коррозионные потери металлов $M_T(t)$, равны общему количеству металла, присутствующего в коррозионной пленке, $M_F(t)$, плюс количество металла в растворимом продукте коррозии, $M_P(t)$ [9]:

$$M_T(t) = M_F(t) + M_P(t) \quad (25)$$

Производная по времени этого уравнения приводит к уравнению:

$$dM_T(t)/dt = dM_F(t)/dt + dM_P(t)/dt \quad (26)$$

где $dM_T(t)/dt$ - мгновенная скорость коррозии, $dM_F(t)/dt$ - скорость коррозии металла, способствующая росту защитной пленки коррозии, а $dM_P(t)/dt$ - скорость потери металла за счет растворимых окислов.

В случае, когда скорость коррозии обратно пропорциональна толщине коррозионной пленки в некоторой степени b , получается уравнение:

$$dM_T(t)/dt \sim 1/M_F(t)^b \quad (27)$$

Интегрирование этого уравнения (с $M_F(t) = M_T(t)$) дает степенную модель (24).

Уравнение (27) с $b = 1$ после подстановки в уравнение (26) и интегрирования дает выражение:

$$M_T(t) = (\alpha / \beta) [1 - \exp \{-\beta M_T(t) / \alpha\}] + \beta t \quad (28)$$

где β - коэффициент потерь от разрушения окислов, а α - постоянная, связанная со свойствами пленки коррозии.

Эта эмпирическая модель описывает условия, в которых существует конкуренция между ростом пленки коррозии и ее разрушением. Коэффициент β , описывает влияние факторов окружающей среды на устойчивость коррозионной пленки. Константа α описывает влияние свойств окислов на устойчивость коррозионной пленки. Соотношение двух слагаемых, (α / β) , описывает баланс между тенденцией роста защитной коррозионной пленки и факторами окружающей среды, вызывающими потери продуктов коррозии. Уравнение (28) сводится к параболической форме уравнения в пределе, где скорость потерь окислов составляет 0.

Долгосрочных данных о коррозии металлов, которые включают как потерю массы, так и толщину коррозионной пленки, очень мало. В качестве примера можно привести данные для 100-летней медной кровли в Стокгольме, Швеция. С помощью уравнения (28) были оценены значения α и β , учитывая, что отношение этих значений было равно стационарной толщине коррозионной пленки. Для эффективной толщины пленки коррозии 15,5 мкм получены наилучшие результаты $\alpha = 13,9 \text{ мкм}^2 / \text{год}$ и $\beta = 0,9 \text{ мкм} / \text{год}$.

Установлено [10], что рост коррозионной пленки является доминирующим процессом в течение раннего периода воздействия. При длительных выдержках, таких как 100-летняя медная кровля, коррозионные потери просто поддерживают толщину пленки. Это ожидаемый результат для стационарных условий, когда рост пленки прекратился, то есть, когда $dMF(t)/dt = 0$. В этом случае скорость коррозии равна в точности скорости потери окислов.

Наконец, параметры α и β , могут использоваться для определения безразмерного уравнения коррозии:

$$M_T(t^*)^* = [1 - \exp\{-M_T(t^*)^*\}] + t^* \quad (29)$$

где $M_T(t^*) = M_T(t) \alpha / \beta$, безразмерные кумулятивные потери от коррозии;
 $t^* = t\beta^2/\alpha$ безразмерное время; $MF, S = \alpha / \beta$ устойчивая коррозионная пленка или толщина патины;

$t_c = \alpha/\beta^2$, характерное время (17,2 года на примере 100-летней медной крыши).

Безразмерное уравнение коррозии дает кривую как функцию времени. В начале процесса коррозии, кинетика коррозии является параболической, а наклон кривой равен 1/2. Когда коррозионная пленка созревает и процесс коррозии приближается к стационарному состоянию, происходит переход кинетики коррозии из параболической кинетики к линейной кинетике, а наклон изменяется от 1/2 к 1.

Модель (1) используется в стандартах ISO и применяется наиболее часто. Следует отметить, что степенная функция коррозионных потерь (1) давно предложена для использования в стандарте ГОСТ 9.040-74 [133].

Следует также отметить, что формула (23) в разных публикациях записывается в других обозначениях, в частности, в стандарте ISO 9224 в виде:

$$D = r_{\text{corr}} t^b \quad (30)$$

где D обозначает как потерю массы на единицу площади или глубину проникновения;

t - период воздействия, в годах;

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

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

Анализ современной ситуации по математическому моделированию и обработке многочисленных экспериментальных данных, связанных с прогнозированием атмосферной коррозии металлов, позволяет сделать заключение:

– все модели, не отражающие причинность связи коррозии металлов с метеорологическими и аэрохимическими параметрами, заведомо не могут быть применены для прогнозирования коррозии в других районах;

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

В институте физической химии РАН в 80-90 –х годах прошлого века авторами [47, 49], предложена физико-химическая модель атмосферной коррозии, учитывающие влияние наличия фазовых и адсорбционных пленок влаги на скорость коррозии металлов. Она основана на предположении, что скорость коррозии металла K в любой момент времени пропорциональна активной поверхности (под «активной» понимается та часть поверхности, на которой коррозия существенно не тормозится образующимися продуктами коррозии):

$$K = K_0 (1 - \Theta), \quad (31)$$

где: K_0 – начальная скорость разрушения металла, не осложненная еще никакими продуктами коррозии;

Θ – степень заполнения поверхности металла защитным слоем продуктов коррозии.

Принимается также, что:

$$d\Theta = b [K_0(1 - \Theta) - K_1 \Theta] dt \quad (32)$$

где: b – коэффициент, K_1 - скорость разрушения защитного слоя продуктов коррозии под действием внешней среды, равная установившейся скорости коррозии.

Дифференцирование (9) по времени и решение систем дифференциальных уравнений относительно « K », допуская при этом, $K_1 \ll K_0$, приводит к выражению:

$$K = K_0 e^{-\beta t} + K_1, \quad (33)$$

где $\beta = K_0 b$ - коэффициент стабилизации защитного слоя.

Скорость атмосферной коррозии многих металлов во времени уменьшается, что связано с формированием на поверхности защитных слоев продуктов коррозии.

В начальный период ($t \sim 0$), когда на поверхности металла еще не возник защитный слой продуктов коррозии, $K \rightarrow K_0$ (максимальная скорость коррозии). При длительной экспозиции ($t \rightarrow \infty$) скорость коррозии стабилизируется, $K \rightarrow K_1$, то есть коррозионный процесс определяется скоростью разрушения защитного слоя

продуктов коррозии. При этом K_0 и K_1 являются функциями температурно-влажностного и химического комплексов атмосферы. Математическая зависимость коррозии металлов от многих факторов описывается системой дифференциальных уравнений. Точное решение системы уравнений приводит к уравнению для описания коррозионных потерь массы металлов M во времени t :

$$M = K_0\gamma(1-e^{-\beta t})/\beta + K_1\gamma t \quad (34)$$

где: M - коррозионные потери массы металла;

τ - время;

K_0 - начальная скорость коррозии; $\gamma = K_0/(K_0 + K_1)$.

Величина β зависит от свойств защитных слоев продуктов коррозии. Для продуктов со слабовыраженными защитными свойствами ($\beta \rightarrow 0$) скорость коррозии остается постоянной во времени $K \sim K_0$. При больших β скорость коррозии быстро уменьшается во времени до значений K_1 . Приведенное уравнение рассматривается как общая математическая модель, приближенно описывающую многолетнюю кинетику атмосферной коррозии металлов в различных климатических зонах.

Для целей прогнозирования сроков хранения необходимо решение уравнения (34) относительно времени τ на больших временах, отвечающих достижению допустимых сроков хранения, когда роль экспоненциального члена в (34) становится малой, а сам процесс приближается или становится стационарным (предел $\beta t \gg 1$, $e^{-\beta t} \ll 1$). Для этой цели необходимо определение параметров - коэффициентов модели по экспериментальным данным.

Параметр модели K_1 является функцией как металла, так и метеорологических и аэрохимических параметров среды. Он определяется с учетом мировых научно-технических и экспертных данных, накапливаемых в компьютерной нормативно-технической и справочной документально-фактографической базе. Параметр K_1 связан с K_0 путем введения коэффициента $q = K_0/K_1$.

Для прогнозирования срока хранения металла необходимо определить критическую величину (M_{cr}), характеризующую предельно допустимые

коррозионные потери, которые будут определены расчетно-экспертным путем с учетом экспериментальных данных, полученных на основании ускоренных коррозионных испытаний. Эта величина будет являться критерием прогноза срока хранения (Т).

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ по ГЛАВЕ 1

1. Алюминий, медь, никель, кобальт, олово, свинец, цинк относятся к стратегически важным металлам. В настоящее время имеется целый ряд факторов, препятствующих значительному росту объемов добычи и производства этих металлов, в том числе доступность китайского сырья. Учитывая сложность политической обстановки, включая проведение специальной военной операции, риск возникновения пандемии, что может привести к перебоям поставок, встает вопрос о формировании некоего стратегического запаса алюминия, меди, никеля, кобальта, олова, свинца, цинка.

2. В нормативной документации на алюминий, медь, никель, кобальт, олово, свинец, цинк отсутствуют актуальные научно - обоснованные данные о способности этих металлов к длительному хранению в закрытых помещениях, сохранению физико-химических свойств, допустимых сроках, обеспечивающих сохранение качественных характеристик. Все это приводит к неверному определению сроков длительного хранения (заниженный или завышенный период) таких металлов в закрытых помещениях.

3. Параметрами окружающей среды, влияющих на коррозионную активность внутри помещений, согласно ISO 11844-3 является температура, влажность.

4. В качестве вспомогательной расчетной базы для прогнозирования коррозионного поведения алюминия, меди, никеля, олова, свинца, цинка, кобальта в данной работе выбрана физико-химическая закономерность атмосферной коррозии металлов, учитывающая влияние влажности и температуры воздуха, защитных свойств продуктов коррозии на коррозионное поведение металлов. Она предполагает, 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).

$$M(t) = (k_0/b) * (1 - \exp^{-bt}) + k_1 * t$$

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.

ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

2.1 Объекты исследования

Для исследований были отобраны марки цветных металлов, наиболее востребованные в современной промышленности: алюминий марки А7 (первичный алюминий технической чистоты с незначительным содержанием примесей (не более 0,3%)); медь марки МООК - технически чистая медь, содержание меди в которой составляет не менее 99,99%; цинк марки ЦВО, который содержит 99,995% цинка; никель марки Н1 с содержанием никеля не менее 99,93%; кобальт марки К1 с содержанием кобальта не менее 99,25%; олово марки 01-ПЧ с содержанием олова не менее 99,915%; свинец марки С-1 с содержанием свинца не менее 99,98% и минимальное количество примесей.

Для проведения испытаний из отобранных металлов были изготовлены образцы плоских размеров: 20мм x40мм, толщина 4мм. Поверхность исходных образцов не имела видимых дефектов, таких как царапины, включения, трещины, точки и поры, края образцов и края отверстий без заусенцев. Параметр шероховатости поверхности образцов – Rz20. Испытуемые образцы промаркированы методом клеймения (порядковый номер образца). Перед испытаниями поверхность образцов очищена и обезжирена. Химический состав образцов цветных металлов представлен в таблицах (таблицы 3 - 9).

Таблица 3 - Химический состав алюминия в чушках марки А7

Элемент	ГОСТ 11069-2001	Данные химического анализа
		<i>Исходный сертификат качества</i>
Алюминий не менее	99,7	99,765
Кремний	0,15	0,05
Железо	0,16	0,16
Медь	0,01	0,001
Марганец	0,03	0,003
Магний	0,02	0,003

Элемент	ГОСТ 11069-2001	Данные химического анализа
		<i>Исходный сертификат качества</i>
Цинк	0,04	0,01
Галлий	0,03	0,015
Титан	0,01	0,003
Прочие примеси	0,02	0,0068

Таблица 4 - Химический состав кобальта в чушках марки К-1

Элемент	ГОСТ 123-2008	Данные химического анализа
		<i>Исходный сертификат качества</i>
Кобальт Со, не менее	99,25	99,37
Железо	0,4	0,2
Марганец	0,07	0,03
Медь	0,03	0,01
Мышьяк	0,002	0,001
Никель	0,3	0,2
Сера	0,004	0,001
Углерод	0,03	0,02

Таблица 5 - Химический состав катодов медных марки МООк

Элемент	ГОСТ 859-2001	Данные химического анализа
		<i>Исходный сертификат качества</i>
Медь Cu	-	Осн.
Висмут Bi	0.00020	0,00005
Селен Se	0.00020	0,00007
Теллур Te	0.00020	0,00005
Сурьма Sb	0.0004	0,00021
Мышьяк As	0.0005	0,00005
Свинец Pb	0.0005	0,00024
Сера S	0.0015	0,00070
Железо Fe	0.0010	0,00005
Серебро Ag	0.0020	0,00057
Кислород O	0.01	0,01
Хром Cr	-	0,00006
Марганец Mn	-	0,00005

Элемент	ГОСТ 859-2001	Данные химического анализа
		<i>Исходный сертификат качества</i>
Кадмий Cd	-	0,00009
Фосфор P	-	0,00005
Олово Sn	-	0,00018
Никель Ni	-	0,00016
Кремний Si	-	0,00005
Цинк Zn	-	0,00025
Кобальт Co	-	0,00006

Таблица 6 - Химический состав никеля в катодах марки Н1

Элемент	ГОСТ 849-97	Данные химического анализа
		<i>Исходный сертификат качества</i>
Никель и кобальт в сумме, не менее	99,93	99,97
В том числе кобальт в сумме, не менее	0,10	0,023
Углерод C	0,01	0,007
Магний Mg	0,001	<0,0010
Кремний Si	0,002	0,0008
Фосфор P	0,001	<0,0010
Сера S	0,001	0,0008
Железо Fe	0,02	0,011
Медь Cu	0,02	0,007
Цинк Zn	0,001	0,001
Мышьяк As	0,001	0,0005
Кадмий Cd	0,001	<0,0003
Олово Sn	0,001	<0,0003
Сурьма Sb	0,001	<0,0005
Свинец Pb	0,001	0,00051
Висмут Bi	0,0006	<0,0003

Таблица 7 - Химический состав олова в чушках марки О1пч

Элемент	ГОСТ 860-75	Данные химического анализа
		<i>Исходный сертификат качества</i>
Олово Sn, не менее	99,915	99,944
Мышьяк	0,01	менее 0,01

Элемент	ГОСТ 860-75	Данные химического анализа
		<i>Исходный сертификат качества</i>
Железо	0,009	0,005
Медь	0,01	0,003
Свинец	0,025	0,011
Висмут	0,01	0,004
Сурьма	0,015	0,011
Сера	0,007	менее 0,008
Цинк	0,002	менее 0,002
Алюминий	0,002	менее 0,002
Сумма определяемых примесей	0,085	-

Таблица 8 - Химический состав свинца в чушках марки С1

Элемент	ГОСТ 3778-98	Данные химического анализа
		<i>Исходный сертификат качества</i>
Свинец Pb, не менее	99,985	99,991
Серебро	0,001	0,0005
Медь	0,001	следы
Цинк	0,001	0,001
Висмут	0,006	0,004
Мышьяк	0,0005	следы
Олово	0,0005	следы
Сурьма	0,001	следы
Железо	0,001	0,001
Магний, кальций и натрий в сумме	0,002	0,002
Всего нормируемых примесей	0,015	0,009

Таблица 9 - Химический состав цинка в чушках марки ЦОА

Элемент	ГОСТ 3640-94	Данные химического анализа
		<i>Исходный сертификат качества</i>
Цинк, не менее	99,98	99,983
Свинец	0,01	0,009
Кадмий	0,003	0,0026
Железо	0,003	0,0024

Элемент	ГОСТ 3640-94	Данные химического анализа
		<i>Исходный сертификат качества</i>
Медь	0,001	0,00065
Олово	0,001	не более 0,001
Мышьяк	0,0005	не более 0,0005
Алюминий	0,005	-
Всего примесей, %	0,02	0,017

Общее количество исследуемых образцов цветных металлов (никеля, меди, цинка, алюминия, кобальта, олова, свинца) составило 189 шт.

Программа ускоренных коррозионных испытаний разработана с учетом положений ГОСТ 9.040-74 и стандартов ISO 11844-1, 11844-2, 11844-3 [107, 115, 116, 117]. Методика проведения ускоренных коррозионных испытаний приведена в приложении (ПРИЛОЖЕНИЕ А) Ускорение коррозионных процессов достигалось посредством интенсификации таких факторов, как температура и относительная влажность воздуха. Программа испытаний предусматривает проведение краткосрочных (1 год, с ежемесячной регистрацией) лабораторных имитационных коррозионных испытаний металлических образцов в условиях, близких к низко коррозионным условиям хранения на складах, но более жестких условиях (при температурах 20°C, 30°C и 50°C и относительной влажности воздуха 70%, 80% и 95%).

Параметрами оценки результатов ускоренных испытаний является изменение массы образцов (скорость коррозии), состояние поверхности образцов и фазовый состав поверхностной пленки. Состояние поверхности образцов металлов определяется как визуально, так и на основании морфологических исследований на поперечных металлографических шлифах.

Периодичность осмотра и взвешивания образцов: ежемесячно. В процессе испытаний при осмотре регистрировали следующие изменения внешнего вида поверхности: цвет, потускнение поверхности, наличие и распределение видимых коррозионных дефектов. После каждого съема образцов определялась их масса путем взвешивания на весах VIBRA HT с точностью до 0,0001 г. с предварительной

выдержкой в эксикаторе с силикагелем не менее 24 часов.

Обеспечение заданной влажности достигалось в эксикаторах с помощью растворов глицерина в дистиллированной воде различной концентрации, температуры - с помощью сушильных шкафов WiseVen. Температуру и относительную влажность воздуха контролировали с точностью $\pm 1^{\circ}\text{C}$ и $\pm 3\%$ соответственно.

Порядок и условия проведения коррозионных испытаний для каждого вида металла приведен в таблице 10

Таблица 10 - Порядок и условия проведения коррозионных испытаний для одного вида металла

Температура воздуха $T^{\circ}\text{C}$	Влажность воздуха Н%	Количество образцов, шт.	Периодичность осмотра и взвешивания образцов
20 ⁰ С	70%	3	ежемесячно
20 ⁰ С	80%	3	
20 ⁰ С	95%	3	
30 ⁰ С	70%	3	
30 ⁰ С	80%	3	
30 ⁰ С	95%	3	
50 ⁰ С	70%	3	
50 ⁰ С	80%	3	
50 ⁰ С	95%	3	

Образцы металлов помещали в эксикатор с заданной влажностью, а затем эксикатор помещался в сушильный шкаф с заданной температурой.

Образцы располагали таким образом, чтобы они не касались друг друга. Приспособления для крепления образцов изготовлены из инертного материала. Испытания проводили круглосуточно. Время испытаний отсчитывалось с момента помещения образцов в эксикатор и установления параметров температурно-влажностного режима.

2.2 Методы и оборудование для измерения величин, определяющих состояние объектов хранения

Определение химического состава цветных металлов проводился в НИЦ «Металлтест» ФГУП «ЦНИИчермет им. И.П. Бардина» атомно-эмиссионным методом на атомно-эмиссионном спектрометре OBLF и анализаторах CS-144, TC-136 фирмы LECO; в испытательном центре ООО «Институт Гипроникель» методом инфракрасной спектрометрии, атомно-абсорбционным и атомно-эмиссионным методами; в региональном аналитическом центре ЗАО «Механобр Инжиниринг Аналит» атомно-абсорбционным, атомно-эмиссионным и фотометрическими методами; в аналитическом центре ООО «Ансертэко» методом инфракрасной спектрометрии, атомно-абсорбционным и атомно-эмиссионным методами.

С целью изучения влияния режимов ускоренных коррозионных испытаний на формирование коррозионной пленки на поверхности исследовалась морфология образовавшихся окисных пленок, их толщина, фазовый и химический состав. Для этого использовали методы растровой электронной микроскопии (растровый электронный микроскоп JSM-35C, JEOL, Япония), Оже-спектроскопии и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (электронный спектрометр ESCALAB Mk2, VG, Англия) в лаборатории ООО НТВП "Поверхность».

Распределение химических элементов исследовали как на поверхности образцов, так и в поперечном сечении, используя различные методы электронной спектроскопии. При исследовании металлографических шлифов область электронного (при Оже-спектроскопии) перемещали от наружной поверхности вглубь образцов. В различных точках на поверхности шлифа регистрировали электронные спектры. Измеряя интенсивности характеристических спектральных линий, по стандартным методикам определяли изменение содержания различных элементов на поверхности шлифа и при удалении от нее вглубь образца. Морфологию коррозионных пленок исследовали методом растровой электронной микроскопии поверхности. Фазовый состав пленок определяли методом

рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии после компьютерной обработки спектров, анализируя энергию связи компонент характеристических элементных линий, используя базу стандартных данных NIST XPS Database.

2.3 Разработка оценочных критериев, алгоритма расчёта сроков хранения цветных металлов с использованием данных ускоренных коррозионных испытаний

В качестве вспомогательной расчетной базы для прогнозирования коррозионного поведения алюминия, меди, никеля, олова, свинца, цинка, кобальтами в данной работе выбрана физико-химическая закономерность атмосферной коррозии металлов, учитывающая влияние влажности и температуры воздуха, защитных свойств продуктов коррозии на коррозионное поведение металлов. Следует отметить, что влияние коррозионно-активных газов на коррозионные потери металлов не учитывалось в связи с тем, что наличие коррозионно-активных газов в исследуемых закрытых помещениях не обнаружено.

$$M(t) = (k_0/b) * (1 - \exp^{-bt}) + k_1 * t \quad (35)$$

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 характеризует способность металла сохранять защитные качества в течение длительного времени.

Исходя из известных сведений о способности различных металлов формировать защитные покрытия [77, 75, 89, 93] коэффициент стабилизации коррозионного слоя для металлов следующий: алюминий - высокая степень защиты (оксидная плёнка пассивирует поверхность), $b \approx 0,8$; свинец - низкая защита (легко разрушается под воздействием кислых сред), $b \approx 0,3$; цинк - средняя защита (формирует тонкую, относительно стойкую плёнку), $b \approx 0,4$; олово - хорошее сопротивление окислению при температуре выше $+13^\circ\text{C}$, $b \approx 0,8$; кобальт - хорошая сопротивляемость, формирует прочную защитную пленку, $b \approx 0,8$; медь - высокое

сопротивление коррозии, создаёт прочный защитный слой, $b \approx 0,85$; никель - высокая устойчивость к окислению, надёжная поверхностная защита, $b \approx 0,88$.

Значения b цветных металлов представлены в таблице 11.

Таблица 11 - Значения коэффициента коррозионного слоя b

Наименование металлов	Значение коэффициента
Алюминий	0,8
Медь	0,85
Олово	0,8
Никель	0,88
Кобальт	0,8
Свинец	0,3
Цинк	0,4

Для возможного учета неточности модели (35) воздействия коррозионных загрязнителей, кроме влажностного и температурного факторов, а также временных колебаний воздействующих факторов относительно лабораторных условий вводится коэффициент резервирования $C_{рез}$, принятый на основе вариаций оценок годовых скоростей коррозии и определяющий уменьшение прогнозного срока хранения до нижней границы.

Поправочный коэффициент $C_{рез}$ предназначен для компенсации возможных погрешностей оценки годовой скорости коррозии металлов в реальных условиях эксплуатации. Его значение выбирается исходя из диапазона допустимых отклонений (от 1,5 до 2,5). Коэффициенты ближе к нижней границе (например, около 1,5) используются тогда, когда риск повышенной коррозии минимален либо расчеты достаточно точно отражают реальные условия эксплуатации. Высокие значения коэффициента (ближе к верхней границе, около 2,5) применяются, когда существует высокая неопределенность относительно реального уровня коррозии, который зависит от нескольких факторов [12, 26, 55, 60, 73, 78, 84, 88, 92, 96, 102, 105, 106]:

1. Тип материала:

Алюминий - высокая чувствительность к химическим реагентам и влажности воздуха. Рекомендуется выбирать большее значение коэффициента (ближе к

верхнему пределу) .

Медь - стабильная работа в большинстве сред, однако подверженность воздействию хлоридов и сернистых соединений требует учитывать риск увеличения потерь массы. Рекомендуемое среднее значение коэффициента.

Свинец - стойкость к атмосферному влиянию, однако воздействие кислот и щелочей может привести к ускорению процесса коррозии. Необходимо выбрать промежуточное значение коэффициента.

Цинк - активное взаимодействие с кислородом, формирование защитной пленки оксида цинка, снижающей скорость коррозии. Однако наличие солей и влаги усиливает процесс разрушения. Значение коэффициента должно быть близким к верхнему пределу диапазона.

Олово - низкая скорость коррозии в нейтральных средах, однако агрессивность окружающей среды увеличивает износ. Оптимальное значение близко к среднему значению диапазона.

Кобальт проявляет устойчивость к окислению, но повышенная температура и влажность способствуют росту корродирующих процессов. Выбираем средний диапазон значения коэффициента.

Никель - хорошая сопротивляемость коррозии, но учитывая необходимость учёта нестабильности внешних воздействий выбираем среднее значение коэффициента.

Таким образом, значения коэффициента резервирования $C_{рез}$ для изучаемых металлов будут следующие (таблица 12).

Таблица 12 - Значения коэффициента резервирования $C_{рез}$

Наименование металлов	Значение коэффициента
Алюминий	2,0
Медь	1,8
Олово	1,9
Никель	1,8
Кобальт	1,8
Свинец	2,1

Коррозионные потери согласно выбранной физико-химической формулы с учетом поправочного коэффициента резервирования выражаются формулой:

$$M(t) = (k_0/b) * (1 - \exp^{-bt}) + c_{\text{рез}} * k_1 * t \quad (36)$$

Критерием прогноза среднестатистического срока хранения (Т) металла является величина ($M_{\text{кр}}$), характеризующая допустимые коррозионные потери, не снижающие качественное состояние поверхности цветных металлов. $M_{\text{кр}}$ определяется расчетно-экспертным путем с учетом:

- изменения внешнего состояния поверхности образцов цветных металлов в процессе коррозионных испытаний;
- полученных экспериментальных данных по изменению массы образцов цветных металлов в процессе коррозионных испытаний;
- фазового состава и толщины пленок на поверхности металлов в процессе коррозионных испытаний;

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ по ГЛАВЕ 2

1. Коррозионные испытания на образцах цветных металлов (алюминия, кобальта, никеля, меди, олова, свинца, цинка) проводят при температурах 20°C, 30°C и 50°C и относительной влажности воздуха 70%, 80% и 95%. Программа коррозионных испытаний разработана с учетом положений ГОСТ 9.040-74 и стандартов ISO 11844-1, 11844-2, 11844-3.

2. Для исследований были отобраны марки цветных металлов, наиболее востребованные в современной промышленности и изготовлены плоские образцы никеля марки Н1, меди марки МООК, цинка марки ЦВО, алюминий марки А7, кобальта марки К1, олова марки 01-ПЧ, свинца марки С-1 следующих размеров: 20мм x40мм, толщина 4мм.

3. Критерием оценки результатов ускоренных испытаний является изменение массы образцов, состояние поверхности образцов и состав поверхностной пленки.

4. Состояние поверхности образцов металлов определяется как визуально, так и на основании металлографических исследований.

5. Полученные данные внешнего состояния поверхности образцов цветных металлов в процессе коррозионных испытаний; экспериментальных данных по изменению массы образцов цветных металлов в процессе коррозионных испытаний; фазового состава и толщины пленок на поверхности металлов позволят определить M_{cr} и спрогнозировать среднестатистический срок хранения (Т) алюминия, меди, никеля, олова, кобальта, свинца, цинка.

ГЛАВА 3 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

3.1 Изменение внешнего вида поверхности образцов цветных металлов

В процессе испытаний регистрировали следующие изменения внешнего вида поверхности образцов: цвет, потускнение поверхности, наличие и распределение видимых коррозионных дефектов.

Установлено, что исходная поверхность всех исследуемых образцов металлов была чистой и соответствовала требованиям нормативной документации. В процессе ускоренных испытаний наблюдается окисление поверхности образцов, а именно:

- при относительной влажности воздуха 70% и температуре 20°C процессы коррозии протекают медленно. Через 1 месяц испытаний наблюдается потемнение поверхности образцов меди и свинца;

- при относительной влажности воздуха 70% и температуре 30°C через 1 месяц испытаний наблюдается потемнение поверхности образцов меди и свинца, через 3 месяца - потемнение образцов меди, свинца, олова, кобальта, образование желтых пятен на поверхности алюминия;

- при относительной влажности воздуха 70% и температуре 50°C через 1 месяц испытаний наблюдается потемнение поверхности образцов меди, свинца и цинка, через 2 месяца - потемнение образцов меди, свинца, олова, кобальта, через 4 месяца - потемнение образцов меди, свинца, олова, кобальта, желтые пятна на поверхности алюминия, белые пятна на поверхности свинца и цинка;

- при относительной влажности воздуха 80% и температуре 20°C через 1 месяц испытаний наблюдается потемнение поверхности образцов меди и свинца;

- при относительной влажности воздуха 80% и температуре 30°C через 1 месяц испытаний наблюдается потемнение поверхности образцов меди и свинца; появился белесый налет на торцах образцов свинца, через 3 месяца - потемнение образцов меди, свинца, олова;

- при относительной влажности воздуха 80% и температуре 50°C через 1 месяц испытаний наблюдается потемнение поверхности образцов меди, свинца и

цинка, белесый налет на торцах образцов свинца; через 2 месяца - потемнение образцов меди, свинца, цинка, олова, кобальта; через 4 месяца - потемнение образцов меди, свинца (торцы почернели), цинка, олова, кобальта, появились слабовыраженные желтые пятна на поверхности алюминия;

- при относительной влажности воздуха 95% и температуре 20°C через 1 месяц испытаний наблюдается потемнение поверхности образцов меди и свинца;

- при относительной влажности воздуха 95% и температуре 30°C через 1 месяц испытаний наблюдается потемнение поверхности образцов меди, цинка и свинца; через 2 месяца - потемнение образцов меди, цинка, свинца, олова, кобальта, появился белесый налет на торцах образцов свинца;

- при относительной влажности воздуха 95% и температуре 50°C через 1 месяц испытаний наблюдается потемнение поверхности образцов меди, свинца и цинка, белесый налет на торцах образцов свинца; через 2 месяца - потемнение образцов меди, свинца, цинка, олова, кобальта, образцы цинка покрылись белым налетом; через 4 месяца - потемнение образцов меди, цинка, олова, сильное потемнение образцов кобальта, поверхность образцов свинца сильно почернела, на поверхности свинца и цинка образовались белые рыхлые продукты коррозии.

При дальнейших испытаниях (свыше 6 месяцев) образцы кобальта покрылись сплошной рыхлой маслянистой осыпающейся пленкой, образцы свинца покрылись белой пленкой, с образцов цинка осыпаются белые рыхлые продукты коррозии.

На рисунке 1 - 7 представлены фотографии образцов цветных металлов в процессе проведения коррозионных испытаний при различных температурно-влажностных режимах.

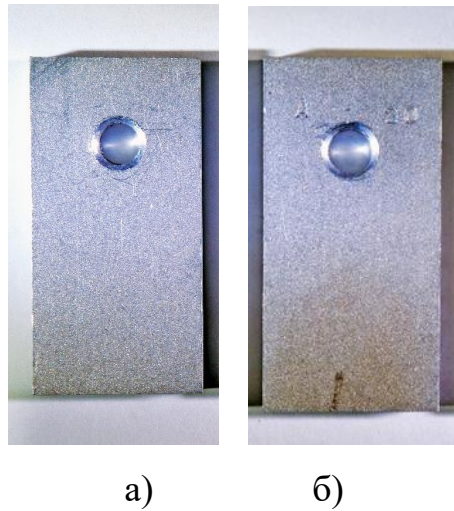


Рисунок 1 - Вид образцов алюминия после 10 месяцев испытаний при $H=70\%$, $T=20^{\circ}\text{C}$ (а); $H=80\%$, $T=50^{\circ}\text{C}$ (б)

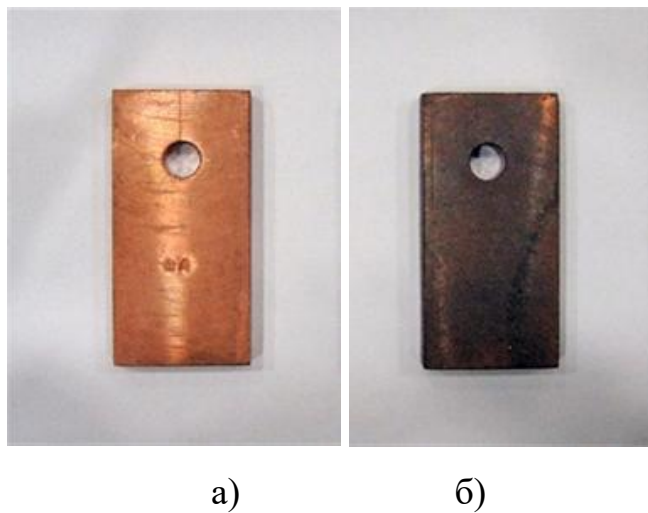


Рисунок 2 - Вид образцов меди после 9 месяцев испытаний при $H=70\%$, $T=20^{\circ}\text{C}$ (а) и $H=95\%$, $T=50^{\circ}\text{C}$ (б)

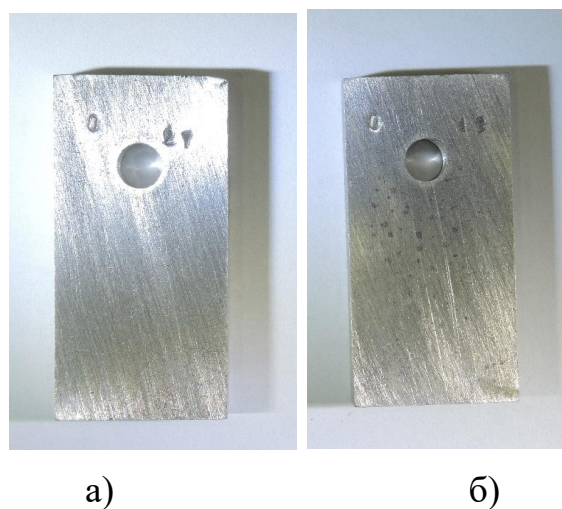


Рисунок 3 - Вид образцов олова после 12 месяцев испытаний при $H=70\%$, $T=20^{\circ}\text{C}$ (а) $H=95\%$, $T=50^{\circ}\text{C}$ (б)

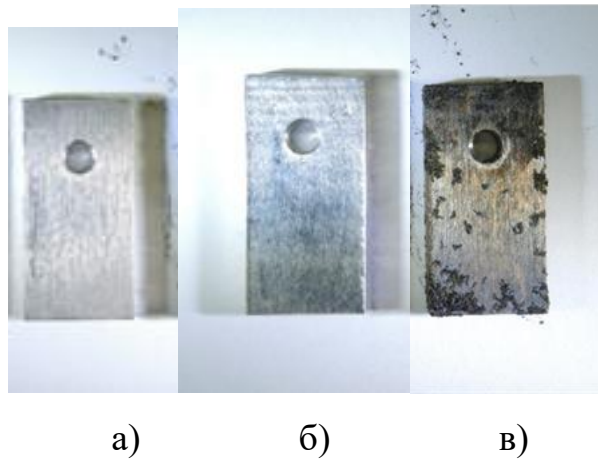


Рисунок 4 - Вид образцов кобальта после 10 месяцев испытаний при $H=70\%$, $T=20^{\circ}\text{C}$ (а), $H=70\%$, $T=50^{\circ}\text{C}$ (б), $H=95\%$, $T=50^{\circ}\text{C}$ (в)

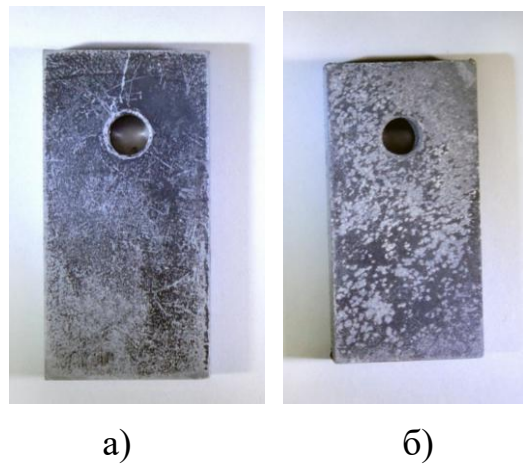


Рисунок 5 – Вид образцов свинца после 9 месяцев испытаний при $H=70\%$, $T=20^{\circ}\text{C}$ (а), $H=80\%$, $T=50^{\circ}\text{C}$ (б)

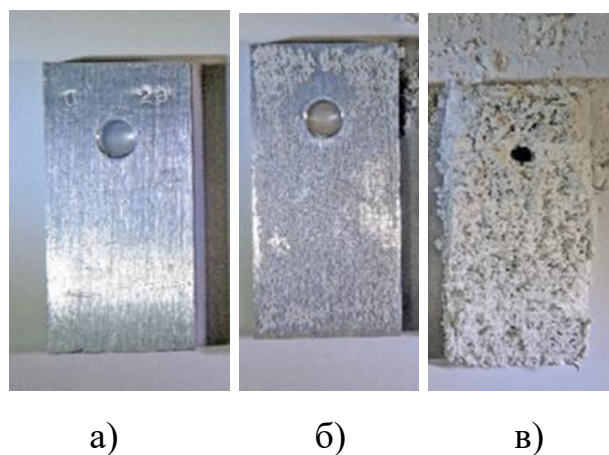


Рисунок 6 - Вид образцов цинка после 12 месяцев испытаний при $H=70\%$, $T=20^{\circ}\text{C}$ (а), $H=70\%$, $T=50^{\circ}\text{C}$ (б), $H=95\%$, $T=50^{\circ}\text{C}$ (в)

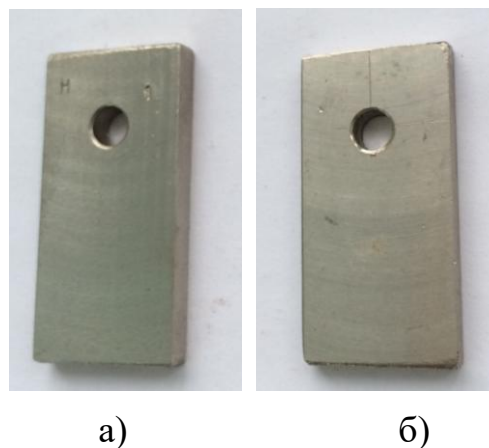


Рисунок 7 – Вид образцов никеля после 12 месяцев испытаний при Н=70%, Т=20⁰С (а), Н=95% , Т=50⁰С (б)

Влияние температуры и относительной влажности воздуха в течение всего срока испытаний на изменение поверхности образцов никеля практически не обнаружено, на поверхности образцов алюминия появились слабо окрашенные желтые пятна, поверхность образцов олова слегка потемнела. Поверхность образцов кобальта резко почернела и покрылась маслянистой пленкой при испытаниях при влажности воздуха 95% и температуре 50⁰С, поверхность образцов цинка в этих температурно-влажностных условиях покрылась белыми рыхлыми продуктами коррозии.

