

УДК 620.165.79

DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-86-94

С.А. Каримова¹, А.Е. Кутырев¹, М.А. Фомина¹, Д.В. Чесноков¹**МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ВОЗДЕЙСТВИЯ АГРЕССИВНЫХ КОМПОНЕНТОВ ПРОМЫШЛЕННОЙ АТМОСФЕРЫ НА МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ В КАМЕРЕ СОЛЕВОГО ТУМАНА**

С целью разработки методов коррозионных испытаний материалов, узлов, изделий для оценки работоспособности приборов во всеклиматических условиях эксплуатации проведено моделирование процессов воздействия агрессивных компонентов промышленной атмосферы на металлические материалы в камере солевого тумана (КСТ). Предложено два подхода к разработке модели, заключающиеся в растворении и последующей диссоциации агрессивных компонентов атмосферы в фазовой пленке влаги на металлической поверхности, а также в совместной адсорбции агрессивных компонентов атмосферы и паров воды на металлической поверхности. При разработке методов испытаний представляется предпочтительным использовать только один подход, связанный с образованием фазовой пленки влаги. С учетом этого проведены испытания образцов модельных материалов, используемых в приборостроении, в КСТ с распылением раствора сернистокислого натрия. Установлено, что продолжительность безотказной работы испытываемых систем материалов зависит от логарифма концентрации распыляемого раствора, что дает возможность использования положений ГОСТ Р 51372–99 для разработки метода испытаний с целью определения работоспособности приборов и оборудования.

Ключевые слова: ускоренные коррозионные испытания, методы испытаний, условия эксплуатации, оценка работоспособности, моделирование процессов.

Modeling of processes of influence of aggressive components of the industrial atmosphere on metal materials in the salt spray chamber (SSC) is carried out. It is made for development of methods of corrosion tests of materials for assessment of operability of devices in all weather conditions of operation. Two approaches for development of model are offered: dissolution and dissociation of aggressive components of the atmosphere in phase film of moisture on metallic surface; joint adsorption of aggressive components of the atmosphere and vapors of water on metallic surface. For development of testing method preferably have to use phase film model. Tests of systems of the materials used in instrument making in SSC with spraying of solution of sulfite sodium have been carried out. It is established that error-free running time of these systems of materials depends on logarithm of concentration of sprayed solution. It gives the chance of use of provisions state standard specifications R 51372–99 for development of test method for the purpose of determination of operability of devices and the equipment.

Keywords: accelerated corrosion tests, test methods, operating conditions, working capacity assessment, modeling of processes.

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации [Federal state unitary enterprise «All-Russian scientific research institute of aviation materials» State research center of the Russian Federation] E-mail: admin@viam.ru

Введение

По оценкам специалистов >60% случаев отказа оборудования связано с воздействием влаги и тепла [1–3]. Вследствие коррозионного воздействия происходят аварии на транспорте, на производстве и в жилищно-коммунальном хозяйстве. И если аварии в ряде отраслей промышленности сопровождаются в основном экономическими и экологическими последствиями, то в авиации отказ оборудования может привести к человеческим жертвам. Все материалы и конструкции, применяемые в авиации, должны испытываться, причем данные испытания должны с высокой степенью надежности гарантировать их работоспособность во всеклиматических условиях эксплуатации. В связи с этим особое внимание уделяется разработке новых методов испытаний авиационных мате-

риалов и конструкций. Испытанию подвергают материалы и изделия при воздействии как механических нагрузок [4–6] и климатических факторов [7, 8], так и при совместном воздействии механических нагрузок и коррозионно-агрессивной среды [9, 10]. Большое внимание уделяется также и натурным [2] и ускоренно-натурным испытаниям [11, 12].

В ближайшие 20 лет отечественный рынок гражданской и военной авиационной техники будет иметь большие перспективы развития. Разработка методов испытаний, позволяющих определять работоспособность приборов и оборудования при воздействии агрессивных компонентов окружающей среды, является актуальной задачей. В настоящий момент работоспособность приборов во всеклиматических условиях определяется со-

гласно ГОСТ 30630.0.0–99 «Методы испытаний на стойкость к внешним воздействующим факторам машин, приборов и других технических изделий. Общие требования». Общая методика разработки ускоренных испытаний предусмотрена в ГОСТ Р 51372–99 «Методы ускоренных испытаний на долговечность и сохраняемость при воздействии агрессивных и других специальных сред для технических изделий, материалов и систем материалов. Общие положения».

Классификация типов атмосфер по содержанию в них агрессивных компонентов приводится в ГОСТ Р 51801–2001 «Общие требования к машинам, приборам и другим техническим изделиям в части стойкости к воздействию агрессивных и других специальных сред». В числе действующих находится ГОСТ Р 51802–2001 «Методы испытаний на стойкость к воздействию агрессивных и других специальных сред машин, приборов и других технических изделий», в котором приведены методы ускоренных испытаний в камере с указанием коэффициентов ускорения для атмосфер, содержащих один или смесь агрессивных компонентов (SO_2 , NO_3 , и т. д.). Благодаря этому реализуется возможность установления срока службы безотказной работы приборов при воздействии внешних факторов. Данные испытания проводят в климатической камере. При этом агрессивную атмосферу в ней создают, используя баллоны с газовой смесью с заведомо известным (заданным) составом. Кроме того, состав атмосферы должен контролироваться методами химического анализа.

