

# ПРОБЛЕМА КОРРОЗИОННО-МЕХАНИЧЕСКИХ РАЗРУШЕНИЙ И ОПАСНОСТЬ КАТАСТРОФ МОРСКИХ СООРУЖЕНИЙ ПРИ ЭТИХ РАЗРУШЕНИЯХ

Ю.Г. Ожиганов, А.В. Родькина,  
А.А. Огородова

Севастопольский национальный  
технический университет,  
г. Севастополь,  
ул. Университетская 33  
E-mail: valle31@mail.ru

*В работе изложена проблема коррозионно-механических разрушений и опасность катастроф морских сооружений при этих разрушениях.*

**Введение.** Борьба с коррозией – одна из важнейших проблем в мире. Остриота этой проблемы возрастает, поскольку темп роста коррозионных потерь превышает темпы роста производства металла. Коррозия приводит к значительным убыткам во всех промышленно развитых странах. Основные потери коррозии обусловлены преждевременным выходом из строя металлоконструкций, стоимость которых значительно превышает стоимость металла, использованного на их изготовление. Сюда же относятся затраты на профилактическое обслуживание, ремонт и замену отдельных деталей. Вторая крупнейшая статья убытков обусловлена необходимостью осуществления комплекса мероприятий по борьбе с коррозией.

Мировая статистика аварийности судов показывает, что наиболее опасным видом разрушения инженерных конструкций являются хрупкие разрушения. Они происходят внезапно и распространяются с большой скоростью. Причинами этих хрупких разрушений являются дефекты типа узких трещин, коррозионно-усталостных трещин, часто возникающих при эксплуатации судов в районе сварных швов, конструктивных и технологических дефектов различного происхождения: в районах концентраторов напряжений при резких изменениях сечения элементов, в местах пересечения

различных элементов судового набора, в вырезах, в конструктивных элементах.

Коррозионная усталость металлических материалов в морских условиях эксплуатации механизмов, как правило, сопровождается одновременным действием статических напряжений и движущейся морской воды, а так же наличием динамических нагрузок.

По своему происхождению механические напряжения могут быть внутренними, возникающими в результате деформации или термообработки металла, или внешними, вызванными приложенными извне нагрузками (постоянными или переменными). Скорость коррозии металлических изделий в агрессивных средах при одновременном механическом воздействии на конструкцию значительно выше, чем при отсутствии этого воздействия. В зависимости от характера механического воздействия различают следующие типы коррозии: коррозионное растрескивание – местное разрушение металла при одновременном воздействии на металл растягивающих напряжений и коррозионной среды; коррозионная усталость – разрушение при одновременном воздействии на металл агрессивной среды и знакопеременных напряжений.

В условиях коррозионной усталости участки поверхности металла испытывают неодинаковые нагрузки. Имеются отдельные участки, испытывающие максимальные напряжения. Под действием этих напряжений легче разрушается металлическая связь между ион-атомами металла и электронами, легче разрушается поверхностная пленка. Механизм возникновения трещин от коррозионного растрескивания и коррозионной усталости металлов принципиально идентичен, различие состоит лишь в том, что условием возникновения усталостной коррозии является наличие знакопеременных нагрузок на металлическую конструкцию.

Постоянные внутренние напряжения (внешние или внутренние) увеличивают скорость общей коррозии металла примерно пропорционально их величине. При этом происходит, главным образом, местная коррозия или коррозионное

растрескивание. Коррозионное растрескивание металлов при одновременном воздействии агрессивной коррозионной среды и растягивающих напряжений характеризуется образованием трещин в плоскостях, перпендикулярных направлению растягивающих напряжений.

Коррозионно-усталостная прочность в морских условиях определяется совокупностью физико-химических свойств и характера взаимодействия металла и среды; деформация вызывает изменение потенциала коррозии металла в положительном или отрицательном направлении в зависимости от природы металла, величины и вида напряжений, состояния поверхностной пленки, наличия продуктов коррозии, содержания кислорода в морской воде [1].