Выводы

Влияние температуры и относительной влажности воздуха в течение всего срока испытаний на изменение поверхности образцов никеля практически не обнаружено, на поверхности образцов алюминия появились слабо окрашенные желтые пятна, поверхность образцов олова слегка потемнела. Поверхность образцов кобальта резко почернела и покрылась маслянистой пленкой при испытаниях при влажности воздуха 95% и температуре 50⁰С, поверхность образцов цинка в этих температурно-влажностных условиях покрылась белыми рыхлыми продуктами коррозии.

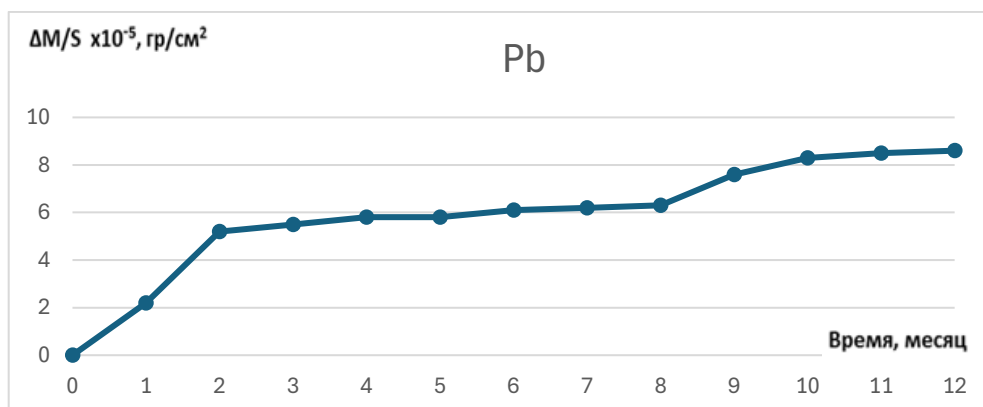
На основании визуальных осмотров образцов в процессе испытаний при разных температурно - влажностных режимах можно сделать вывод о том, что при относительной влажности воздуха 70% процессы окисления металлов протекают

медленно, при относительной влажности воздуха 80% скорость окисления металлов возрастает незначительно и быстрее всего процессы окисления протекают 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. С наибольшей скоростью процессы окисления металлов протекают при относительной влажности воздуха 95% и температуре 50°C.

3.2 Коррозионные потери образцов цветных металлов в ходе проведения ускоренных коррозионных испытаний

Одним из критериев оценки результатов коррозионных испытаний является изменение массы образцов. Периодичность взвешивания образцов ежемесячно. После каждого съема образцов определялась их масса путем взвешивания на весах VIBRA HT с точностью до 0,0001 г. с предварительной выдержкой в эксикаторе с силикагелем не менее 24 часов. Коррозионные потери определялись массометрическим способом — отношение изменение массы образца к площади поверхности образца.

Результаты внешнего осмотра образцов коррелируются с данными коррозионных потерь металлов при различных температурно-влажностных условиях испытаний. Результаты ускоренных коррозионных испытаний металлов при различных температурно - влажностных режимах в зависимости от времени испытаний представлены на рисунках 8 - 16.



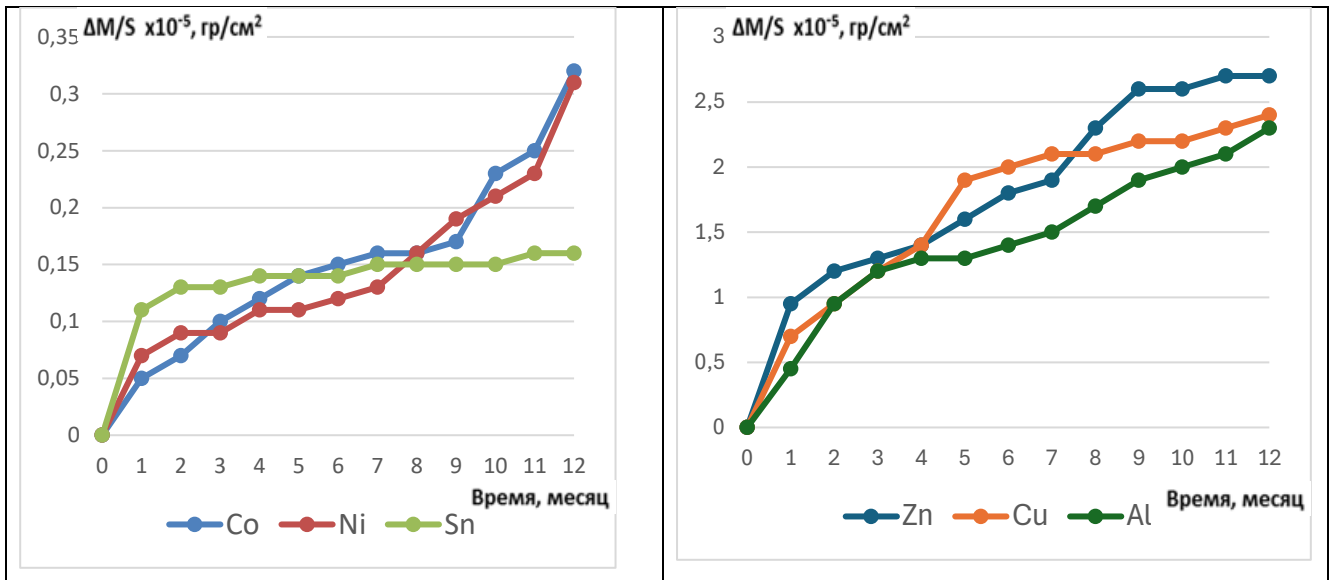


Рисунок 8 - Коррозионные потери Al, Cu, Ni, Co, Sn, Zn и Pb в зависимости от продолжительности испытаний при Н=70% и Т= 20°C

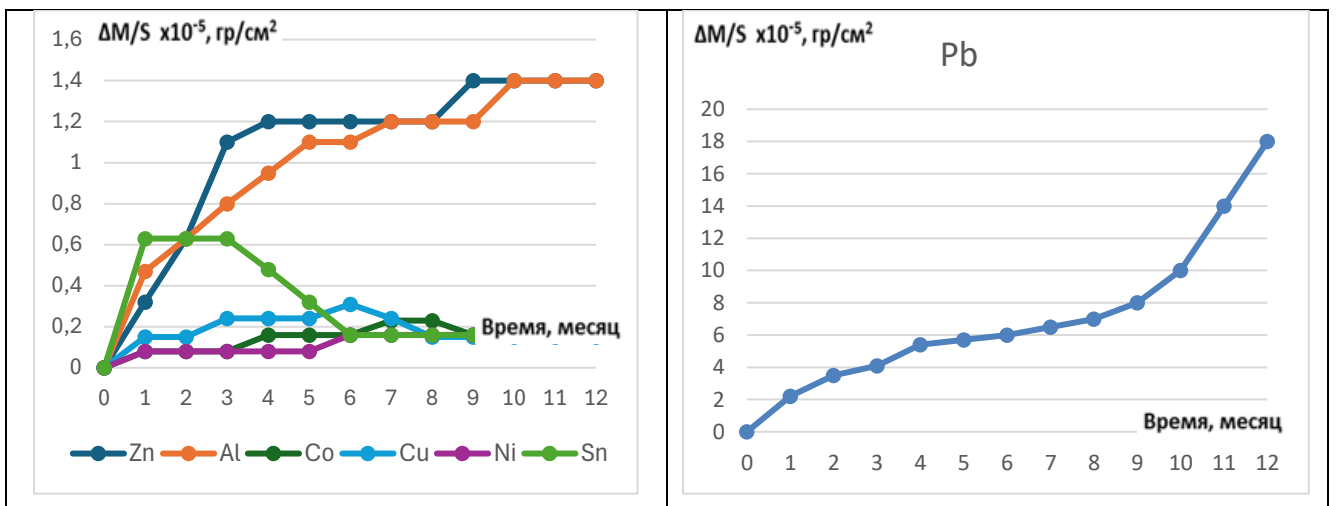


Рисунок 9 - Коррозионные потери Al, Cu, Ni, Co, Sn, Zn и Pb в зависимости от продолжительности испытаний при Н=70% и Т= 30°C

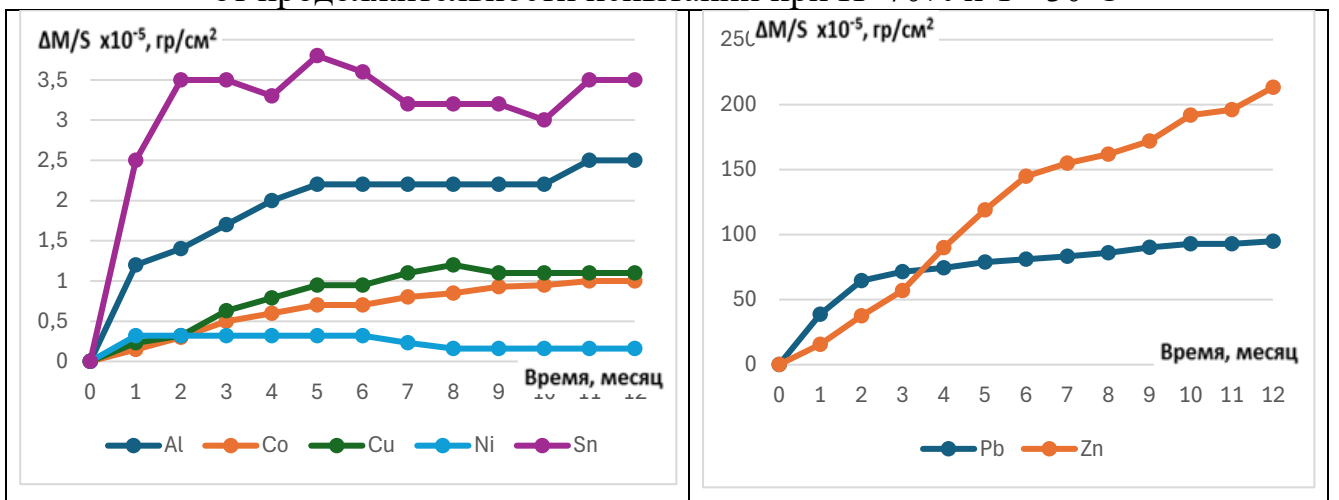


Рисунок 10 - Коррозионные потери Al, Cu, Ni, Co, Sn, Zn и Pb в зависимости от продолжительности испытаний при Н=70% и Т= 50°C

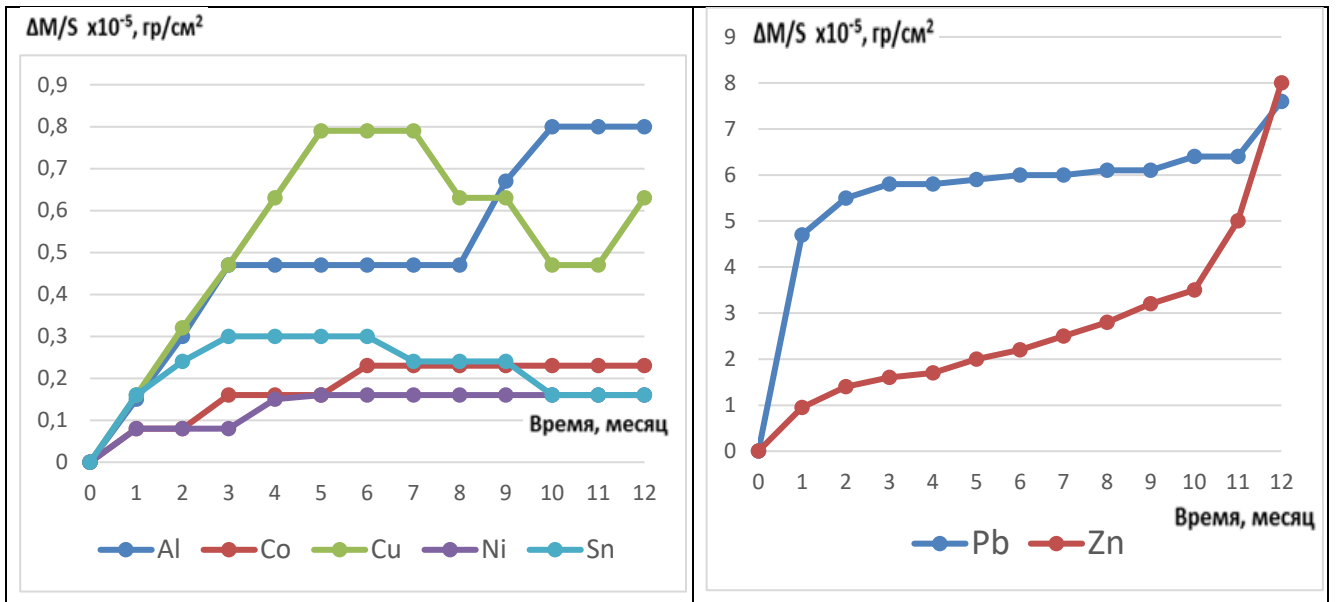


Рисунок 11 - Коррозионные потери Al, Cu, Ni, Co, Sn, Zn и Pb в зависимости от продолжительности испытаний при $H=80\%$ и $T=20^\circ\text{C}$

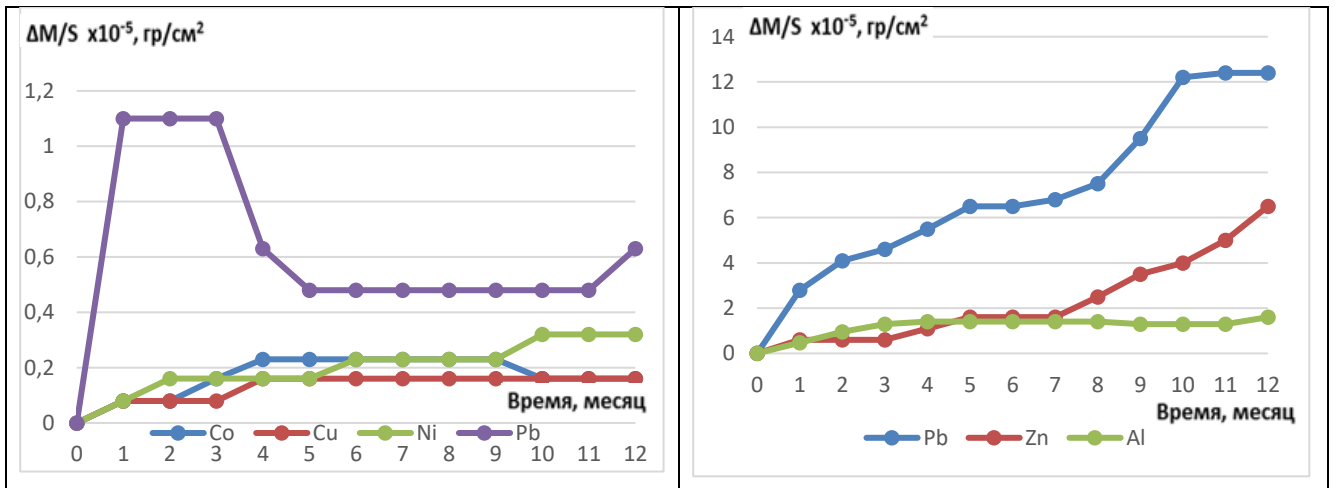


Рисунок 12 - Коррозионные потери Al, Cu, Ni, Co, Sn, Zn и Pb в зависимости от продолжительности испытаний при $H=80\%$ и $T=30^\circ\text{C}$

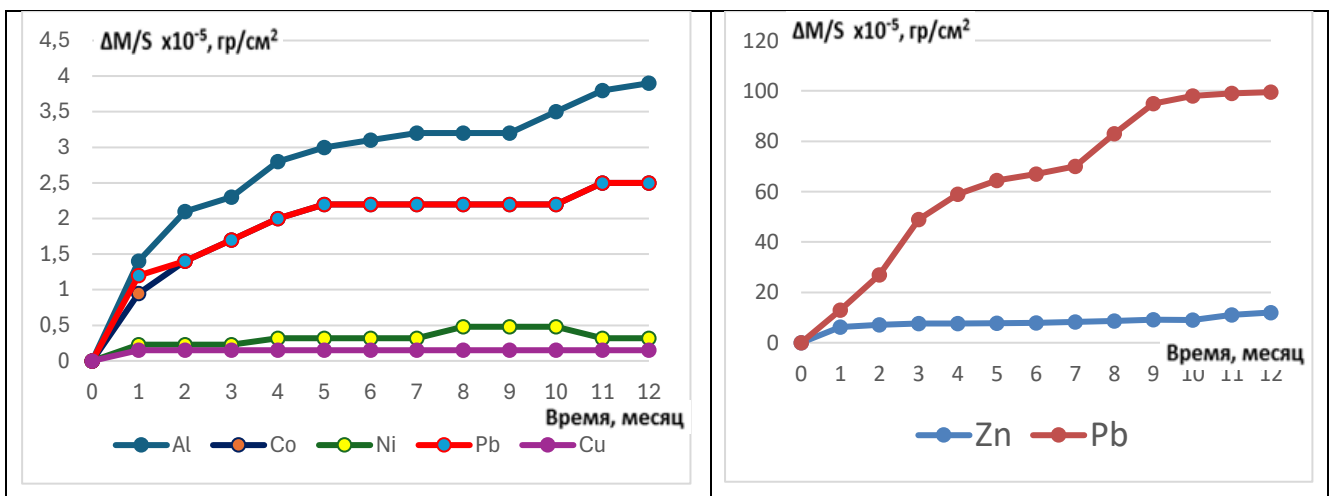


Рисунок 13 - Коррозионные потери Al, Cu, Ni, Co, Sn, Zn и Pb в зависимости от продолжительности испытаний при $H=80\%$ и $T=50^\circ\text{C}$

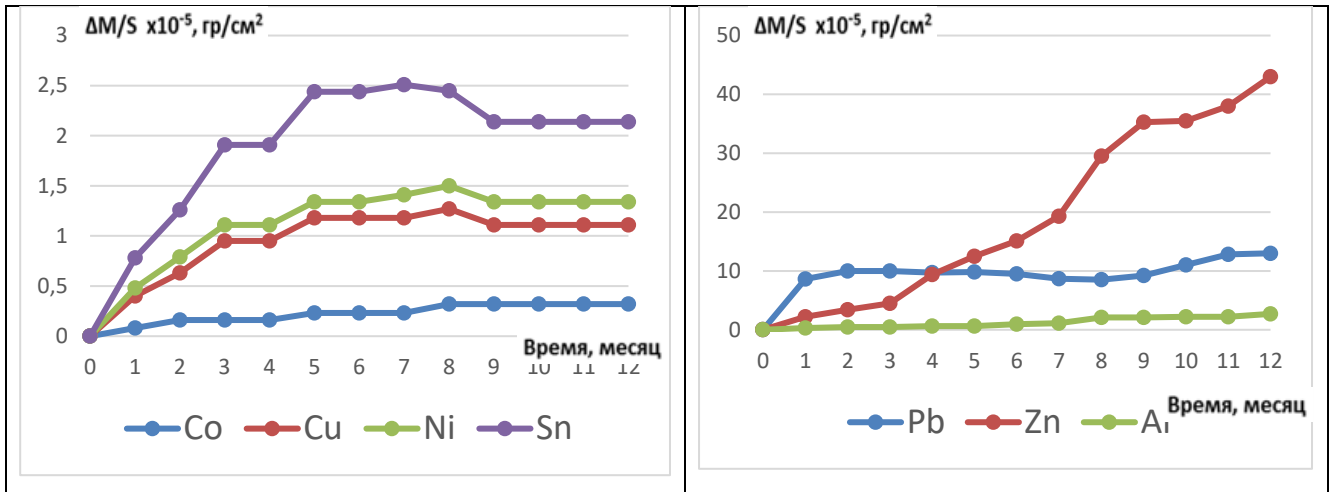


Рисунок 14 - Коррозионные потери Al, Cu, Ni, Co, Sn, Zn и Pb в зависимости от продолжительности испытаний при Н=95% и Т= 20⁰С

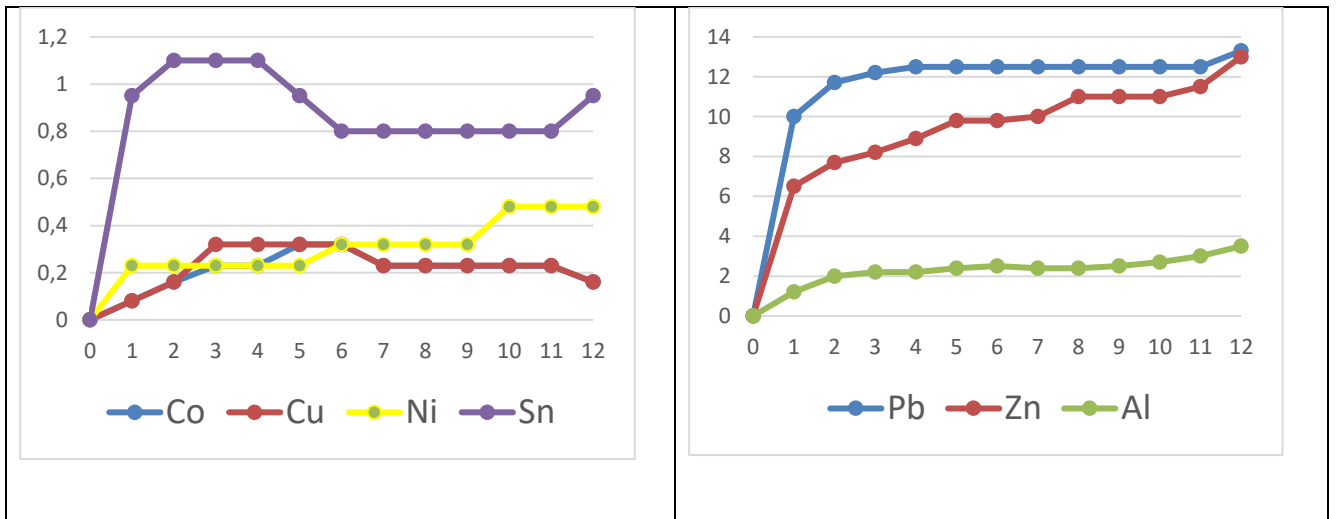


Рисунок 15 - Коррозионные потери Al, Cu, Ni, Co, Sn, Zn и Pb в зависимости от продолжительности испытаний при Н=95% и Т= 30⁰С

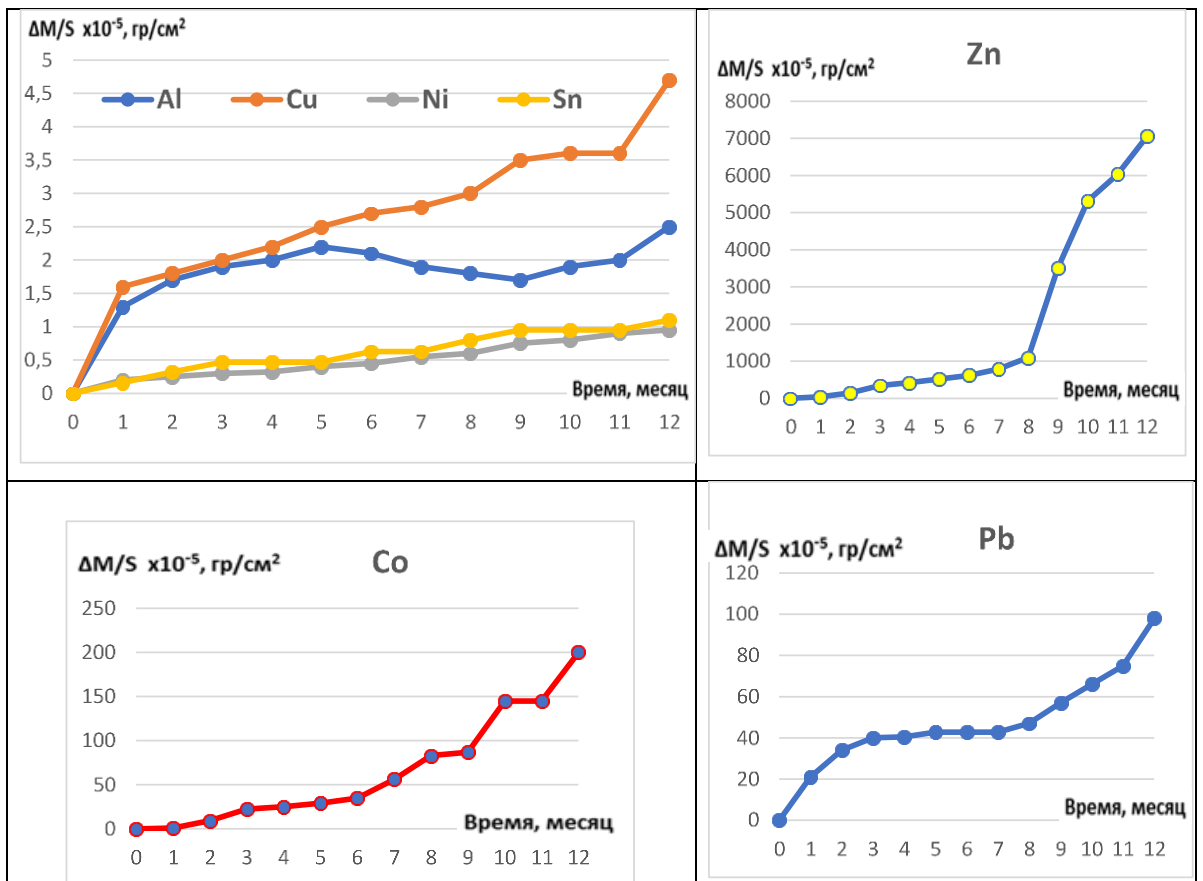


Рисунок 16 - Коррозионные потери Al, Cu, Ni, Co, Sn, Zn и Pb в зависимости от продолжительности испытаний при Н=95% и Т= 50⁰С

На рисунке 8 представлены зависимости коррозионных потерь металлов от времени испытаний при относительной влажности 70% и температуре воздуха 20⁰С. Как видно из рисунка в этих условиях максимальные коррозионные потери наблюдается у свинца, коррозионные потери цинка, меди и алюминия меньше в 2-3 раза, коррозионные потери кобальта, никеля и олова незначительны и практически не зависят от времени испытаний.

На рисунке 11 представлены зависимости коррозионных потерь металлов в зависимости от времени испытаний при относительной влажности 80% и температуре воздуха 20⁰С. Видно, что с увеличением влажности воздуха с 70% до 80% при 20⁰С коррозионные потери цинка выросли в 2 раза. Коррозионные потери остальных металлов практически не изменились.

На рисунке 14 представлены коррозионные потери металлов в зависимости от времени испытаний при относительной влажности 95% и температуре воздуха

20°C. Видно, что с увеличением влажности воздуха с 70% до 95% при 20°C коррозионные потери цинка выросли более чем в 10 раз (рис.82). В этих условиях у цинка максимальные потери. Коррозионные потери свинца выросли в 1,5 раза, алюминия в 2 раза.

На рисунке 9 представлены зависимости коррозионных потерь металлов от времени испытаний при относительной влажности 70% и температуре воздуха 30°C. Как видно из рисунка максимальные коррозионные потери свинца выросли в 2 раза при увеличении температуры с 20°C до 30°C (см. рис.67), коррозионные потери цинка, меди и алюминия немного уменьшились, коррозионные потери кобальта, никеля и олова практически не изменились.

На рисунке 12 представлены зависимости коррозионных потерь металлов в зависимости от времени испытаний при относительной влажности 80% и температуре воздуха 30°C. Видно, что с увеличением влажности воздуха с 70% до 80% при 30°C коррозионные потери цинка выросли в 3 раза, коррозионные потери свинца уменьшились. Коррозионные потери остальных металлов практически не изменились.

На рисунке 15 представлены зависимости коррозионных потерь металлов в зависимости от времени испытаний при относительной влажности 95% и температуре воздуха 30°C. Видно, что с увеличением влажности воздуха с 80% до 95% при 30°C коррозионные потери цинка выросли почти в 2 раза. Коррозионные потери свинца почти не изменились. Следует отметить, что коррозионные потери цинка при относительной влажности 95% и температуре воздуха 20°C превышают коррозионные потери цинка при относительной влажности 95% и температуре воздуха 30°C более чем в 3 раза.

На рисунке 10 представлены коррозионные потери металлов в зависимости от времени испытаний при относительной влажности 70% и температуре воздуха 50°C. Сравнительный анализ графиков показал, что с увеличением температуры воздуха от 20°C до 50°C при относительной влажности воздуха 70% коррозионные потери свинца увеличились почти в 10 раз, а цинка в 100 раз. Причем коррозионные потери свинца превышали коррозионные потери цинка почти в 3 раза после 12

месяцев испытаний при относительной влажности 70% и температуре воздуха 20°C, а после испытаний при относительной влажности 70% и температуре воздуха 50°C уже коррозионные потери цинка превышали коррозионные потери свинца более чем в 2 раза.

На рисунке 13 представлены зависимости коррозионных потерь металлов от времени испытаний при относительной влажности 80% и температуре воздуха 50°C. Видно, что максимальные коррозионные потери наблюдаются у свинца, причем эти потери свинца близки к потерям свинца при относительной влажности 70% и температуре воздуха 50°C, а коррозионные потери цинка выросли в 10 раз. Коррозионные потери меди, и алюминия немного увеличились, коррозионные потери кобальта, никеля и олова практически не изменились.

На рисунке 16 представлены коррозионные потери металлов в зависимости от времени испытаний при относительной влажности 95% и температуре воздуха 50°C. Видно, что с увеличением влажности воздуха с 70% до 95% при 50°C коррозионные потери цинка выросли более чем в 30 раз, коррозионные потери свинца почти не изменились, а коррозионные потери кобальта увеличились и после 6 месяцев испытаний и превысили в 2 раза коррозионные потери свинца. Коррозионные потери остальных цветных металлов выросли незначительно.

Видно, что влияние температуры и относительной влажности воздуха на коррозионные потери металлов не всегда однозначно. В качестве примера рассмотрим влияние температуры и относительной влажности воздуха на коррозионные потери алюминия. Видно, что коррозионные потери алюминия при относительной влажности 70%, 95% и температуре воздуха 20°C, 50°C близки, максимальные потери наблюдаются при относительной влажности 80% и температуре воздуха 50°C.

Вместе с тем, 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 увеличивает коррозионные потери металлов. Коррозионные испытания при относительной влажности 95% и температуре воздуха 50°C показали очень большие потери цинка и достаточно

большие коррозионные потери кобальта. Коррозионные потери свинца при температуре воздуха 50°C большие, и практически не зависят от относительной влажности воздуха.

Образцы цинка и кобальта после 10 месяцев испытаний сняты с коррозионных испытаний при повышенных режимах: относительной влажности 95% и температуре воздуха 50°C из-за больших коррозионных потерь и сильных изменений коррозионных процессов на поверхности металлов, не характерных для натуральных условий.

В целом, результаты исследования показывают, что все исследуемые цветные металлы коррозионно-устойчивы в атмосферных условиях при относительной влажности воздуха не более 80% и температуры воздуха не более 30°C. Повышение влажности воздуха до 95% даже при температуре воздуха 20°C существенно влияет на коррозионную стойкость цинка и свинца. Коррозионные потери цветных металлов за 12 месяцев испытаний при относительной влажности воздуха 70-95% и температуре воздуха 20° -30°C составляют $0,2-40 \text{ г/см}^2 \times 10^{-5}$. Олово, никель, алюминий, медь достаточно коррозионно-устойчивы при всех режимах испытаний.

Установлено, что рост оксидных пленок 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 80% для Zn и Pb, а при температурах выше 50 °C и влажности более 95% - для Co.

Выводы

1. Все исследуемые цветные металлы коррозионно-устойчивы в атмосферных условиях при относительной влажности воздуха не более 80% и температуры воздуха не более 30°C.
2. Коррозионные потери никеля, олова, алюминия, меди при всех температурно-влажностных режимах испытаний незначительны.
3. Повышение относительной влажности воздуха оказывает большее влияние

на скорость коррозии металлов, чем повышение температуры.

4. Повышение относительной влажности воздуха с 70% до 90% при температуре 20°C оказывает большее влияние на скорость коррозии свинца и цинка.

5. Влияние температуры в пределах 20-30°C на кинетику окисления металлов незначительно.

6. Повышение температуры до 50°C при высоких значениях относительной влажности воздуха приводит к значительным коррозионным потерям цинка, свинца, кобальта.

7. Перепады температуры и влажности воздуха сильно сказываются на качественном состоянии поверхности свинца.

8. Установлено влияние температуры и относительной влажности атмосферы в закрытых помещениях в интервалах 20-50 °C и 70-95%, соответственно, на механизм и кинетику коррозионных процессов в металлах. Показано, что рост оксидных пленок 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 80% для Zn и Pb, а при температурах свыше 50 °C и влажности более 95% - для Co.

3.3 Металлографические исследования поверхности цветных металлов

В ходе проведения коррозионных испытаний исследованы химический, фазовый состав, а также морфология оксидных пленок на поверхности металлов.

Распределение химических элементов исследовали как на поверхности образцов, так и в поперечном сечении, используя различные методы электронной спектроскопии.

Результаты исследований структуры и состава оксидных пленок представлены на рисунках 17- 66.

температуре 20°C на поверхности меди возникает тонкая оксидная пленка толщиной порядка 2 – 6 мкм, а при 95% влажности и 50°C образуется пленка толщиной до 13 мкм.

На рисунке 20 представлен фотоэлектронный спектр Cu 2p, на котором после компьютерной обработки выявлены компоненты, соответствующие различным соединениям меди с кислородом.

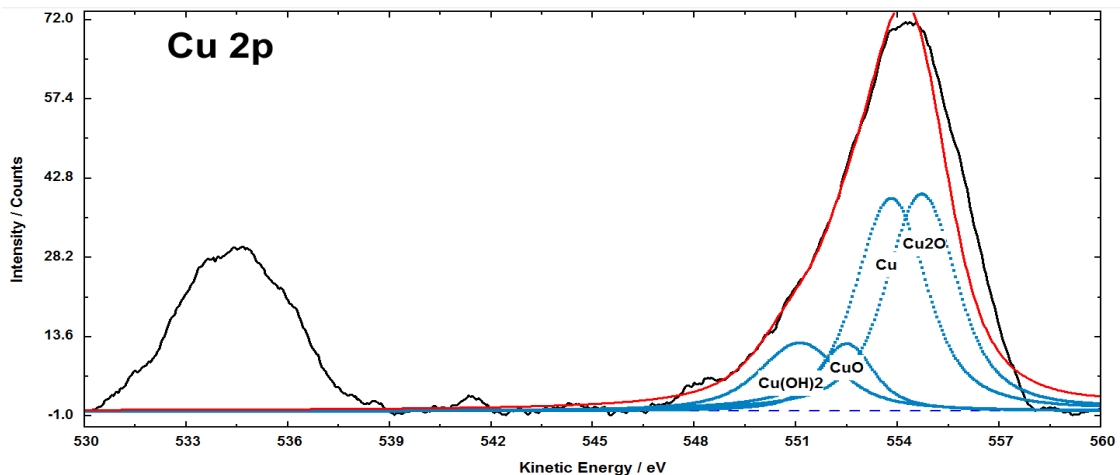


Рисунок 20 - Фотоэлектронный спектр от поверхности образца меди после испытаний при температуре 20°C и влажности воздуха 70% (Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия)

По данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии эта пленка имеет сложный фазовый состав и включает в себя следующие соединения: Cu_2O , CuO , $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Наиболее вероятно, что коррозионная пленка формируется на основе гидратированного оксида $\text{Cu}_2\text{O} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ с небольшими количествами CuO и чистой меди.