Применение широко распространенного на данный момент оборудования – камер солевого тумана (КСТ) – для ускоренных испытаний приборов и механизмов без применения газового оборудования предусмотрено в ГОСТ Р 52763–2007 «Методы испытаний на стойкость к климатическим внешним воздействующим факторам машин, приборов и других технических изделий. Испытания на воздействие солевого тумана». Однако согласно данному стандарту испытание осуществляется в среде NaCl , т. е. имитируется воздействие приморской атмосферы.

Метод испытаний в КСТ на стойкость к воздействию атмосферы с агрессивными компонентами реализуется по стандарту организации СТО 1-595-7-354–2007 «Методы ускоренных испытаний в условиях, имитирующих приморско-промышленную атмосферу». Стандарт позволяет испытывать металлические материалы и элементы конструкций, в том числе и с наличием защитных покрытий, на стойкость к воздействию таких агрессивных компонентов атмосферы, как SO_3 , SO_2 , NO_3 , NH_3 . Воздействие агрессивных компонентов атмосферы на металлические материалы в данном стандарте имитируется таковым в растворах соответствующих солей, распыляемых в камере. Поскольку согласно механизму воздействия атмосферы с содержанием таких агрессивных

компонентов, как SO_2 , NH_3 , NO_2 , SO_3 , H_2S , Cl_2 , HCl , на металлы предполагается их первоначальная абсорбция в пленке влаги, образующейся на металлической поверхности при определенной влажности, и дальнейшая диссоциация на ионы, то такой методологический подход определенно оправдан, так как позволяет исключить при проведении ускоренных испытаний целый ряд операций (приготовление газовой смеси, ее контроль).

Однако использование данного стандарта для оценки стойкости материалов в условиях эксплуатации затруднено из-за отсутствия достаточного количества экспериментальных данных, позволяющих получить соответствующую корреляционную зависимость.

С учетом изложенного необходимо провести дальнейшее совершенствование указанного СТО, в котором должна быть отражена методика ускоренных испытаний в КСТ для оценки работоспособности приборов, прежде всего, используемых в авиации, с учетом:

- срока службы приборов;
- климатических условий согласно

ГОСТ Р 51802–2001.

Подобная методика должна содержать коэффициенты ускорения испытаний, т. е. величин, показывающих – во сколько раз уменьшается значение показателей долговечности или срок сохраняемости при испытаниях относительно гарантийных показателей, заданных до ввода в эксплуатацию. На практике под коэффициентом ускорения $K_{\text{уск}}$ понимают величину, показывающую – во сколько раз уменьшается продолжительность испытаний τ_n по сравнению со сроком эксплуатации $\tau_{\text{экс}}$:

$$K_{\text{уск}} = \frac{\tau_{\text{экс}}}{\tau_n} \quad (1)$$

Разработку методов ускоренных испытаний осуществляют по ГОСТ Р 51372–99 «Методы ускоренных испытаний на долговечность и сохраняемость при воздействии агрессивных и других специальных сред для технических изделий, материалов и систем материалов», в соответствии с которым определяют срок сохраняемости (L – время до наступления отказа в работоспособности системы материалов), а также влияние на него следующих факторов: влажности Rh , температуры T и концентрации агрессивного компонента C . Согласно ГОСТ Р 51372–99 искомая зависимость описывается следующими уравнениями:

$$L = Ae^{\frac{B}{T}} \cdot C^{-m} \cdot Rh^{-n} \quad ; \quad (2)$$

$$\lg L = A' + \frac{B'}{T} - m \cdot \lg C - n \cdot \lg Rh \quad ,$$

где A , A' , B , B' , m и n – постоянные коэффициенты.

В ходе экспериментов получают зависимость срока безотказной работы системы L от вышепе-

речисленных факторов испытаний согласно уравнениям (2):

$$\begin{aligned} \lg L &= f(\lg C) \text{ при } Rh = \text{const}; T = \text{const}; \\ \lg L &= \varphi(\lg Rh) \text{ при } C = \text{const}; T = \text{const}; \\ \lg L &= \psi(T) \text{ при } Rh = \text{const}; C = \text{const}. \end{aligned}$$

Коэффициент ускорения определяют в результате статистической обработки полученных в ходе экспериментов зависимостей по формуле:

$$\lg K_{\text{уск}} = a_2 \left(\frac{1}{T_{\text{экс}}} - \frac{1}{T_{\text{и}}} \right) + a_3 \cdot \lg \frac{C_{\text{экс}}}{C_{\text{и}}} + a_4 \cdot \lg \frac{Rh_{\text{экс}}}{Rh_{\text{и}}}, \quad (3)$$

где величины a_2 , a_3 и a_4 соответствуют величинам B' , m и n в уравнениях (2).

С учетом эмпирических зависимостей определяют соответствующие коэффициенты ускорения, на основе которых и разрабатывают режимы испытаний приборов в соответствии с предполагаемыми условиями их эксплуатации согласно ГОСТ Р 51802–2001.

Материалы и методы

В данной работе предусматривается создание стандартов на испытания приборов, изделий, а также материалов при воздействии агрессивных сред с использованием камер солевого тумана. Один из испытательных параметров (влажность атмосферы) будет оставаться постоянным в ходе всех экспериментов и равным 98%. Кроме того, температура испытаний также будет задаваться постоянной – равной 35°C. Соответственно при разработке стандарта испытаний необходимо получить зависимость срока безотказной работы L от концентрации агрессивных веществ.

Для определения зависимости выбраны следующие наиболее распространенные типовые системы металл/покрытие:

- алюминиевый сплав Д16-Т – без покрытия, химически окислованный (Хим.Окс) и анодированный (Ан.Окс.нхр);
- сталь 30ХГСА – с цинковым покрытием и хромированием (Ц9.хр), с кадмиевым покрытием и хромированием (Кд9.хр) и с комбинированным модифицированным покрытием на основе цинка (Ц-09.фос.окс);
- пассивированная бронза БрАЖ9-2.хр.