Следует учитывать, что влияние напряжений сказывается в первую очередь не на увеличении общей коррозии, а на изменение ее характера и превращении ее из равномерной в локальную. В тех случаях, когда коррозия протекает равномерно, вероятность появления трещин на поверхности металла меньше, чем в тех случаях, когда процесс носит локальный характер. Локализация коррозионного процесса вызывает образование микродефектов, которые путем накопления пластической деформации в период эксплуатации, анодного растворения - могут явиться причиной образования трещин. Упругая и пластическая деформация металла вызывает изменение электродного потенциала дефектных участков поверхности, что является одной из первоначальных причин возникновения очагов коррозионно-усталостного разрушения [2, 3].

Проблема коррозионно-усталостного разрушения металла является на сегодняшний день первостепенной в эксплуатации морских судов и сооружений, т.к. практика показывает, что около 45 % из числа морских сооружений имеют проблему нарушения сплошности лакокрасочных покрытий и образования усталостных трещин.

**Механизм локального коррозионно-механического разрушения (коррозионного растрескивания).** Для объяснения характерных особенностей процесса коррозионного растрескивания

необходим обобщенный механизм этого явления, который можно было бы применить для всех металлических систем с учетом всех особенностей в каждом индивидуальном случае разрушения.

Если в металле происходит развитие местного коррозионного разрушения в виде очень узких углублений, то вполне очевидно, что растягивающие напряжения, перпендикулярные к направлению этих углублений, будут способствовать возникновению концентрации напряжений на дне их, причем, чем больше углубления и меньше радиус дна углублений, тем больше будет концентрация напряжений. Концентрация напряжений может достигать 6,5 В. При таком состоянии металла создаются все условия для разрушения его вдоль этих более или менее протяженных локальных коррозионных разрушений, и поэтому при достаточной концентрации напряжений металл может начать разрушаться за счет механического воздействия. В результате механического разрушения будет локально обнажаться свежая, незащищенная окисной пленкой поверхность металла, которая, будучи более анодной, подвергается интенсивному воздействию коррозионной среды, что приведет к увеличению тока между дном углублений и неповрежденной поверхностью металла, а, следовательно, и к ускорению коррозии. Ускорение коррозионного процесса вызовет дальнейшее механическое разрушение, и, как результат, увеличится скорость развития трещин благодаря совместному действию коррозионной среды и растягивающих напряжений [4]. Схема коррозионной трещины приведена на рис. 1.

Существует мнение, что главная функция напряжений состоит в нарушении поверхностных пленок без разрушения металла и что ускоренное развитие и распространение трещин в основном имеет электрохимическую природу. В пленочных теориях коррозионного растрескивания отмечается, что вопрос о том, будет ли иметь место быстрое развитие трещины, зависит от соотношения скоростей образования пленки и увеличения концентрации напряжений. Если образование пленки может остановить коррозию до того, как концентрация на-

пряжений достигнет значительной величины, то быстрое развитие трещин в ряде случаев будет предотвращено, но если концентрация напряжений достигнет критического значения до образования пленки, то произойдет разрушение [5].

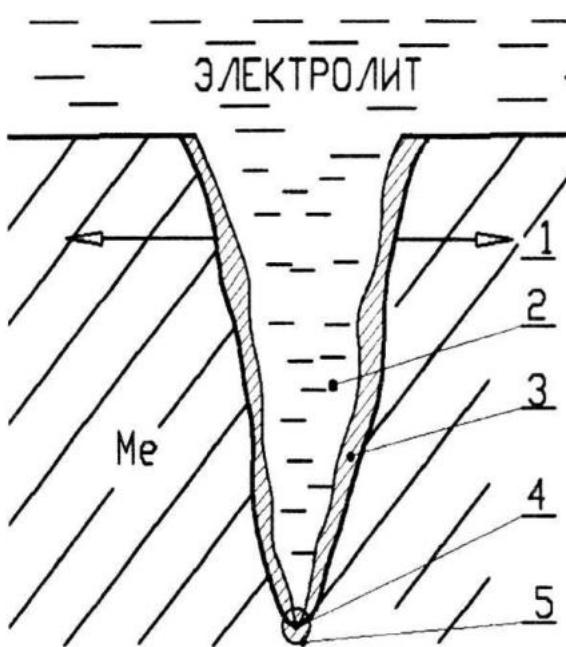


Рис. 1. Схема коррозионной трещины:  
1 – направления растягивающих напряжений; 2 – трещина, заполненная электролитом; 3 – оксидная пленка (катод коррозионной пары); 4 – непрерывно обновляемое острие трещины (анод коррозионной пары);  
5 – максимально напряженная зона металла