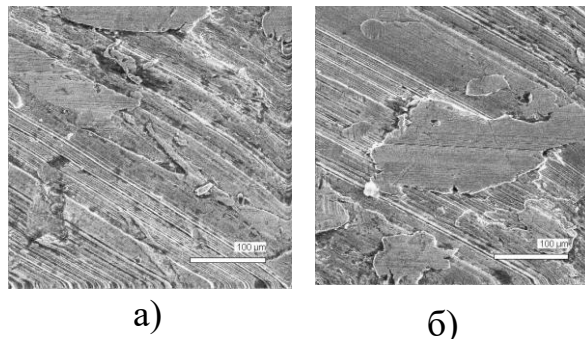


Рисунок 21 - Микрорельеф окисной пленки на наружной поверхности образцов меди после 9 месяцев испытаний при температуре 20°C и влажности воздуха 95% (а,б). (Растровая электронная микроскопия)

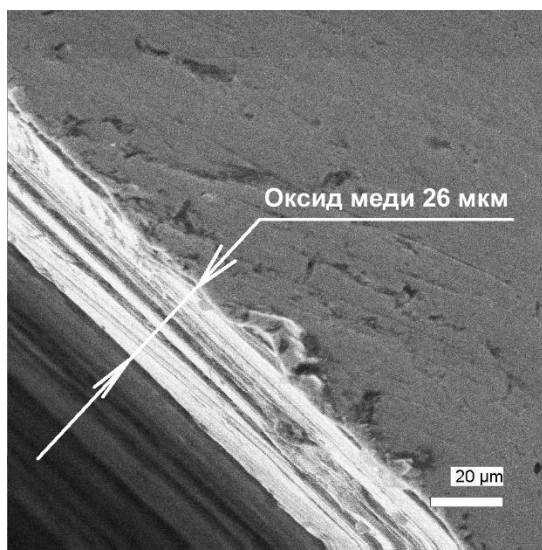


Рисунок 22 - Микроструктура поперечного шлифа образца меди после 9 месяцев испытаний при температуре 20°C и влажности воздуха 95%.
(Растровая электронная микроскопия)

Сравнивая рисунки 18 и 19, на которых представлены микроструктуры поверхности и поперечных шлифов образцов меди после коррозионных испытаний при температуре 20°C, 50°C и влажности воздуха 70% и 95%, можно видеть влияние влажности на фазовый состав и толщину пленки продуктов коррозии. При 70% влажности коррозионная пленка плотная, формируется, подчеркивая рельеф поверхности образцов металла.

Увеличение влажности воздуха от 70 до 95 % при 20°C привело к росту толщины оксидной пленки от 6 до 26 мкм. Увеличение влажности воздуха до 95% существенно повлияло на рост коррозионной пленки, которая приобрела слоистую структуру, как это видно на микрофотографии рисунке 22.

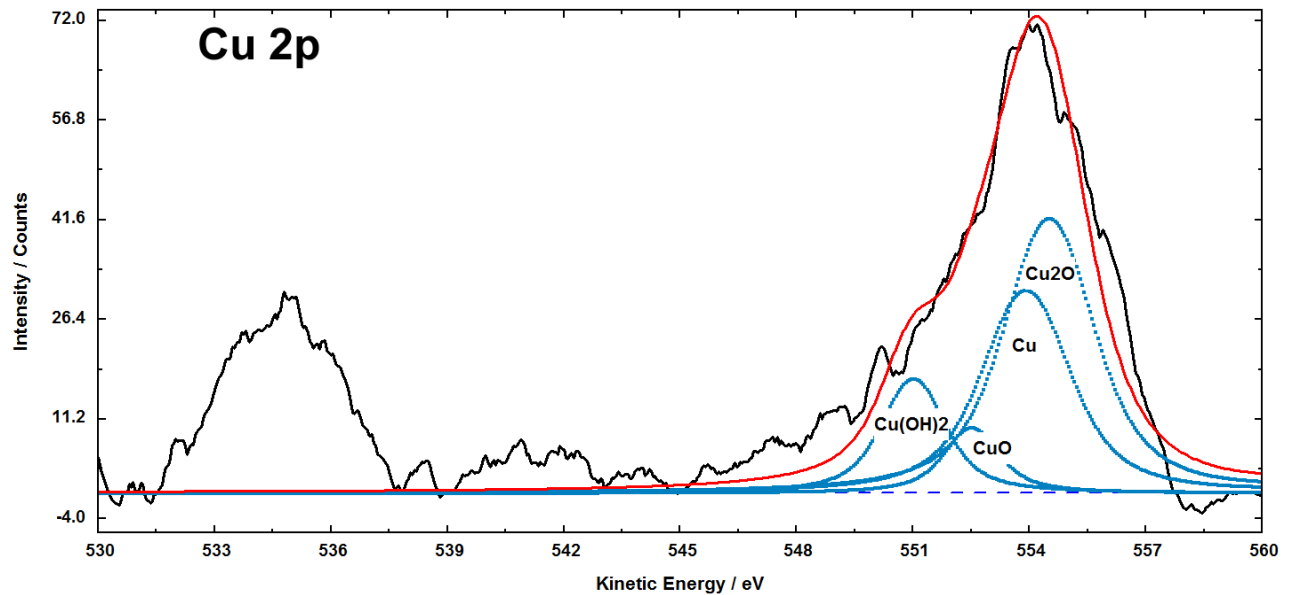


Рисунок 23- Фотоэлектронный спектр от поверхности образца меди после 9 месяцев испытаний при температуре 20°C и влажности воздуха 95 % (Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия).

Компьютерная обработка спектров позволила установить наличие химических связей атомов меди и кислорода в оксидах CuO , Cu_2O и гидроксиде. Сопоставляя данные фотоэлектронной спектроскопии, полученные при различных условиях коррозионных испытаний, можно видеть, что увеличение влажности воздуха приводит к увеличению количества групп Cu_2O и $\text{Cu}(\text{OH})_2$, что может соответствовать формированию гидратированного оксида $\text{Cu}_2\text{O}_x\text{H}_2\text{O}$.

Очевидно, что слоистая структура коррозионной пленки при повышенной влажности среды может быть связана с изменением ее фазового состава, уменьшением объемов чистой меди и увеличением объемов гидратированного оксида $\text{Cu}_2\text{O}_x\text{H}_2\text{O}$.

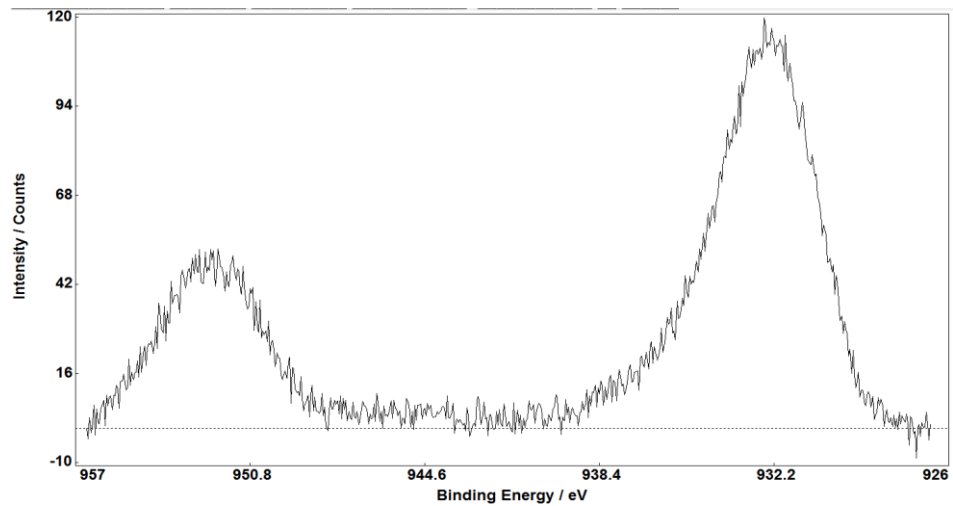


Рисунок 24 - Фотоэлектронный спектр O1s от поверхности образца меди после 9 месяцев испытаний при температуре 50°C и влажности воздуха 95%. (Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия)

Из рисунка 24 видно, высота компоненты Cu2р в фотоэлектронном спектре соответствует снижению толщины многослойной коррозионной пленки, это может быть связано с изменением ее фазового состава и уменьшением объемов чистой меди.

Кобальт

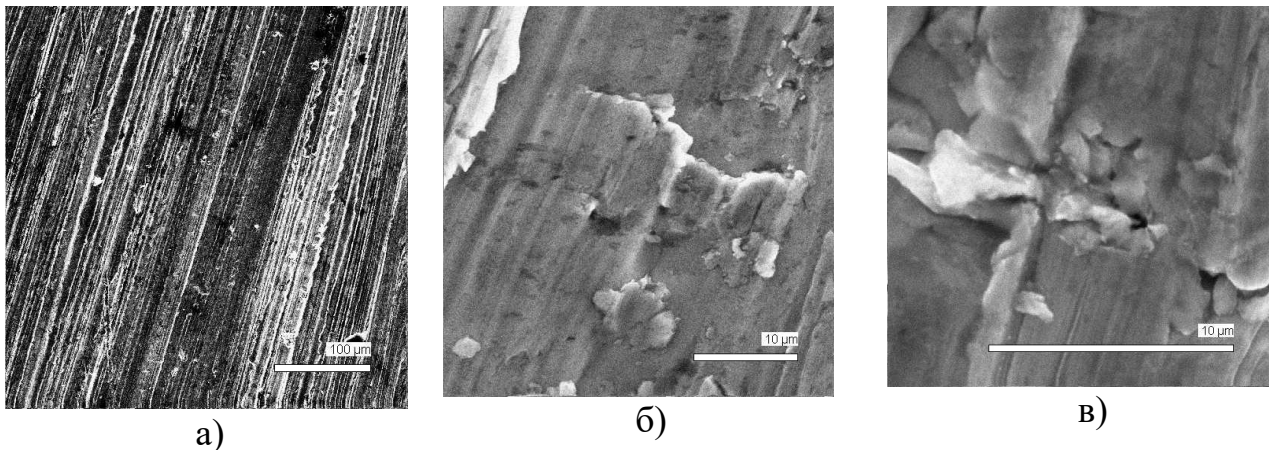


Рисунок 25 - Микрорельеф окисной пленки на наружной поверхности образцов кобальта после 10 месяцев испытаний при температуре 20°C и влажности воздуха 70% при различных увеличениях (а, б, в). (Растровая электронная микроскопия)

После испытаний при температуре 20°C и влажности воздуха 70% на поверхности образцов кобальта формируется пленка оксида с мелкими

микротрещинами по границам столбчатых кристаллов. Эти зоны с микротрещинами отчетливо видны на микроструктуре рисунке 25 - в. Пленка оксида растет эпитаксиально на поверхности металла и имеет столбчатое строение, как это видно на рисунке 26 (а, б). На границе раздела металл-оксид возникает переходный слой твердого раствора кислорода в кобальте. Микроструктура коррозионной пленки представлена на рисунке 26 в.

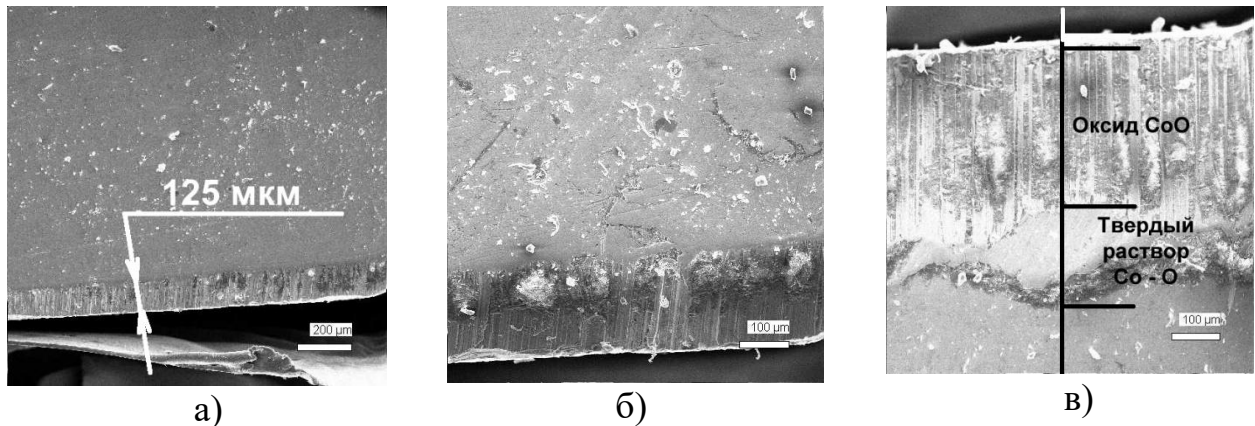


Рисунок 26 - Микроструктура поперечного шлифа образца кобальта после 10 месяцев испытаний при температуре 50°C и влажности воздуха 70%. Толщина оксидной пленки (а), микрорельеф оксидной пленки (б), фазовый состав оксидной пленки (в). (Растровая электронная микроскопия)

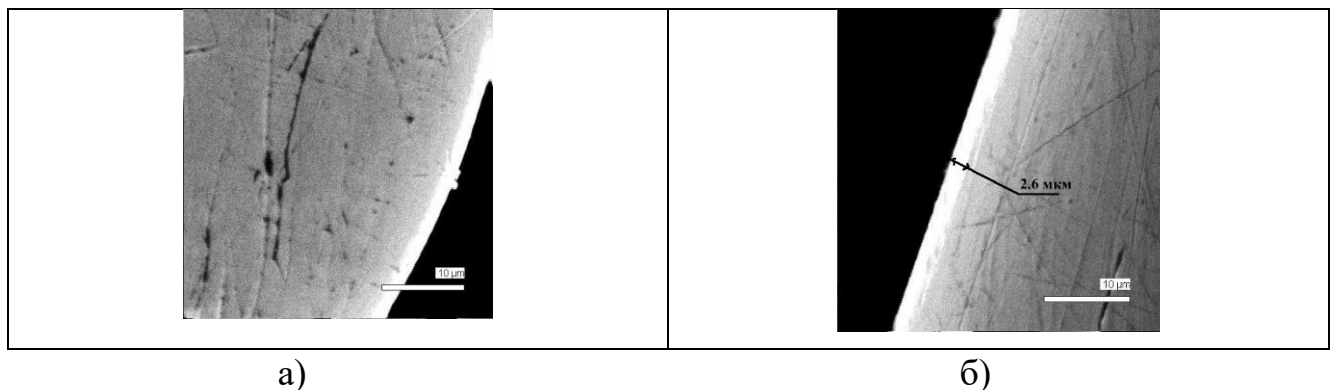


Рисунок 27 - Микроструктура поперечных шлифов образца кобальта после 10 месяцев испытаний при температуре 50°C и влажности воздуха 70%. Внешний вид (а) и толщина (б) оксидной пленки. (Растровая электронная микроскопия)

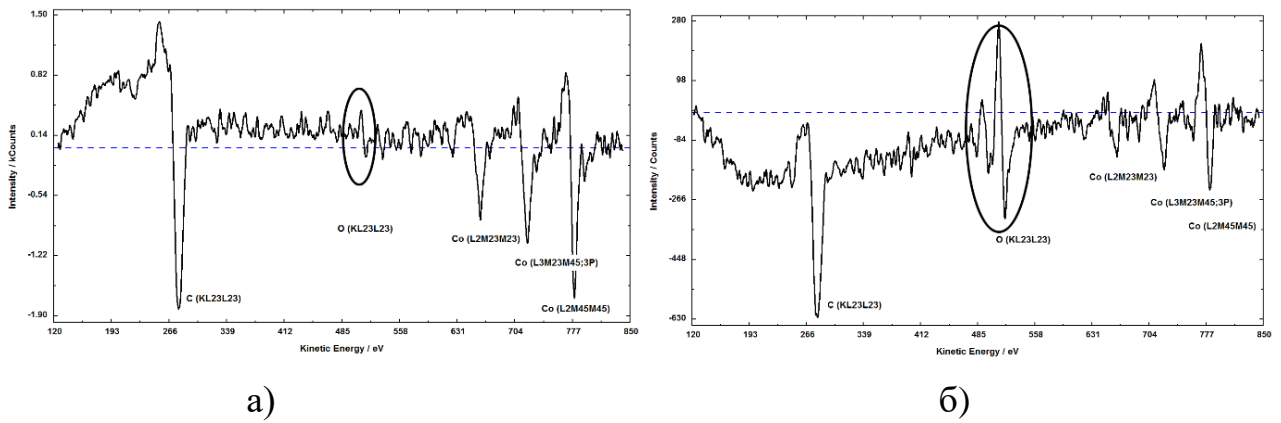


Рисунок 28 (а, б) - Спектры Оже-электронов от поверхности металлографического шлифа образца кобальта после 10 месяцев испытаний при температуре 20°C и влажности воздуха 70%: а– в переходной зоне металл-оксид; б – в оксиде (Спектроскопия Оже-электронов)

На рисунке 28 (а и б) соответственно представлены спектры Оже-электронов от переходной области оксид-металл и от оксида. На этих спектрах видны характеристические линии углерода, кислорода и кобальта. Овалами выделены линии кислорода. Видно, что интенсивности линий кислорода в переходной области (рисунке 28-а) и в оксиде (рисунке 28-б) существенно отличаются. Однако в переходной зоне и в оксиде присутствует углерод. По мере своего роста в коррозионной пленке адсорбируется CO_2 . Этим можно объяснить наличие углерода в коррозионной пленке.

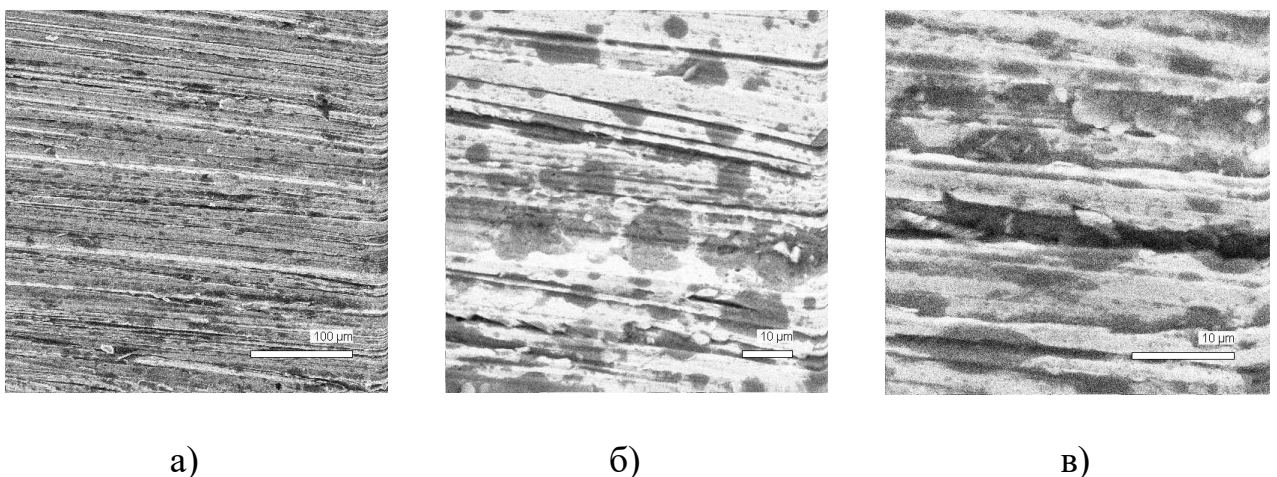


Рисунок 29 - Микрорельеф окисной пленки на наружной поверхности образцов кобальта после 10 месяцев испытаний при температуре 20°C и влажности воздуха 95% при различных увеличениях (а, б, в). (Растровая электронная микроскопия)

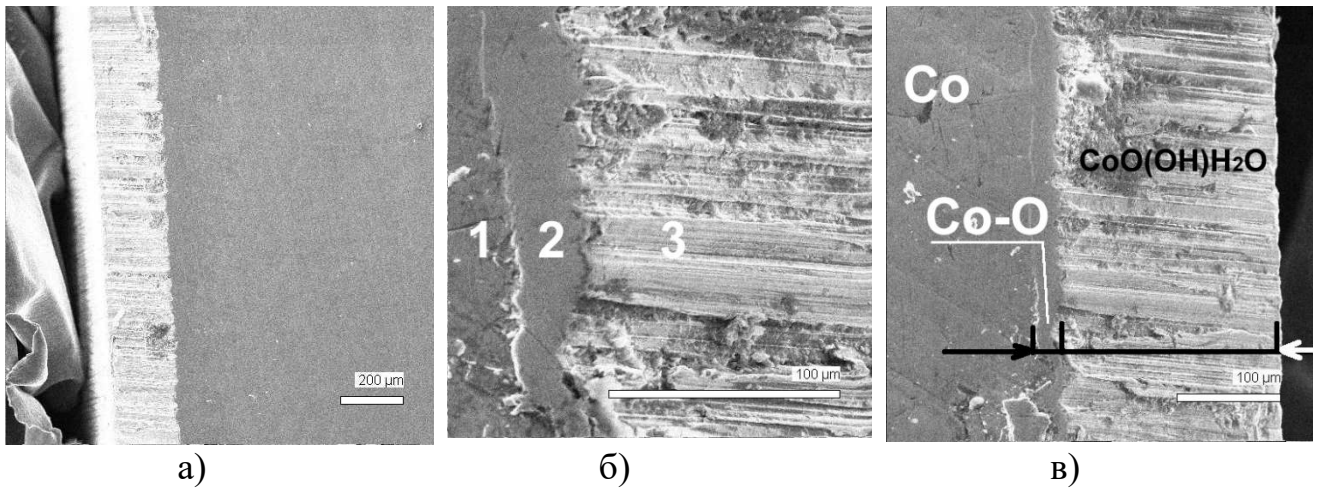


Рисунок 30 - Микроструктура поперечного шлифа образца кобальта после 10 месяцев испытаний при температуре 50°C и влажности воздуха 95%.
Толщина образовавшейся оксидной пленки (а); внешний вид оксидной пленки (б), фазовый состав оксидной пленки, где 1 – Co; 2 – твердый раствор Co-O; 3 – $\text{CoOCo(OH)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (б). (Растровая электронная микроскопия)

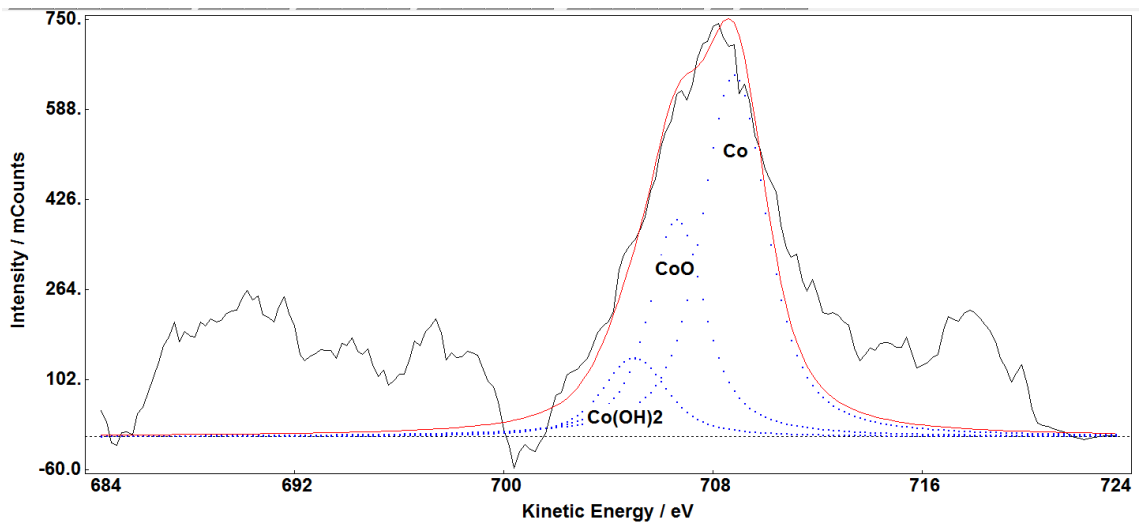


Рисунок 31 - Фотоэлектронный спектр от поверхности образца кобальта после 10 месяцев испытаний при температуре 20°C и влажности воздуха 95%.
(Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия)

На рисунках 29 и 30 представлены микроструктуры поверхности и поперечного сечения образцов кобальта после коррозионных испытаний при температуре 20°C и влажности воздуха 95%. Наблюдается столбчатый эпитаксиальный механизм формирования коррозионной пленки на поверхности. Она покрывает поверхность образцов с разрывами, обнажающими поверхность чистого металла. Как следует из данных рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, представленных на рисунке 31, коррозионная пленка состоит из

гидратированного оксида кобальта $\text{CoOCo(OH)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, расположенного на переходном слое из твердого раствора кислорода в кобальте.

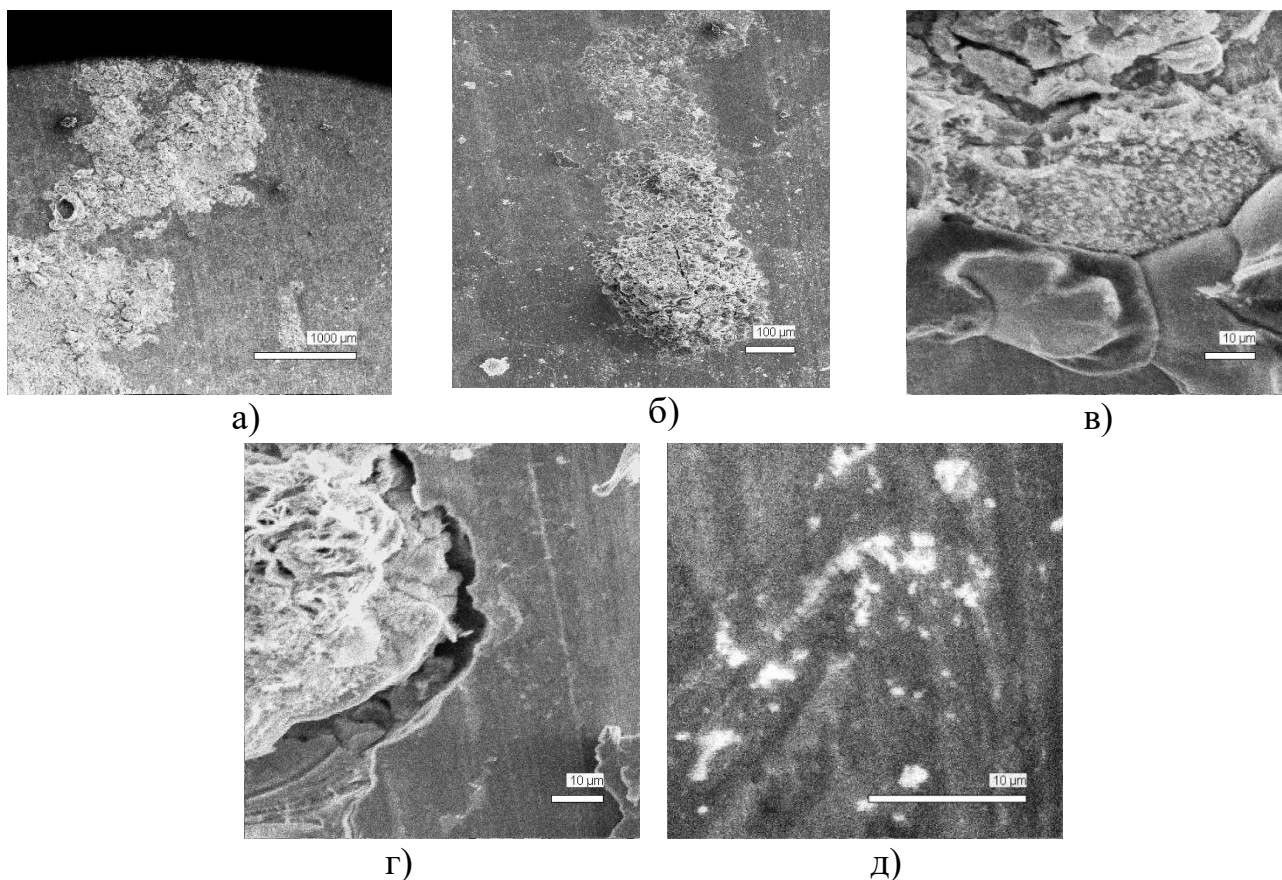


Рисунок 32 - Микрорельеф окисной пленки на наружной поверхности образцов кобальта после 10 месяцев испытаний при температуре 50°C и влажности воздуха 95% при различных увеличениях (а, б, в, г, д). (Растровая электронная микроскопия)

При повышении температуры коррозионных испытаний поверхностная пленка гидратированного оксида кобальта увеличивает свою толщину, формируются хлопья (рисунки 32 - а, б, в). В оксиде и переходном слое формируются микротрещины (рисунки 40 - в, г).

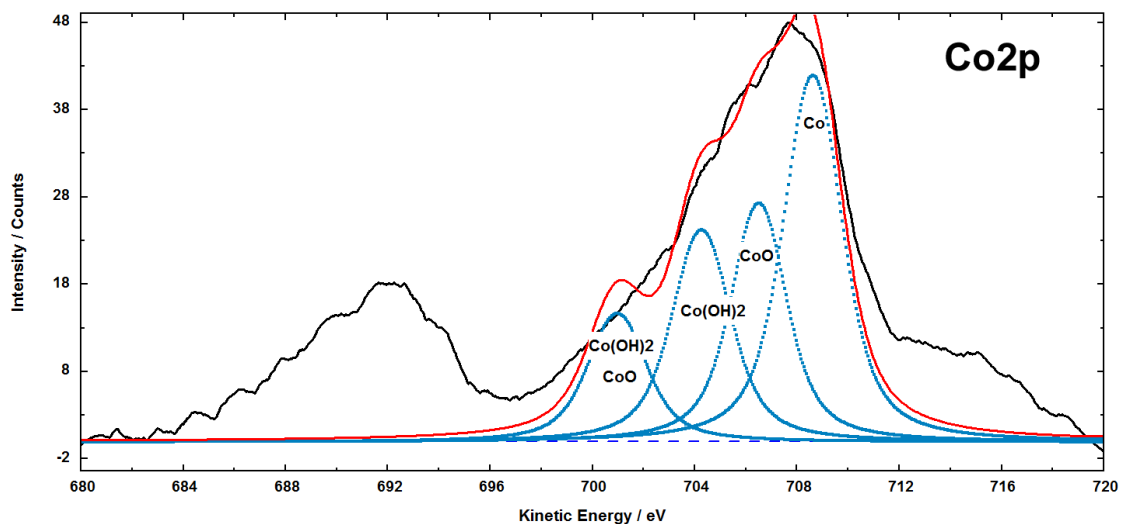


Рисунок 33- Фотоэлектронный спектр от поверхности образца кобальта после 10 месяцев испытаний при температуре 50°C и влажности воздуха 95%. (Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия)

На рисунке 33 представлен фотоэлектронный спектр от поверхности образца кобальта после коррозионных испытаний при температуре 50°C и влажности воздуха 95%. Компьютерная обработка спектра позволила выявить компоненты линии Co2p, обусловленные присутствием кобальта, твердого раствора кислорода в кобальте Co-O и сложного оксида $\text{CoO} \cdot \text{Co}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

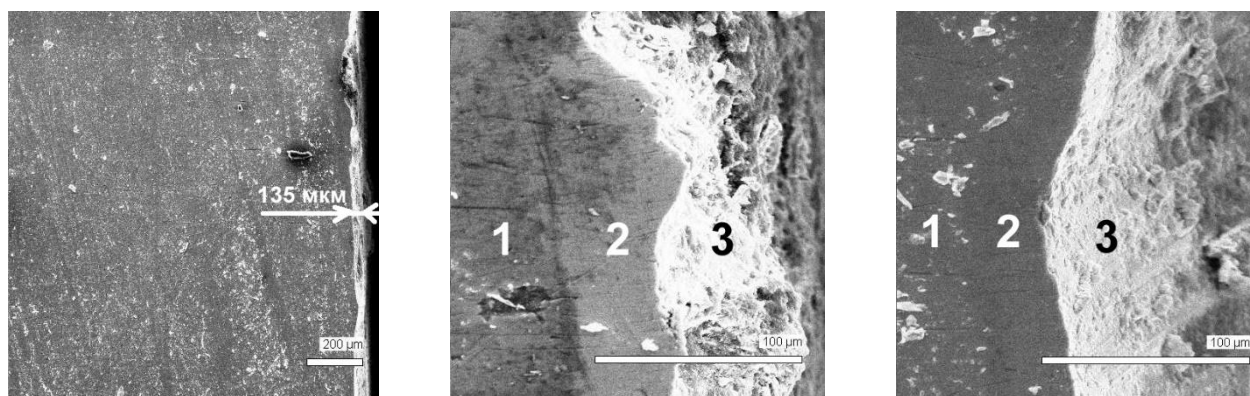


Рисунок 34 -Микроструктура поперечного шлифа образца кобальта после 10 месяцев испытаний при температуре 50°C и влажности воздуха 90%. Толщина оксидной пленки (а), фазовый состав оксидной пленки 1– Co; 2 –твердый раствор Co-O; 3 – $\text{CoO} \cdot \text{Co}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (б, в). (Растровая электронная микроскопия).

Толщина плотной коррозионной пленки достигает 135 мкм. В сравнении с

образцами, испытанными при температуре 20°C, в условиях более высокой температуры испытаний (50°C) эффективная толщина коррозионной пленки уменьшилась с 200 мкм до 135 мкм. Это связано с тем, что хлопьевидный гидроксид кобальта покрывается микротрещинами, слабо сцепляется с подложкой и осыпается (рисунок 34) .

Свинец

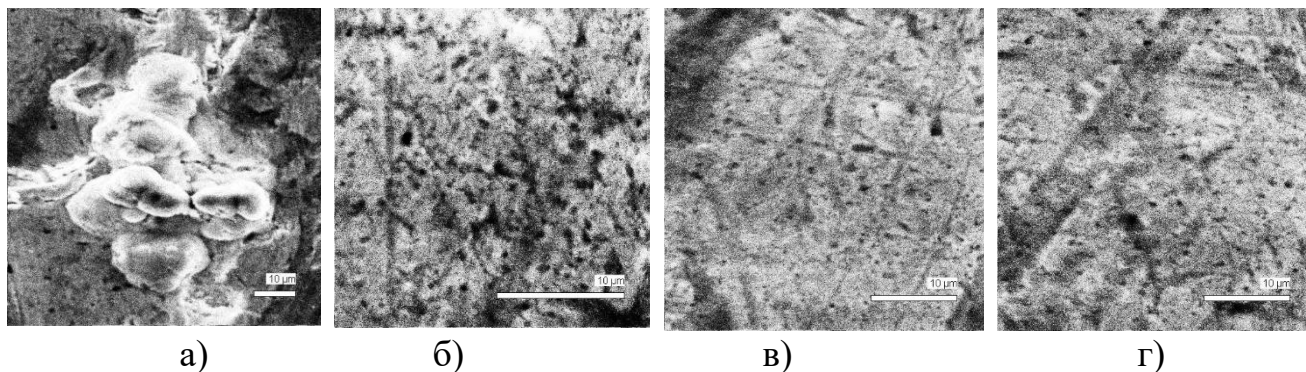


Рисунок 35 - Микрорельеф окисной пленки на наружной поверхности образцов свинца после 12 месяцев испытаний при температуре 20°C и влажности воздуха 70% при различных увеличениях (а, б, в, г). (Растровая электронная микроскопия)

При выдержке образцов свинца при 20 °C при влажности 70% на их поверхности формируется пористая оксидная пленка (рисунок 35). Поры возникают на неметаллических включениях, которыми загрязнен металл. Размер пор колеблется от 0,1 мкм до 0,5 мкм в диаметре, что согласуется с размерами мелкой фракции неметаллических включений. Гистограмма распределения пор по размерам представлена на рисунке 36.

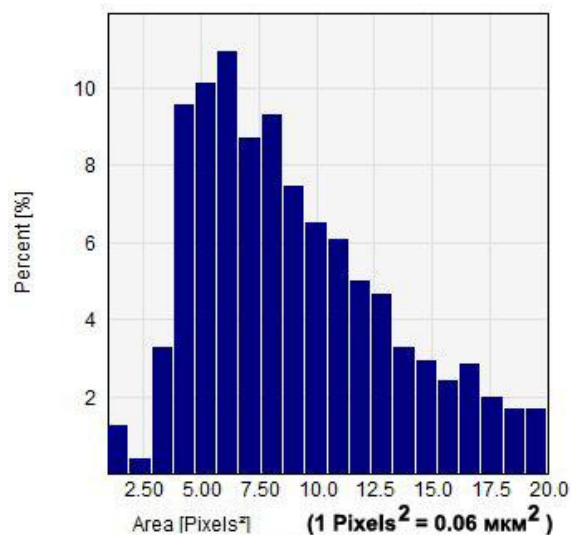


Рисунок 36 - Гистограмма распределения пор по их площади в окисной пленке на наружной поверхности образцов свинца после 12 месяцев испытаний при температуре 20°C и влажности воздуха 70%

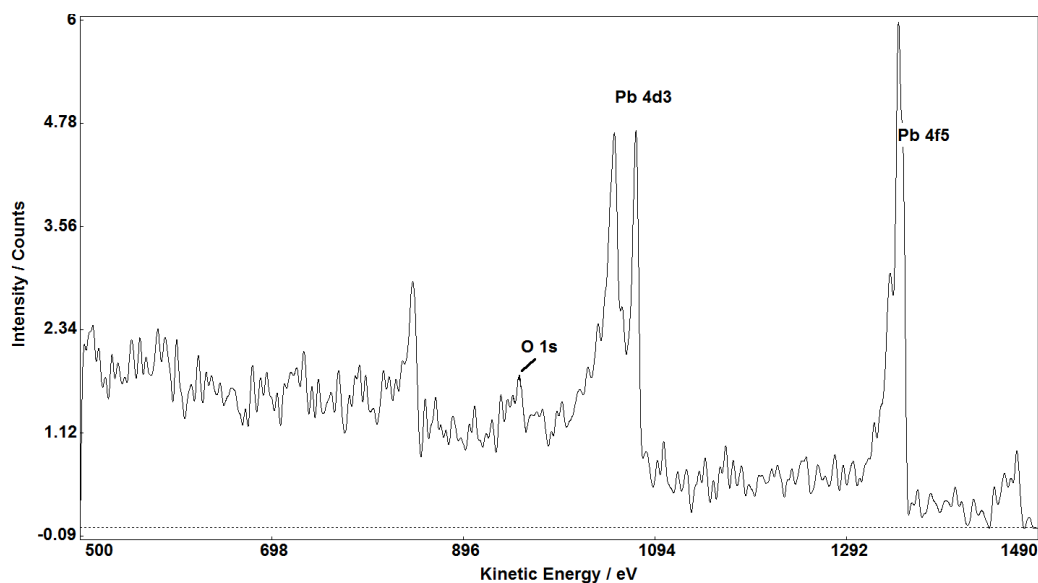


Рисунок 37 - Фотоэлектронный спектр от поверхности образцов свинца после 12 месяцев испытаний при температуре 20°C и влажности воздуха 70%

На рисунке 37 - представлен фотоэлектронный спектр от поверхности образцов свинца после испытаний при температуре 20°C и влажности воздуха 70%. Положение характеристической линий свинца Pb 4f на этом спектре соответствует кинетической энергии 1348.8 эВ, что согласуется с формированием оксида PbO. Как видно на микроструктуре рисунка 38, толщина пленки оксида порядка 10 мкм.