Определение отказа материала в процессе испытаний можно проводить либо неразрушающими методами контроля, либо визуально. В соответствии с выбором систем, критерием отказа при визуальном осмотре следует считать появление видимых следов коррозии. Так, для систем на основе алюминия – это образование видимых продуктов коррозии белого цвета, для систем на основе стали – появление следов коррозии подложки рыжего цвета (ржавчины), а для бронзы – появление коррозионных поражений зеленого либо синего оттенка.

Для разработки метода определения работо-

способности приборов и оборудования определим в данной работе соотношение, позволяющее перейти от концентрации агрессивного компонента в атмосфере к концентрации агрессивного компонента в растворе, распыляемом в КСТ.

Определение концентрации химических веществ для имитации промышленной атмосферы с определенным количеством агрессивных компонентов

В действующем стандарте организации СТО 1-595-7-354–2007 «Методы ускоренных испытаний в условиях, имитирующих приморско-промышленную атмосферу» регламентирован порядок проведения испытаний образцов и изделий в испытательной камере солевого тумана. Для имитации приморско-промышленной атмосферы – в частности воздействия таких агрессивных компонентов атмосферы, как SO_3 , SO_2 , Cl , оксиды азота – применяют водные растворы солей, соответствующие указанным газам. Расчет основан на хорошей растворимости агрессивных компонентов атмосферы и дальнейшей их гидратации на ионы с учетом соотношения между молярными массами газа и соответствующей соли:

$$K = \frac{M_{\text{соли}}}{M_{\text{газа}}} \cdot A, \quad (4)$$

где K – концентрация соли; A – концентрация агрессивного компонента (газа).

Для имитации атмосферы, содержащей SO_2 , используют соль Na_2SO_3 , концентрацию которой определяют по формуле

$$K(\text{Na}_2\text{SO}_3) = 1,97 \cdot A \text{ мг/л}; \quad (5)$$

– для SO_3 – соль Na_2SO_4 – согласно уравнению

$$K(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 1,48 \cdot A \text{ мг/л}; \quad (6)$$

– для Cl – соль NaCl – согласно уравнению

$$K(\text{NaCl}) = 1,65 \cdot A \text{ мг/л}. \quad (7)$$

Для имитации атмосферы, содержащей оксиды азота, используют соли NaNO_2 и NaNO_3 в равных количествах:

$$K(\text{NaNO}_2 + \text{NaNO}_3) = 1,67 \cdot A \text{ мг/л}. \quad (8)$$

Испытания необходимо проводить по ГОСТ РВ 20.57.416–98 при следующих концентрациях газов: 75 мг/м³ SO_2 – п.п. 5.36.3.5; 1000 мг/м³ NH_3 – п.п. 5.36.5.4; 100 мг/м³ NO_2 – п.п. 5.36.8.6.

Согласно уравнениям (4), (5) и (8), концентрация химических компонентов для приготовления раствора составит: $C_{\text{Na}_2\text{SO}_3} = 1,4 \cdot 10^{-4}$ г/л; $C_{\text{NH}_4\text{OH}} = 2 \cdot 10^{-3}$ г/л; $C_{\text{NaNO}_2} = 1,67 \cdot 10^{-4}$ г/л. Данные концентрации находятся в пределах значений примесей для водопроводной воды, кроме того, приготовление растворов подобных концентраций само по себе затруднительно.

Рассмотрим далее проведение ускоренных испытаний для имитации атмосферы, классифицируемой как Х04.4, согласно ГОСТ Р 51801–2001. Номинальные значения концентраций агрессивных компонентов составляют: 0,2 мг/м³ SO_2 , 20 мг/м³ Cl , 0,3 мг/м³ NO_2 .

Согласно ГОСТ Р 51372–99 концентрации агрессивных компонентов для проведения ускоренных испытаний примем в пределах: SO_2 – от 6 мг/м^3 до 6 г/м^3 , Cl^- – от 400 мг/м^3 до 400 г/м^3 , NO_2 – от 4 мг/м^3 до 4 г/м^3 . Получим следующие значения концентрации химических компонентов в растворе:

$$C_{\text{Na}_2\text{SO}_3} - \text{от } 6 \cdot 10^{-6} \text{ до } 6 \cdot 10^{-3} \text{ г/л;}$$

$$C_{\text{NaCl}} - \text{от } 4 \cdot 10^{-4} \text{ до } 0,4 \text{ г/л;}$$

$$C_{\text{NaNO}_3} - \text{от } 4 \cdot 10^{-6} \text{ до } 4 \cdot 10^{-3} \text{ г/л.}$$

Следует отметить, что даже верхний предел концентрации хлорида натрия, рассчитанный по СТО 1-595-7-354–2007, в 75 раз меньше концентрации 3%-ного раствора NaCl , используемого при ускоренных испытаниях КСТ. Далее предложен механизм имитации воздействия агрессивных компонентов, а также возможные методы расчета концентрации рабочего раствора для проведения ускоренных испытаний.

Моделирование процесса атмосферной коррозии в КСТ при наличии агрессивных компонентов

Атмосферная коррозия протекает вследствие образования на поверхности металлов пленки влаги [13], толщина которой, зависящая от влажности воздуха, и определяет скорость протекания атмосферной коррозии. Примеси воздуха сильно влияют на скорость атмосферной коррозии:

- увеличивают конденсацию влаги из воздуха;
- посторонние газы (SO_2 , NH_3 , NO_2 , SO_3 , H_2S , Cl_2 , HCl), растворяясь в пленке влаги, диссоциируют на ионы.