Новые представления о механизме хрупкого разрушения пластичных металлов и исследование влияния поверхностных пленок на ползучесть и пластическую деформацию указывают на основную роль напряжений в процессе развития трещин и хрупкого разрушения. Вполне вероятно, что в результате совместного действия напряжений и коррозии происходит процесс пластической деформации, что приводит к конечному хрупкому разрушению металла.

Основные характерные черты такого представления о механизме коррозионного растрескивания содержатся в теориях различных авторов. Впоследствии эти представления были развиты более подробно, что дало возможность расширить представления о механизме коррозионного растрескивания, пригод-

ного для всех систем сплавов. Полагают, что такой механизм позволяет объяснить многие наблюдаемые явления, ранее трудно согласуемые.

Наиболее вероятными процессами, при которых происходит коррозионное растрескивание, являются следующие:

1. Локализованная электрохимическая коррозия вызывает образование небольших узких трещин в виде отдельных углублений, развивающиеся края которых имеют радиусы кривизны порядка атомных размеров. Трещины могут проходить по границам зерен, или через зерна, как, например, в austenитных нержавеющих сталях. Количество образующихся трещин может быть различным, но обычно одна трещина развивается в большей степени, чем другие.

2. По мере развития трещины, у ее вершины создается концентрация напряжений. Для пластичных сплавов эта концентрация напряжений не превышает максимальной величины, которая приблизительно в 3 раза больше предела текучести. При достаточно высоких напряжениях у вершины трещины происходит местная пластическая деформация, которая предшествует хрупкому разрушению. В настоящее время установлено, что в пластичных металлах хрупкое разрушение не может иметь места без предшествующей пластической деформации. Действительно, именно деформация металла у развивающегося края трещины вызывает хрупкое разрушение за счет действующих у вершины напряжений.

3. В зависимости от формы образца, способа приложения нагрузки, условий испытания и определенного энергетического состояния металла, свойственного процессу развития хрупкого разрушения, трещина может распространяться через весь образец, вызвав мгновенное разрушение его, или, распространившись на определенное расстояние, развитие ее может прекратиться. Развитие трещины может быть приостановлено при неблагоприятной для процесса растрескивания ориентации границ зерен, при неоднородности кристаллической решетки или при наличии неметаллических включений; развитие ее может остановиться в ре-

зультате релаксации напряжений при развитии трещины или при определенном энергетическом состоянии, когда производимая работа деформации будет больше, чем увеличение поверхностной энергии.

4. Развитие трещины за счет механического разрушения обнажает свежую поверхность металла, и коррозионная среда быстро заполняет трещину под действием капиллярных сил, в результате чего наступает период интенсивной коррозии. Вполне возможно, что эта стадия интенсивной коррозии способствует развитию трещины, причем коррозия развивается таким образом, что вызывает разветвление трещины. Однако следует считать, что главным фактором в развитии трещины является механическое воздействие, а не электрохимические процессы.

5. Ускоренный процесс коррозии, вызванный действием коррозионной среды на не защищенную пленкой поверхность металла, быстро замедляется вследствие поляризации и повторного образования защитной пленки, что связано с изменением концентрации: электролита внутри трещины.

6. После этого опять преобладают условия, медленно развивающаяся локализованная коррозия продолжается до тех пор, пока не возникнет достаточно высокая концентрация, напряжений, которая вызовет деформацию и развитие трещины. Полный цикл процессов повторяется до тех пор, пока не наступит разрушение вследствие развития трещины или уменьшения поперечного сечения напряженного образца.