На границе раздела «оксид-металлическая основа» не наблюдается образование заметного переходного слоя.

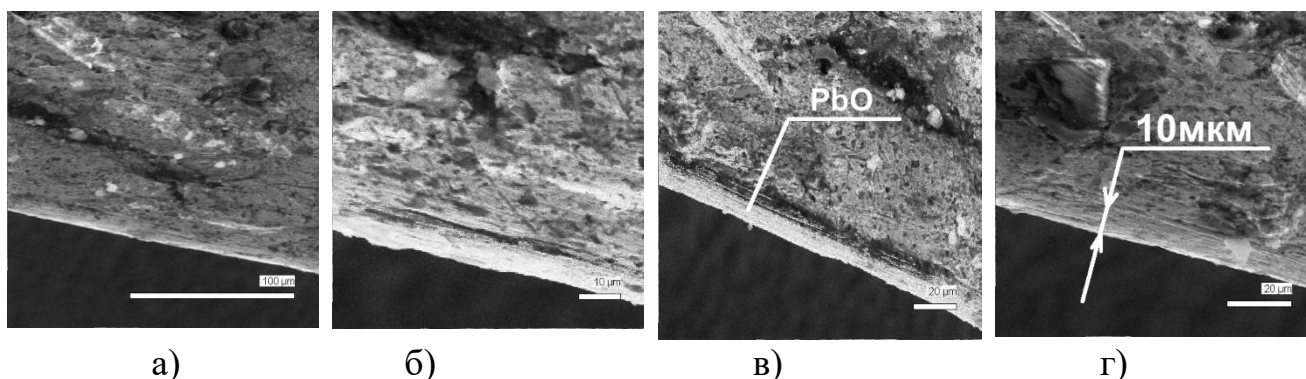


Рисунок 38 - Микроструктура поперечного шлифа образца свинца после 12 месяцев испытаний при температуре 20°C и влажности воздуха 70%. Внешний вид оксидной пленки (а, б); фазовый состав и толщина оксидной пленки (в,г). (Растровая электронная микроскопия)

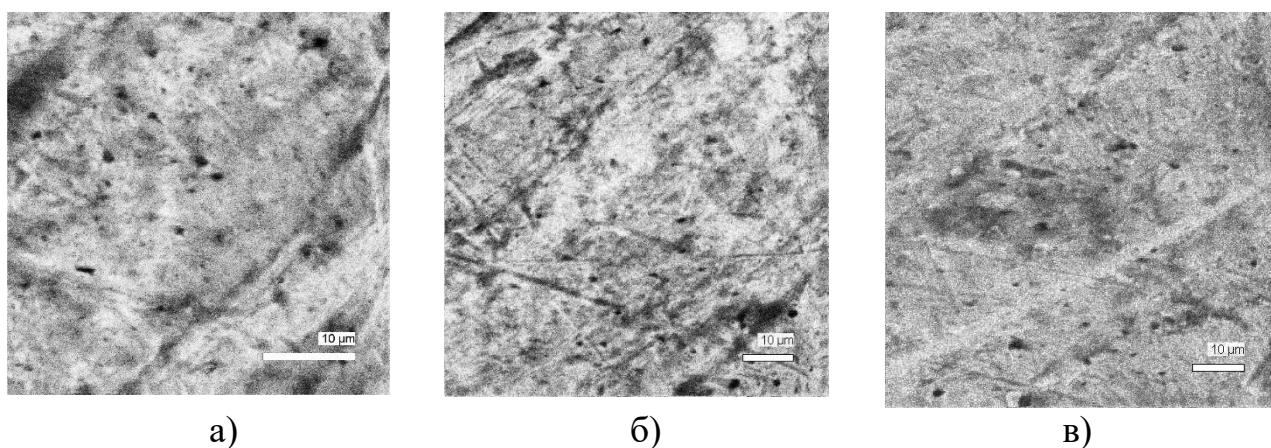


Рисунок 39 - Микрорельеф окисной пленки на наружной поверхности образцов свинца после 12 месяцев испытаний при температуре 20 °С и влажности воздуха 95% (а, б, в). (Растровая электронная микроскопия)

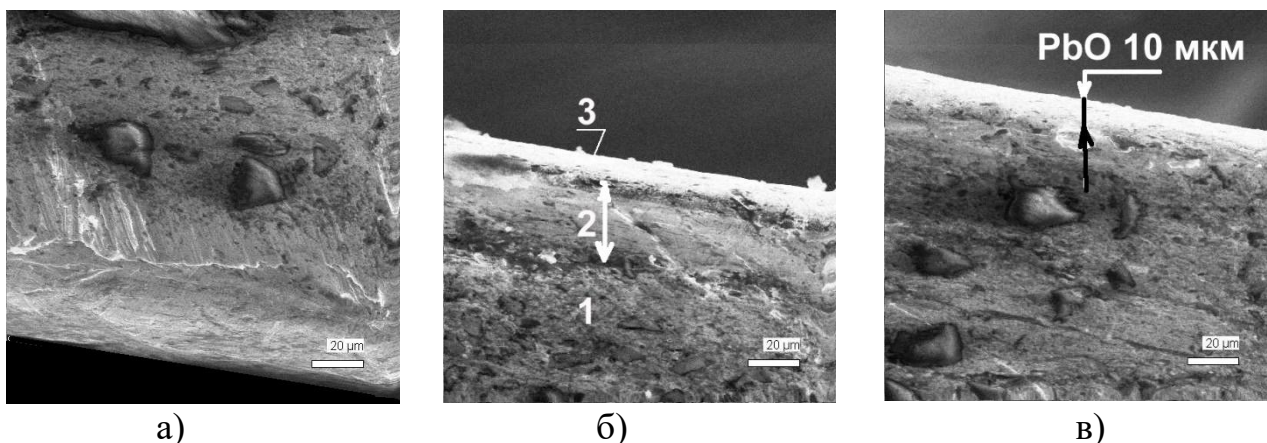


Рисунок 40 - Микроструктура поперечного шлифа образца свинца после 12 месяцев испытаний при температуре 20°C и влажности воздуха 95%. Микрорельеф оксидной пленки (а), фазовый состав оксидной пленки 1 – основной металл (Pb); 2 – переходный слой; 3 – пленка оксида (б), толщина пленки оксида свинца (в).

(Растровая электронная микроскопия)

В ходе коррозионных испытаний образцов свинца в атмосфере при влажности 95% на поверхности металла формируется пористая пленка оксида (рисунки 39 - 40). По своей морфологии структура поверхности этих образцов не отличается от образцов, испытанных при влажности 70%. Размер пор соответствует размеру мелкой фракции неметаллических включений. Как видно на гистограмме рисунок 41, распределение пор по их площади носит бимодальный характер с максимума при диаметрах порядка 0,2 и 0,5 мкм.

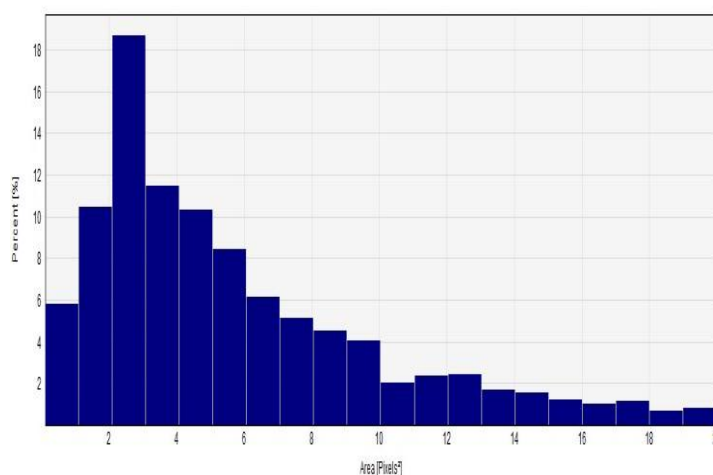


Рисунок 41 - Гистограмма распределения пор по их площади в окисной пленке на наружной поверхности образцов свинца после 12 месяцев испытаний при температуре 20 °C и влажности воздуха 95%

Повышение влажности воздуха привело к возникновению переходного слоя между оксидом и основным металлом, при этом толщина слоя оксида не изменилась. На микроструктуре рисунке 42 представлены эти особенности формирования оксидной пленки в условиях повышения влажности до 95%. На микроструктурах видны крупные частицы неметаллических включений в образце свинца. Однако эти частицы не провоцируют формирование пор в коррозионной пленке. Поры возникают на мелких неметаллических включениях. Наиболее вероятно, что различие в электрохимическом потенциале различных неметаллических включений является причиной их неодинакового поведения при коррозии свинца.

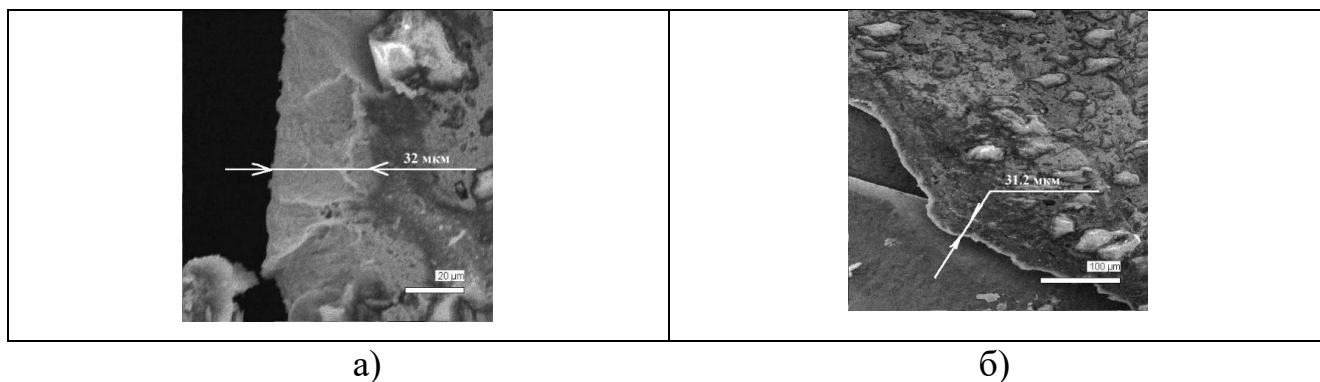


Рисунок 42 - Микроструктура поперечных шлифов образца свинца после 12 месяцев испытаний при температуре 50°C и влажности воздуха 80% при различных увеличениях (а, б).
(Растровая электронная микроскопия)

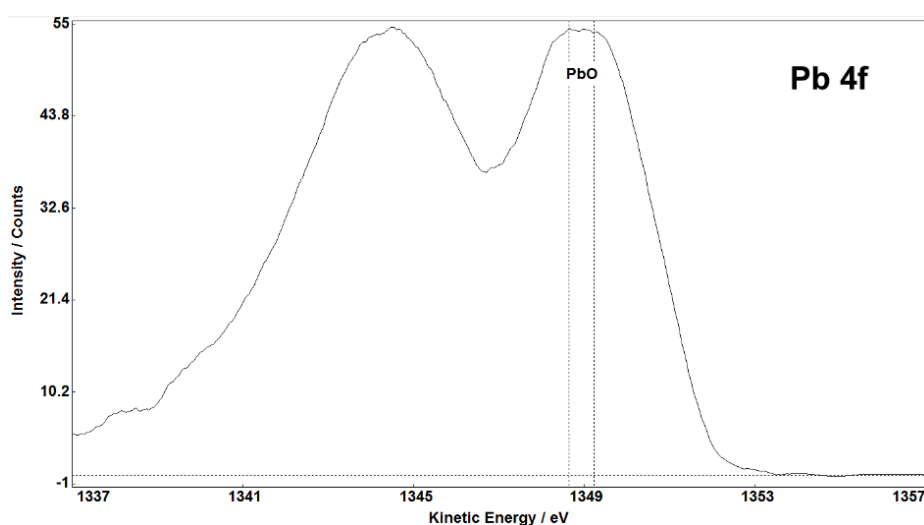


Рисунок 43 - Фотоэлектронный спектр от поверхности образцов свинца после 12 месяцев испытаний при температуре 20°C и влажности воздуха 95%

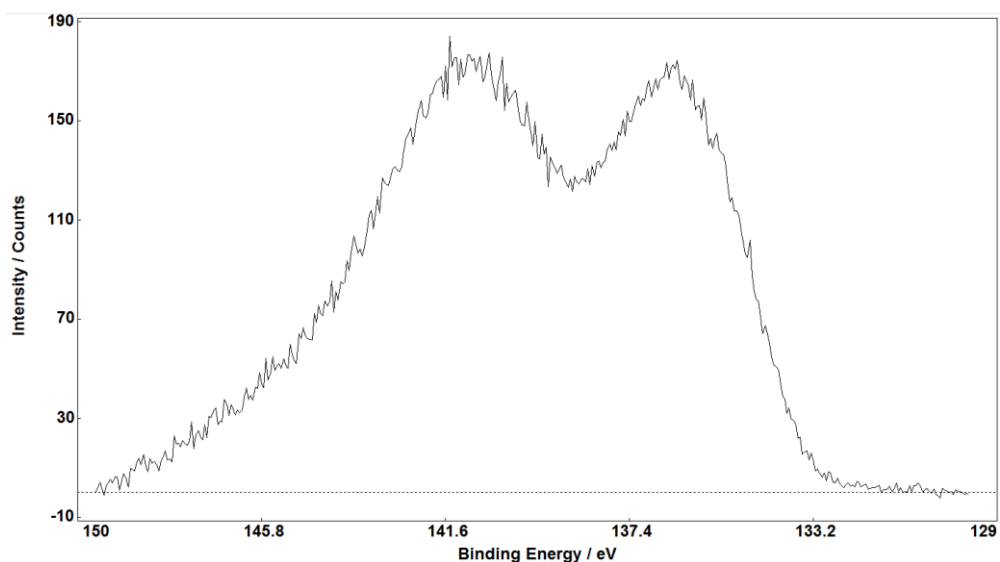
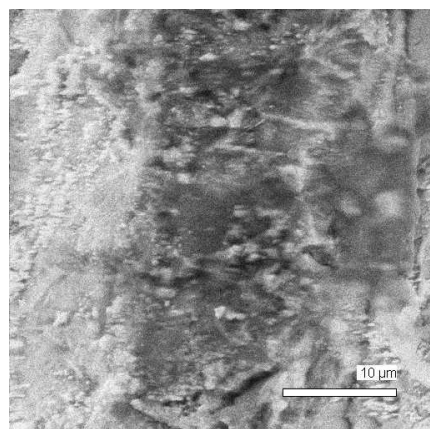
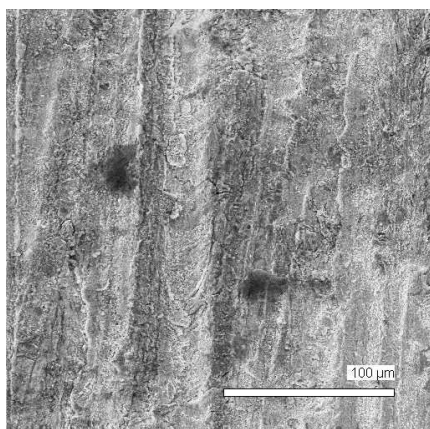


Рисунок 44 - Фотоэлектронный спектр от поверхности образцов свинца после 12 месяцев испытаний при температуре 50°C и влажности воздуха 80%

По данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии атмосферная коррозия свинца (рисунки 43, 44) при температуре 20°C и влажности воздуха 95% привела к образованию на поверхности металла пленки из оксида PbO толщиной порядка 10мкм и переходного слоя толщиной порядка 30мкм на границе раздела оксид – металл; при температуре 50°C и влажности воздуха 80% - к образованию пленки из оксида PbO толщиной порядка 32мкм.

Никель



а)

б)

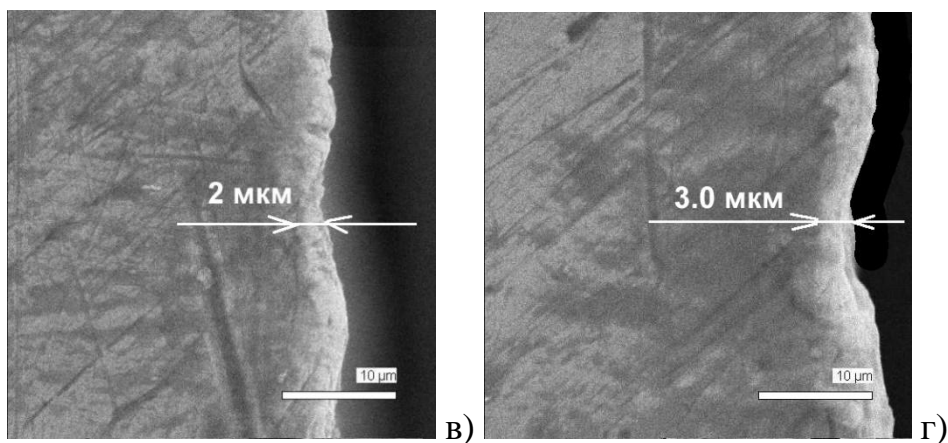


Рисунок 45 - Микрорельеф коррозионной пленки на наружной поверхности (а, б), микроструктура поперечного шлифа (в, г) образцов никеля после 12 месяцев испытаний при температуре 20°C и влажности воздуха 70% (в) 95% (г)

После коррозионных испытаний при температуре 20°C и влажности воздуха 70% и 95% на поверхности образцов никеля формируется плотная коррозионная пленка толщиной 2 и 3 мкм, соответственно. В этой пленке наблюдается питтинговые язвы (рисунок 45).

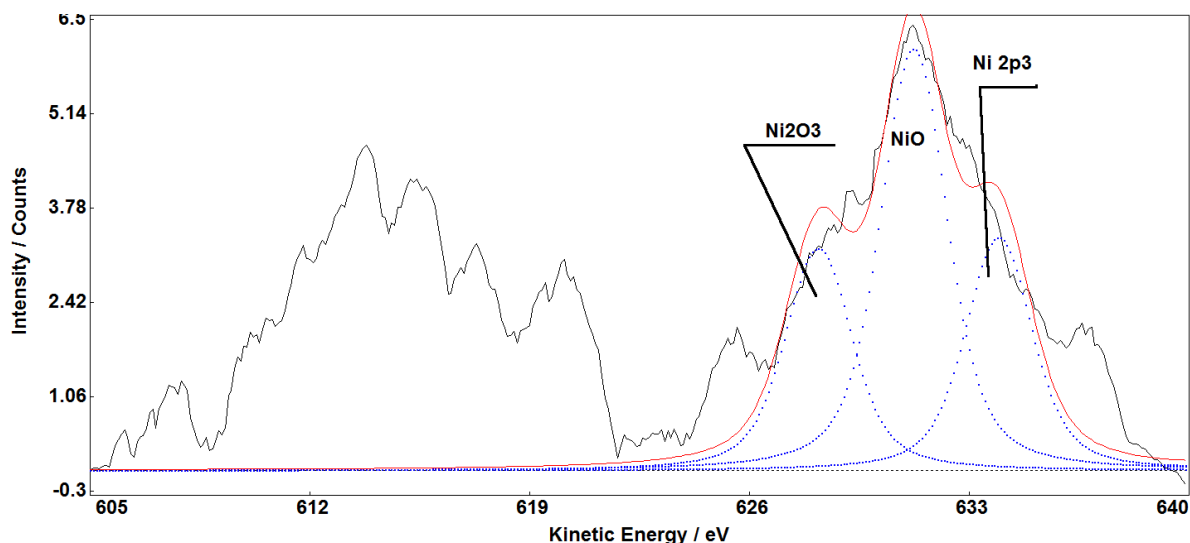


Рисунок 46 - Фотоэлектронный спектр от коррозионной пленки на наружной поверхности образцов никеля после 12 месяцев испытаний при температуре 20°C и влажности воздуха 95%

По данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии на поверхности образцов никеля формируется оксидная пленка следующего состава Ni-27%, NiO-48%, Ni₂O₃- 25% (рисунок 46).

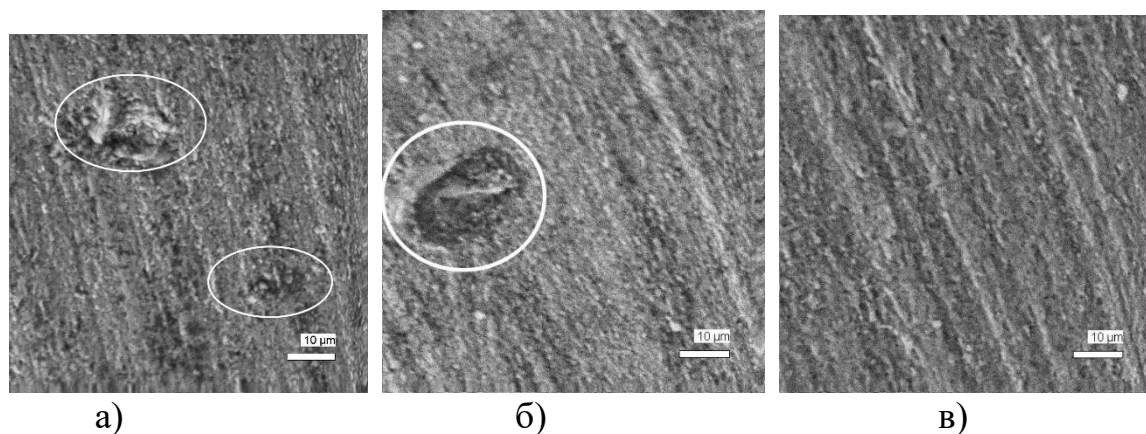


Рисунок 47 - Микрорельеф окисной пленки на наружной поверхности образцов никеля после 12 месяцев испытаний при температуре 50°C и влажности воздуха 95% (а, б, в). Обведены белым контуром области питтинговой коррозии. (Растровая электронная микроскопия)

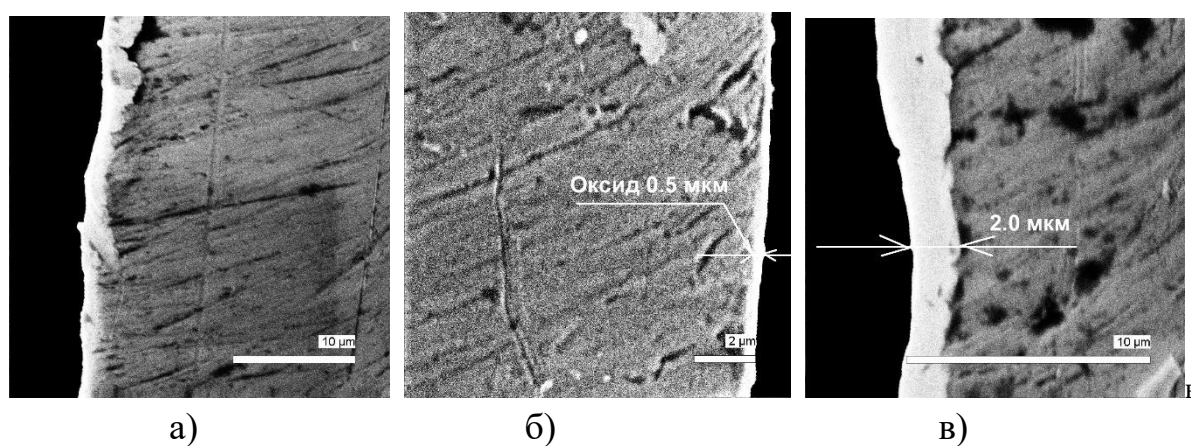


Рисунок 48 - Микроструктура поперечного шлифа образца никеля после 12 месяцев испытаний при температуре 50°C и влажности воздуха 95%. Микрорельеф окисной пленки (а), толщина пленки оксида никеля (б), толщина окисной пленки(в). (Растровая электронная микроскопия)

Как показало металлографическое исследование, после длительных испытаний при температуре 50°C и влажности воздуха 95% на поверхности никеля возникает оксидная пленка со следами питтинговой коррозии. Толщина оксидной пленки от 0,5 мкм до 2,0 мкм (рисунок 47, 48).

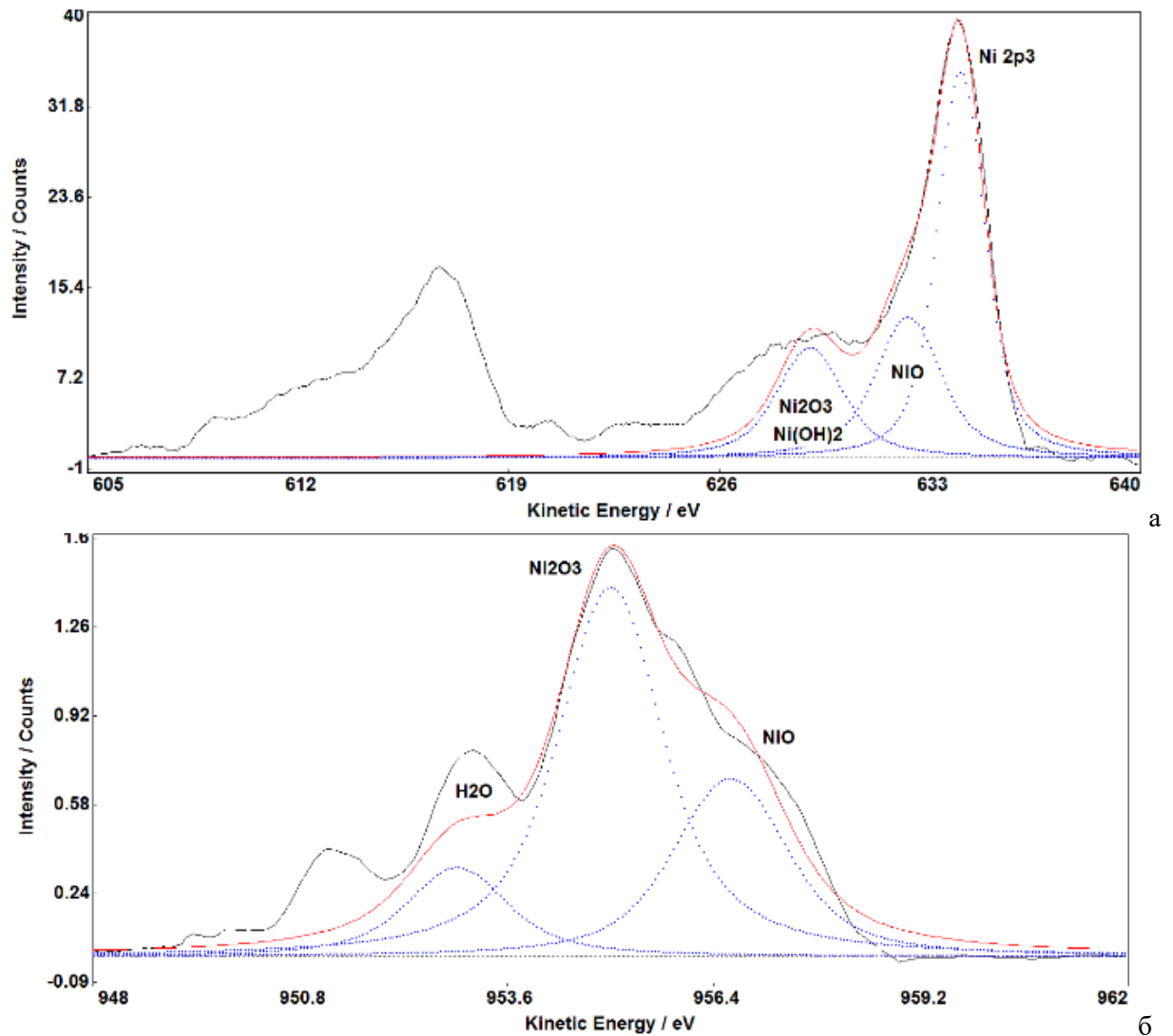


Рисунок 49 - Фотоэлектронные спектры от поверхности образца никеля после 12 месяцев испытаний при температуре 50°C и влажности воздуха 95%.
 (Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия)

По данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии фазовый состав оксидной пленки на поверхности образца никеля соответствует смеси гидратированных оксидов NiO (27%), Ni₂O₃ (21%), остальное чистый никель (рисунок 49).

Олово

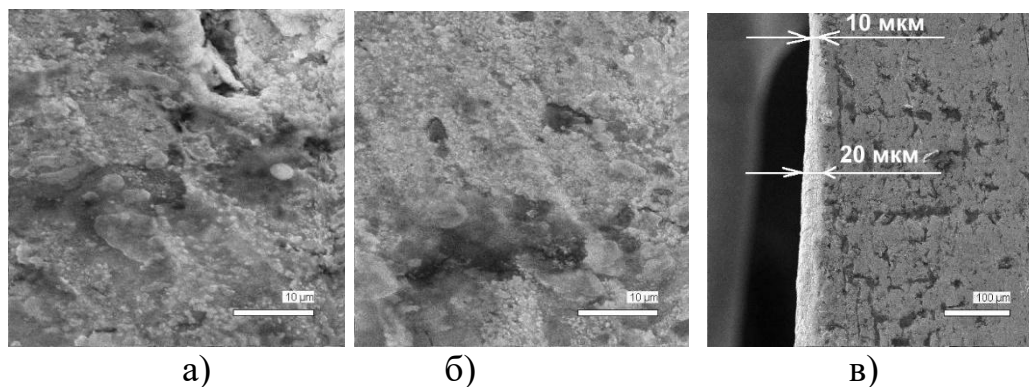


Рисунок 50 - Микрорельеф окисной пленки на наружной поверхности (а, б) и микроструктура поперечного шлифа (в) образцов олова после 12 месяцев испытаний при температуре 20°C и влажности воздуха 70%. Микрорельеф поверхности образца олова (а, б), толщина окисной пленки (в) (Растровая электронная микроскопия)

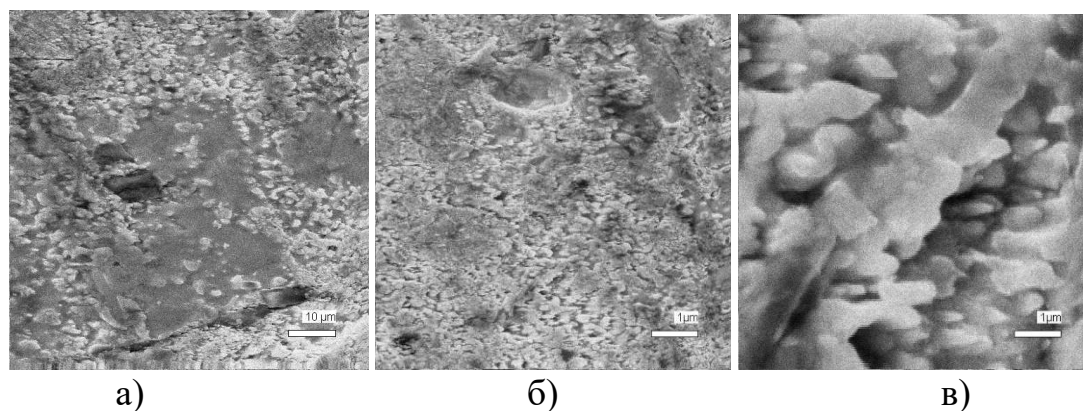


Рисунок 51 - Микрорельеф окисной пленки на наружной поверхности образцов олова после 12 месяцев испытаний при температуре 20°C и влажности воздуха 95% при различных увеличениях (а, б, в). (Растровая электронная микроскопия)

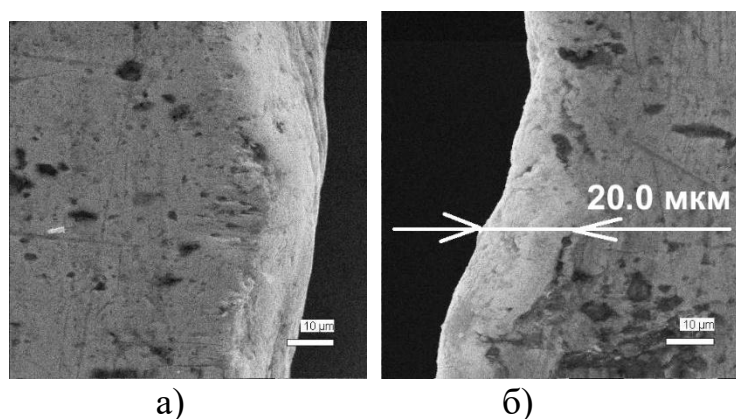


Рисунок 52 - Микроструктура поперечного шлифа образца олова после 12 месяцев испытаний при температуре 20°C и влажности воздуха 95%. Внешний вид поверхности образца олова (а), толщина окисной пленки (б). (Растровая электронная микроскопия)

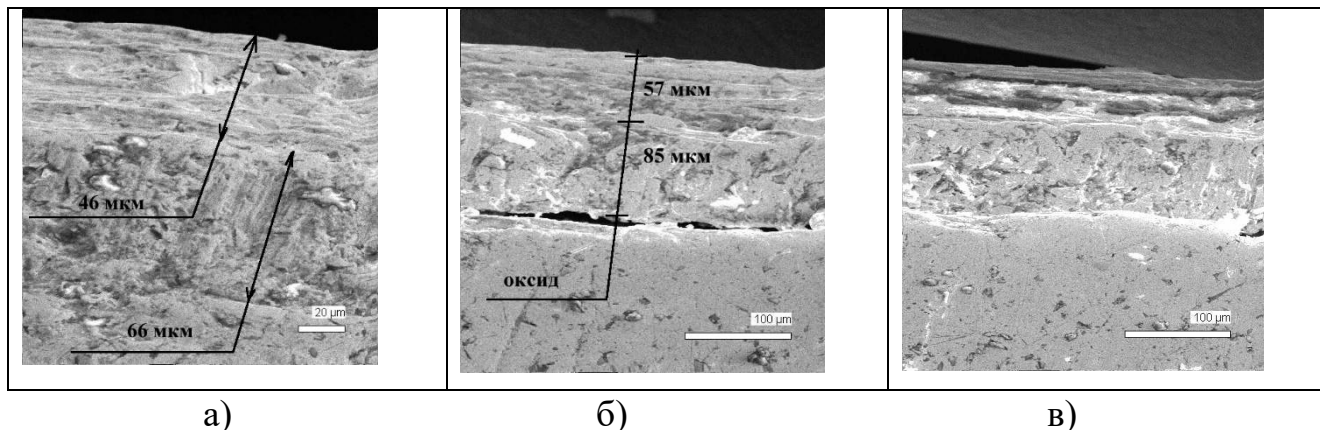
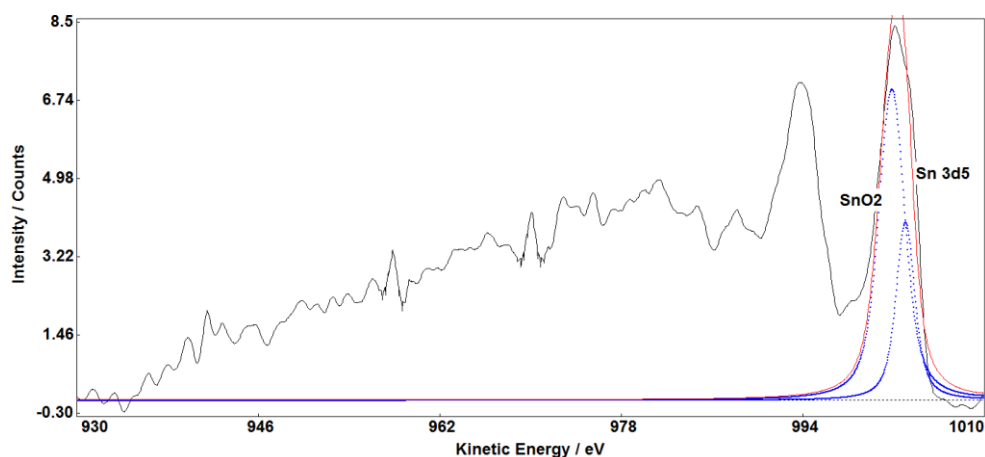


Рисунок 53 (а, б, в) - Микроструктура поперечных шлифов образца олова после 12 месяцев испытаний при температуре 50°C и влажности воздуха 95%.
(Растровая электронная микроскопия)

При коррозионных испытаниях олова при 20°C и влажности 70 и 95% на поверхности формируется плотная пленка оксида олова, имеющая кристаллическое строение. Кристаллы оксида ромбоэдрической формы образуют друзы на поверхности более плотной пленки, как это представлено на микроструктурах рисунки 52 (а). Толщина пленки оксида порядка 10-20 мкм.

По данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии фазовый состав оксида олова на поверхности образца после длительных коррозионных испытаний при влажности 95% и 70% соответствует SnO₂ (рисунки 54-56).



Рисунки 54 - Фотоэлектронные спектры от поверхности образца олова после 12 месяцев испытаний при температуре 20°C и влажности воздуха 70%

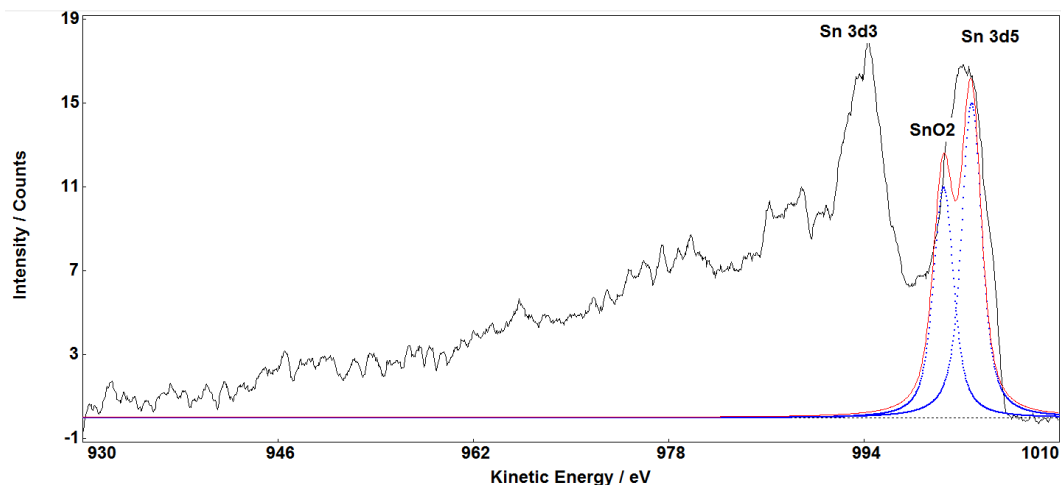


Рисунок 55 - Фотоэлектронный спектр от поверхности образца олова после 12 месяцев испытаний при температуре 20°C и влажности воздуха 95%

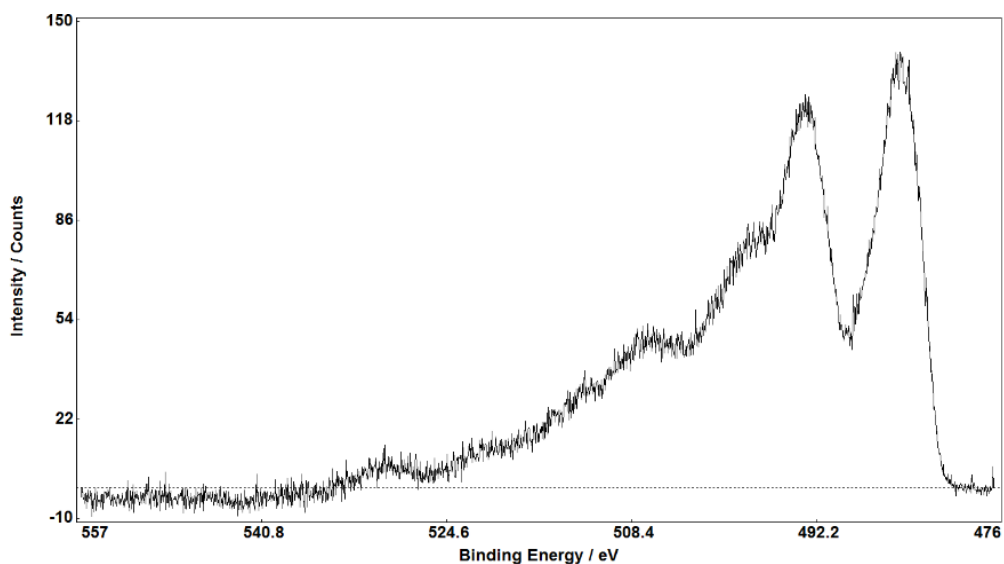


Рисунок 56 - Фотоэлектронный спектр от поверхности образца олова после 12 месяцев испытаний при температуре 50°C и влажности воздуха 95%

Увеличение влажности воздуха с 70 до 95% привело к росту содержания в фазовом составе пленки на поверхности олова оксида SnO₂ с 40 до 66%. Увеличение температуры воздуха - с 20°C до 50°C при относительной влажности воздуха 95% привело к росту содержания в фазовом составе пленки на поверхности олова оксида SnO₂ с 40% до 78% и росту окисной пленки с 10 мкм до 142 мкм.

Алюминий

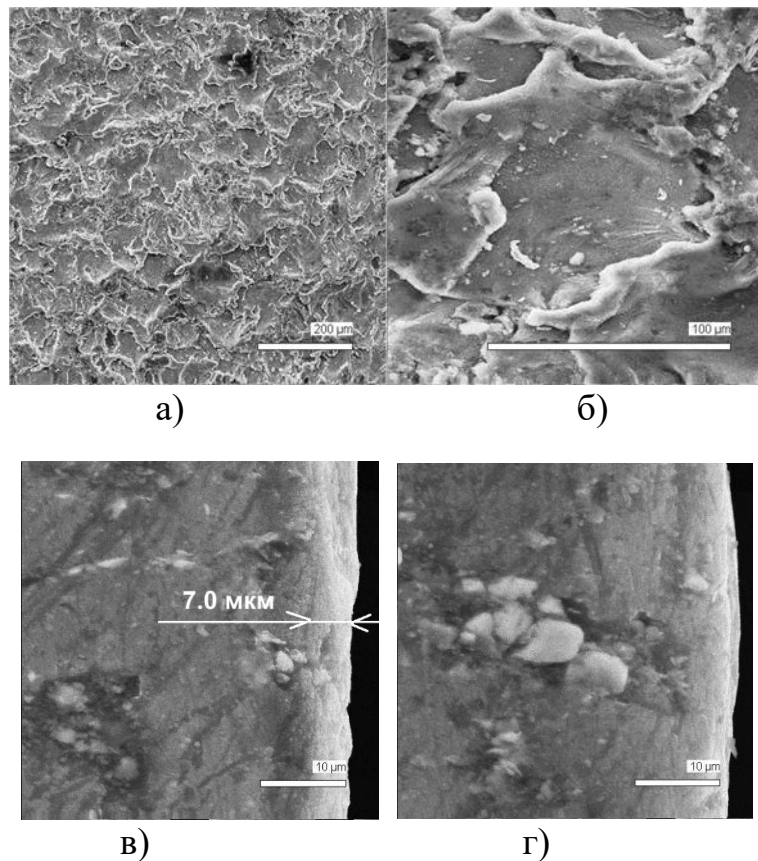


Рисунок 57 - Микрорельеф коррозионной пленки на наружной поверхности (а, б) и поперечного шлифа (в, г) образцов алюминия после 10 месяцев испытаний при температуре 20°C и влажности воздуха 70%.
(Растровая электронная микроскопия).

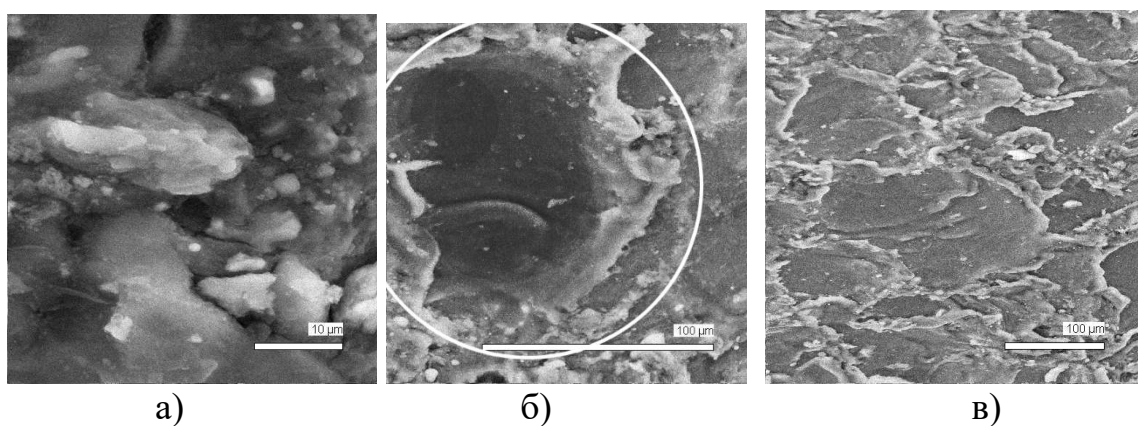


Рисунок 58 - Микрорельеф окисной пленки на наружной поверхности образцов алюминия после 12 месяцев испытаний при температуре 20°C и влажности воздуха 95% (а, б, в).
(Растровая электронная микроскопия)

При коррозионных испытаниях алюминия при 20°C и влажности 95% на поверхности формируется плотная пленка оксида, имеющая кристаллическое строение. В отдельных областях возникают коррозионные повреждения по механизму питтинговой коррозии, как это видно на микроструктуре рисунке 58 (б). На дне коррозионной язвы различаются мелкие кристаллы оксидной фазы.

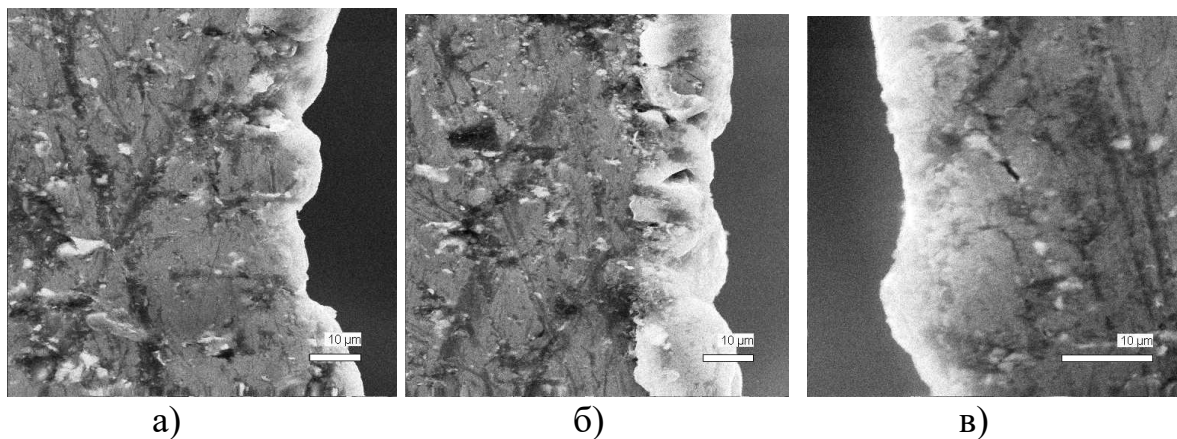


Рисунок 59 - Микроструктура поперечного шлифа образца алюминия после 10 месяцев испытаний при температуре 20°C и влажности воздуха 95% (а, б, в).
(Растровая электронная микроскопия)

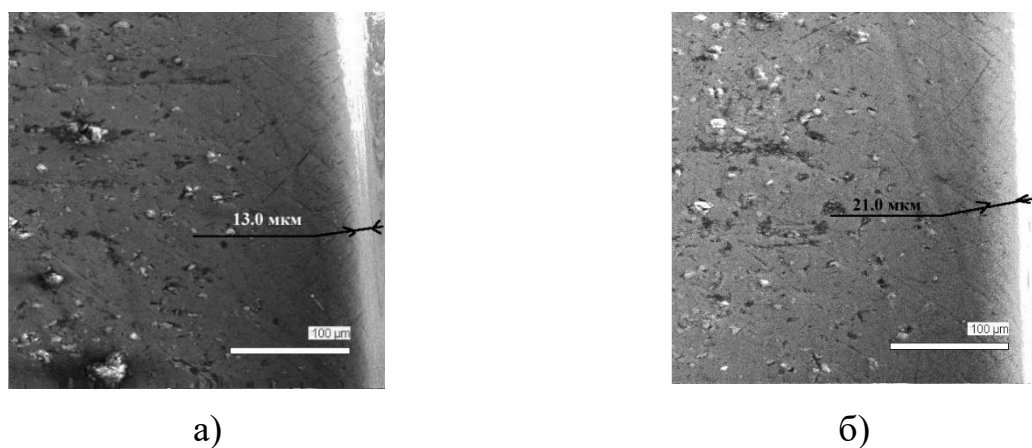


Рисунок 60 - Микроструктура поперечных шлифов образца алюминия после 10 месяцев испытаний при температуре 50°C и влажности воздуха 80% (а, б).
(Растровая электронная микроскопия)

Как видно на изображении поперечных металлографических шлифов (рисунках 59-60) толщина оксидной пленки на поверхности алюминия составляет порядка 7 мкм. Увеличение влажности от 70 до 95% привело к росту толщины слоя оксида с 7 до 10-20 мкм.

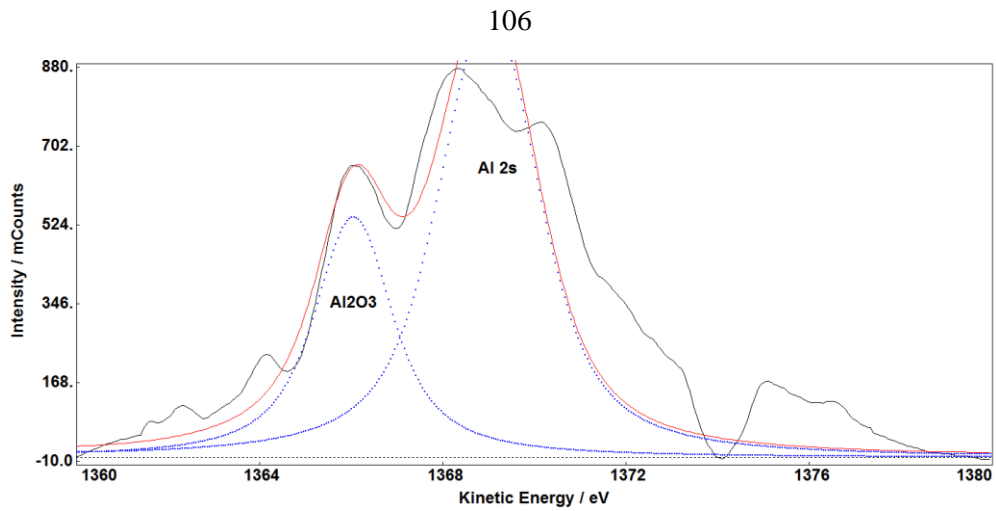


Рисунок 61 - Фотоэлектронный спектр от поверхности образцов алюминия после 10 месяцев испытаний при температуре 20°C и влажности воздуха 70 %. (Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия)

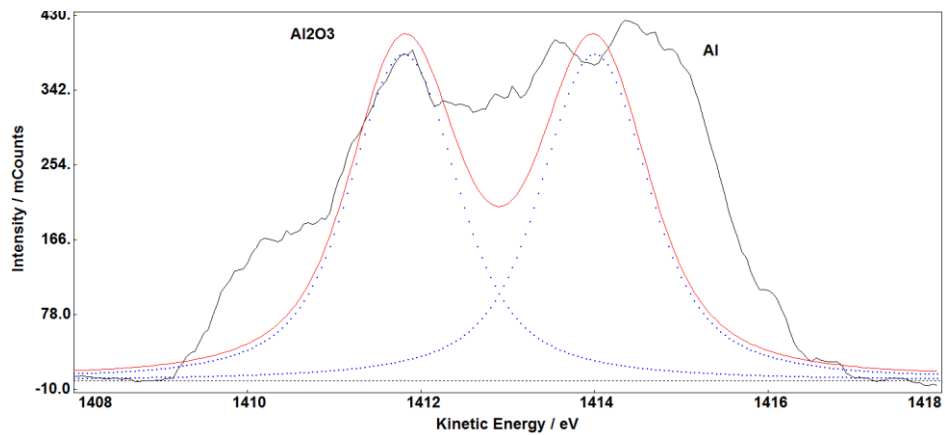


Рисунок 62 - Фотоэлектронный спектр от поверхности образцов алюминия после 10 месяцев испытаний при температуре 20°C и влажности воздуха 95%. (Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия)

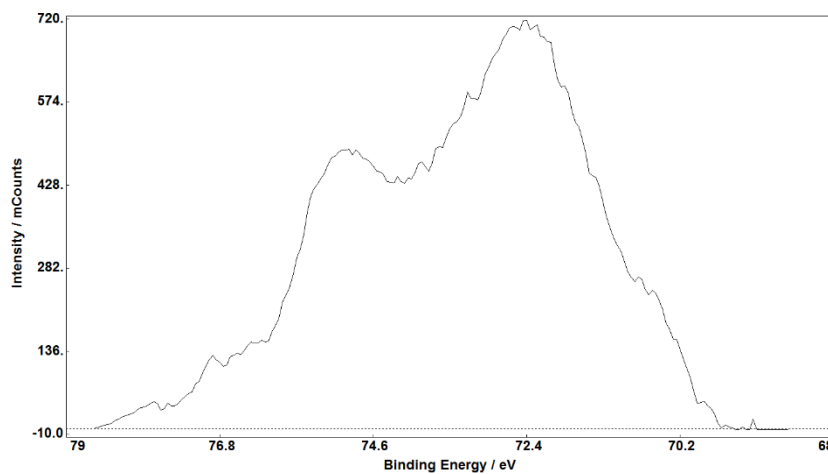


Рисунок 63 - Фотоэлектронный спектр от поверхности образцов алюминия после 10 месяцев испытаний при температуре 50°C и влажности воздуха 80%. (Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия)

По данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии фазовый состав коррозионной пленки на поверхности образца алюминия после испытаний при влажности воздуха 70%, 80% и 95% и температуре 20°C и 50°C соответствует Al_2O_3 .

Сравнивая интенсивности компонент спектральных линий на рисунках 61-63 можно видеть, что увеличение влажности от 70 до 95% и температуры воздуха до 50°C привело к росту объемного содержания оксида на поверхности образцов алюминия от 30 до 50%.

Цинк

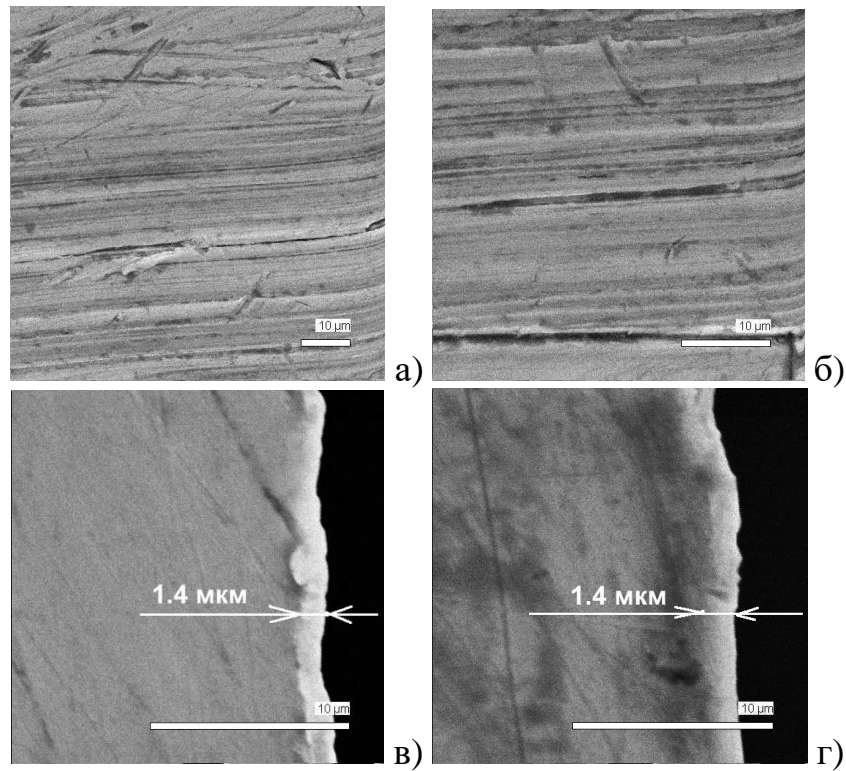


Рисунок 64 – Микрорельеф окисной пленки на наружной поверхности (а, б) и микроструктура поперечного шлифа (в, г) образцов цинка после 12 месяцев испытаний при температуре 20°C и влажности воздуха 95%.
(Растровая электронная микроскопия).

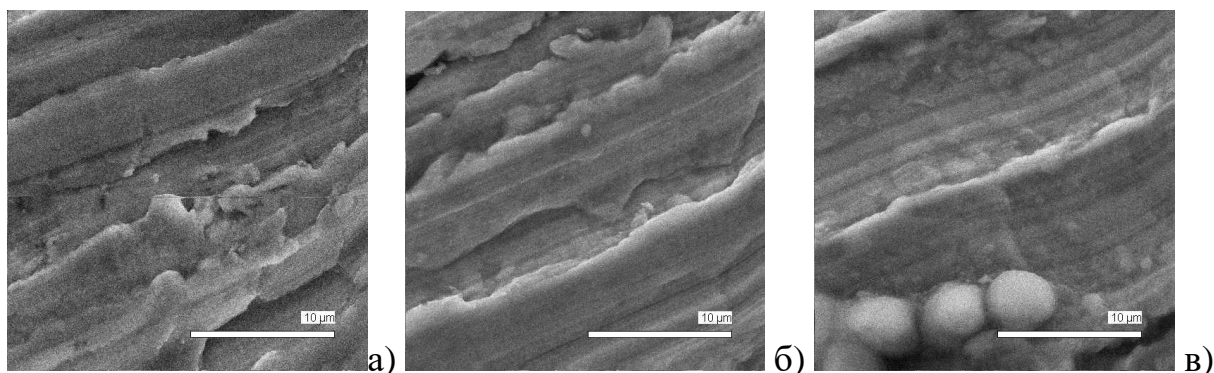


Рисунок 65 - Микрорельеф окисной пленки на наружной поверхности образцов цинка после 12 месяцев испытаний при температуре 20°C и влажности воздуха 95% (а, б, в).
(Растровая электронная микроскопия)

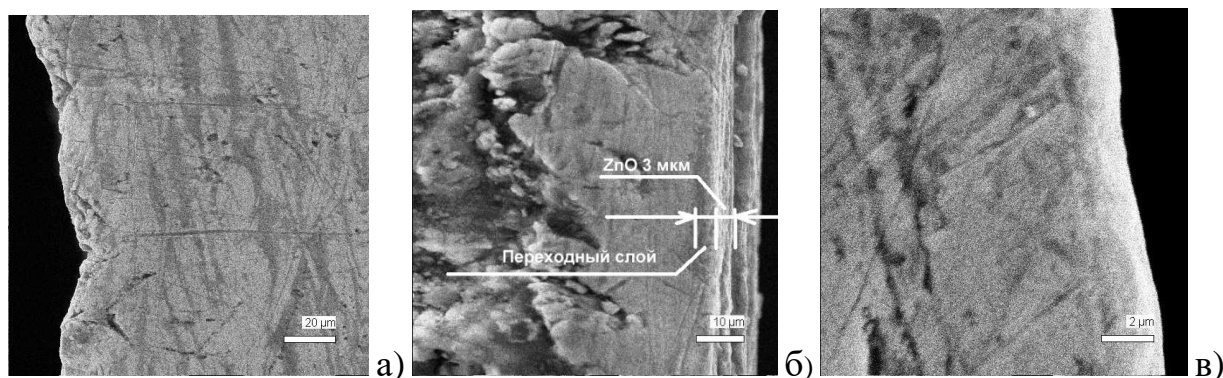


Рисунок 66 - Микроструктура поперечного (а, в) и наклонного (б) шлифов образца цинка после 12 месяцев испытаний при температуре 20°C и влажности воздуха 95%. (Растровая электронная микроскопия)

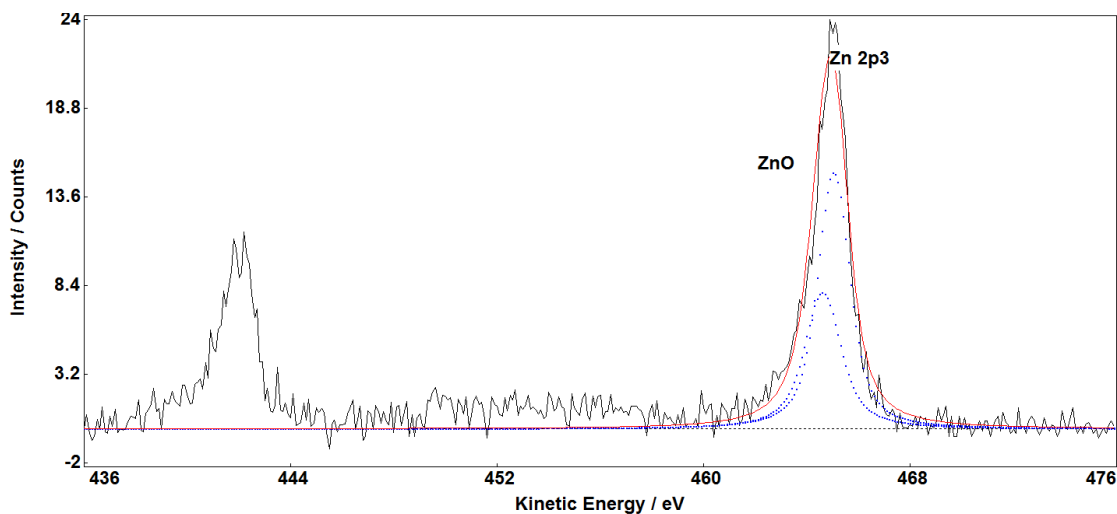


Рисунок 67 - Фотоэлектронный спектр от поверхности образца цинка после 12 месяцев испытаний при температуре 20°C и влажности воздуха 95%.
(Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия).

При длительных коррозионных испытаниях во влажной среде (95%) в течение 12 месяцев на поверхности образца цинка возникает пленка оксида цинка толщиной не более 3 мкм. Оксид имеет многослойную структуру, и под ним имеется тонкий переходный слой с повышенной пористостью, как это видно на микроструктуре рисунка 66-б. Наиболее вероятно, что оксид имеет структуру типа «вюрцита», о чем свидетельствует шестигранная огранка отдельных кристаллов, изображенных в нижней части рисунка 66-в. В ходе механического полирования из-за малой пластической деформации наблюдается растрескивание пленки оксида и ее расслоение. Расслоение пленки оксида цинка представлено на микроструктуре рисунка 54.

Толщина пленки оксида цинка возрастает от 1,4 мкм до 3,0 мкм при увеличении влажности воздуха от 70 до 95%. После испытаний при влажности 95% объемная доля оксида цинка на поверхности составляет 39%.

Полученные результаты исследований по морфологии поверхности, толщине и составе пленок на образцах цветных металлов: алюминия, никеля, кобальта, меди, олова, свинца, цинка после коррозионных испытаний сведены в таблице 13.

Таблица 13 - Фазово-структурные характеристики пленок на поверхности цветных металлов после коррозионных испытаний в течение 9 - 12 месяцев

Наименование металла	Условия испытаний	Морфологическая характеристика	Фазовый состав слоя	Толщина слоя, мкм
Cu	20°C, 70%	Плотная пленка	Cu-33%; Cu ₂ O-34%; CuO-15%; Cu ₂ OxH ₂ O-18%	6
	20°C, 95%	Многослойная пленка	Cu-27%; Cu ₂ O-42%; CuO-11%; Cu ₂ OxH ₂ O-20%	26
	50°C, 95%	Многослойная пленка	Cu-18%; Cu ₂ O-42%; CuO-13%; , Cu ₂ OxH ₂ O-27%	13
Co	50°C, 70%	Эпитаксиальный рост столбчатых кристаллов CoO(OH)*H ₂ O на	Co-57%; CoO(OH)*H ₂ O-10%;	125

Наименование металла	Условия испытаний	Морфологическая характеристика	Фазовый состав слоя	Толщина слоя, мкм
		переходном слое из тв. р-ра Co-O	тв. р-р Co-O-33%; адс. CO ₂ -2%	
	20°C, 95%	Эпитаксиальный рост столбчатых кристаллов CoO(OH)*H ₂ O на переходном слое из тв.р-ра Co-O	Co-53%; CoO(OH)*H ₂ O-12%; тв. р-р Co-O-33%; адс. CO ₂ -2%	200
	50°C, 95%	Хлопьевидные образования, столбчатые кристаллы CoO(OH)*H ₂ O на переходном слое из тв. р-ра Co-O	Co-38%; CoO(OH)*H ₂ O-28%; тв. р-р Co-O-32%; адс. CO ₂ -2%	135
Pb	20°C, 70%	Пористый слой оксида PbO	PbO	10
	20°C, 95%	Пористый слой оксида PbO на переходном слое твердого раствора кислорода в свинце	PbO Переходный слой	10 30
	50°C, 80%	Пористый слой оксида PbO	PbO Переходный слой	32
Ni	20°C, 70%	Плотный слой оксида Ni, NiO, Ni ₂ O ₃	Ni-27%, NiO-48%, Ni ₂ O ₃ - 25%.	2
	20°C, 95%	Плотный слой оксида	NiO (27%), Ni ₂ O ₃ (21%)	3
	50°C, 95%	Плотный слой оксида, питтинговая коррозия	NiO (27%), Ni ₂ O ₃ *Ni(OH) ₂ (21%), остальное чистый Ni	2
Sn	20°C, 70%	Пленка оксида SnO ₂ . Кристаллы оксида ромбоэдрической формы, 40%	SnO ₂ 40%	10-20
	20°C, 95%	Пленка оксида SnO ₂ . Кристаллы оксида ромбоэдрической формы. 66%	SnO ₂ 66%	10-20
	50°C, 95%	Пленка оксида SnO ₂ с переходным слоем	SnO ₂ 78% + тв. раствор O в Sn	112-142
Al	20°C, 70%	Пленка оксида Al ₂ O ₃ .	30%	7
	20°C, 95%	Пленка оксида Al ₂ O ₃ .	50%	10-20

Наименование металла	Условия испытаний	Морфологическая характеристика	Фазовый состав слоя	Толщина слоя, мкм
		Питтинговая коррозия		
	50°C, 80%	Пленка оксида Al ₂ O ₃ . Питтинговая коррозия	50%	13-21
Zn	20°C, 70%	Слоистая пленка оксида ZnO (вюрцит)	28 %	1,4
	20°C, 95%	Слоистая пленка оксида ZnO (вюрцит)	39%	3

Выводы

1. Определены основные морфологические особенности формирования коррозионных пленок на поверхности образцов цветных металлов после коррозионных испытаний в течение 12 месяцев при различных температурно-влажностных режимах.

2. Определены толщины, а также изменение химического и фазового состава коррозионных пленок на поверхности металлов по глубине.

3. Установлено, что:

слоистая структура коррозионной пленки на меди при повышенной влажности воздуха связана с изменением ее фазового состава и увеличением объемов гидратированного оксида $Cu_2O \cdot xH_2O$;

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;

коррозионные испытания при повышенных температуре и влажности воздуха приводят к возникновению на поверхности никеля оксидной пленки с 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_2 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.

4. Установлено, что процесс деградации металлов в коррозионной среде закрытого помещения происходит преимущественно в тонких плёнках адсорбированного кислорода и влаги. При влажности воздуха до 70% включительно коррозионное разрушение происходит по химическому механизму с образованием оксидов, при влажности воздуха выше 70% - по электрохимическому механизму с образованием оксидов и гидроксидов металлов.

3.4 Критическая величина коррозионных потерь (M_{cr})

Определение M_{cr} для каждого вида изучаемого цветного металла

1. Внешний осмотр образцов алюминия после разных сроков и условий коррозионных испытаний показал, что незначительные пятна и разводы на поверхности образцов появились после 6 месяцев испытаний при температуре 50°C и влажности 70% и 80%. Наибольшие коррозионные потери алюминия наблюдаются при влажности воздуха 80% и температуре 50°C . После 10 месяцев испытаний при влажности воздуха 80% и температуре 50°C на образцах алюминия появились большие матовые, желтоватые пятна; толщина слоя оксида, после испытаний на поверхности алюминия Al_2O_3 выросла с 7 до 20 мкм; внешнее состояние металла ухудшилось. При увеличении времени испытаний при вышеуказанном температурно-влажностном режиме внешнее состояние металла ухудшается. Поэтому 10 месяцев испытаний при влажности воздуха 80% и температуре 50°C для алюминия мы считаем достаточным для определения критической массы коррозионных потерь M_{cr} . Согласно данным, представленным на рис.15 M_{cr} для алюминия составляет $3,5 \times 10^{-5}$ г/см². Данную критическую массу коррозионных потерь алюминия M_{cr} используем при расчетах срока его хранения.

2. Внешний осмотр образцов меди после разных сроков и условий коррозионных испытаний показал, что поверхность образцов меди темнеет после 1-2 месяцев испытаний при всех температурах и влажности воздуха. Сильное потемнение поверхности меди вплоть до черноты появилось при влажности воздуха 95% и температуре 50⁰С после 9 месяцев испытаний. При этом слой оксидов меди Cu₂O, CuO, Cu₂OxH₂O приобрел вид многослойной пленки, толщина пленки окислов выросла с 6 до 13 мкм. При дальнейших испытаниях в этих условиях поверхность образцов меди становится почти черной. Поэтому 9 месяцев испытаний при влажности воздуха 95% и температуре 50⁰С для меди мы считаем достаточным для определения критической массы коррозионных потерь M_{сг}. Согласно данным, представленным на рисунке 18 коррозионные потери меди после 9 месяцев испытаний составляют 3,5x10⁻⁵ г/см². Данную критическую массу коррозионных потерь меди M_{сг} используем при расчетах срока ее хранения.

3. Внешний осмотр образцов никеля после разных сроков и условий коррозионных испытаний показал, что поверхность образцов никеля практически не изменилась во время испытаний при всех температурах и влажности воздуха. После 12 месяцев испытаний при температуре 50⁰С и влажности 95% толщина слоя оксидов никеля NiO, Ni₂O₃ уменьшилась, на поверхности обнаружены области питтинговой коррозии. Коррозионные потери никеля при этом составили 0,95x10⁻⁵ г/см² (рис. 18). Учитывая опасность питтинговой коррозии, данные коррозионные потери принимаем за M_{сг} и используем при расчетах срока хранения никеля.

4. Внешний осмотр образцов кобальта после разных сроков и условий коррозионных испытаний показал, что поверхность образцов кобальта практически не изменилась во время испытаний при температурах 20⁰С и 30⁰С и влажности воздуха 70%, 80%, 95%. При температуре 50⁰С и влажности воздуха 70%, 80% образцы кобальта через несколько месяцев начинают темнеть. При влажности воздуха 95% и температуре 50⁰С образцы кобальта после 6 месяцев испытаний начали покрываться рыхлой маслянистой осыпающейся пленкой и после 10 месяцев были сняты с испытаний.

После 10 месяцев испытаний при влажности воздуха 70% и температуре 50⁰С

поверхность кобальта покрылась темной пленкой. При увеличении времени испытаний при вышеуказанном температурно-влажностном режиме внешнее состояние металла ухудшается. Поэтому 10 месяцев испытаний при влажности воздуха 70% и температуре 50⁰С для кобальта мы считаем достаточным для определения критической массы коррозионных потерь M_{cr} . Согласно данным, представленным на рисунке 12 M_{cr} для кобальта составляет $0,95 \times 10^{-5}$ г/см². Данную критическую массу коррозионных потерь кобальта M_{cr} используем при расчетах срока его хранения.

5. Внешний осмотр образцов олова после разных сроков и условий коррозионных испытаний показал, что поверхность образцов олова практически не изменилась за время испытаний при всех температурах и влажности воздуха. После 12 месяцев испытаний при влажности воздуха 95% и температуре 50⁰С толщина окисной пленки на олове выросла с 10 мкм до 142 мкм, содержание в фазовом составе пленки на поверхности олова оксида SnO₂ также выросло с 40% до 78%. Учитывая нарастание объема оксидов на поверхности олова считаем, что 12 месяцев испытаний при влажности воздуха 95% и температуре 50⁰С достаточным для определения критической массы коррозионных потерь M_{cr} олова. M_{cr} для олова составляют $1,1 \times 10^{-5}$ г/см². Данную критическую массу коррозионных потерь олова M_{cr} используем при расчетах срока его хранения.

6. Внешний осмотр образцов свинца после разных сроков и условий коррозионных испытаний показал, что поверхность свинца темнеет уже через 1 месяц испытаний при температуре 20⁰С и влажности воздуха 70%, 80% и 95%; при более жестких испытаниях и увеличении времени испытаний свинец чернеет и покрывается белыми пятнами. После 9 месяцев испытаний при температуре 50⁰С и влажности воздуха 80% образцы сильно почернели, толщина слоя пористого слоя оксида PbO на поверхности свинца выросла с 10 до 20 мкм. При увеличении времени испытаний при вышеуказанном температурно-влажностном режиме внешнее состояние металла ухудшается. Поэтому 9 месяцев испытаний при влажности воздуха 80% и температуре 50⁰С для свинца мы считаем достаточным для определения критической массы его коррозионных потерь M_{cr} - 95×10^{-5} г/см².