Последнее увеличивает электропроводность пленки влаги и гигроскопичность продуктов коррозии. Ионы могут действовать как депассиваторы, комплексообразователи, а также в качестве катодных деполляризаторов.

Согласно работам [14, 15], по мере утолщения адсорбционной пленки влаги на поверхности металла происходит ослабление воздействия поверхностных сил. Чем толще образуемый слой влаги, тем он ближе по свойствам к объемному. Молекулы воды обретают большую подвижность и способны диссоциировать растворенный газ.

При ускоренных коррозионных испытаниях в КСТ влажность воздуха составляет 98%, тогда толщина пленки влаги на поверхности металла достигает достаточно больших величин. Наличие большого количества агрессивных компонентов способствует увеличению ее толщины, вследствие чего пленку влаги на поверхности металла по свойствам можно рассматривать как объемную фазу. Основное влияние на скорость коррозии будет оказывать концентрация ионов, образующихся в результате растворения и последующей диссоциации агрессивных газов из атмосферы.

При контакте газовой фазы с жидкостью начинается процесс растворения газов в жидкости, который завершается при достижении его равновесной концентрации. Равновесная концентрация растворенного газа зависит от его парциального давления p_r . Согласно закону пропорциональности растворимость газа C_r будет определяться по формуле

$$C_r = C_r^0 \cdot p_r. \quad (9)$$

При этом следует отметить, что растворимость газов C_r^0 в водных растворах – достаточно малая величина (растворимость кислорода при нормальных условиях составляет $\sim 10 \text{ мг/л}$), за исключением газов, которые будучи растворены в воде диссоциируют на ионы – SO_2 , NH_3 , NO_2 , SO_3 , H_2S , Cl_2 , HCl . Величины растворимости газов в этих случаях могут достигать значений $\sim 100 \text{ г/л}$.

Стандартами ГОСТ Р 51802–2001 и ГОСТ РВ 20.57.416–98 рекомендуется проведение ускоренных коррозионных испытаний в газовой атмосфере с повышенным содержанием агрессивных компонентов, влажности и температуры. При этом основная роль агрессивных компонентов атмосферы на процессы коррозии заключается во влиянии, которое оказывают ионы, образующиеся в результате диссоциации газов. Следовательно, при проведении ускоренных испытаний необходимо реализовать систему, обеспечивающую ионный состав пленки влаги, соответствующий испытательному составу атмосферы. Однако приготовление определенной концентрации газовой фазы, которая в дальнейшем будет определять ионный состав пленки влаги на поверхности металла, технологически более сложный процесс, чем приготовление раствора, соответствующего составу пленки влаги. К тому же процесс равновесия между газовой и жидкой фазой устанавливается в течение некоторого периода времени.

В КСТ влажность воздуха, а также солевой баланс поддерживается разбрызгиванием раствора, уже содержащего определенное количество ионов (SO_3^{2-} , NH_4^+ , Cl^- и т. д.). При разбрызгивании образуется коллоидный раствор жидкости в воздухе (туман). Под действием силы тяжести частички жидкости осаждаются на испытываемой поверхности металла. С учетом высокой влажности в КСТ испарением воды с поверхности коллоидных частичек и соответствующим повышением концентрации ионов в них можно пренебречь, т. е. ионный состав влаги на поверхности образцов должен соответствовать концентрации распыляемого раствора.

Расчет концентрации химических компонентов для имитации коррозии в атмосфере с определенным содержанием агрессивного компонента в КСТ (метод 1)

Данный метод расчета основан на растворимости газов в жидкости. Для моделирования процес-

са коррозии рассмотрим систему «агрессивная атмосфера–поверхность металла» при повышенных значениях влажности (98%) и содержании агрессивного компонента (~100 мг/м³), значительно превышающем его содержание в атмосфере воздуха. При этом на поверхности металла образуется видимая глазу пленка влаги, похожая по свойствам на объемную фазу. С течением времени в системе между концентрацией агрессивного компонента в атмосфере и концентрацией соответствующего ему иона в пленке влаги установится равновесие. Концентрация растворенного газа будет определяться согласно уравнению (9).

Экспериментальные данные по растворимости газа в воде приведены в [16], где они представлены в виде зависимости коэффициента Генри (H) от температуры согласно уравнению

$$\ln H = A + \frac{B}{T} + C \cdot \ln(T) + DT.$$

Данные для расчета коэффициента Генри для газов SO₂, NH₃, H₂S приведены в табл. 1.

Коэффициент Генри связан с молярной долей растворенного в воде газа N_i^{ед} (при p_r=1 ат) следующим соотношением $H=1/N_i^{ед}$. Молярная доля связана с молярностью m соотношением $N = \frac{m_i}{m_i + 55,6}$, где 55,6 – число молей воды в 1 кг.

С учетом выражения (9) получаем соотношение для определения концентрации $C = \frac{55,6}{H} \cdot p_r \cdot M$ [г/л],

где M – молярная масса газа. Концентрация соли будет определяться следующим уравнением:

$$C_{соли} = \frac{55,6}{H} \cdot p_r \cdot M_{соли}. \quad (10)$$

Поскольку в объеме 1 м³ содержится 1295 г воздуха, то парциальное давление p_r связано с концентрацией агрессивного компонента A (г/м³) выражением:

$$p_r = \frac{1295}{A}.$$

Окончательно получим соотношение

$$C_{соли} = \frac{4,3 \cdot 10^{-2}}{H} \cdot A \cdot M_{соли}. \quad (11)$$

Данные для определения концентрации соли по уравнению (11) при различных температурах испытаний для концентрации агрессивного компонента A=1 г/м³ приведены в табл. 2.