Вопрос о том, разрушается ли образец сразу после того как образовалась первая трещина или в результате развития нескольких трещин в течение какого-то периода времени, не является существенным в механизме растрескивания и зависит от формы, размеров и толщины образца, а также от величины напряжений и условий испытания.

Таким образом, представленный выше механизм включает две основные стадии процесса коррозионного растрескивания: период локализованной электрохимической коррозии и последующий период развития трещин. Если раз-

рушение не происходит очень быстро, процесс растрескивания включает непродолжительный период интенсивной коррозии.

**Современные гипотезы коррозионно-усталостных разрушений металлов в морской воде.** Изложенные ниже закономерности коррозионного разрушения металлов в морской воде иллюстрируют сложность и многозначность процесса: проявление усталости зависит от вида нагружения, природы металла, его структуры, свойств среды, взаимодействия ее с поверхностью металла, и статической составляющей. До сих пор нет единого мнения о механизме коррозионной усталости металлов. Существует ряд гипотез, трактующих механизм с определенных научно-теоретических позиций.

В настоящее время наибольшее распространение получила электрохимическая гипотеза коррозионной усталости [4 – 6]. Неравномерность напряженного состояния реального металла вызывает появление электрохимической неоднородности. Вследствие этого наиболее напряженные участки металла становятся анодными и преимущественно растворяются, превращаясь в дефекты, концентраторы напряжения. Структурные несовершенства, обладая повышенной свободной энергией, ускоряют процесс образования дефекта при деформировании. Концентрация напряжений в местах сосредоточения дефектов влечет за собой интенсификацию электрохимического процесса. На определенном этапе, когда эффективная величина напряжений возрастает, разрушение наступает под воздействием механического фактора. Электрохимическая гипотеза коррозионной усталости встречает возражения, так как имеются факты, что катодная поляризация может ускорять разрушение и для прочных сталей ее эффективность невысока. Гипотеза не объясняет положительного влияния наклепа, отрицательного влияния водорода и т.д.

Иначе объясняется коррозионно-усталостный процесс с позиции теории прочности. Адсорбционно-электрохимическая теория, основанная на работах академика Ребиндера [2], полагает, что до начала коррозионного процесса про-

исходит адсорбция поверхностно-активных элементов среды на дефектных участках. Эта адсорбция вызывает термодинамически неизбежное понижение прочности металла, что при циклическом воздействии снижает предел усталости. Адсорбционный эффект понижения прочности (эффект Ребиндера) подразделяют на внешний и внутренний. Внешний эффект заключается в облегчении выхода дислокаций на поверхность в связи с пониженной поверхностной энергией и с ускорением в результате этого коррозионного процесса, внутренний – в охрупчивании металла в дефектных местах. Динамически нагруженный металл в агрессивной среде подвергается коррозионной, адсорбционной и водородной усталости. При больших напряжениях в большей мере проявляется адсорбционная и водородная усталость, а при малых – коррозионная. Адсорбционно-электрохимическая гипотеза в какой-то мере является дополненной электрохимической, прямых доказательств влияния адсорбции на процесс усталости нет. Предлагается объединенная гипотеза коррозионно-механического разрушения при циклических и при статических нагрузках, имеющая в основе электрохимическую природу процесса. Отмечается возможность расклинивающего эффекта при усталости в результате накопления продуктов коррозии внутри трещины [7].

Имеется точка зрения, что механизм усталостного разрушения в воде такой же как и в воздухе. Роль коррозионной среды сводится к облегчению деформационных процессов. Циклическое нагружение не вызывает изменения потенциала металла и его разблагораживания в электролите, что опровергает основные положения электрохимической гипотезы. Гальванические микропары до появления трещин не возникают. Появление трещин, трение их стенок при одновременном действии среды способствует разрушению защитной пленки на металле. Вследствие этого в условиях коррозионной усталости увеличивается выход дислокаций на поверхность, образование вакансий. Это в конечном счете ведет к облегчению макросдвигов при пластической деформации и разрушению метал-

ла. Следует полагать, что поверхностные дефекты, развивающиеся в усталостные трещины, образуются именно в начальный период нагружения при высоких напряжениях. Трещины уменьшают сечение образца и являются эффективным концентратором напряжений. Наличие электрохимического процесса коррозии в трещине дает возможность сделать вывод о необходимости непрерывной катодной поляризации металлических изделий, работающих в условиях возможных эксплуатационных перегрузок.

