

Metalo korozijos greičio priklausomybės vertinimas

Diana Šateikienė*

Klaipėdos valstybinė kolegija, Inžinerijos ir informatikos katedra, el. paštas d.sateikiene@kvk.lt

(Gauta 2022 m. balandžio mėn.; atiduota spaudai 2022 m. balandžio mėn.; prieiga internete nuo 2022 m. gegužės 6 d.)

Anotacija

Metalo korozija viena iš problemų eksploatuojant įrengimus, mechanizmus, kurie yra sudaryti ar pagaminti iš metalinių konstrukcijų, kurios koroduoja dėl fizikinės ir cheminės sąveikos su aplinka. Siekiant sustabdyti korozijos procesą, būtina identifikuoti faktorius, kurie lemia korozijos procesą eksploatuojamos konstrukcijos ar mechanizmo. Straipsnyje analizuojami faktoriai lemiantys korozijos procesą. Siekiant įvertinti koroziją lemiančius faktorius ir imtis prevencijos priemonių korozijos procesui valdyti, atliktas analitinis tyrimas, kurio metu nustatyti faktoriai lemiantys korozijos dydį: vandens temperatūra, jūros druskos kiekis vandenyje, pH, laivo balastinio valymo procesui naudojama Cl koncentracija bei laivo eksploatacijos laikas.

Reikšminiai žodžiai: korozija, metalo konstrukcijos, greitis.

Abstract

Corrosion of metals is one of the problems in the operation of equipment, machinery that is composed of or made of metal structures that corrode due to physical and chemical interactions with the environment. In order to stop the corrosion process, it is necessary to identify the factors that determine the corrosion process of the structure or mechanism in operation. The article analyses the factors that determine the corrosion process. In order to evaluate the factors determining corrosion and take preventive measures to control the corrosion process, an analytical study was performed, which identified the factors determining the amount of corrosion: water temperature, sea salt content, pH, Cl concentration used in the ship's ballast cleaning process and ship service life.

Key words: Corrosion, metal structures, speed

Įvadas

Metalo korozija – savaiminis metalų irimas, vykstantis dėl cheminės ar elektrocheminės metalų ir aplinkos sąveikos. Vykstant korozijos procesui būtina įvertinti plieno cheminę sudėtį ir jo aplinką, kurioje yra, nes nuo aplinkos savybių priklauso korozijos procesas. Metalinės konstrukcijos eksploatuojamos skirtingose aplinkose, todėl metalų koroziją sukelia daugelis skirtingų faktorių.

O₃ yra stiprus oksidatorius, chemiškai labai aktyvus, nes jo molekulės lengvai skyla; susidaręs atominis deguonis energingiau už molekulinį reaguoja su įvairiomis medžiagomis. O₃ blukina dažus, sukelia metalų koroziją, taip sutrumpindamas jų naudojimo laiką. Tam, kad būtų išvengta metalų korozijos, plieno gaminiai yra cinkuojami (Graedel ir kt. 2001). H₂O₂ yra stiprus oksidatorius, lengvai suskylantis į O₂ ir H₂O. O₂ skatina plieno, dangų ir esamų anodų koroziją. H₂O₂ lengvai reaguoja su kitomis medžiagomis ir gali sunaikinti bakterijas, grybelį, parazitus ir virusus (Saton ir kt. 2004). ClO₂ yra naujosios kartos chloro junginys, stiprus ir greitas oksidatorius, sukelia metalų koroziją. ClO₂ efektyviai naikina bakterijas, patogeninius bei kitus mikroorganizmus. Geri valymo rezultatai pasiekiami didelio drumstumo vandenyse, nes ClO₂ nesąveikauja su organiniais junginiais ir nesusidaro halogeniniai šalutiniai produktai (Singh ir kt. 2002). Cl yra stiprus oksidatorius, kartu su vandeniu sukelia metalo koroziją, ardo dangas. Cl efektyviai vandenyje naikina mikroorganizmus.

Mokslinių tyrimų objektu buvo pasirinktas agresyvioje terpėje eksploatuojamos laivo konstrukcijos. Metalinės konstrukcijos, laivo statymo metu yra padengiamos specialiomis dangomis. Laivo savininkas, dangos gamintojas ir statybos kompanija turi priimti bendrą sprendimą dėl tinkamos dangos parinkimo, pritaikymo ir priežiūros eksploatacijos metu. Vadovaujamosi apsauginių dangų standartu, danga turi būti geros būklės ir nesuirti 15 metų nuo pradinio padengimo.