Расчет концентрации химических компонентов для имитации коррозии в атмосфере с определенным содержанием агрессивного компонента в КСТ (метод 2)

Данный метод расчета основан на экспериментальных данных по адсорбируемости газов поверхностью металлов. Для моделирования возьмем систему «агрессивная атмосфера–поверхность металла» при повышенном значении влажности (98%) и небольшом содержании агрессивного компонента (до 10 мг/м³). В этом случае образуется пленка влаги толщиной, при которой сказывается действие сил адсорбции. Расчет проводят исходя из начальной концентрации агрессивного компонента (SO₂, NH₃, NO₂) A=1 мг/м³.

Агрессивный компонент SO₂. Расчет основан на экспериментальных данных работы [15] – по величине количества монослоев H₂O и SO₂ при их адсорбции на влажной поверхности металла из газовой фазы. При отношении парциальных давлений p_{SO₂} / p_{H₂O} в камере, равном 2, и влажности 98% отношение количеств монослоев SO₂ / H₂O_{адс} составило 0,75. Отсюда определим концентрацию SO₂ (SO₂^{альс}) для других значений парциального давления сернистого газа p_{SO₂}

$$x = \frac{0,75 \cdot p_{SO_2}}{2 \cdot p_{H_2O(98\%)}}. \quad (12)$$

Найдем p_{H₂O(98%)}. Давление насыщенного пара воды при 20°C равно 17,36 мм рт. ст. или 0,02284 ат; p_{H₂O(98%)}=0,02284·0,98=0,02785 ат.

Найдем p_{SO₂} при концентрации 1 мг/м³. В объеме 1 м³ содержится 1295 г воздуха,

$$p_{SO_2} = \frac{1 \cdot 10^{-3}}{1295} = 0,77 \cdot 10^{-6} \text{ ат. Отсюда получим выра-}$$

Таблица 1

Константы для расчета коэффициента Генри для газов SO₂, NH₃ и H₂S

Газ	A	B	C	D
SO ₂	12,7283	-2873,97	-0,302987	–
NH ₃	79,459	-1097,2	-16,5661	0,00602678
H ₂ S	147,273	-8229,4	-20,2378	-0,0012945

Таблица 2

Концентрация соли (C_{соли}) при концентрации газа 1 г/м³

Газ	Соль	C _{соли} , г/л, при температуре, °C						
		25	27	30	35	40	45	50
SO ₂	Na ₂ SO ₃	0,1403	0,1323	0,1199	0,103	0,089	0,0772	0,0674
NH ₃	NH ₄ OH	0,7552	0,7029	0,6246	0,494	0,3634	0,2328	0,1022
NO ₂	NaNO ₃	0,119	0,1121	0,1017	0,0873	0,0754	0,0655	0,0571
H ₂ S	Na ₂ S	0,0062	0,0059	0,0055	0,005	0,0046	0,0042	0,0039

жение для x

$$x = \frac{0,75 \cdot 0,77 \cdot 10^{-6}}{2 \cdot 0,02785} = 1,0368 \cdot 10^{-5}, \quad (13)$$

умножим значение x на количество молей воды в 1 л

$$m_{\text{SO}_2} = 1,0368 \cdot 10^{-5} \cdot 55,6 = 5,76 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л} \quad (14)$$

или

$$m_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = m_{\text{SO}_2} \cdot \frac{M_{\text{Na}_2\text{SO}_4}}{M_{\text{SO}_2}} = 5,76 \cdot 10^{-4} \cdot 1,97 = 0,001136 \text{ моль/л}, \quad (15)$$

в итоге получим соотношение

$$C_{\text{Na}_2\text{SO}_3} = m_{\text{Na}_2\text{SO}_3} \cdot M_{\text{Na}_2\text{SO}_3} = 0,14 \text{ г/л}. \quad (16)$$

Агрессивный компонент NH₃. Данные по адсорбции аммиака отсутствуют. При решении задачи примем соотношение между адсорбцией газов SO₂ и NH₃ таким же, как значения растворимости в воде указанных газов

$$\text{NH}_{3\text{адс}} / \text{SO}_{2\text{адс}} = C_{\text{NH}_3} / C_{\text{SO}_2}. \quad (17)$$

Согласно работе [17] растворимость аммиака при 20°C составит 532 г/л. Растворимость сернистого газа при той же температуре равна 108,6 г/л. Внесем изменения в уравнения (12 и 13) с учетом

множителя $\text{SO}_{2\text{адс}} / \text{H}_2\text{O}_{\text{адс}}$ согласно уравнению (17):

$$x = \frac{0,75 \cdot p_{\text{NH}_3}}{2 \cdot p_{\text{H}_2\text{O}(98\%)}} \cdot \frac{C_{\text{NH}_3}}{C_{\text{SO}_2}} = 5,079 \cdot 10^{-5}. \quad (18)$$