Таким образом, нет единой теоретической оценки процесса коррозионно-механического разрушения металла в морской воде под действием статических и динамических нагрузок. Это, в свою очередь, осложняет поиски оптимальных и эффективных средств защиты металлов от разрушений в морской воде. Поскольку до сих пор нет ни одного официально изданного руководства по электрохимической защите сталей от коррозионно-механического разрушения в морской воде, этот вопрос остается открытым.

**Современные методы защиты металлов от коррозионно-механических разрушений.** В зависимости от характера коррозии, ее протекания в тех или иных условиях применяются различные методы защиты морских судов и сооружений. Выбор того или иного способа определяется его эффективностью в данном конкретном случае, а также экономической целесообразностью. Любой метод защиты от коррозии изменяет ход коррозионного процесса, либо уменьшая скорость, либо прекращая его полностью.

Для предупреждения любого коррозионного процесса применяют три основных способа предотвращения коррозии:

- устранение причин коррозии;
- пассивная защита, затрудняющая возникновение вредных явлений, но не воздействующая на их причины (окраска корпуса судна);
- активная защита, которая заключается в воздействии на причину коррозии (катодная защита).

Наибольший интерес с точки зрения защиты морских судов и сооружений от

коррозии представляют методы защиты с помощью окраски поверхности, протекторной защиты, а так же катодной защиты наложенным током. Возросшие требования к защите судов от коррозии вызвали необходимость разработать и применить новые, более эффективные лакокрасочные покрытия. Однако в большинстве случаев при использовании одних лакокрасочных покрытий нельзя решить всех задач по защите от коррозии. Только применение лакокрасочных покрытий в сочетании с электрохимической защитой является наиболее перспективным способом борьбы с коррозией.

Так же имеет место быть повышение устойчивости металлов против коррозионного растрескивания за счет использования соответствующих конструктивных мероприятий и способов обработки поверхности, сокращающих до минимума величину растягивающих остаточных напряжений. Если остаточные напряжения неизбежны, то в этом случае успешно может быть применена дробеструйная обработка, вызывающая сжимающие поверхностные напряжения и создающая поверхностное упрочнение металла. Это впоследствии дает возможность предотвратить коррозионное растрескивание поверхности судов и морских сооружений.

Огромный океанский теплоход через полгода плавания в тропических водах только из-за обраствания в среднем теряет до 10 % скорости, а суда тралового флота – вдвое больше. Возмещение потерянной в рейсе скорости приводит к перерасходу топлива (до 40 процентов), к преждевременному износу двигателей.

Не так давно торговый флот Японии потрясла трехмесячная забастовка моряков. Во время простоя в портах и на рейдах корпуса судов так обросли ракушками и водорослями, что их скорость снизилась на несколько узлов. Японские судовладельцы, упорно не желавшие удовлетворить требования моряков, потеряли из-за простоя свыше 50 миллиардов иен. А какие убытки принесет падение скорости судов, если не проводят очистку корпусов от различного рода загрязнений.

Но обраствание страшно не только само по себе, морские организмы открывают дорогу второму бичу морского флота – коррозии. Морская вода – электролит, и на поверхности помещенного в нее металла немедленно начинается электрохимический процесс.

Чтобы изолировать сталь от морской воды, корпус судна покрывают несколькими слоями краски, но бактерии и другие организмы нарушают эту защиту. При повреждении слоя коррозия немедленно возобновляется, более того, приобретает особо опасную «язвенную» форму. Кажется парадоксальным, что царапина в краске может вызвать более глубокие повреждения металла, чем полное отсутствие покраски. Объясняется это тем, что наличие краски концентрирует, «сгущает» поток электричества, направляя его весь в незащищенный участок.