Mokslininkų tyrimuose nustatyta, kad konstrukcijų dilimą iš esmės lemia elektrocheminė korozija, kurios parametru dydžiui įtakos turi jūros H₂O. Daugiausia jūros vandenyje yra Na⁺ ir Cl⁻



jonų (apie 77 %) ir kitų medžiagų: Mg^{2+} , Ca^{2+} , K^+ . Cl jonai neleidžia susidaryti pasyvuotoms plėvelėms, todėl korozijos procesas yra aktyvus, ypač aeruojamame vandenyje. NaCl koncentracijai didėjant iki 3 %, spartėja ir korozija.

Tyrimų aktualumas grindžiamas, kad metalinės konstrukcijos eksploatuojamos pavojingoje korozinėje aplinkoje greičiau koroduoja, todėl svarbu nustatyti faktorius įtakančius korozijos proceso greitį.

Tyrimo tikslas – atlikti metalo korozijos greičio priklausomybės vertinimą.

Uždaviniai:

1. Identifikuoti veiksnius darančius įtaką metalo korozijos greičiui.
2. Atlikti nustatytų veiksnių, lemiančių plieninių konstrukcijų koroziją, vertinimą.

Tyrimo metodai

Darbo tikslui pasiekti naudoti šie metodai:

- mokslinės literatūros analizė, orientuota į skirtingus korozijos tipus, kurie pasireiškia eksploatuojant metalines konstrukcijas: biologinė korozija (Gu ir kt. 2000; Khouzani ir kt. 2019); elektrocheminė korozija (Li ir kt. 2008). Nemaža dalis mokslinių tyrimų atlikta susijusių metalų konstrukcijų koroziją lemiančius cheminių medžiagų tyrimais: chloro (Lysogorski, 2011; Song ir kt. 2009); deguonies (Graedel ir kt. 2001); vandenilio peroksido (Satoh ir kt. 2004); chloro dioksido (Singh ir kt. 2002); natrio hipochlorito (Jung ir kt. 2013). Mokslinėse publikacijose aprašomi eksperimentiniai tyrimai, atlikti laboratorijos sąlygomis tiriant chloro poveikį metalinėms konstrukcijoms (Goma ir kt. 2010; Salma ir kt. 2012; Jung ir kt. 2013; Kwon ir kt. 2015; Xiao-Hui ir kt. 2016).
- laivų klasifikacinių bendrovių reglamentai, apibrėžiantys reikalavimus eksploatuojamoms konstrukcijoms (Germanischer Lloyds, 2000; DNV GL, 2016; IMO 2006), plieninių konstrukcijų padengimo dangomis techninės dokumentacijos analizė (OceanSaver AS 2011).
- analitiniai ir statistiniai duomenų analizės metodai bei eksperimentiniai duomenys naudoti korozijos gylio priklausomybė nuo laivo naudojimo metų nustatymui.

Tyrimo rezultatai ir jų aptarimas

Reikalavimai plieninių konstrukcijų eksploatacijai. Tarptautinėje konvencijoje dėl žmogaus gyvybės apsaugos jūroje (SOLAS 74), remiantis Tarptautinė jūrų organizacijos (angl. *International Marine Organization*) standartais MSC.215 (82) ir MSC.291 (87), yra pateikti reikalavimai apsauginėms dangomis. Nurodoma, kad visose specializuotose laivo konstrukcijų vietose būtinos apsauginės dangos. PSPC (angl. *Performance standard for protective coatings for water ballast tanks*) standartas patvirtintas 2008 m. gruodžio 8 d. ir taikomas visų naujų laivų BVT dangoms (IMO 2006).