При пересчете на гидроксид натрия в соответствии с уравнениями (14–16) получим:

$$C_{\text{NH}_4\text{OH}} = 0,19 \text{ г/л}. \quad (19)$$

Для азотнокислого аммония получим:

$$C_{\text{NH}_4\text{NO}_3} = 1,06 \text{ г/л}. \quad (20)$$

Агрессивный компонент NO₂. Данные по растворимости диоксида азота отсутствуют. В этом случае, с учетом диссоциации NO₂, в качестве допущения примем, что его растворимость не будет существенно отличаться от растворимости сернистого газа. Для расчета согласно выражениям (12–16) для NaNO₃ воспользуемся уравнением:

$$C_{\text{NaNO}_3} = 0,082 \text{ г/л}. \quad (21)$$

Вопрос определения корректности того или иного метода, а также границы их применимости нуждается в дальнейшем изучении. Экспериментальное подтверждение возможно путем непосредственных измерений состава пленки влаги на металлической поверхности при выдержке в атмосфере с заданной концентрацией агрессивного компонента. Подобное исследование по измерению количества хлоридов, образующихся на поверхности образцов из сплава Д16 при их выдержке в КСТ с разбрызгиванием раствора 3%-ного

NaCl, было опубликовано в работе [18]. Однако в процессе испытаний на поверхности образцов образовывались слабо растворимые продукты коррозии с определенным содержанием агрессивного компонента. Их учет в процессе эксперимента не позволяет подтвердить взаимосвязь, отмеченную в работе [18], между концентрацией испытательного раствора и содержанием агрессивного компонента на поверхности образца.

С учетом того, что модель 1 базируется на представлениях, которые предполагают диссоциацию растворенных газов в воде, она может быть отнесена к периоду воздействия атмосферы, при котором на поверхности металла образуются фазовые слои влаги. Применение модели 2 (поскольку она выведена из условий адсорбции газов, в том числе и паров воды на поверхности металла) возможно в тот период, когда на поверхности металла образуются адсорбционные слои влаги. Согласно существующим моделям атмосферной коррозии [18–20], суммарное коррозионное воздействие K определяется как

$$K = K_a \cdot \sum \tau_a + K_\phi \cdot \sum \tau_\phi,$$

где K_a , K_ϕ – скорости коррозии металлов под адсорбционными и фазовыми слоями воды; $\sum \tau_a$, $\sum \tau_\phi$ – суммарное время нахождения адсорбционных и фазовых слоев влаги на металлах.

Следовательно, при моделировании воздействия атмосферной коррозии необходимо проводить циклические испытания, под которыми подразумевают распыление растворов, рассчитанных по моделям 1 и 2. Однако с учетом того факта, что наибольшее воздействие климатических факторов на материалы оказывается при повышенной влажности, т. е. в период τ_ϕ , установление параметров испытаний по определению работоспособности оборудования возможно только за счет воздействия именно в указанный период. В этом случае в КСТ следует создать условия испытаний при высокой влажности с концентрацией агрессивного компонента в распыляемом растворе, рассчитанной по модели 1.

В соответствии с разрабатываемой методикой проведены испытания представленных систем в КСТ с распылением раствора сернистокислого натрия для имитации воздействия сернистого газа в атмосфере. Выбраны следующие концентрации растворов Na₂SO₃: 1; 10 и 30 г/л, что соответствует следующим концентрациям сернистого газа: 10; 100 и 300 г/м³. Испытания проводили в течение 90, 30 и 20 сут для растворов концентраций 1; 10 и 30 г/л соответственно.

Результаты

На образцах алюминиевого сплава Д16-АТ без защитного покрытия наблюдается потемнение поверхности, а также образование точечных коррозионных поражений диаметром <1 мм (рис. 1, а).

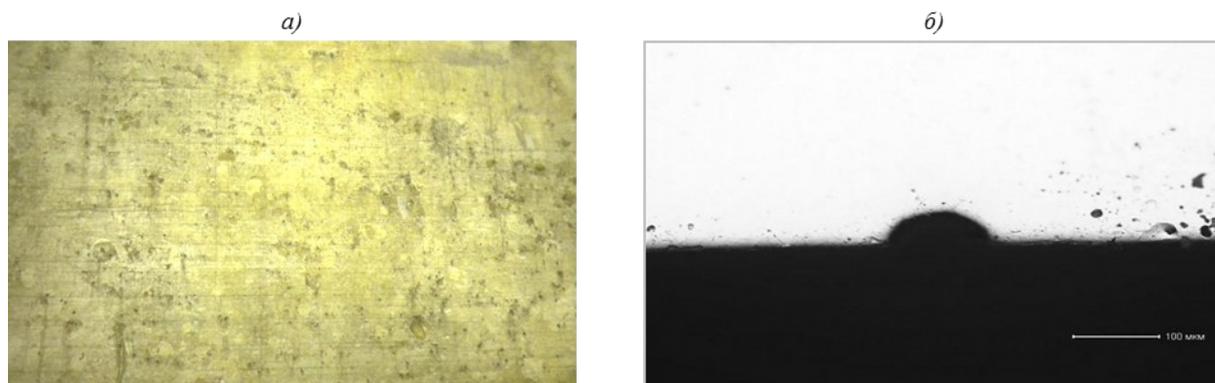


Рис. 1. Внешний вид образца из алюминиевого сплава Д16-АТ без защитного покрытия (а) и с коррозионным очагом на микрошлифе (б)