Раз возникнув, коррозионная язва продолжает развиваться ускоренным темпом – ведь она все более и более отличается от окружающего металла. Наличие коррозионных язв может привести к водотечности при практически неизношенном корпусе.

В ночь на 10 февраля 1970 года в океане затонул японский рудовоз «Калифорния Мару». Капитан Хироши Сумиура не мог понять причину, приведшую к катастрофе, и, воскрешая стартинные морские традиции, ушел вместе с судном в морскую пучину. Одной из возможных причин гибели судна, по мнению комиссии, было то, что коррозия превысила в три-четыре раза норму. Взрыв нефтяной платформы Deepwater Horizon – одна из крупнейших техногенных катастроф в мировой истории по негативному влиянию на экологическую обстановку, а так же, на данный момент эта авария признана самой крупной утечкой нефти в открытый океан в истории США, и, вероятно, в мировой истории. Только в последние годы суда стали получать установки электрохимической защиты, в которых искусственно вызванный электроток «зашпаклевывает» коррозионные повреждения плотным белым слоем осадка. Однако и теперь наиболее надежный способ защиты от коррозии – докование с очисткой, под-

варкой коррозионных язв и новой окраске.

Периодически доковаться – насущная необходимость. Недаром одним из показателей уровня развития судостроительной и судоремонтной промышленности являются доки [8].

Таким образом, нет единой теоретической оценки процесса коррозионно-механического разрушения металла в морской воде под действием статических и динамических нагрузках. Это, в свою очередь, осложняет поиски оптимальных и эффективных средств защиты металлов от разрушений в морской воде. Поскольку до сих пор нет ни одного официально изданного руководства по электрохимической защите сталей от коррозионно-механического разрушения в морской воде, этот вопрос остается открытым.

В настоящее время в СевНТУ создается лаборатория по защите морских судовых сооружений от локальных форм коррозионно-механического разрушения с помощью катодной поляризации.

В состав лаборатории входят: пористый хлорсеребряный электрод сравнения для измерения потенциала металла в морской воде (патент № 93240); потенциостат П-5827М предназначенный для поляризационных измерений потенциостатическим и гальваническим методами при электрохимических исследованиях процессов, протекающих в системе металл – электролит; мост переменного тока Р577, предназначенный для исследования двойного электрического слоя используются методы измерения поверхностного натяжения и емкости, адсорбционные измерения и другие. Особый интерес представляет определение потенциала незаряженной поверхности металла с помощью моста переменного тока. Коррозионные процессы в морской воде носят локальный характер разрушения.

**Новые методы исследования.** На сегодняшний день не существует приборов, которые могут определить потенциал металла в устье трещины, то есть на свежеобразуемой поверхности металла. Для решения этой проблемы была создана экспериментальная установка, позволяющая имитировать свежеобразо-

ванную поверхность путем непрерывного шлифования образца. Это позволило нам узнавать потенциал металла в устье локальных дефектов.

Установка показана на рис. 2. Данная установка позволяет исследовать разные металлические материалы при различной степени очистки их поверхности, в воде любой солености и содержанием примесей (например, сероводород), также при различных температурах.