Данную критическую массу коррозионных потерь свинца M_{cr} используем при расчетах срока его хранения.

7. Внешний осмотр образцов цинка после разных сроков и условий коррозионных испытаний показал, что поверхность цинка темнеет при температуре воздуха 20°C и всех показаниях влажности воздуха, причем больше всего - при влажности воздуха 95%. При повышении температуры воздуха до 50°C и влажности воздуха 70%, 80% и 95%, цинк покрывается вначале белыми пятнами, а затем - белым рыхлым осыпающимся порошком. После 10 месяцев испытаний при влажности воздуха 95% и температуре 50°C образцы цинка сняты с испытаний. Из рисунка 18 видно, что при повышении температуры и влажности воздуха наблюдаются большие коррозионные потери цинка, что не характерно для коррозии цинка в натуральных условиях.

После 12 месяцев испытаний при влажности воздуха 95% и температуре 20°C образцы цинка сильно потемнели, на поверхности цинка образовалась слоистая пленка оксида ZnO . Поэтому мы считаем, что для определения критической массы коррозионных потерь цинка M_{cr} достаточно 12 месяцев испытаний при влажности воздуха 95% и температуре 20°C - 43×10^{-5} г/см². Данную критическую массу коррозионных потерь цинка M_{cr} используем при расчетах срока его хранения.

Полученные значения критических коррозионных потерь (M_{cr}) для изучаемых цветных металлов представлены в таблице 14

Таблица 14 – Значения критических коррозионных потерь (M_{cr}) для цветных металлов

Металлы	Критические коррозионные потери (M_{cr})
Алюминий	3,5
Медь	3,5
Никель	0,95
Кобальт	0,95
Олово	1,1
Свинец	95,0
Цинк	43,0

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ по ГЛАВЕ 3

1. Все исследуемые цветные металлы коррозионно-устойчивы в атмосферных условиях при относительной влажности воздуха не более 80% и температуры воздуха не более 30°C.

2. Коррозионные потери никеля, олова, алюминия, меди при всех температурно-влажностных режимах испытаний незначительны.

3. Повышение относительной влажности воздуха оказывает большее влияние на скорость коррозии металлов, чем повышение температуры.

4. Повышение относительной влажности воздуха с 70% до 95% при температуре 20°C оказывает большее влияние на скорость коррозии свинца и цинка.

5. Повышение температуры до 50°C при высоких значениях относительной влажности воздуха приводит к значительным коррозионным потерям цинка, свинца, кобальта.

6. Установлено, что изменения структуры поверхности алюминия, меди, никеля и олова при повышении температуры, влажности воздуха и увеличении времени испытаний незначительны, а структура поверхности свинца, кобальта и цинка после испытаний при температуре 50°C и влажности воздуха 95% в течение 1 года и 2-х лет сильно изменена.

7. Результаты внешнего осмотра образцов коррелируются с данными коррозионных потерь металлов при различных температурно-влажностных условиях испытаний. На основании визуальных осмотров образцов в процессе испытаний при разных температурно-влажностных режимах можно сделать вывод о том, что при относительной влажности воздуха 70% процессы окисления металлов протекают медленно, при относительной влажности воздуха 80% скорость окисления металлов возрастает незначительно и быстрее всего процессы окисления протекают 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. С

наибольшей скоростью процессы окисления металлов протекают при относительной влажности воздуха 95% и температуре 50°C.

8. 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.

9. На поверхности свинца формируется пористая пленка оксида. Размер пор соответствует размеру мелкой фракции неметаллических включений.

10. Пленка оксида цинка имеет многослойную структуру с повышенной пористостью, склонной к растрескиванию, расслоению и осыпанию.

11. На основании результатов исследований внешнего состояния поверхности образцов цветных металлов; полученных экспериментальных данных по изменению массы образцов цветных металлов; фазового состава и толщины пленок на поверхности металлов в процессе коррозионных испытаний определены значения критических коррозионных потерь (M_{cr}) алюминия, олова, цинка, свинца, никеля, кобальта, которые будут использованы при прогнозировании срока хранения этих металлов.

4 РАСЧЕТЫ ПО РАЗРАБОТАННОЙ МЕТОДИКЕ ОБОСНОВАННЫХ СРОКОВ ДЛИТЕЛЬНОГО ХРАНЕНИЯ АЛЮМИНИЯ, КОБАЛЬТА, НИКЕЛЯ, ОЛОВА, СВИНЦА, ЦИНКА, МЕДИ И ВЕРИФИКАЦИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ

4.1 Расчетная модель

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 коррозионное поведение металлов: $M(t) = (k_0/b) \cdot (1 - \exp^{-bt}) + c_{\text{рез}} \cdot k_1 \cdot t$. Влияние коррозионно-активных газов на коррозионные потери металлов не учитывается в связи с отсутствием их в закрытых помещениях.

При прогнозировании 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 натуральных и лабораторных коррозионных исследований металлов в различных климатических условиях.

Расчет сроков хранения цветных металлов производится посредством компьютерной программы «Хранение-ЦМ». Эта программа разработана в среде компьютерной математики Maple и реализует итерационный нелинейный метод наименьших квадратов. Применение к каждому металлу реализовано в виде отдельной программы-файла, загружаемого и запускаемого из среды Maple. Программы допускают легкую интерактивную модификацию вводимых данных и параметров.

Ниже приведена программа расчета срока хранения алюминия, меди, кобальта, никеля, свинца, цинка, олова с учетом результатов коррозионных испытаний.

АЛЮМИНИЙ

Ввод данных

```
> X := Vector([1.0, 2.0, 3.0, 4.0, 5.0, 6.0, 7.0, 8.0,
9.0, 10.0, 11.0, 12.0], datatype = float) :
```

```
>
```

```
> Y := Vector([0.45, 0.95, 1.2, 1.3, 1.3, 1.4, 1.5, 1.7,
1.9, 2.0, 2.1, 2.3], datatype = float) :
```

Параметр установившейся скорости коррозии на больших временах

```
> c := 0.009;
```

```
c := 0.009
```

Исходная модель

```
> corr1 := NonlinearFit(a - a·e-b·x + a·b·c·x, X,
Y, x);
```

```
corr1 := 2.30297373177479203
- 2.30297373177479203
e-0.186616002042139906·x
+ 0.00386794575568691 x
```

```
>
```

Скорость начальной коррозии

```
> ko := diff(corr1, x);
```

```
ko := 0.4297717506 e-0.186616002042139906·x
+ 0.00386794575568691
```

```
> k1 := eval(ko, x = 0);
```

```
k1 := 0.4336396964
```

Полная модель коррозии

```
> corr2 := corr1;
```

```
corr2 := 2.30297373177479203
- 2.30297373177479203
e-0.186616002042139906·x
+ 0.00386794575568691 x
```

```
> kodif := diff(corr2, x);
```

```
kodif := 0.4297717506 e-0.186616002042139906·x
+ 0.00386794575568691
```

```
> k1fin := eval(kodif, x = 0);
```

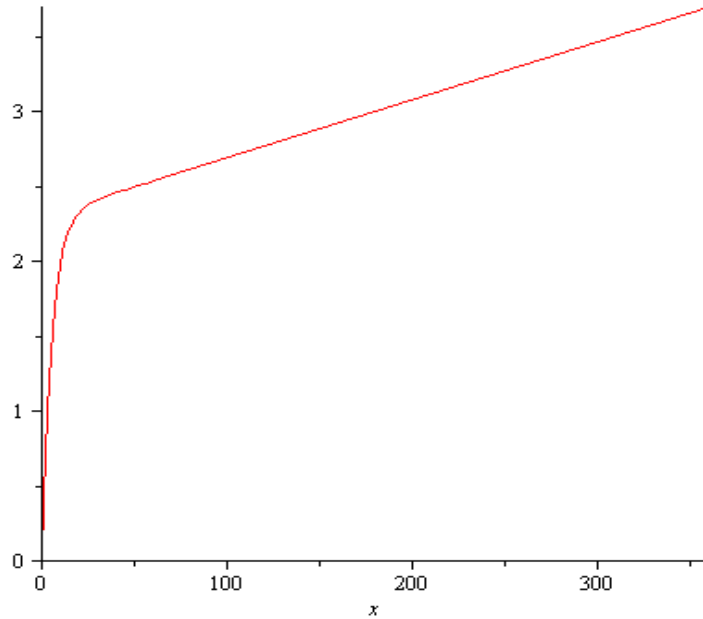
```
k1fin := 0.4336396964
```

Расчетный график коррозии с большими временами

Задан интервал времени на графике 0-420 мес. (35 лет)

> `plot(corr2(x), x = 0 ..360);`

$\Delta M/S \times 10^{-5}, \text{ г/см}^2$



Время, месяц

> `p1 := plot(corr1, x = 0 ..12);`

`p1 := PLOT(...)`

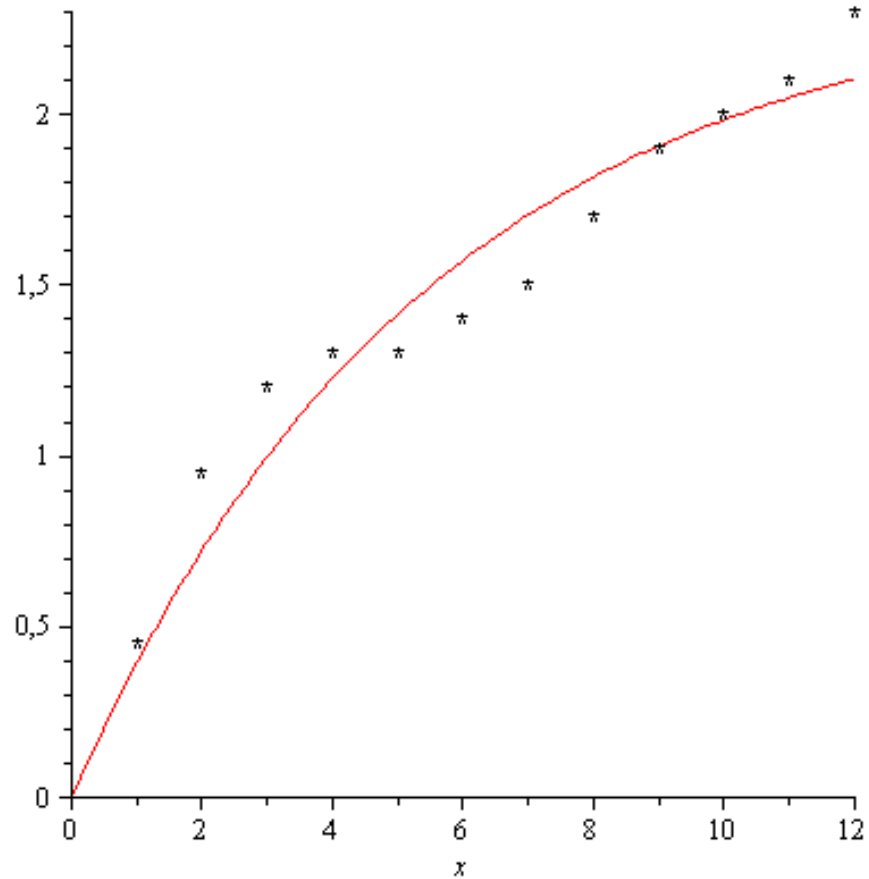
> `with(plots) :`

*График исходной модели с экспериментальными
точками*

>

*График исходной модели с экспериментальными
точками*

> `p2 := PointPlot(Y) : p1 := plot(corr1, x = 0 ..12) : display(p1, p2);`

$\Delta M/S \times 10^{-5}, \text{ г/см}^2$ 

Время, месяц

>
 > `p3 := plot(corr2(x), x = 0 ..360);`

`p3 := PLOT(...)`

Ввод критической массы коррозии

> `Mcr := 3.5;`

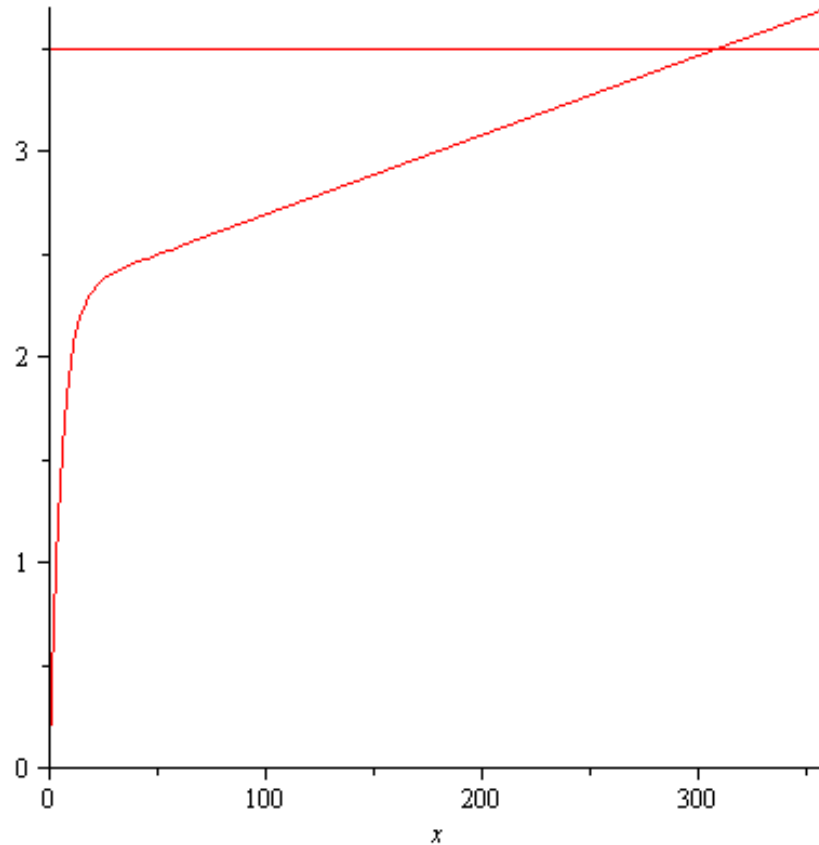
`Mcr := 3.5`

Визуализация определения срока хранения

> `p4 := plot(Mcr Heaviside(x), x = 0 ..360, discount = true);`

`p4 := PLOT(...)`

> `display(p3, p4);`

$\Delta M/S \times 10^{-5}, \text{ г/см}^2$ 

Время, месяц

Определение срока хранения

```
> sol := fsolve (corr2 - Mcr);
```

```
sol := 309.4733855
```

```
> Tcr := sol / 12;
```

```
Tcr := 25.78944879
```

Таким образом, расчетный срок хранения алюминия составляет 25,8 лет, который был получен на основании ускоренных коррозионных испытаний при относительной влажности воздуха 80% и температуре 50⁰С в течение 10 месяцев.

Медь

Ввод данных

```
X := Vector ([1.0, 2.0, 3.0, 4.0, 5.0, 6.0, 7.0, 8.0,
9.0, 10.0, 11.0, 12.0], datatype = float) :
```

>

>

```
Y := Vector ([0.72, 0.95, 1.2, 1.4, 1.9, 2.0, 2.1, 2.16,
2.2, 2.25, 2.3, 2.41], datatype = float) :
```

>

Параметр установившейся скорости коррозии на больших временах

> $c := 0.006;$

$c := 0.006$

Исходная модель

$corr1 := NonlinearFit(a - a \cdot e^{-bx} + a \cdot b \cdot c \cdot x, X,$
> $Y, x);$

$corr1 := 2.45477583560727508$
 $- 2.45477583560727508$
 $e^{-0.249722072689666646 \cdot x}$
 $+ 0.00367807025793815 \cdot x$

> Скорость начальной коррозии

> $ko := diff(corr1, x);$

$ko := 0.6130117098 e^{-0.249722072689666646 \cdot x}$
 $+ 0.00367807025793815$

> $k1 := eval(ko, x = 0);$

$k1 := 0.6166897801$

Полная модель коррозии

> $corr2 := corr1;$

$corr2 := 2.45477583560727508$
 $- 2.45477583560727508$
 $e^{-0.249722072689666646 \cdot x}$
 $+ 0.00367807025793815 \cdot x$

> $kodif := diff(corr2, x);$

$kodif := 0.6130117098 e^{-0.249722072689666646 \cdot x}$
 $+ 0.00367807025793815$

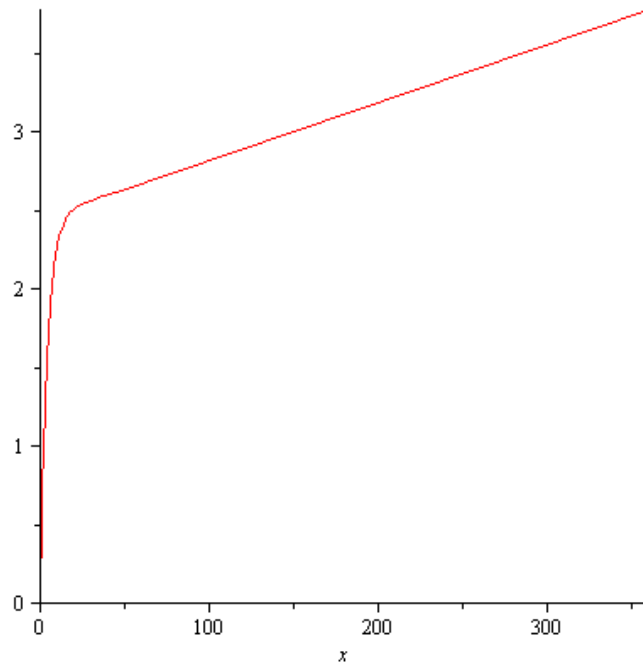
> $k1fin := eval(kodif, x = 0);$

$k1fin := 0.6166897801$

Расчетный график коррозии с большими временами

Задан интервал времени на графике 0-420 мес. (35 лет)

> $plot(corr2(x), x = 0 ..360);$

$\Delta M/S \times 10^{-5}, \text{ г/см}^2$ 

Время, месяц

> $p1 := \text{plot}(\text{corr1}, x = 0 \dots 12); p1 := \text{PLOT}(\dots) > \text{with}(\text{plots}) :$

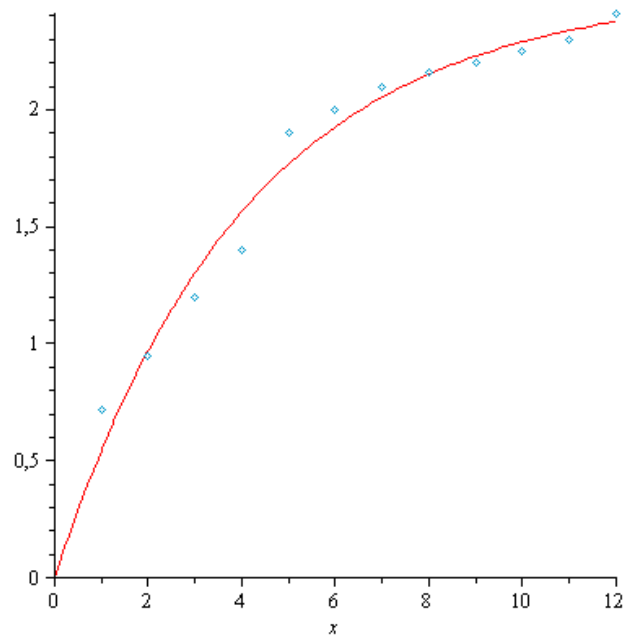
График исходной модели с экспериментальными точками

>

График исходной модели с экспериментальными точками

$p2 := \text{PointPlot}(Y) : p1 := \text{plot}(\text{corr1}, x = 0 \dots 12) : \text{display}(p1, p2);$

>

 $\Delta M/S \times 10^{-5}, \text{ г/см}^2$ 

Время, месяц

> > $p3 := \text{plot}(\text{corr2}(x), x = 0 \dots 360);$

$p3 := \text{PLOT}(\dots)$

Ввод критической массы коррозии

> $Mcr := 3.5;$

$Mcr := 3.5$

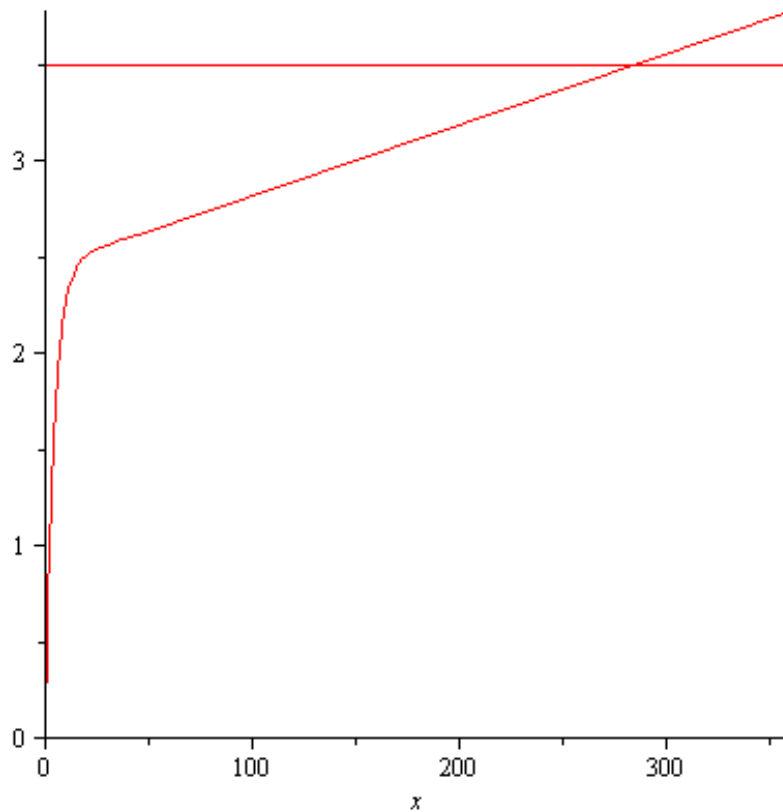
Визуализация определения срока хранения

> $p4 := plot(Mcr \text{ Heaviside}(x), x = 0 .. 360, \text{discont} = \text{true});$

$p4 := PLOT(...)$

> $display(p3, p4);$

$\Delta M/S \times 10^{-5}, \text{ г/см}^2$



Время, месяц

Определение срока хранения

> $sol := fsolve(corr2 - Mcr);$

$sol := 284.1773242$

> $Tcr := \frac{sol}{12};$

$Tcr := 23.68144368$

>

Таким образом, расчетный срок хранения меди составляет 23,7 лет, который был получен на основании ускоренных коррозионных испытаний при относительной влажности воздуха 95% и 50⁰С в течение 9 месяцев.

Никель

Ввод данных

```
> X := Vector([1.0, 2.0, 3.0, 4.0, 5.0, 6.0, 7.0, 8.0,
9.0, 10.0, 11.0, 12.0], datatype = float) :
```

```
>
```

```
> Y := Vector([0.07, 0.9, 0.1, 0.11, 0.11, 0.12, 0.13,
0.16, 0.18, 0.21, 0.23, 0.31], datatype = float) :
```

Параметр установившейся скорости коррозии на больших временах

```
> c := 0.006;
```

```
c := 0.006
```

Исходная модель

```
> corr1 := NonlinearFit(a - a·e-b·x + a·b·c·x, X,
Y, x);
```

```
corr1 := 0.204371450846598801
- 0.204371450846598801
e-2.02267291963684937 x
+ 0.00248025959504585 x
```

```
> Скорость начальной коррозии
```

```
> ko := diff(corr1, x);
```

```
ko := 0.4133765992 e-2.02267291963684937 x
+ 0.00248025959504585
```

```
> k1 := eval(ko, x = 0);
```

```
k1 := 0.4158568588
```

Полная модель коррозии

```
> corr2 := corr1;
```

```
corr2 := 0.204371450846598801
- 0.204371450846598801
e-2.02267291963684937 x
+ 0.00248025959504585 x
```

```
> kodif := diff(corr2, x);
```

```
kodif := 0.4133765992 e-2.02267291963684937 x
+ 0.00248025959504585
```

```
> k1fin := eval(kodif, x = 0);
```

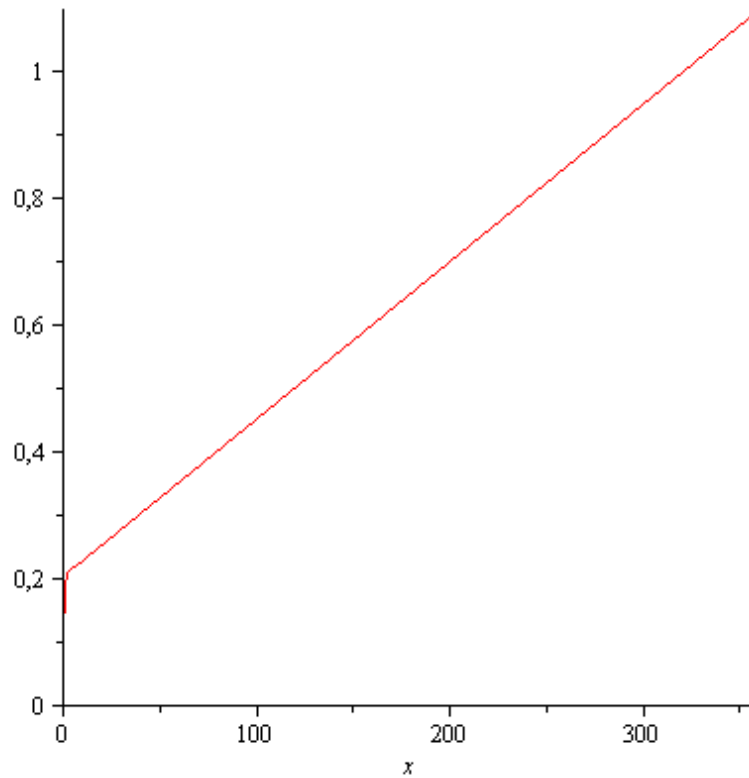
```
k1fin := 0.4158568588
```

Расчетный график коррозии с большими временами

Задан интервал времени на графике 0-420 мес. (35 лет)

> `plot(corr2(x), x = 0 ..360);`

$\Delta M/S \times 10^{-5}$, г/см²



Время, месяц

> `p1 := plot(corr1, x = 0 ..12);`

`p1 := PLOT(...)`

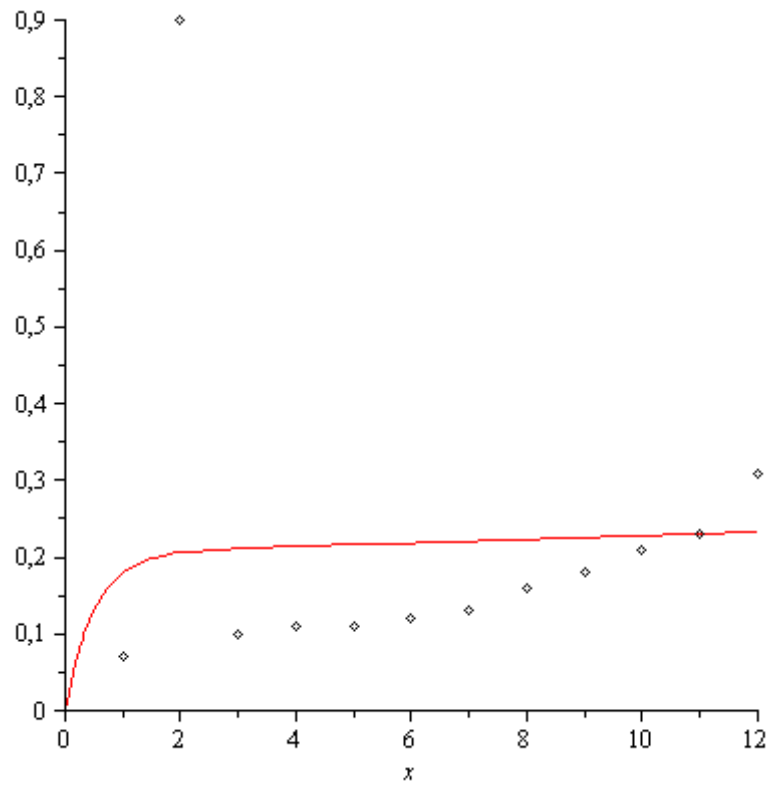
> `with(plots) :`

График исходной модели с экспериментальными точками

>

График исходной модели с экспериментальными точками

> `p2 := PointPlot(Y) : p1 := plot(corr1, x = 0 ..12) : display(p1, p2);`

$\Delta M/S \times 10^{-5}, \text{ г/см}^2$


Время, месяц

```
>
> p3 := plot(corr2(x), x = 0 ..360);
```

p3 := PLOT(...)

Ввод критической массы коррозии

```
> Mcr := 0.95;
```

Mcr := 0.95

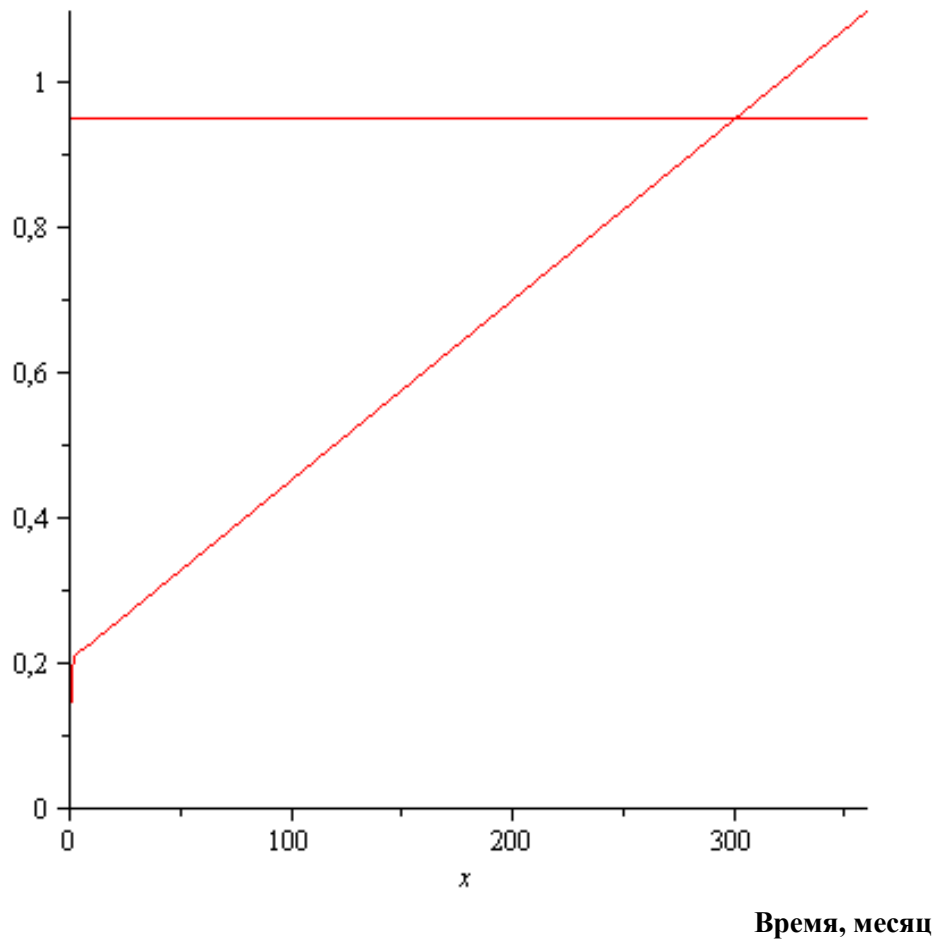
Визуализация определения срока хранения

```
> p4 := plot(Mcr Heaviside(x), x = 0 ..360, discount
= true);
```

p4 := PLOT(...)

```
> display(p3, p4);
```

 $\Delta M/S \times 10^{-5}, \text{ г/см}^2$



Определение срока хранения

> $sol := fsolve(corr2 - Mcr);$

$sol := 300.6252050$

> $Tcr := \frac{sol}{12};$

$Tcr := 25.05210042$

>

Таким образом, расчетный срок хранения никеля составляет 25 лет, который был получен на основании ускоренных коррозионных испытаний при относительной влажности воздуха 95% и 50⁰С в течение 12 месяцев.

Кобальт

Ввод данных

```
X := Vector([1.0, 2.0, 3.0, 4.0, 5.0, 6.0, 7.0, 8.0,
            9.0, 10.0, 11.0, 12.0], datatype = float) :
```

>

>

```
Y := Vector([0.05, 0.07, 0.1, 0.12, 0.14, 0.15, 0.15,
            0.16, 0.17, 0.23, 0.25, 0.32], datatype = float) :
```

>

Параметр установившейся скорости коррозии на больших временах

```
> c := 0.006;
```

Исходная модель

```
corr1 := NonlinearFit(a - a·e-b·x + a·b·c·x, X,
                    Y, x);
```

>

$$c := 0.006$$

$$\begin{aligned} \text{corr1} := & 0.898350973880299498 \\ & - 0.898350973880299498 \\ & e^{-0.0297439860909759492 \cdot x} \\ & + 0.000160323233231462 \cdot x \end{aligned}$$

>

Скорость начальной коррозии

```
> ko := diff(corr1, x);
```

$$\begin{aligned} ko := & 0.02672053887 e^{-0.0297439860909759492 \cdot x} \\ & + 0.000160323233231462 \end{aligned}$$

```
> k1 := eval(ko, x = 0);
```

$$k1 := 0.02688086210$$

Полная модель коррозии

```
> corr2 := corr1;
```

$$\begin{aligned} \text{corr2} := & 0.898350973880299498 \\ & - 0.898350973880299498 \\ & e^{-0.0297439860909759492 \cdot x} \\ & + 0.000160323233231462 \cdot x \end{aligned}$$

>

```
kodif := diff(corr2, x);
```

$$\begin{aligned} \text{kodif} := & 0.02672053887 e^{-0.0297439860909759492 \cdot x} \\ & + 0.000160323233231462 \end{aligned}$$

>

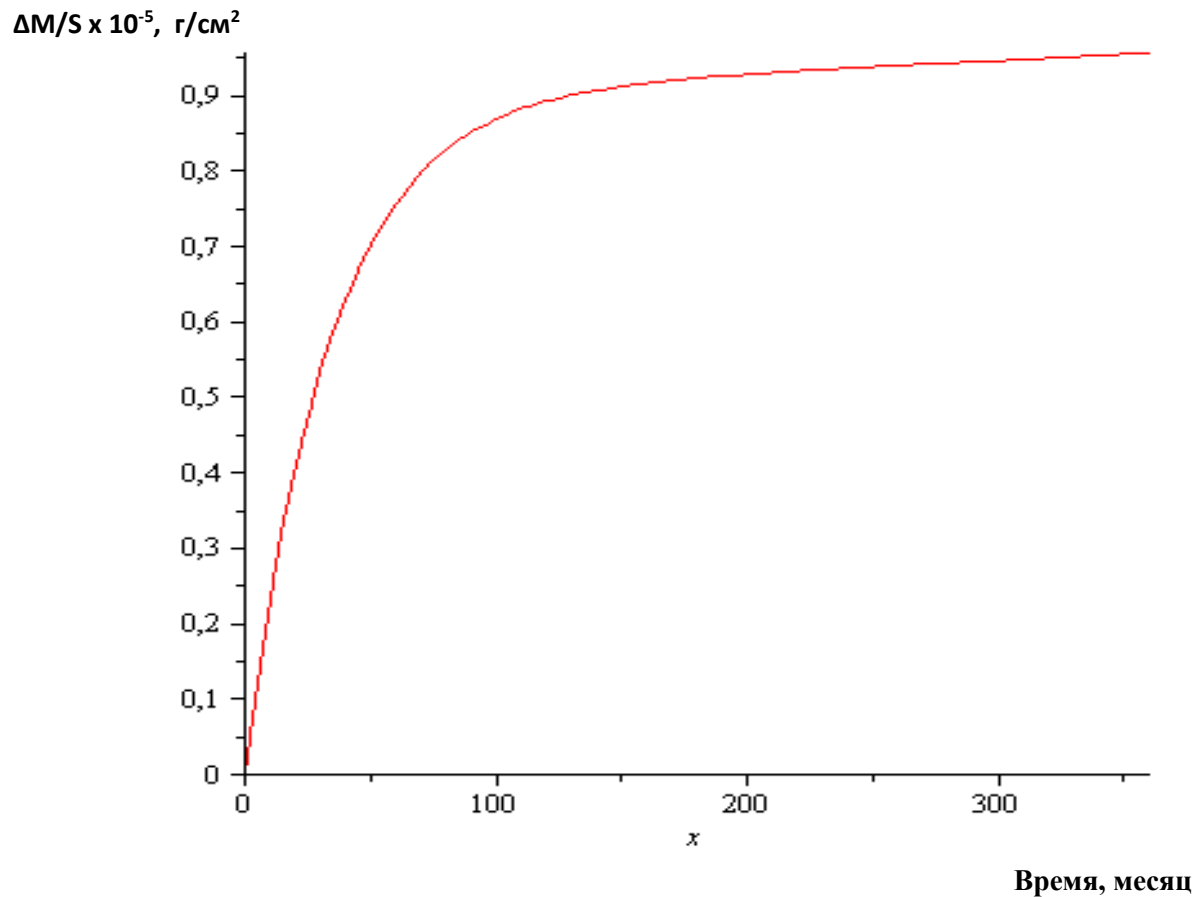
```
k1fin := eval(kodif, x = 0);
```

$$k1fin := 0.02688086210$$

Расчетный график коррозии с большими временами

Задан интервал времени на графике 0-420 мес. (35 лет)

```
> plot(corr2(x), x = 0 ..360);
```



```
> p1 := plot(corr1, x = 0 ..12);
```

```
p1 := PLOT(...)
```

```
> with( plots ) :
```

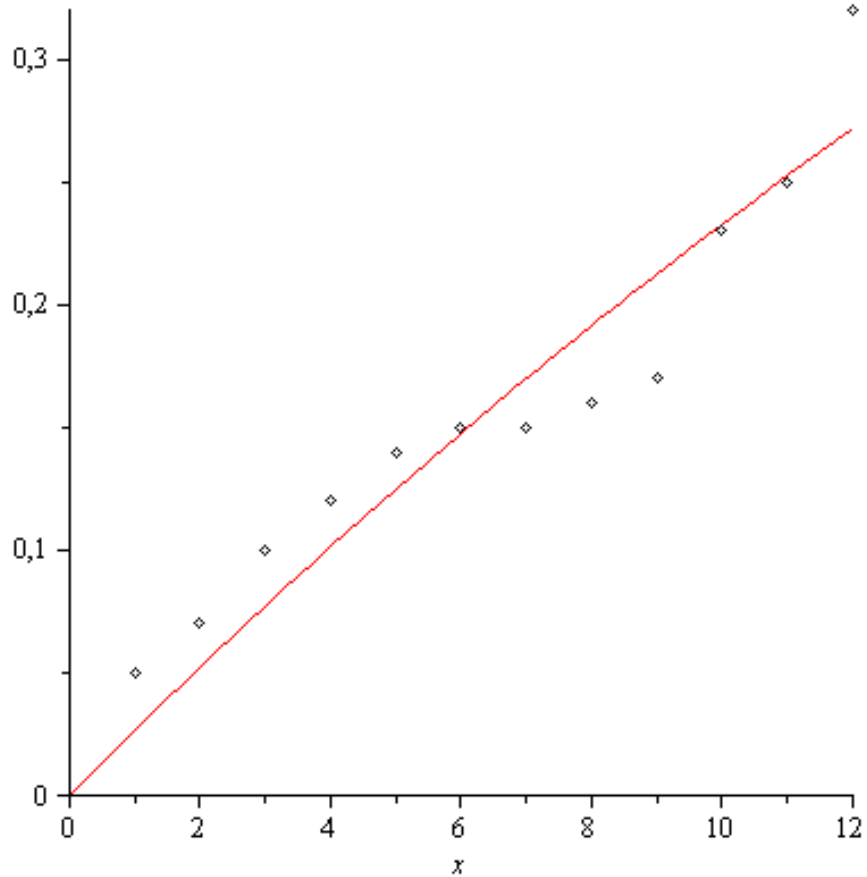
График исходной модели с экспериментальными
точками

```
>
```

График исходной модели с экспериментальными
точками

```
p2 := PointPlot(Y) : p1 := plot(corr1, x = 0
..12) : display(p1, p2);
```

$\Delta M/S \times 10^{-5}, \text{ г/см}^2$



Время, месяц

```
>
> p3 := plot(corr2(x), x = 0 ..360);
```

p3 := PLOT(...)