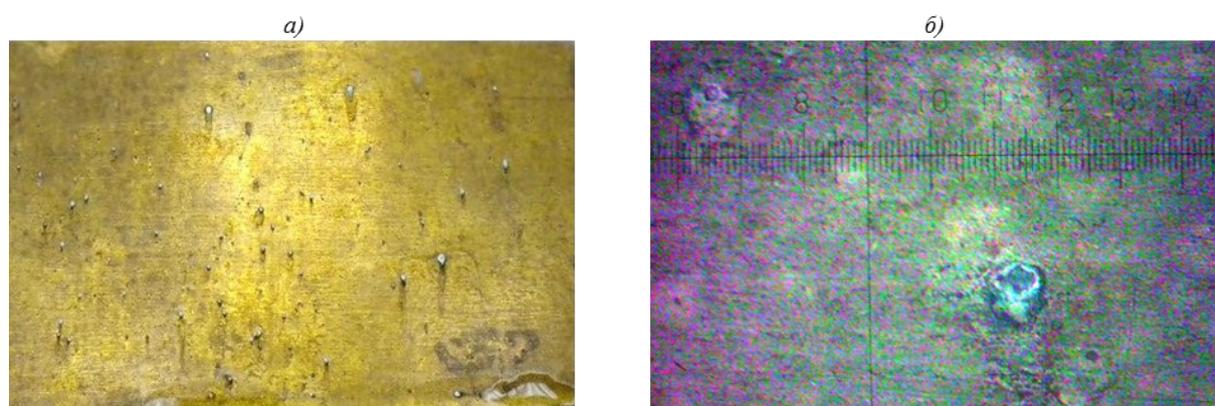


Рис. 2. Внешний вид образца из пассивированной бронзы БрАЖ9-2 (а) и с коррозионным очагом на образце (б – $\times 8$)

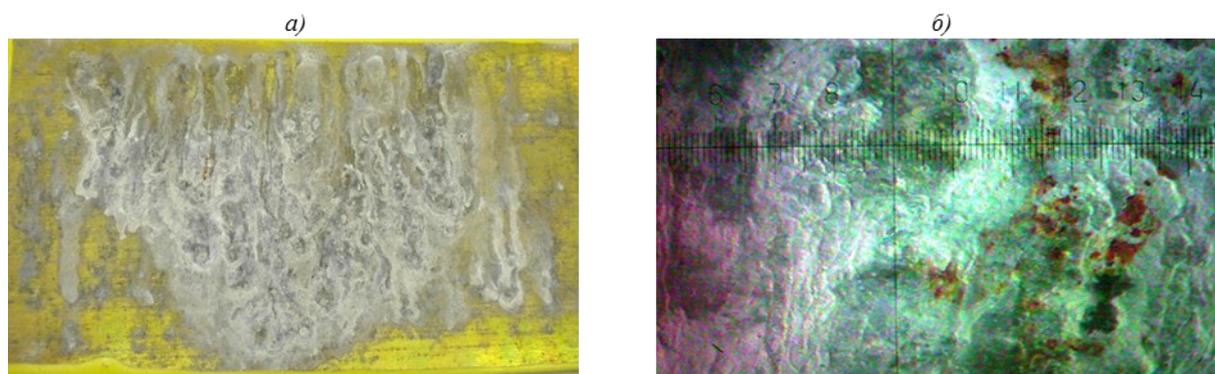


Рис. 3. Внешний вид образца из стали 30ХГСА с хромированным цинковым покрытием (а) и коррозионное поражение стали (б – $\times 8$)

Таблица 3

Сроки безотказной работы (L) для исследуемых систем материалов при различных концентрациях сернистоокислого натрия в растворе, распыляемом в КСТ

Материал	Значения L , сут, при концентрации сернистых соединений, г/л		
	1	10	30
Сплав Д16-АТ	60	28	20
Сталь 30ХГСА (Ц9.хр)	90	32	18
Бронза БрАЖ9-2.хр	70	28	13

Проведен металлографический анализ образцов из сплава Д16-АТ без защитного покрытия после испытаний в КСТ с примесями сернистых соединений при 30 г/л концентрации реагента Na_2SO_3 . Металлографические исследования показали наличие на микрошлифах единичных коррозионных очагов местного характера максимальной глубиной 40 мкм (рис. 1, б). В качестве критерия отказа работоспособности материала принимали образование на поверхности видимых точечных поражений, заполненных продуктами коррозии белого цвета.

На алюминиевых образцах из сплава Д16-АТ с неметаллическими неорганическими покрытиями (химическое анодирование, анодное оксидирование) наблюдается незначительное потемнение поверхности. В течение всего периода испытаний системы Хим.Окс и Ан.Окс.нхр на сплаве Д16-АТ оказались устойчивы к воздействию сернистых соединений.

На образцах пассивированной бронзы БрАЖ9-2 наблюдается потемнение поверхности, зафиксировано появление точечных коррозионных поражений диаметром ~1 мм с наличием продуктов коррозии (рис. 2). В качестве критерия отказа работоспособности материала принято образование на поверхности видимых точечных поражений синего оттенка.

На образцах из стали 30ХГСА с хромированным цинковым покрытием наблюдаются множественные продукты коррозии материала покрытия, зафиксировано появление коррозионных повреждений стали (рис. 3). В качестве критерия отказа работоспособности материала принято появление коррозионных поражений рыжего цвета – ржавчины.

Хромированное кадмиевое покрытие и комбинированное покрытие на основе модифицированного цинка на образцах из стали 30ХГСА менее подвержены воздействию сернистых соединений, наблюдаются единичные продукты коррозии покрытия, коррозия стали отсутствует. Указанные системы оказались устойчивы к воздействию сернистых соединений в течение всего периода испытаний.

Обсуждение и заключения

С учетом критериев отказа работоспособности материала определены сроки безотказной работы алюминиевого сплава Д16-АТ, стали 30ХГСА (Ц9.хр), бронзы БрАЖ9-2.хр (табл. 3).