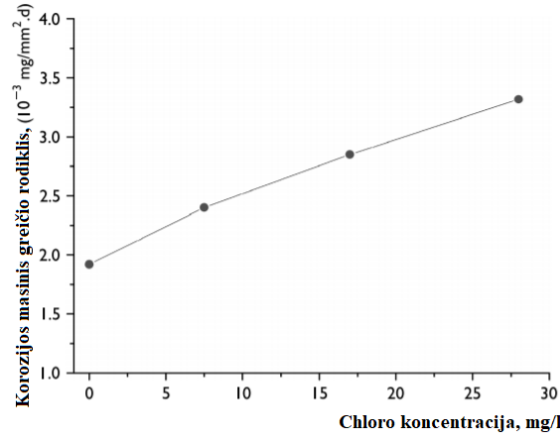
TJO rezoliucijoje MSC.215 (82) priimtas apsauginių dangų standartas PSPC (IMO MSC.215 (82) Performance Standard for Protective Coatings for water ballast tanks), kuriuo remiantis nustatomas dangų tarnavimo laikas. Numatyta, kad danga turi būti geros būklės ir nesuirti 15 metų nuo pradinio padengimo. Plieninių konstrukcijų prevencijai, laivų statybos procese, būtina laikytis Tarptautinės klasifikacinių bendrovių asociacijos (angl. IACS - International Association of Classification Societies) SC 122 nustatytos dangų procedūros.

Plienų klasifikavimą ir žymėjimą Europos Sąjungoje reglamentuoja LST EN 10027-1, LST EN 10027-2 ir LST 1585 (CR 10260). Dangos kokybė (sukibimo stipris su pagrindu) vertinama remiantis Europos standartu EN ISO 4624: 2003.

Vadovaujantis teisės aktais, reglamentais ir standartais laivo plieninėms konstrukcijoms yra numatytas leistinas metalo sluoksnio sumažėjimas iki nustatytos normos, kad laivas būtų saugiai eksploatuojamas.



Faktoriai leminatis plieninių konstrukcijų koroziją. Plienines konstrukcijas veikia oras ir jūros vanduo, atlikti korozijos tyrimai su anglinio plieno bandiniais padengtais epoksidine danga. Eksperimentas atliktas prie skirtingų chloro koncentracijų: 7,5 mg/l, 17 mg/l ir 28 mg/l, o aplinkos temperatūra 25 °C. Eksperimento metu bandiniai buvo sveriami, duomenys užfiksuoti, o korozijos masinio greičio rodiklio priklausomybė nuo chloro koncentracijos pateikta 1 paveiksle (Sonng ir kt. 2009).

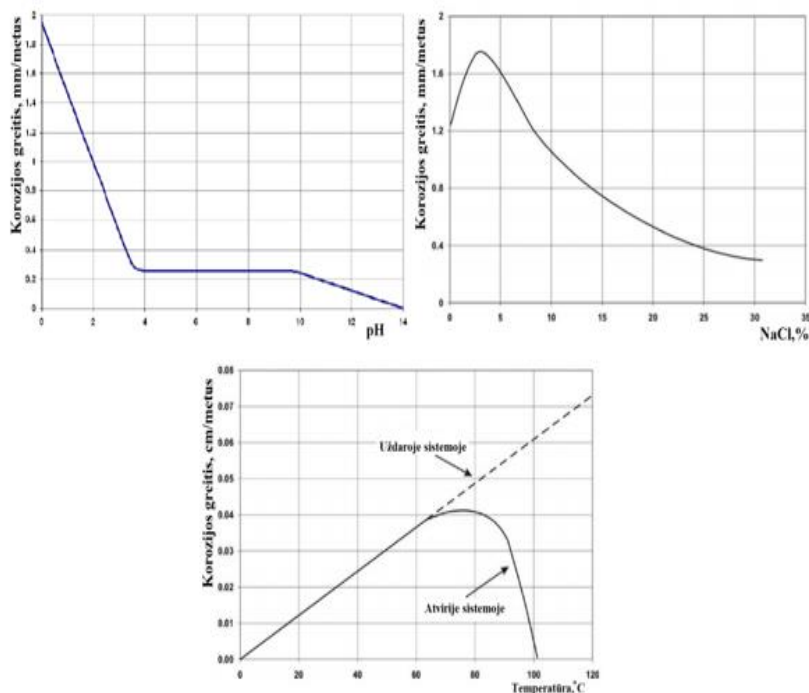


1 pav. Korozijos masinio greičio rodiklio pokytis per 7 dienas prie skirtingų chloro koncentracijų (Sonng ir kt. 2009).