Ввод критической массы коррозии

```
> Mcr := 0.95;
```

Mcr := 0.95

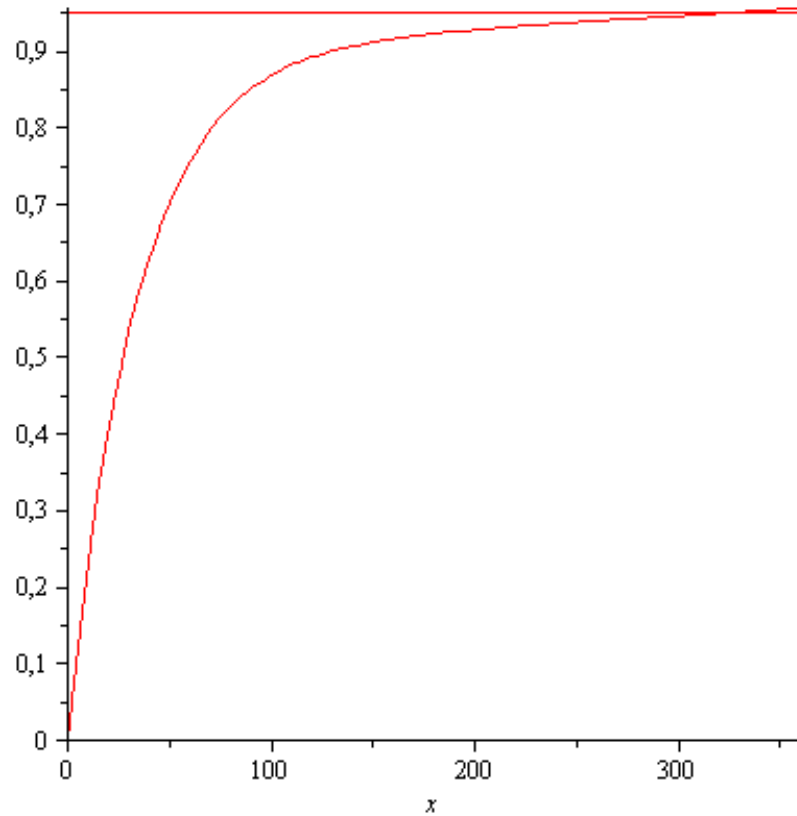
Визуализация определения срока хранения

```
p4 := plot(Mcr Heaviside(x), x = 0 ..360, discont
= true);
```

```
>
```

p4 := PLOT(...)

```
> display(p3, p4);
```

$\Delta M/S \times 10^{-5}, \text{ г/см}^2$

Время, месяц

Определение срока хранения

```
> sol := fsolve(corr2 - Mcr);
```

```
sol := 322.5375561
```

```
> Tcr := sol / 12;
```

```
Tcr := 26.87812968
```

```
>
```

Таким образом, расчетный срок хранения кобальта составляет 26,9 лет, который был получен на основании ускоренных коррозионных испытаний при относительной влажности воздуха 70% и 50⁰С в течение 10 месяцев.

ОЛОВО

Ввод данных

```
> X := Vector([1.0, 2.0, 3.0, 4.0, 5.0, 6.0, 7.0, 8.0,
9.0, 10.0, 11.0, 12.0], datatype = float) :
```

```
>
```

```
> Y := Vector([0.11, 0.13, 0.13, 0.14, 0.14, 0.14,
0.15, 0.15, 0.15, 0.15, 0.16, 0.16], datatype
= float) :
```

Параметр установившейся скорости коррозии на больших временах

```
> c := 0.009;
```

```
c := 0.009
```

Исходная модель

```
> corr1 := NonlinearFit(a - a·e-bx + a·b·c·x, X,
Y, x);
```

```
corr1 := 0.129209651580443812
- 0.129209651580443812
e-2.00164683087843587 x
+ 0.00232768880644413 x
```

```
>
```

Скорость начальной коррозии

```
> ko := diff(corr1, x);
```

```
ko := 0.2586320897 e-2.00164683087843587 x
+ 0.00232768880644413
```

```
> k1 := eval(ko, x = 0);
```

```
k1 := 0.2609597785
```

Полная модель коррозии

```
> corr2 := corr1;
```

```
corr2 := 0.129209651580443812
- 0.129209651580443812
e-2.00164683087843587 x
+ 0.00232768880644413 x
```

```
> kodif := diff(corr2, x);
```

```
kodif := 0.2586320897 e-2.00164683087843587 x
+ 0.00232768880644413
```

```
> k1fin := eval(kodif, x = 0);
```

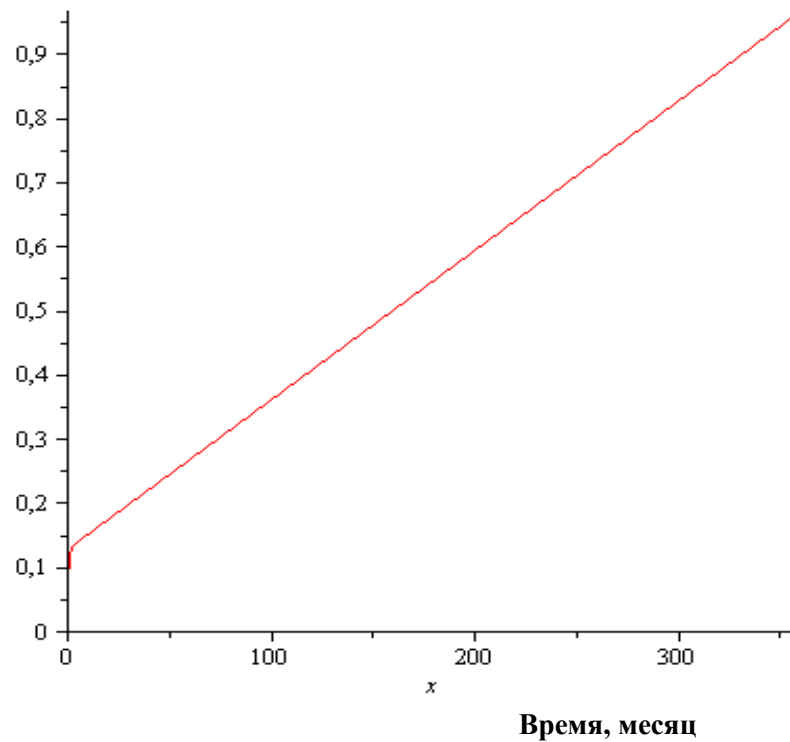
```
k1fin := 0.2609597785
```

Расчетный график коррозии с большими временами

Задан интервал времени на графике 0-420 мес. (35 лет)

> `plot(corr2(x), x = 0 ..360);`

$\Delta M/S \times 10^{-5}, \text{ г/см}^2$



> `p1 := plot(corr1, x = 0 ..12);`

`p1 := PLOT(...)`

> `with(plots):`

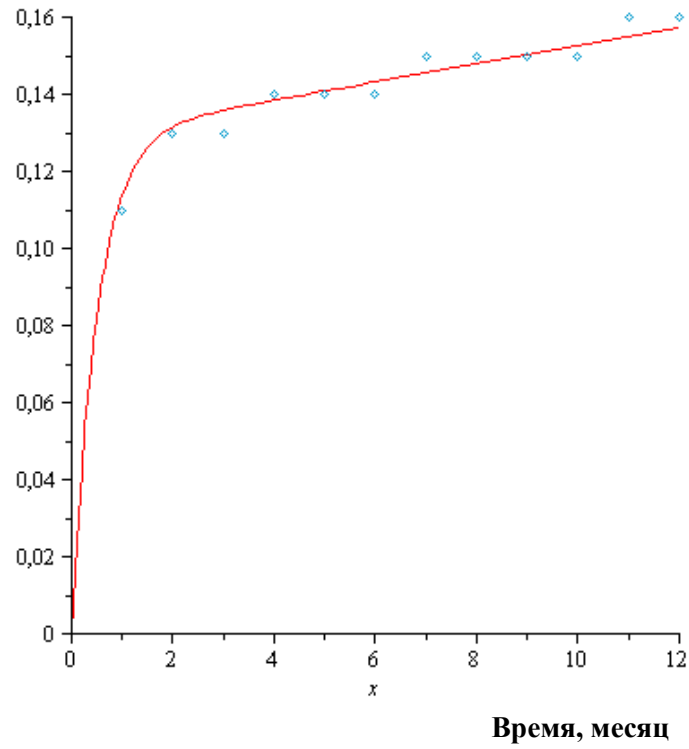
График исходной модели с экспериментальными точками

>

График исходной модели с экспериментальными точками

> `p2 := PointPlot(Y) : p1 := plot(corr1, x = 0 ..12) : display(p1, p2);`

$\Delta M/S \times 10^{-5}, \text{ г/см}^2$



> *p3* := plot(corr2(x), x = 0 ..360);

p3 := PLOT(...)

Ввод критической массы коррозии

> *Mcr* := 1.1;

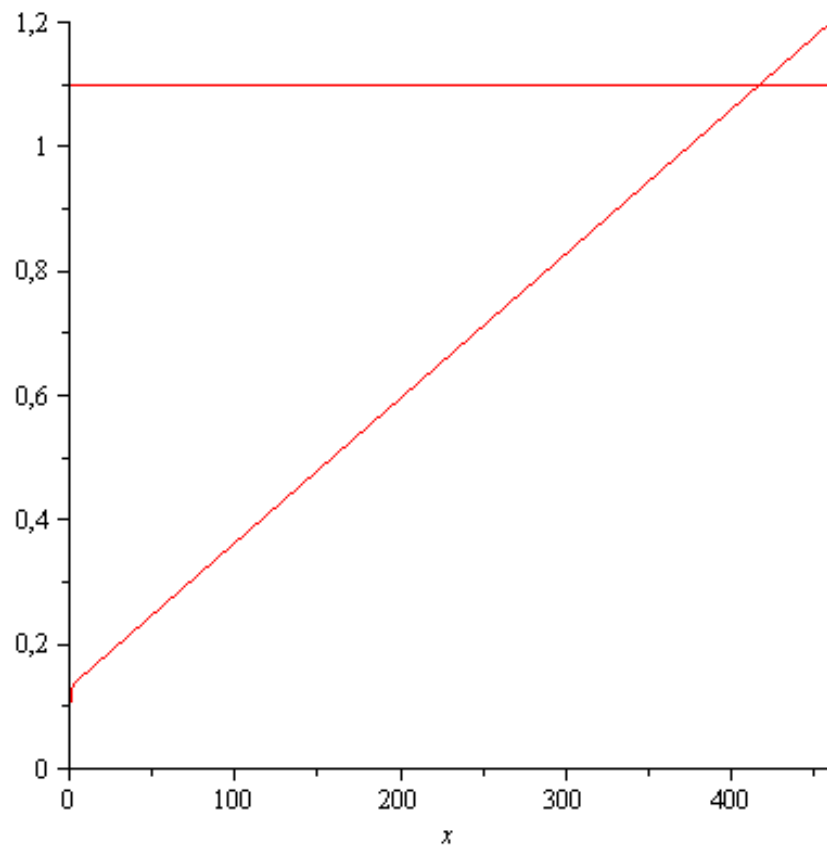
Mcr := 1.1

Визуализация определения срока хранения

> *p4* := plot(*Mcr* Heaviside(x), x = 0 ..360, *discont*
= true);

p4 := PLOT(...)

> display(*p3*, *p4*);

$\Delta M/S \times 10^{-5}, \text{ г/см}^2$


Время, месяц

Определение срока хранения

> $sol := fsolve(corr2 - Mcr);$

$sol := 417.0619138$

> $Tcr := \frac{sol}{12};$

$Tcr := 34.75515948$

Таким образом, расчетный срок хранения олова составляет 34,8 лет, который был получен на основании ускоренных коррозионных испытаний при относительной влажности воздуха 95% и 50⁰С в течение 12 месяцев.

Свинец

Ввод данных

```
> X := Vector([1.0, 2.0, 3.0, 4.0, 5.0, 6.0, 7.0, 8.0,
              9.0, 10.0, 11.0, 12.0], datatype = float) :
```

```
> Y := Vector([2.2, 5.2, 5.5, 5.8, 5.8, 6.1, 6.2, 6.3,
              7.6, 8.3, 8.5, 8.6], datatype = float) :
```

Параметр установившейся скорости коррозии на больших временах

```
> c := 0.1;
```

```
c := 0.1
```

Исходная модель

```
> corr1 := NonlinearFit(a - a·e-b·x + a·b·c·x, X,
                       Y, x);
```

```
corr1 := 4.09474171019152688
         - 4.09474171019152688
         e-0.925843345199621748 x + 0.379108936269215 x
```

Скорость начальной коррозии

```
> ko := diff(corr1, x);
```

```
ko := 3.791089363 e-0.925843345199621748 x
      + 0.379108936269215
```

```
> kl := eval(ko, x = 0);
```

```
kl := 4.170198299
```

Полная модель коррозии

```
> corr2 := corr1;
```

```
corr2 := 4.09474171019152688
         - 4.09474171019152688
         e-0.925843345199621748 x + 0.379108936269215 x
```

```
> kodif := diff(corr2, x);
```

```
kodif := 3.791089363 e-0.925843345199621748 x
         + 0.379108936269215
```

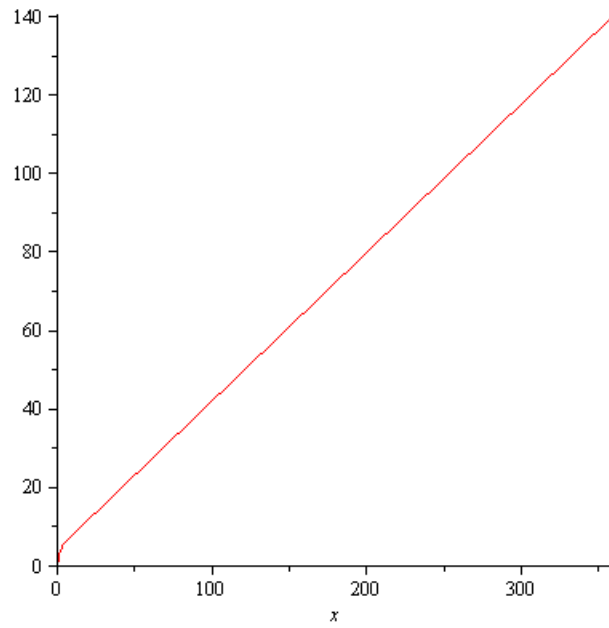
```
> klfin := eval(kodif, x = 0);
```

```
klfin := 4.170198299
```

Расчетный график коррозии с большими временами

Задан интервал времени на графике 0-420 мес. (35 лет)

```
> plot(corr2(x), x = 0 ..360);
```

$\Delta M/S \times 10^{-5}, \text{ г/см}^2$

Время, месяц

> `p1 := plot(corr1, x = 0 ..12);`

`p1 := PLOT(...)`

> `with(plots):`

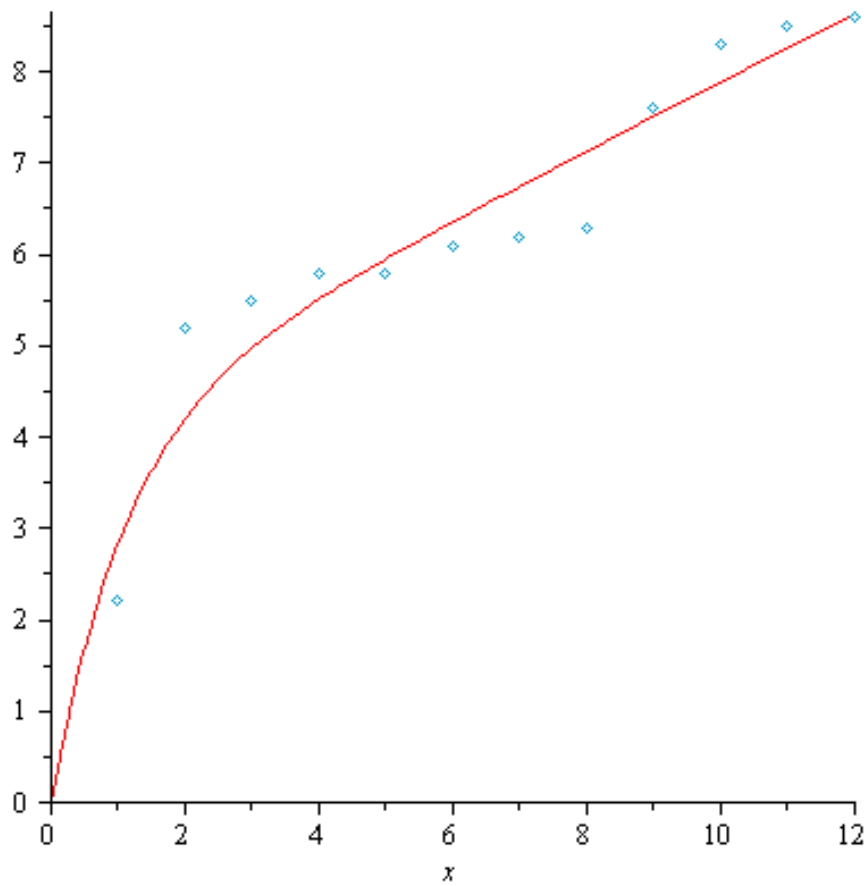
*График исходной модели с экспериментальными
точками*

>

*График исходной модели с экспериментальными
точками*

`p2 := PointPlot(Y) : p1 := plot(corr1, x = 0`

> `..12) : display(p1, p2);`

$\Delta M/S \times 10^{-5}, \text{ г/см}^2$


Время, месяц

>

```
> p3 := plot(corr2(x), x = 0 ..360);
```

```
p3 := PLOT(...)
```

Ввод критической массы коррозии

```
> Mcr := 95.0;
```

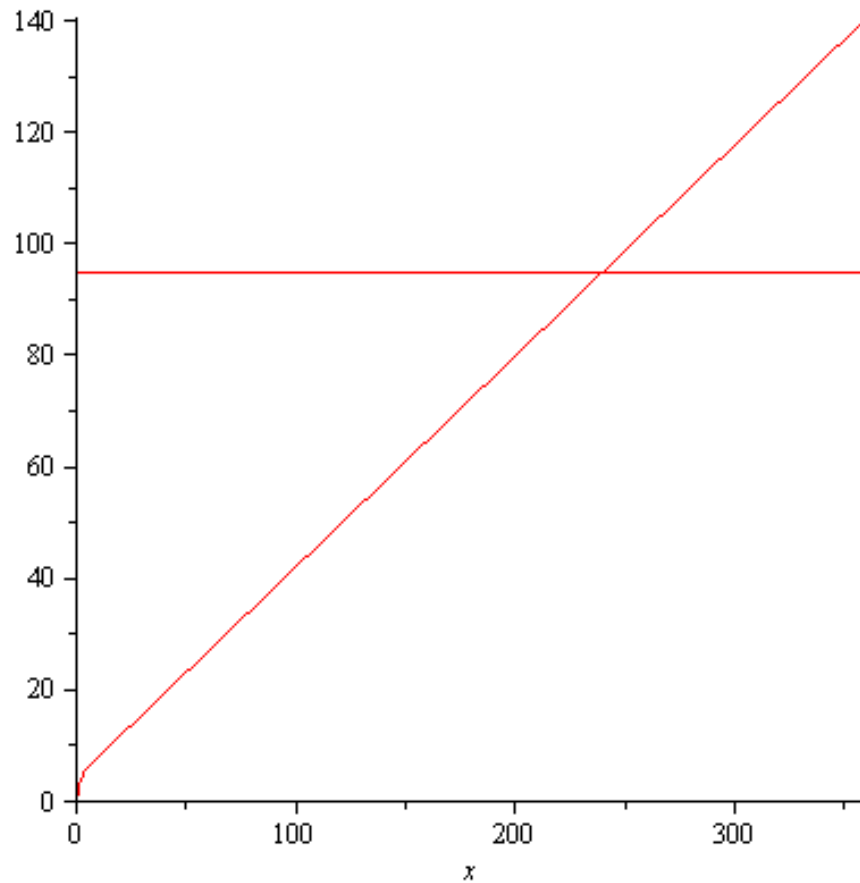
```
Mcr := 95.0
```

Визуализация определения срока хранения

```
> p4 := plot(Mcr Heaviside(x), x = 0 ..360, discount  
= true);
```

```
p4 := PLOT(...)
```

```
> display(p3, p4);
```

$\Delta M/S \times 10^{-5}, \text{ г/см}^2$ 

Время, месяц

Определение срока хранения

> `sol := fsolve(corr2 - Mcr);``sol := 239.7866407`> $T_{cr} := \frac{sol}{12};$ `Tcr := 19.98222006`

>

Таким образом, расчетный срок хранения свинца составляет 19,98 лет, который был получен на основании ускоренных коррозионных испытаний при относительной влажности воздуха 80% и 50⁰С в течение 9 месяцев.

Цинк

Ввод данных

```

X := Vector([1.0, 2.0, 3.0, 4.0, 5.0, 6.0, 7.0, 8.0,
9.0, 10.0, 11.0, 12.0], datatype = float) :
>
>
Y := Vector([0.95, 1.2, 1.3, 1.4, 1.6, 1.8, 1.9, 2.3,
2.6, 2.6, 2.7, 2.7], datatype = float) :
>
Параметр установившейся скорости коррозии на больших временах
> c := 0.1;
                                     c := 0.1

```

Исходная модель

```

corr1 := NonlinearFit(a - a·e-bx + a·b·c·x, X,
Y, x);
>
                                     corr1 := 0.802713307061206360
                                             - 0.802713307061206360
                                             e-2.15519630074659218 x + 0.173000474993837 x

```

Скорость начальной коррозии

```

> ko := diff(corr1, x);
                                     ko := 1.730004750 e-2.15519630074659218 x
                                             + 0.173000474993837
> k1 := eval(ko, x = 0);
                                     k1 := 1.903005225

```

Полная модель коррозии

```

> corr2 := corr1;
                                     corr2 := 0.802713307061206360
                                             - 0.802713307061206360
                                             e-2.15519630074659218 x + 0.173000474993837 x
> kodif := diff(corr2, x);
                                     kodif := 1.730004750 e-2.15519630074659218 x
                                             + 0.173000474993837
> k1fin := eval(kodif, x = 0);
                                     k1fin := 1.903005225

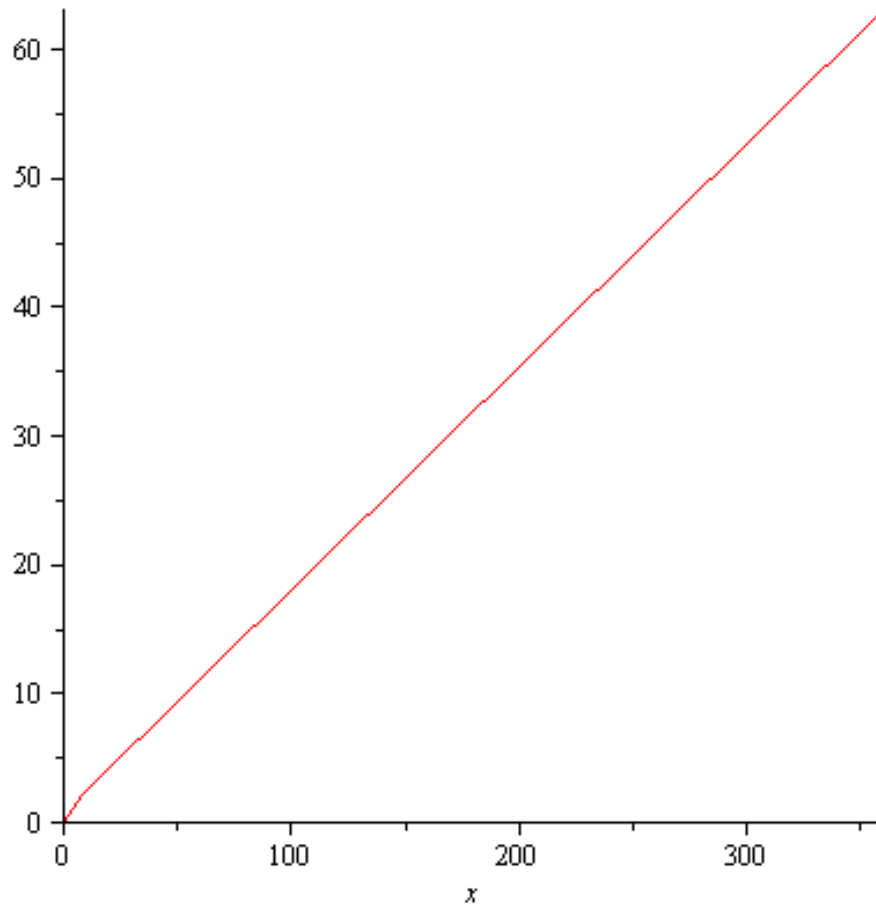
```

Расчетный график коррозии с большими временами

Задан интервал времени на графике 0-420 мес. (35 лет)

> `plot(corr2(x), x = 0 ..360);`

$\Delta M/S \times 10^{-5}, \text{ г/см}^2$



Время, месяц

> `p1 := plot(corr1, x = 0 ..12);`

`p1 := PLOT(...)`

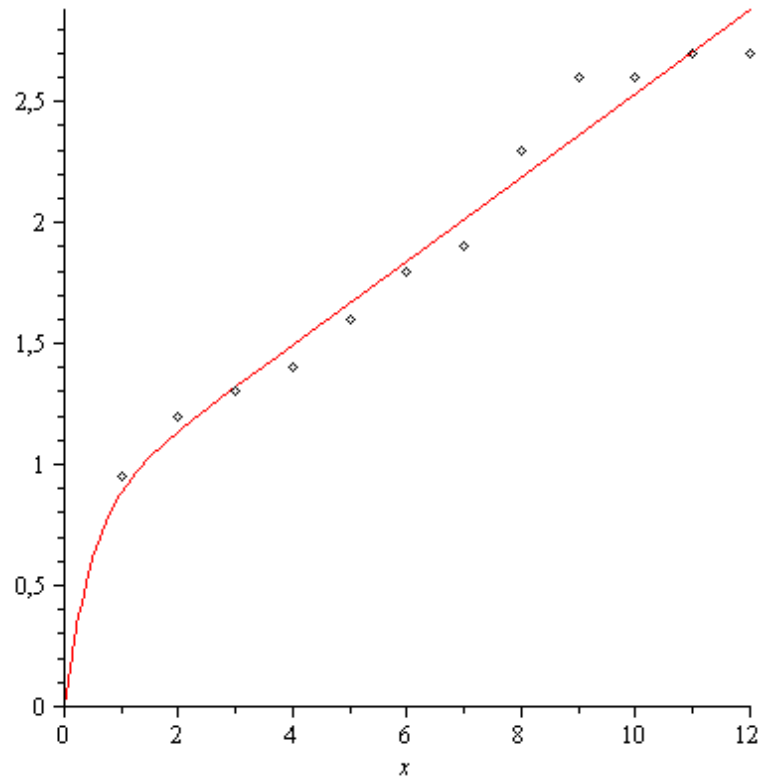
> `with(plots) :`

График исходной модели с экспериментальными
точками

>

График исходной модели с экспериментальными
точками

> `p2 := PointPlot(Y) : p1 := plot(corr1, x = 0
..12) : display(p1, p2);`

$\Delta M/S \times 10^{-5}, \text{ г/см}^2$


Время, месяц

>

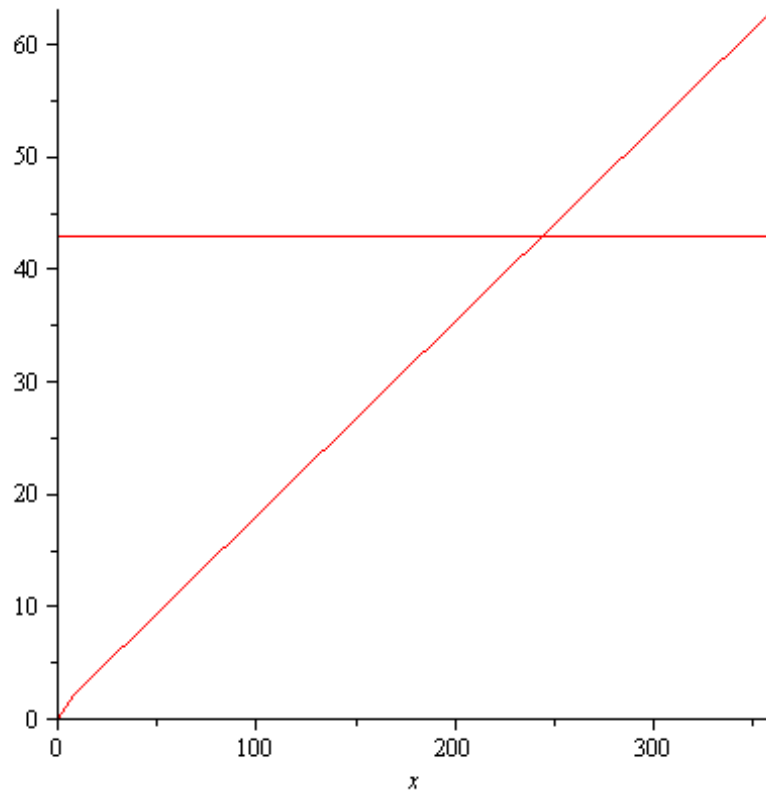
> `p3 := plot(corr2(x), x = 0 ..360);``p3 := PLOT(...)`

Ввод критической массы коррозии

> `Mcr := 43.0;``Mcr := 43.0`

Визуализация определения срока хранения

> `p4 := plot(Mcr Heaviside(x), x = 0 ..360, discount = true);``p4 := PLOT(...)`> `display(p3, p4);`

$\Delta M/S \times 10^{-5}, \text{ г/см}^2$ 

Время, месяц

Определение срока хранения

> $sol := fsolve(corr2 - Mcr);$ $sol := 243.9142823$ > $Tcr := \frac{sol}{12};$ $Tcr := 20.32619019$

Таким образом, расчетный срок хранения цинка составляет 20,3 лет, который был получен на основании ускоренных коррозионных испытаний при относительной влажности воздуха 95% и 20⁰С в течение 12 месяцев.

Вывод

На основании полученных результатов можно сделать вывод о том, что для прогнозирования сроков хранения цинка ускоренные коррозионные испытания целесообразно проводить при температуре 20⁰С и относительной влажности воздуха 95%, кобальта - при температуре 50⁰С и относительной влажности воздуха 70%, алюминия и свинца - при температуре 50⁰С и относительной влажности воздуха 80%, меди, никеля, олова - при температуре 50⁰С и относительной влажности воздуха 95%.

Использование расчетной модели позволит правильно рассчитать сроки хранения для различных видов металлов, а не только изучаемых в рамках данной работы. Это необходимое условие, чтобы не понести неоправданных и непредвиденных убытков при хранении в закрытых помещениях в связи с потерей товарного вида продукции из-за появления коррозии, которая ухудшает внешний вид. Все это прямым образом отражается на стоимости продукции и возможности её дальнейшего использования.

4.2 Сроки и условия хранения цветных металлов

На основании данных коррозионных испытаний, результатов исследований поверхностных слоев металлов с помощью модели прогнозирования были рассчитаны следующие сроки хранения цветных металлов в закрытых помещениях:

алюминия -25,8 лет;

меди -23,7 лет;

никеля -25 лет;

кобальта -26,9 лет;

олова -34,8 лет;

свинца -20 лет;

цинка -20,3 лет.

Хранение алюминия в чушках, меди в катодах, никеля в катодах, кобальта в слитках в контейнерах, свинца в блоках и чушках, цинка в чушках осуществлять в неотапливаемых складах при относительной влажности воздуха не выше 80%.

Хранение олова в чушках осуществлять в отапливаемых складах.

Рекомендованные сведения по срокам длительного хранения меди, никеля, алюминия, свинца, олова, цинка и кобальта в закрытых помещениях могут быть внесены в действующие ГОСТ (таблица15).

Таблица 15 - Сроки и условия хранения цветных металлов согласно действующим ГОСТ и полученные на основании расчетной модели прогнозирования

Металлы	Сроки и условия хранения цветных металлов	
	ГОСТ	Рекомендуемые сроки и условия хранения по результатам проведенной работы
Алюминий	ГОСТ 11070-74 Срок не указан	25,8 лет в неотапливаемом складе
Медь	ГОСТ 546-2001 В закрытом помещении срок не указан	23,7 лет в неотапливаемом складе
Никель	ГОСТ 849-2008 Срок не указан	25 лет в неотапливаемом складе
Кобальт	ГОСТ 123-2008 Срок не указан	26,9 лет в неотапливаемом складе
Олово	ГОСТ 860-75 Срок не указан	34,8 лет в отапливаемом складе
Свинец	ГОСТ 3778-98 В закрытом помещении срок не указан	20 лет в неотапливаемом складе
Цинк	ГОСТ 3640-94 15 лет	20,3 лет в неотапливаемом складе

4.3 Верификация результатов

1. Результаты работы (методики проведения ускоренных испытаний и прогнозирования сроков хранения металлов) внедрены в ФГБУ НИИПХ Росрезерва и используются при проведении научно-исследовательских работ. На основании вышеуказанной методики прогнозирования сроков хранения металлов разработан стандарт организации, регламентирующий сроки и условия хранения цветных металлов. (ПРИЛОЖЕНИЕ В).

2. Результаты комплексных исследований (данные о морфологии и составе поверхности различных металлов, испытанных в разных условиях среды), полученные набором современных методов анализа поверхности: атомно-эмиссионной спектроскопии, растровой электронной микроскопии, Оже-спектроскопии и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии используются в экспертных работах Научно-техническим внедренческим предприятием

«Поверхность» при оценке коррозионных повреждений. (ПРИЛОЖЕНИЕ В)

3. Результаты коррозионных испытаний (данные по скорости коррозии) используются научно-инженерным центром "СИСТЕХ" при разработке алгоритма и расчетных математических моделей прогнозирования сроков хранения металлов (Al, Cu, Ni, Co, Sn, Zn и Pb) в закрытых помещениях (низкоррозионной среде) с учетом подходов действующих государственных и зарубежных стандартов по коррозии металлов и сплавов. А также при разработке/уточнении/обобщении долгосрочных моделей для коррозионного поведения металлов и сроков их хранения в различных условиях. (ПРИЛОЖЕНИЕ В).

Разработанная программа «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 использовать для расчета сроков хранения металлов, изделий электроники, спецсплавов в закрытых помещениях.

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 1.09.2020 г.

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

1. Проведен сбор и анализ нормативно-технической документации и литературных данных по свойствам, применению, производству, потреблению цветных металлов; влиянию температуры, влажности воздуха и сернистого газа на коррозионную стойкость алюминия, меди, никеля, кобальта, олова, свинца, цинка; математическому моделированию скорости атмосферной коррозии металлов.