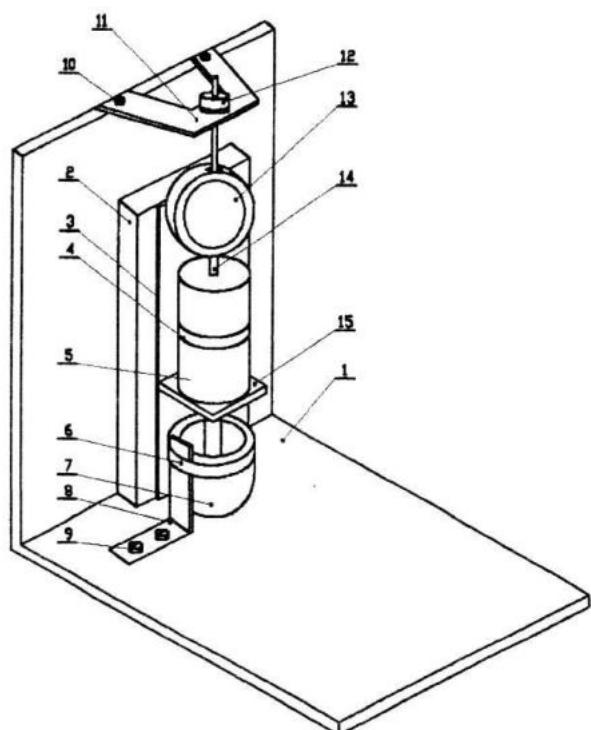


Рис. 2. Установка для непрерывного обновления поверхности образца

- 1 – основание; 2 – стальная станина; 3 – стальные полозья; 4 – хомут; 5 – двигатель; 6 – кольцо-держатель; 7 – стакан; 8 – крепежный уголок; 9 – болт М10; 10 – болт М6; 11 – кронштейн; 12 – крепежная шайба; 14 – шпилька; 13 – индикатор нагрузки часового типа

С помощью разработанной установки могут проводиться исследования по измерению различных электрохимических характеристик на свежеобразованной поверхности металла, в том числе и в нагруженном состоянии.

Также можно проводить исследования по изучению влияния катодной (анодной) поляризации на развитие трещин и других микродефектов.

Однако описанные выше потенциостат и мост переменного тока были выпущены в 80-х годах минувшего столетия. Условия эксплуатации данных устройств не допускают наличие поблизости приборов, которые создают электромагнитное излучение, а в наше время – это невозможно. По этой причине они неоднократно подвергались ремонту, и на сегодняшний день производить точные измерения на них не представляется возможным.

Поэтому для оснащения лаборатории необходимо приобрести потенциостат IPC Pro L.

Мост переменного тока Р 5083, который является автономным средством измерений общепромышленного назначения и предназначен для автоматического измерения: емкости С, индуктивности L, активного сопротивления R, тангенса угла потерь  $\tg \delta$  (добротности QR), тангенса угла фазового сдвига  $\tg \phi$  (добротности QC и QL) объектов измерений, а также процентных отклонений параметров объектов измерений от заданного значения с представлением результатов измерений в цифровом виде.

**Заключение.** Данная лаборатория позволит проводить серии опытов с различными образцами металлов, а систематизация результатов позволит нам в дальнейшем выявить особенности коррозионно-механического разрушения металлов в морской воде, а также, впоследствии, разработать эффективные способы защиты металлов от коррозии.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Романив О.Н., Ярема С.Я., Никифорчин Г.Н. Механика разрушений и прочность материалов Т. 4. Усталость и циклическая трещиноустойчивость конструкционных материалов. – Киев: Наукова думка. – 1990. – 680 с.
2. Литхман В.И., Ребиндер П.А., Карпенко Г.В. Влияние поверхностно-активной среды на процессы деформации металлов. – М., АН СССР. – 1954. – 207 с.
3. Василенко И.И., Мелихов Р.К. Коррозийное растрескивание сталей. – К.: Наукова думка. – 1977. – 265 с.
4. Рябченков А.В. Коррозионно-усталостная прочность стали. – М., Машгиз. – 1953. – 180 с.
5. Карпенко Г.В. Прочность стали в коррозионной среде. – Москва-Киев: Машгиз. – 1963. – 188 с.
6. Гликман Л.А. Коррозионно-механическая прочность металлов. – М-Л.: Машгиз. – 1955. – 175 с.
7. Карпенко Г.В. Адсорбционно-электрохимическая гипотеза механизма коррозионной усталости в сборнике : «Коррозия металлов и методы борьбы с нею». – М.: Оборонгиз. – 1955. – С. 52 – 70.
8. Ракушечная борода [Электронный ресурс]. – Электрон. текстовые данные (41304 bytes). – Режим доступа:<http://sudavmore.ru/doki/rakushechnaya-boroda/>