Fig. 1. Change in mass corrosion rate over 7 days at different chlorine concentrations (Sonng et al. 2009)

Nustatyta linijinė priklausomybė: korozijos masinis greičio rodiklis didėja didėjant chloro koncentracijai. Apskaičiuotas plieninių konstrukcijų korozijos greitis, priklausomai nuo Cl koncentracijos 0,1–0,2 mm/metus. Nustatyta, kad korozijos greitis chloruotame vandenyje yra 1,3–1,7 didesnis, negu jūros H₂O be chloro.

Konstrukcijų korozijos greitį lemia laivo balastinės sistemos talpyklose esanti temperatūra, didelis drėgmės kiekis, jūros vandenyje esantys chloridai, aplinkos sąlygų pasikeitimai (sausas/drėgnas, šiltas/šaltas), O₂ kiekis, druskingumas, plieno konstrukcijų forma, plieno paviršių padengta danga ir plieno savybės. Korozijos greičio priklausomybė nuo NaCl, temperatūros ir pH pateikta 2 paveiksle (Germanischer Lloyds, 2000).

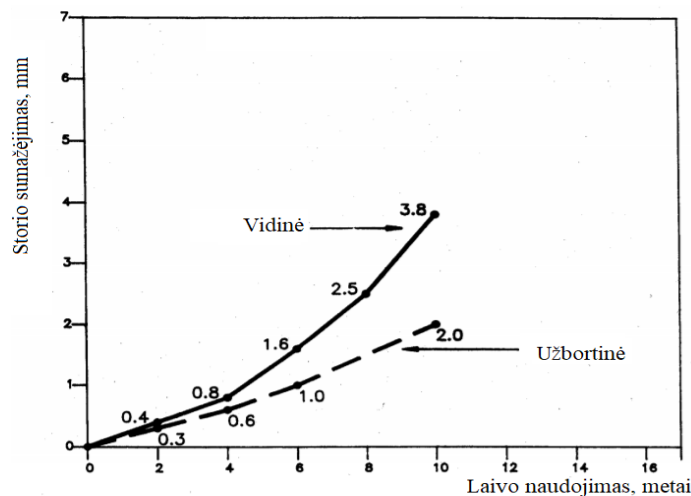


2 pav. Korozijos greičio priklausomybė nuo temperatūros, druskingumo ir pH (Germanischer Lloyds, 2000).

Fig. 2. Dependence of corrosion rate on temperature, salinity and pH (Germanischer Lloyds, 2000)

Atlikus analitinį korozijos parametrų ir konstrukcijos resursų vertinimą nustatyta, kad rengiant vertinimo metodologinius sprendimus yra tikslinga remtis linijine priklausomybe nuo vandens temperatūros, pH ir NaCl kiekio. Sudaromoje metodologijoje reikia įvertinti pH ir įvesti dvi linijines lygtis, pirmoji kai pH 0–3,8 geležies oksidas (FeO) yra tirpus ir metalo paviršius tiesiogiai liečiasi su rūgšties tirpalu, o korozijos reakcija vyksta didesniu greičiu nei esant aukštesnėms pH vertėms. Antroji lygtis kai pH > 3,8, nes pH intervale nuo 4 iki 10 geležies korozijos greitis santykinai nepriklauso nuo tirpalo pH. Kai pH vertė yra didesnė nei 10 – korozijos greitis mažėja didėjant pH. Korozijos greičio priklausomybė nuo NaCl yra artima linijinei priklausomybei. Kadangi vandens temperatūra gali siekia iki 35°C (IMO, 2005), korozijos greičio priklausomybė nuo temperatūros priimta tiesinė.

Tyrimams pasirinkto, tanklaivio španto rėmo apkalos korozijos greičio priklausomybė nuo laivo naudojimo metų pateiktas 3 paveiksle.



3 pav. Tanklaivio korpuso korozijos greitis, mm/metus (Germanischer Lloyds, 2000).

Fig. 3. Corrosion rate of the tanker hull, mm / year (Germanischer Lloyds, 2000)

Atlikus analitinį korozijos greičio priklausomybės nuo laivo naudojimo metų, nustatyta, kad priklausomybė yra polinominė kuri su kiekvienais laivo naudojimo metais korozijos greitis vis labiau spartėja. Plieninių konstrukcijų korozijos greitis priklauso nuo konstrukcinės vietos. Nustatyta, kad 20 metų naudojamo laivo korozijos greitis yra 0,01–0,017 mm/metus, o 25 metus naudojamo laivo korozijos greitis yra 0,025–0,05 mm/metus.