Зависимости сроков безотказной работы материалов (L) от концентрации раствора представлены на рис. 4, согласно которому указанная зависимость спрямляется в полулогарифмических координатах. Полученные соотношения подчиняются уравнениям (2 и 3) и могут обсчитываться согласно методике, приведенной в ГОСТ Р 51372–99. Однако определение коэффициента ускорения испытаний может быть проведено по результатам моделирования коррозионного поведения исследуемых материалов, в котором будет оценено влияние других параметров испытаний – температуры и влажности.

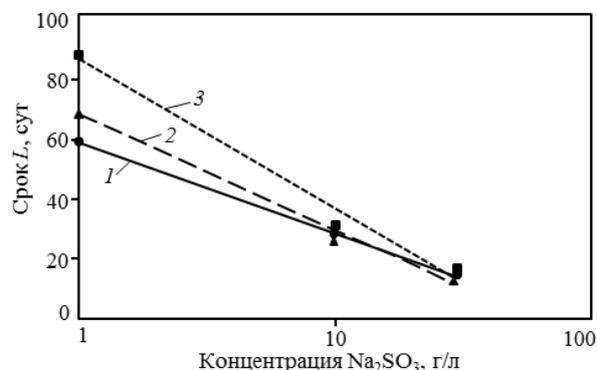


Рис. 4. Зависимости сроков безотказной работы (L) от концентрации раствора для алюминиевого сплава Д16-АТ (1), стали 30ХГСА (Ц9.хр) (2) и бронзы БрАЖ9-2.хр (3)

Данная работа была выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Климатический центр коллективного пользования ФГУП «ВИАМ» по испытаниям материалов, техники и сложных технических систем в природных средах».

ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов Е.Н. Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года //Авиационные материалы и технологии. 2012. №S. С. 7–17.
2. Каримова С.А. Коррозия – главный враг авиации //Наука и жизнь. 2007. №6. С. 63–65.
3. Каблов Е.Н. Коррозия или жизнь //Наука и жизнь. 2012. №11. С. 17–21.
4. Ерасов В.С., Нужный Г.А., Гриневич А.В., Терехин А.Л. Трещиностойкость авиационных материалов в процессе испытания на усталость //Труды ВИАМ. 2013. №10. Ст. 06. (viam-works.ru).
5. Ерасов В.С., Яковлев Н.О., Нужный Г.А. Квалификационные испытания и исследования прочности авиационных материалов //Авиационные материалы и технологии. 2012. №S. С. 440–448.
6. Крылов В.Д. Методы испытаний и особенности разрушения тонколистовых материалов //Авиационные материалы и технологии. 2013. №4. С. 54–57.
7. Барботько С.Л. Пожаробезопасность авиационных материалов //Авиационные материалы и технологии. 2012. №S. С. 431–439.
8. Полякова А.В., Кривушина А.А., Горяшник Ю.С., Яковенко Т.В. Испытания на микробиологическую стойкость в условиях теплого и влажного климата //Труды ВИАМ. 2013. №7. Ст. 06. (viam-works.ru).

9. Хохлатова Л.Б., Колобнев Н.И., Антипов В.В., Каримова С.А., Рудаков А.Г., Оглодков М.С. Влияние коррозионной среды на скорость роста трещины усталости в алюминиевых сплавах //Труды ВИАМ. 2013. №3. Ст. 05. (viam-works.ru).
10. Гриневич А.В., Луценко А.Н., Каримова С.А. Исследование остаточной усталостной долговечности алюминиевого сплава В95п.ч.-Т1 после экспозиции в различных условиях //Вопросы материаловедения. 2013. №2 (74). С. 118–122.
11. Каримова С.А., Жиликов В.П., Михайлов А.А. и др. Натурно-ускоренные испытания алюминиевых сплавов в условиях воздействия морской атмосферы //Коррозия: материалы, защита. 2012. №10. С. 1–3.
12. Курс М.Г., Каримова С.А. Натурно-ускоренные испытания: особенности методики и способы оценки коррозионных характеристик алюминиевых сплавов //Авиационные материалы и технологии. 2014. №1. С. 51–57.
13. Жук Н.П. Курс теории коррозии и защиты металлов. М.: Металлургия. 1976. 472 с.
14. Михайловский Ю.Н., Санько А.П. Статистическая оценка влияния колебаний концентрации сернистого газа в атмосфере на скорость коррозии металлов //Защита металлов. 1979. Т. 15. №4. С. 432–437.
15. Стрекалов П.В., Михайловский Ю.Н. Взаимодействие SO_2 с адсорбционными слоями влаги в условиях атмосферной коррозии металлов //Защита металлов. 1972. Т. 8. №5. С. 573–576.
16. Wilhelm E., Battino R., Wilcock R.J. Low-pressure solubility of gases in liquid water //Chemical Review. 1977. V. 77. P. 219.
17. Жиликов В.П., Каримова С.А., Лешко С.С., Чесноков Д.В. Исследование динамики коррозии алюминиевых сплавов при испытании в камере солевого тумана (КСТ) //Авиационные материалы и технологии. 2012. №4. С. 18–22.
18. Михайловский Ю.Н., Стрекалов П.В., Агафонов В.В. Модель атмосферной коррозии, учитывающая метеорологические и аэрохимические характеристики //Защита металлов. 1980. Т. 16. №4. С. 396–413.
19. Михайлов А.А. Функции доза-ответ для оценки воздействия кислотных выпадений на материалы //Защита металлов. 2001. Т. 37. №4. С. 400–410.
20. Каблов Е.Н., Старцев О.В., Медведев И.М., Панин С.В. Коррозионная агрессивность приморской атмосферы. Ч. 1. Факторы влияния (обзор) //Коррозия: материалы, защита. 2013. №12. С. 6–18.