2. Разработана методика проведения ускоренных коррозионных испытаний цветных металлов (алюминия, кобальта, никеля, меди, олова, свинца, цинка) с учетом положений ГОСТ 9.040-74 и стандартов ISO 11844-1, 11844-2, 11844-3.

3. Проведены коррозионные испытания цветных металлов при различных температурно - влажностных режимах и металлографические исследования поверхности цветных металлов после коррозионных испытаний в течение 12 месяцев. Установлено, что влияние температуры и относительной влажности воздуха на коррозионные потери металлов не всегда однозначно. Большое влияние на скорость коррозии оказывает природа самого металла; общая тенденция коррозионных потерь металлов свидетельствует о том, что увеличение влажности воздуха выше 80% и температуры воздуха выше 30°C приводит к увеличению коррозионных потерь металлов; наибольшее изменение внешнего вида металлов происходит при температуре при 50°C и влажности воздуха 95 %.

4. Проведены исследования морфологии коррозионных пленок на металлах, их толщины, фазового и химического состава в зависимости от температурно - влажностных условий и времени испытаний. Установлено, что:

- 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;

- на поверхности свинца формируется пористая пленка оксида. Размер пор соответствует размеру мелкой фракции неметаллических включений;

- пленка оксида цинка имеет многослойную структуру с повышенной

пористостью, склонной к растрескиванию, расслоению и осыпанию.

- при влажности 95% и температуре 50⁰С на поверхности Ni и Al образуется плотная оксидная пленка (толщина 2 и 21 мкм соответственно) с наличием областей питтинговой коррозии;

- с ростом температуры и влажности на поверхности Sn образуется плотная пленка толщиной до 140 мкм с кристаллической структурой с объемным содержанием оксида SnO₂ до 80%.

5. На основании полученных результатов сделан вывод о том, что для прогнозирования сроков хранения цинка ускоренные коррозионные испытания целесообразно проводить при температуре 20⁰С и относительной влажности воздуха 95%, кобальта - при температуре 50⁰С и относительной влажности воздуха 70%, алюминия и свинца - при температуре 50⁰С и относительной влажности воздуха 80%, меди, никеля, олова - при температуре 50⁰С и относительной влажности воздуха 95%.

6. Расчётно-экспертным путем определена критическая масса потерь - величина M_{cr} для каждого металла, характеризующая предельно допустимые коррозионные потери в процессе коррозионных испытаний, с учетом:

- внешнего состояния поверхности образцов цветных металлов в процессе коррозионных испытаний;

- полученных экспериментальных данных по изменению массы образцов цветных;

- фазового состава и толщины пленок на поверхности металлов.

7. Спрогнозированы сроки хранения цветных металлов: алюминия, кобальта, никеля, меди, олова, свинца, цинка в закрытых помещениях с помощью программы «Хранение-ЦМ, разработанной в программно-технологической среде Maple 13. Алгоритм программы прогнозирует сроки хранения цветных металлов как степенную функцию коррозионных потерь с учетом физико-химической зависимости атмосферной коррозии металлов ($M(t) = (k_0/b) \cdot (1 - \exp^{-bt}) + c_{рез} \cdot k_1 \cdot t$). Где $c_{рез}$ - введенный впервые поправочный коэффициент резервирования. 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.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

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

2. Установлено, что рост окисных пленок в закрытых помещениях меди, никеля, алюминия, олова происходит по логарифмическому закону при всех исследуемых температурах и влажностях. Рост окисных пленок цинка и свинца с повышением влажности выше 70% происходит по параболическому закону. Рост окисной пленки кобальта происходит по параболическому закону при температуре 50°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 цветных металлов показана целесообразность проведения ускоренных коррозионных испытаний для цинка при температуре 20°С и относительной влажности воздуха 95%, кобальта - при температуре 50°С и относительной влажности воздуха 70%, алюминия и свинца - при температуре 50°С и относительной влажности воздуха 80%, меди, никеля, олова - при температуре 50°С и относительной влажности воздуха 95%.

5. На способ прогнозирования сроков хранения цветных металлов в закрытых помещениях получены патент № 2771144 от 27.04.2022 г. и Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2020661226 от 18.09.2020 г.

6. Использование разработанной программы позволит рассчитать сроки хранения для различных видов металлов в закрытых помещениях, предназначенных для длительного хранения с сохранением качественных показателей. Её возможно использовать для расчета сроков хранения музейных

экспонатов, электроники, спецсплавов.

7. Использование полученных результатов позволит правильно рассчитать сроки хранения металлов, что предотвратит неоправданные и непредвиденные убытки в связи с потерей товарного вида продукции из-за ухудшения внешнего вида. Это прямым образом отражается на стоимости продукции и возможности её дальнейшего использования.

8. Результаты работы (разработанная методика прогнозирования сроков хранения металлов и результаты ускоренных коррозионных испытаний) внедрены в системе Росрезерва и прошли верификацию в ООО «Поверхность и НИЦ "СИСТЕХ».

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

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. 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.
2. 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.
3. 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.
4. 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.
5. 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.
6. Авдеева, Л.К. Коррозионная стойкость кобальта, никеля, олова и свинца в зависимости от условий хранения» [Текст] / Л.К. Авдеева // МИСИС 80-е Дни науки (2) – Информационные технологии, материаловедение, металлургия. — 2025. — PDF файл. — 775 с.
7. 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.

8. 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.

9. 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.

10. Агафонов В.В. Коррозия металлов в атмосфере: условия активации сред и защита конструкций / В.В. Агафонов. — Москва: Metallurgiya, 1985. — 256 с.

11. Алёшин Ю.Е., Кременецкая И.М., Федосов А.Н./Механизм атмосферной коррозии алюминия и его сплавов. — Киев: Наукова думка, 1985. — 230 с.

12. Бардаль Б.Л. Справочник инженера по коррозии: пер. с англ. — 3-е изд. — Нью-Йорк: CRC Press, 2018. — 864 с.

13. Бережная А.Г., Огарев П.И., Экилик В.В., Чернова Е.А./Анодное поведение цинка, олова и сплавов цинк-олово в боратном буфере в присутствии бензотриазола/ Коррозия: материалы, защита. — 2012. — № 10. — С. 34—37.

Беруштитс Г.К., Кларк Г.Б. /Коррозионная устойчивость металлов и металлических покрытий в атмосферных условиях. — Москва: Наука, 1971. — 240 с.

14. Беруштитс Г.К. Имитация атмосферных воздействий / Г.К. Беруштитс. — Ленинград: Гидрометеиздат, 1985. — 232 с.

15. Беруштитс Ю.Р., Кларк Г.Б., Коррозионная устойчивость металлов и металлических покрытий в атмосферных условиях, Москва, Наука, 1971.

16. Беруштитс Ю.Р., Кларк Г.Б., Влияние метеорологических условий на скорость атмосферной коррозии металлов, Сб. Коррозия металлов и сплавов, Metallurgizdat, 1963.

17. Butlin R., Yates T., Murray M., Paul V. (BRE), Medhurst J., Gameson T. (ECOTEC), Effects of Pollutants on Buildings, 1994.

18. Ву Динь Вуй. Атмосферная коррозия металлов в тропиках. — Москва:

Наука, 1994. — 216 с.

19. Гаврюшина М.А., Маршаков А.И., Панченко Ю.М. Применение алгоритма «случайный лес» для предсказаний коррозионных потерь углеродистой стали за первый год экспозиции в различных регионах мира. Климат-2022: Современные подходы к оценке воздействия внешних факторов на материалы и сложные технические системы. — Москва: НИЦ «Курчатовский институт», 2022. — С. 60–88.

20. Голубцова Л.Н., Логинова Т.А. Исследования механизма атмосферной коррозии металлов и способов защиты. — Красноярск: КрасГАУ, 2014. — 180 с.

21. Голубева А.И. Эмпирический метод / А.И. Голубева. — Москва: Высшая школа, 1989. — 192 с.

22. Голубев А.И., Кадыров М.Х. Прогнозирование коррозии металлов в атмосферных условиях, ГОСИНТИ, 1967.

23. Голубев А.И., Кадыров М.Х., Расчет увлажнения и коррозии металлов в атмосферных условиях., Тр. III Международного конгресса по коррозии металлов, т. IV, Изд-во «Мир», 1968.

24. Гуляев, А. П. Металловедение / А. П. Гуляев. — Москва: Metallurgy, 1986. — 648 с.

25. Губинский В.И., Ильичева Л.А. Природа пассивных плёнок на алюминии и магнии. — Москва: Metallurgy, 1982. — 240 с.

26. Джонс Д.А. Принципы и предотвращение коррозии: учеб. пособие / Д.А. Джонс; пер. с англ. Ю.М. Михайловского. — 2-е изд. — Москва: Персей, 1996. — 456 с.

27. Жук, Н. П. Курс теории коррозии и защиты металлов / Н. П. Жук. — Москва: Химия, 1976. — 432 с.

28. Игонин Т.Н. Атмосферная коррозия углеродистой стали и цинка: моделирование и картографирование территории Российской Федерации. Дис. канд. техн. наук. — Москва, 2012. — 184 с.

29. Игонин Т.Н., Панченко Ю.М., Маршаков А.И. Долгосрочный прогноз коррозионных массопотерь углеродистой стали и цинка для территории РФ.

Коррозия: материалы, защита. — 2015. — № 6. — С. 4–9.

30. Варламова О.И., Алексеенко Н.С., Сорокин А.Б. Климатическое районирование территории России // Вестник ИПМаш РАН. № 1 (8). СПб.: ИПМаш РАН, 2014. С. 15–23.

31. Кадырова М.Х. Двухслойная концепция / М.Х. Кадырова. — Уфа : Башкирский государственный университет, 2003. — 184 с.

32. Калмыков В.Н., Колобнев В.А. Практические методы защиты металлов от атмосферной коррозии. — Ростов-на-Дону: Ростовский государственный университет путей сообщений, 2008. — 176 с.

33. Кирьяков Г.З., Брынцева В.И. Коррозия цинка и свинца в серноокислых растворах. — Алма-Ата: Наука, 1979. — 192 с.

34. Кларк Г.Б., Михайловская М.И., Томашов Н.Д., Механизм электрохимических процессов под адсорбционными пленками влаги в атмосфере с различным содержанием сернистого газа, Коррозия металлов и сплавов, Москва, Metallurgizdat, 1963.

35. Кононенко В.А., Кузьмин С.Н. Современные проблемы борьбы с атмосферной коррозией. — Екатеринбург: УрО РАН, 2012. — 256 с.

36. Копырин А.В., Ермолаев В.В. Подходы к разработке методов предотвращения атмосферной коррозии алюминиевых изделий. — Оренбург: Оренбургский государственный университет, 2013. — 176 с.

37. Кошель Н.Д., Герасика Н.С., Костыря М.В. Нестационарные процессы на неполяризуемой поверхности свинца в серной кислоте. Электрохимия. — 2016. — Т. 52, № 6. — С. 675–681.

38. Иванова Т.Н., Афанасьев Ю.А. Коррозия и защита материалов на основе никеля. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2009. 240 с.

39. Манухин В.А., Байдина Е.В. Факторы атмосферной коррозии авиационных материалов. — Уфа: Башкирский государственный университет, 2015. — 192 с.

40. Михайлова Т.Н., Майоров А.В. Диагностика атмосферной коррозии методом спектроскопии поглощения. — Иркутск: ИрГТУ, 2013. — 176 с.

41. Михайловский Ю.Н. Атмосферная коррозия металлов и методы их защиты. — Москва: Металлургия, 1989. — 256 с.
42. Михайловский Ю.М. Метод многокомпонентного анализа / Ю.М. Михайловский. — Москва : Наука, 1975. — 288 с.
43. Михайловский Ю.Н., Стрекалов В.П., Агафонов В.В. Модель атмосферной коррозии металлов, учитывающая метеорологические и аэрохимические характеристики. Защита металлов. — 1980. — Т. 16, № 4.
44. Морозов А.Н., Борисов С.В. Поверхностные слои и их влияние на скорость атмосферной коррозии. — Тверь: Тверской государственный университет, 2014. — 160 с.
45. Панченко Ю.М. Расчёт потерь металлов / Ю.М. Панченко. — Челябинск : Южно-Уральский научный центр РАН, 2000. — 176 с.
46. Панченко Ю.М., Стрекалов П.В. Образование, удержание и сброс продуктов атмосферной коррозии металлов. Защита металлов. — 2005. — Т. 41, № 6. — С. 602–613.
47. Панченко Ю.М., Ковтанюк В.В., Николаева Л.А. Долгосрочные прогнозы коррозионных потерь по линейной зависимости с периода наступления стационарной стадии и с использованием степенной функции. Коррозия: материалы, защита. — 2013. — № 8. — С. 8–15.
48. Панченко Ю.М. Сброс металлов в окружающую среду в процессе коррозии. Коррозия: материалы, защита. — 2013. — № 11. — С. 4–11.
49. Панченко Ю.М., Маршаков А.И., Николаева Л.А., Ковтанюк В.В., Игонин Т.Н. Методы долгосрочного прогнозирования атмосферной коррозии технически важных металлов. Сборник научных трудов серии ИФХЭ — 90 лет. — Москва: ИПХЭ РАН, 2019. — С. 272–273.
50. Перельгин Ю.П., Лось И.С., Киреев С.Ю. Коррозия и защита металлов от коррозии. Учебное пособие. — Пенза: Издательство ПГУ, 2015. — 276 с.
51. Плотников В.И., Васильев А.В. Эффективность защиты алюминиевых деталей от атмосферной коррозии. — Барнаул: Алтайский государственный университет, 2012. — 160 с.

52. Потехин В.Т., Потехина Л.П. Методы снижения атмосферной коррозии морских судов. — Архангельск: Северный Арктический федеральный университет имени М.В. Ломоносова, 2014. — 184 с.

53. Прохоров Д.Е. Применение метода Монте-Карло для оценки вероятности отказа элементов металлоконструкций // Вестник Московского университета. Серия 1: Математика, механика. — 2007. — № 4. — С. 56–63.

54. Розенфельд И.Л. Атмосферная коррозия металлов. — Москва: Изд-во АН СССР, 1960. — 352 с.

55. Роберж П.Р. Инженерная энциклопедия по коррозии: пер. с англ. — 2-е изд. — Нью-Йорк: McGraw-Hill Professional Publ., 2017. — 1008 с.

56. Саниал Б., Сингхания Г.К., Нанда Дж.Н. Коррозия металлов в тропиках // Тр. III-го Междунар. конгресса по коррозии металлов. — Лондон, 1968. — Т. VI. — С. 3–12.

57. Стрекалов П.В. Диаграмма состояния защищённости / П.В. Стрекалов. — Москва : Энергоатомиздат, 1987. — 208 с.

58. Стрекалов П.А., Ву Динь Вуй, Михайловский Ю.Н., Защита металлов, 1983, Т. 19, № 2.

59. Томашов Н.Д., Беруштитис Г.К., Труды ИФХ РАН СССР, 1958, Вып. 6; 1959, Вып. 7.

60. Фоли Э. Электрохимия в металлургии: пер. с англ. — Берлин-Хайдельберг-Нью-Йорк-Токио: Springer-Verlag, 1984. — 450 с.

61. Шувахина Л.А. Климатическая карта надежности / Л.А. Шувахина. — Новосибирск: Наука, Сибирское отделение, 1984. — 224 с.

62. 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.

63. 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.

64. Alibekov S.Y., Kraheninikova N.G. Corrosion Resistance of Aluminum-Based Composites under Atmospheric Conditions // *Journal of Composite Materials*. — 2020. — Vol. 54, No. 15. — Pp. 2041–2053.

65. ASTM International. Standard Practice for Determination of Atmospheric Corrosivity Classification Using Environmental Data (ASTM G119-08). — West Conshohocken, PA: ASTM International, 2008. — 12 p.

66. Brandl H. Atmosphärische Korrosion von Metallen und deren Schutz durch Beschichtungen. — Berlin: Springer-Verlag, 2017.

67. Breuer H., Fischer H.P. Atmosphärische Korrosion // Grundlagen, Modelle und Prognosen. — München: Carl Hanser Verlag, 2016.

68. Butler J.A.V., Volmer M. Zur Elektrolyse polarisierter Elektroden I // *Zeitschrift für Physikalische Chemie*. — 1924. — Bd. 106. — S. 1–21.

69. Carneiro R.F., González-Montiel I.C., Lima-Silva A. Mechanisms of Passivation Layer Formation in Aluminum Exposed to Marine Environments // *Materials Science Forum*. — 2019. — Vol. 955. — Pp. 34–42.

70. Clark G.B., Berukshtis G.K. Metallic Coatings and Their Performance in Different Climatic Regions // *Surface Technology and Applications*. — 2015. — Vol. 21, No. 3. — Pp. 185–202.

71. Clark G.B. Multilevel Model / G.B. Clark; translated from English by V.V. Ivanov. — Moscow: Mir Publishers, 1981.

72. Elvira E., Miguel Ángel Gómez-López, Maria José Valenzuela-Ríos. Characterization of Protective Films Formed by Surface Treatments on Aluminum Alloys. *Coatings*. — 2018. — Vol. 8, No. 11. — Art. no. 415.

73. Freire C.J. et al. Oxidation Behavior of Copper at Elevated Temperatures // *Oxidation of Metals*, vol. 48, nos. 3–4, Kluwer Academic Publishers, 1997, pp. 263–281.

74. Feliu S., Morcillo M., Feliu S. Jr. The prediction of atmospheric corrosion from meteorological and pollution parameters: II. Long-term forecasts//*Corros. Sci.* 1993. No 34. P. 415-422.

75. Hughes A.E. /*Metallurgical Transactions A*, Volume 14A, Issue 11, November 1983, Pages 2243–2251.

76. Ishaq M., Shahzad M.W., Qureshi A.H. Atmospheric Corrosion Behaviour of Aluminium Alloy AA6061 in Industrial Environment // International Journal of Corrosion. — 2019. — Vol. 2019.
77. Jones J.A., Mattsson J.S. Principles and Prevention of Corrosion / J.A. Jones, J.S. Mattsson. — Upper Saddle River. Prentice Hall, 1996.
78. Kelly D.H. et al. Nickel Coating Processes and Their Influence on Corrosion Resistance // Surface and Coatings Technology, vol. 135, issues 1–3, May 2001, pp. 114–121.
79. Leygraf C., Odnevall Wallinder I. Atmospheric Corrosion. — Hoboken: Wiley, 2018.
80. Le Calvé S., Guéguen M., Scavetta E. Investigation into Atmospheric Corrosion Processes of Zinc-Coated Steel Components. Surface and Interface Analysis. — 2016. — Vol. 48, No. 5. — Pp. 389–398.
81. Lee S.J., Jeong H.G., Shin D.H. Development of Novel Anti-corrosion Coating Systems for Aluminum Alloys. Polymer Bulletin. — 2018. — Vol. 75, No. 5. — Pp. 2341–2355.
82. Liang Y., Liu Y., Wu Z. Theoretical Modeling of Atmospheric Corrosion Process of Iron-based Alloys. Advances in Applied Mathematics and Mechanics. — 2019. — Vol. 11, No. 3. — Pp. 615–632.
83. Maurya U., Sharma A.K., Verma S.K. Atmospheric Corrosion Monitoring Techniques for Sustainable Infrastructure Management. IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement. — 2017. — Vol. 66, No. 10. — Pp. 2651–2660.
84. Mansfeld F. et al. Barrier Properties of Zinc Coatings in Various Media // Proceedings of the International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems—Water Reactors, ASTM Special Technical Publication No. 1165, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, PA, USA, 1993, pp. 133–145.
85. Mehta A., Khandelwal R., Sahay A. Evaluation of Atmospheric Corrosion Rates Using Artificial Neural Networks. Engineering Failure Analysis. — 2018. — Vol. 93. — Pp. 234–246.

86. Mendez M., Hernandez J.I., Morales-Cruzado A. Corrosion Protection Strategies for Lightweight Alloys in Automotive Industry. *Materials Today Communications*. — 2019. — Vol. 21.

87. Meyer L.W., Fleischer G., Klöckner W. Experimental Studies on Atmospheric Corrosion of Aluminum Alloys. *Journal of Alloys and Compounds*. — 2017. — Vol. 714. — Pp. 455–463.

88. Mendez M.G. et al. "Mechanistic Study of Corrosion Protection by Metal Phosphates in Paints," *Progress in Organic Coatings*, vol. 59, issue 4, October 2007, pp. 324–332.

89. Mishra Y.V. et al. *Acta Materialia*, Volume 54, Issue 11, June 2006, Pages 3043–3052.

90. Mohammadi R., Sheikh-Ahmad J., Akhavan-Oghadeh H. Effects of Surface Pre-treatments on Corrosion Resistance of Magnesium Alloys // *Metals and Materials International*. — 2018. — Vol. 24, No. 2. — Pp. 267–278.

91. Morcillo M., Almeida E. M., Rosales B. M. et al. Eds. *Funciones de Dano de la Corrosion Atmospherica en Iberoamérica // Corrosion y Protección de Metales en las Atmosferas de Iberoamérica*, Madrid, Spain, 1998.

92. Papangelakis I.D. et al. Surface Characterization of Cu–Ni Alloy by XPS after Exposure to Atmospheric Conditions // *Applied Surface Science*, vol. 253, issue 24, Elsevier, 2007, pp. 9658–9665.

93. Parkins R.N. A review of the corrosion behavior of nickel-based alloys in acidic chloride solutions // *Corrosion Science*, Vol. 41, Issue 12, December 1999, Pages 2081–2100.

94. Pei S.T., Chen X., Luo X.Q. An Overview of Advanced Coatings for Preventing Atmospheric Corrosion. *Progress in Natural Science // Materials International*. — 2018. — Vol. 28, No. 3. — Pp. 231–245.

95. Sato K., Yamamoto H., Kaneko Y. Influence of Surface Condition on Atmospheric Corrosion Behavior of Aluminum-Zinc Alloys // *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. — 2018. — Vol. 28, No. 1. — Pp. 113–122.

96. Staehle S.W. et al. Corrosion Behaviour of Sn-Pb Solder Alloys // *Advances in*

Electronics Packaging, ASME Proceedings, Vol. 2, Part B, Paper No. IMAPS2000-303, 2000, pp. 1217–1222.

97. Studies on the atmospheric corrosion of metals and anticorrosive coatings in Japan // Comparison of observed and calculated values, Corros., Eng., 1973, № 3.

98. Tsao C., Jiang H., He Y. Atmospheric Corrosion Prevention Strategies for Aircraft Structures // Chinese Journal of Aeronautics. — 2019. — Vol. 32, No. 5. — Pp. 1331–1343.

99. Van der Biest O., Deconinck J., Quentel F. Optimization of Protective Coatings Against Atmospheric Corrosion // Surface and Coatings Technology. — 2016. — Vol. 297.

100. Varga L., Horvath A., Nyiri B. Review of Current Approaches to Minimize Atmospheric Corrosion Damage // European Polymer Journal. — 2017. — Vol. 91. — Pp. 412–425.

101. Vernon J.G., Whitby C.P. The Nature of Corrosion Products Formed on Copper Exposed to the Atmosphere // Corrosion Science. — Vol. 13, No. 1. — 1973.

102. Wang Z.Y. et al. "Electrochemical Impedance Spectroscopy Studies of Nickel-Based Superalloys // Electrochimica Acta, vol. 53, issue 14, August 2008, pp. 4695–4703.

103. Wen Q., Zhu Y., Tang H. Atmospheric Corrosion Prediction Models Based on Machine Learning Algorithms // Industrial Lubrication and Tribology. — 2018. — Vol. 70, No. 6. — Pp. 637–646.

104. Wu X., Xu X., Huang J. Assessment of Atmospheric Corrosion Risk for Bridge Structures in Coastal Areas // Marine Georesources & Geotechnology. — 2019. — Vol. 37, No. 4. — Pp. 521–532.

105. Zhou X.L. et al. Effects of Microstructure on the Performance of Galvanized Steel // International Materials Reviews, vol. 50, no. 6, Taylor & Francis Group, 2005, pp. 361–383.

106. Griffith A.A. The Phenomena of Rupture and Flow in Solids // Philosophical Transactions of the Royal Society A. — 1920. — Vol. 221. — Pp. 163–198.

107. ГОСТ 9.040-74. Расчетно-экспериментальный метод ускоренного

определения коррозионных потерь в атмосферных условиях.

108. ГОСТ 9.308-85-Методы ускоренных коррозионных испытаний.

109. ГОСТ 9.311-87-Метод оценки коррозионных поражений.

110. ГОСТ-9.908-85-Методы определения показателей коррозии и коррозионной стойкости.

111. ГОСТ ISO 9223-2017 Коррозия металлов и сплавов. Коррозионная агрессивность атмосферы. Классификация, определение, оценка.

112. DIN EN ISO 9224 Коррозия металлов и сплавов. Коррозионная активность атмосферы. Основополагающие значения категорий коррозионной активности.

113. DIN EN ISO 9225 Коррозия металлов и сплавов. Коррозионная активность атмосферы. Измерение параметров окружающей среды, влияющей на коррозионную активность атмосферы.

114. DIN EN ISO 9226 Коррозия металлов и сплавов. Метод определения скорости коррозии стандартных образцов.

115. ISO 11844-1 Коррозия металлов и сплавов. Классификация низкой коррозионной активности атмосфер внутри помещений. Часть 1. Определение и оценка коррозионной активности внутри помещений.

116. ISO 11844-2 Коррозия металлов и сплавов. Классификация низкой коррозионной активности атмосфер внутри помещений. Часть 2. Определение коррозионного воздействия атмосфер в закрытых помещениях.

117. ISO 11844-3 Коррозия металлов и сплавов. Классификация низкой коррозионной активности атмосфер внутри помещений. Часть 3. Измерение параметров окружающей среды, влияющих на коррозионную активность внутри помещений.

118. ISO 9223-2017 Коррозия металлов и сплавов. Коррозионная активность атмосферы. Классификация, определение и оценка.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Категории коррозионной активности (агрессивности атмосферы)

Таблица - Категории коррозионной активности (агрессивности атмосферы)

«

Коррозионная категория	Коррозионная активность	Типичные среды	
		Внутри помещений	На открытом пространстве
C1	Очень низкая	Отапливаемые помещения с низкой относительной влажностью атмосферной среды с очень незначительным уровнем загрязнения, например, офисы, школы, музеи.	Сухие или холодные регионы, окружающая среда (атмосфера) с низким уровнем загрязнения и временем воздействия влажности, например, некоторые пустыни. Центральная Арктика, Антарктика
C2	Низкая	Неотапливаемые помещения (пространства) со средней температурой и относительной влажностью. Низкая частота конденсации и низкий уровень загрязнения, например, помещения для хранения, спортивные залы.	Атмосферные среды с умеренной температурой и с низким уровнем загрязнения (30 ; менее 5 мкг/м^3), например, сельские районы, малые города. Сухие или холодные регионы, атмосферная среда с коротким временем воздействия сырости, например, пустыни,

Коррозионная категория	Коррозионная активность	Типичные среды	
		Внутри помещений	На открытом пространстве
СЗ	Средняя	Помещения (или пространства) с умеренной частотой конденсации и умеренными загрязнениями от производственного процесса, например, заводы по производству пищевой продукции, прачечные, пивоварни, молокозаводы.	Регионы с умеренным климатом и атмосферной средой с умеренным или средним загрязнением (SO_2 от 5 мкг/м ³ до 30 мкг/м) или некоторым воздействием (присутствием) хлоридов, например городские районы, прибрежные районы с низким уровнем осаждения хлоридов. Субтропической и тропической зоны, атмосфера с низким уровнем загрязнения.

Коррозионная категория	Коррозионная активность	Типичные среды	
		Внутри помещений	На открытом пространстве
C4	Высокая	Пространства с высокой частотой конденсации и высоким уровнем загрязнения от производственного процесса, например, перерабатывающие предприятия (заводы), бассейны.	Регионы с умеренным климатом (или атмосферной средой) но с высоким уровнем загрязнения (SO_2 от 30 мкг/м ³ до 90 мкг/м ³) или существенным воздействием хлоридов, например, загрязненные городские районы, промышленные зоны, прибрежные районы без брызг соленой воды или сильным воздействием антиобледенительных солей (реагентов). Субтропической и тропической зоны, атмосфера со средним загрязнением
C5	Очень высокая	Пространства с очень высокой частотой конденсации и/или с высоким уровнем загрязнения от производственного	Регионы с умеренным климатом и субтропические районы, атмосферная среда с очень высоким уровнем загрязнения (SO_2 от 90 мкг/м ³ до 250 мкг м ³) и/или

Коррозионная категория	Коррозионная активность	Типичные среды	
		Внутри помещений	На открытом пространстве
СХ	Экстремальная	<p>Пространства с почти постоянной конденсацией или длительными периодами воздействия экстремальной влажности и/или с высоким уровнем загрязнения от производственного процесса, например, невентилируемые складские помещения во влажных тропических зонах с проникновением наружных загрязнений, в том числе, присутствующих в воздухе хлоридов и коррозионно-стимулирующих твердых частиц.</p>	<p>Субтропические и тропические регионы (с очень высоким уровнем времени воздействия влажности), атмосферная среда с очень высоким уровнем загрязнения SO₂ (свыше 250 мкг/м³), включая сопутствующие и производственные факторы и/или сильное воздействие (влияние) хлоридов, например, экстремально загрязненные промышленные районы, прибрежные и морские районы, случайный контакт с соляным туманом</p>

» [118].

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

Методики

Методика проведения ускоренных коррозионных испытаний металлов

Цель испытаний – получение экспериментальных данных для расчета коррозионных потерь металлов в процессе хранения и прогнозирования срока хранения цветных металлов.

Объект испытаний – плоские образцы металлов следующих размеров: 20 мм x 40 мм, толщина 2 - 4 мм.

Требования к образцам. Поверхность образцов не должна иметь видимых дефектов, таких как царапины, включения, трещины, точки и поры. Края образцов и края отверстий не должны иметь заусенцев.

Параметр шероховатости поверхности образцов – Rz20.

Испытуемые образцы должны быть промаркированы методом клеймения (порядковый номер образца).

Перед испытаниями поверхность образцов должна быть очищена и обезжирена. В случае необходимости поверхность образцов шлифуется, затем образцы обезжириваются органическими растворителями.

При очистке и обезжиривании образцов допускается применять мягкие щетки, кисти, вату, целлюлозу.

После обезжиривания допускается брать образцы только за торцы руками в хлопчатобумажных перчатках.

В процессе испытаний образцы подлежат визуальному осмотру и взвешиванию.

Ускорение коррозионных процессов достигается посредством интенсификации таких факторов, как температура и относительная влажность воздуха.

Температурно-влажностные условия проведения коррозионных испытаний в лабораторных условиях:

-температура воздуха T⁰C: + 20⁰C, +30⁰C, +50⁰C;

-относительная влажность воздуха H%: 70%, 80%, 95%.

Температура и относительная влажность контролируются с точностью ± 2°С

и $\pm 5\%$ соответственно.

Порядок и условия проведения коррозионных испытаний для одного вида металла представлен в таблице 1.

Таблица 1 - Порядок и условия проведения коррозионных испытаний для одного вида металла

№ п/п	Температура воздуха T ⁰ С	Влажность воздуха Н%	Количество образцов, шт.	Периодичность осмотров образцов
1	20 ⁰ С	70%	3	1 мес., 2 мес., 3 мес., 4 мес., 5 мес., 6 мес., 7 мес., 8 мес., 9 мес., 10 мес., 11 мес., 12 мес.
2	20 ⁰ С	80%	3	
3	20 ⁰ С	95%	3	
4	30 ⁰ С	70%	3	
5	30 ⁰ С	80%	3	
6	30 ⁰ С	95%	3	
7	50 ⁰ С	70%	3	
8	50 ⁰ С	80%	3	
9	50 ⁰ С	95%	3	
Итого:			27	

Образцы металлов помещаются в эксикатор с заданной влажностью, а затем эксикатор помещается в термостат с заданной температурой.

Образцы располагают таким образом, чтобы они не касались друг друга. Приспособления для крепления образцов должны изготавливаться из инертного материала. Испытания проводятся круглосуточно. Время испытаний отсчитывается с момента помещения образцов в эксикатор и установления параметров температурно-влажностного режима.

Время проведения испытаний – программа испытаний предусматривает проведение испытаний в течение 12 месяцев. В случае изменения внешнего вида металла до состояния, являющегося критическим для конкретного вида металла (определяется визуально), испытания прекращаются.

Осмотр образцов при испытаниях. Образцы перед испытанием осматриваются на отсутствие признаков коррозии. В процессе испытаний при осмотре регистрируются следующие изменения внешнего вида поверхности: цвет, потускнение поверхности, наличие и распределение видимых коррозионных дефектов.

В процессе коррозионных испытаний определяется масса каждого образца путем взвешивания на весах VIBRA HT с точностью до 0,001 г.

Время, необходимое для осмотра и взвешивания образцов одного вида металла, составляет 8 часов.

Оценка результатов испытания. После каждого съема образцов определяется их масса путем взвешивания с предварительной выдержкой в эксикаторе с силикагелем не менее 24 часов. Время периодических осмотров и съемов образцов в учитываемое время испытания не включается.

Критерием оценки результатов ускоренных испытаний является изменение массы образцов, состояние поверхности образцов и их химический состав.

Коррозионные потери рассчитывают по формуле:

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

где ΔM — разница между массой образца до начала испытаний и после испытаний,

S - площадь поверхности образца.

Для каждого металла, определяется критическая масса потерь - величина M_{cr} , характеризующая предельно допустимые коррозионные потери. Значения M_{cr} , являющиеся критерием прогноза срока хранения металла, определяются на основании:

- изменения внешнего состояния поверхности образцов цветных металлов в процессе коррозионных испытаний;
- полученных экспериментальных данных по изменению массы образцов цветных металлов в процессе коррозионных испытаний;
- фазового состава и толщины пленок на поверхности металлов в процессе коррозионных испытаний.

**Методика прогнозирования сроков хранения металлов,
предусматривающая проведение ускоренных коррозионных
испытаний и расчёты с использованием разработанной
оригинальной программы «Хранение-ЦМ»**

В качестве вспомогательной расчетной базы атмосферной коррозии металлов выбрана физико-химическая зависимость, 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. 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).

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

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,

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

Коэффициент резервирования вводят 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.

Расчет сроков хранения металлов производят 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 осуществляется в виде отдельной программы - файла, загружаемого и запускаемого из среды Maple. Программа допускает легкую интерактивную модификацию вводимых данных и параметров.

Вводимые данные для каждого металла: ежемесячные коррозионные потери.

Прогнозирование срока хранения металлов проводится с использованием количественного критерия M_{cr} (критическая масса потерь, характеризующая предельно допустимые коррозионные потери металла). M_{cr} определяется по результатам ускоренных лабораторных испытаний, проводимым по методике проведения ускоренных коррозионных испытаний металлов.

ПРИЛОЖЕНИЕ В

Акты внедрения и использования



**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ ПРОБЛЕМ ХРАНЕНИЯ
ФЕДЕРАЛЬНОГО АГЕНТСТВА ПО ГОСУДАРСТВЕННЫМ РЕЗЕРВАМ
(ФГБУ НИИПХ Росрезерва)**

АКТ ВНЕДРЕНИЯ

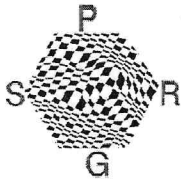
Настоящим актом подтверждаем, что разработанная Авдеевой Ларисой Константиновной в ходе выполнения диссертационной работы «Влияние условий хранения металлов в закрытых помещениях на механизм и кинетику их коррозионной деградации» методика проведения ускоренных испытаний и прогнозирования сроков хранения металлов внедрена в ФГБУ НИИПХ Росрезерва.

На основании методики прогнозирования сроков хранения металлов разработан стандарт организации, регламентирующий сроки и условия хранения цветных металлов.

Врио директора



А.В. Кораблин



Научно-техническое внедренческое предприятие «Поверхность» (ООО)
127006, Москва, пер. Старопименовский, д. 6, стр. 1, кв. 4
тел/факс (495) 7779410, e-mail: info@sprg.ru <https://www.sprg.ru/>

Акт об использовании

Настоящим актом подтверждаем, что ООО НТВП «Поверхность» верифицировало полученные в рамках диссертационной работы Авдеевой Ларисы Константиновны «Влияние условий хранения металлов в закрытых помещениях на механизм и кинетику их коррозионной деградации» результаты, описывающие температурно-временные зависимости процессов коррозии на поверхности различных металлов.

Эти данные о морфологии и составе поверхности различных металлов, испытанных в разных условиях среды, используются в экспертных работах ООО НТВП «Поверхность» при оценке коррозионных повреждений.

Заместитель директора,
к.ф.-м.н.



Д.Л. Вайнштейн

141113, Московская обл., г.о. Щелково, п. Краснознаменский,
ул. Мальцево, д. 30А, стр. 2, помещ. 52
Тел: (495) 960-00-19, (985) 960-00-19 E-mail: systech@aha.ru

Акт об использовании

Настоящим актом подтверждаем, что результаты проведенных исследований в рамках диссертационной работы Авдеевой Ларисы Константиновны «Влияние условий хранения металлов в закрытых помещениях на механизм и кинетику их коррозионной деградации» использованы:

1. При разработке алгоритма и расчетных математических моделей прогнозирования сроков хранения металлов (Al, Cu, Ni, Co, Sn, Zn и Pb) в закрытых помещениях (низкоррозионной среде) с учетом подходов действующих государственных и зарубежных стандартов по коррозии металлов и сплавов.

2. При разработке/уточнении/обобщении долгосрочных моделей для коррозионного поведения металлов и сроков их хранения в различных условиях.

Генеральный директор

Зацепин В.М.