Mokslininkai nustatė, kad vykstant korozijos procesui būtina įvertinti plieno cheminę sudėtį ir kokiaje aplinkoje jis yra, nes nuo aplinkos savybių priklauso korozijos procesas. Jūros vanduo, esantis balastinėje talpykloje, yra pavojinga korozinė aplinka plieninėms konstrukcijoms. Plienų korozijos greitis jūros vandenyje siekia iki 0,18 g/(m²val.), o zonoje, kurios purslai ir bangos iki 0,05 g/(m²val.) (Heiser, 1995).

Naudojamų laivų konstrukcijų storis reglamentuoja laivų klasifikacinės bendrovės, kurios turi numačiusios leistinus konstrukcijų storių sumažėjimus. Mokslinių tyrimų rezultatai pagrindžia, kad korozijos procesas priklauso nuo laivo naudojimo metų, plaukiojimo rajono, nes skiriasi vandens druskingumas, nuo vandens temperatūros ir vandens valymo procesui naudojamo Cl koncentracijos. Atliktos literatūros šaltinių analizės pagrindu identifikuoti pagrindiniai ypatumai bei bruožai atskirų skirtingų faktorių poveikio laivo konstrukcijų korozijai.

Atlikus analitinį tyrimą nustatyta, kad plieninių konstrukcijų korozijos greitį lemia talpyklose esanti temperatūra, vandens druskingumas bei pH, naudojantis 2 paveiksle pateiktais grafikais (Germanischer Lloyds, 2000), įvertinti minėti kriterijai ir nustatyta korozijos greičio priklausomybė sudarant linijines lygtis (žr. 1 lentelė).

1 lentelė. Korozijos greičiui įtakančių kriterijų vertinimas
Table 1. Evaluation of criteria affecting corrosion rate

T	NaCl	pH
$V_{cor1T}=0.001T-0.004$, kai $T<35^{\circ}C$	$V_{cor2NaCl}=-0,098NaCl+2,049$, kai $0<NaCl<30$	$V_{cor3pH1}=-0,477pH+1,954$, kai $0<pH<4$ $V_{cor4pH2}=0,014pH+0,329$, kai $4<pH<14$

Kadangi vandens temperatūra gali siekia iki $35^{\circ}C$ (IMO, 2005), korozijos greičio priklausomybė nuo temperatūros priimta tiesinė, NaCl yra artima linijinei priklausomybei. Sudarytos dvi pH linijinės lygtys atsižvelgiant į pH dydį, pirmoji kai metalo paviršius tiesiogiai liečiasi su rūgšties tirpalu ir korozijos reakcija vyksta didesniu greičiu nei esant aukštesnėms pH vertėms, o antroji lygtis kai korozijos greitis santykinai nepriklauso nuo tirpalo pH.

Išvados

Siekiant sustabdyti plieninių konstrukcijų korozijos plitimą, bei imtis prevencijos priemonių, būtina įvertinti faktorius lemiančius koroziją. Atlikus analitinį tyrimą nustatyta, kad, eksploatuojant laivą būtina įvertinti laivo konstrukcijų eksploatacines sąlygas bei pačio laivo konstrukcijų likutinį resursą, pagal TJO standartų reikalavimus. Mokslinių šaltinių analizės pagrindu, nustatyta, kad faktoriai lemiantys plieninių konstrukcijų korozijos dydį yra vandens temperatūra, jūros druskos kiekis, pH, vandens valymo procesui naudojama choro koncentracija bei laivo naudojimo laikas.

Naudojant statistinius duomenų analizės metodus nustatyta korozijos gylio priklausomybė nuo laivo naudojimo metų. Sudarytos korozijos greičio priklausomybės linijinės lygtys, korozijos greičio vertinimui atsižvelgiant į vandens temperatūrą, pH, druskingumą ir valymo procese naudojamo chloro kiekį. Laivų klasifikavimo bendrovės turi numačiusios laivams leistiną konstrukcijų storio sumažinimą dėl korozijos. Kadangi plieninių konstrukcijų korozijos greitį lemia temperatūra, vandens druskingumas, jūros vandenyje esantis chloras bei plieno savybės, iš kurio pagamintas laivo korpusas, naudojantis sudarytomis linijinėmis lygtimis galima parinkti prevencijos priemonės minėtų faktorių poveikiui pažinti.

Literatūra

1. DNV GL. CLASS GUIDELINE. 2016. Allowable thickness diminution for hull structure. 32 p.
2. Germanischer Lloyd. 2000. Presentation of the 1997 TSCF Guidance Manual for Tanker Structures Tanker Structure Co-Operative Forum, Shipbuilders Meeting, Tokyo, 30 p
3. Gomà, A.; Guisasola, A.; Tayà, C.; Baeza, J. A.; Baeza, M.; Bartrolí, A.; Lafuente, J.; Bartrolí, J. 2010. Benefits of carbon dioxide as pH reducer in chlorinated indoor swimming pools. *Chemosphere* 80: 428–432.
4. Graedel, T. E., Leygraf, C. 2001. Scenarios for atmospheric corrosion in the 21st century. *In Electrochemical Society Series*, Winter, 24–30.
5. Gu, J. D.; Ford, T. E.; Michell, R. 2000. Microbial Corrosion of Metals. *Uhlig's Corrosion Handbook*: 915–927.
6. IMO. 2006. Performance standard for protective coatings for dedicated seawater ballast tanks in all tupe of ships and double – side skin spaces of bulk carriers. 23 p.
7. Jung, Y.; Yoon, Y.; Hong, E.; Kwon, M.; Kang, J. W. 2013. Inactivation characteristics of ozone and electrolysis process for ballast water treatment using *B. subtilis* spores as a probe. *Marine Pollution Bulletin* 72(1): 71–79.
8. Khouzani, M. K.; Bahrami, A.; Hosseini-Abari, A.; Khandouzi, M.; Taheri, P. 2019. Microbiologically Influenced Corrosion of a Pipeline in a Petrochemical Plant. *Metals* 469(9): 1–14.
9. Kwon, J. H.; Jung, J. H.; Lee, H. D.; Park, Y. S.; Kim, D. W. 2015. Development of a hydrodynamic static mixer for mixing chemicals in ballast water treatment systems. *Journal of Water Process Engineering* 8: 209–220.
10. Li, Zh.; Shang, J.; Liu, W.; Fei, B. 2008. Electrochemically induced surface annealing without electrolyte immersion and its influence on pitting resistance. *Materials Science and Engineering* 202: 4830-4833.
11. Lysogorski, D., Weather, B., Wier, T., Newbauer, T. 2011. Ballast Water Treatment Corrosion Scoping Study. 36 p.
12. OceanSaver AS. 2011. About Corrosion and Ballast Water Treatment Systems. Norway. 7 p.
13. Salma, U.; Uddowla, M. H.; Lee, G.; Yeo, Y.; Kim, H. M. 2012. Effects of pH Change by CO₂ induction and salinity on the hatching rate of *Artemia franciscana*. *Fisheries and Aquatic Sciences* 15: 177–181.
14. Satoh, T., Uchida, Sh., Sugama, J. Yamashiro, N., Hirose, T., Morishima, Y., Saton, Y, Iinuma, K. 2004. Effects of Hydrogen Peroxide on Corrosion of Stainless Steel. *Journal of Nuclear Science and Technology* 41(5): 610–618.



15. Singh, A.K., Singh, G. (2002). Corrosion of stainless steels in chlorine dioxide solution. *Anti-Corrosion Methods and Materials*: 49(6): 417-425.
16. Song, Y., Dang, K., Chi, H., Guan, D. 2009. Corrosion of marine carbon steel by electrochemically treated ballast water. *Journal of Marine Engineering & Technology* 8: 49-55.
17. Xiao-Hui Dai, X.H.; Juan Zhang, J.; Pang, X. J.; Zhou, J. P.; Liu, G. Z.; Zhang, S. Y. 2016. Ferrocene-enhanced polyvinyl chloride-coated electrode for the potentiometric detection of total residual chlorine in simulated ballast water. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 760: 158–164.

Evaluation of Metal Corrosion Speed Dependence

(Received in April, 2022; Accepted in April, 2022; Available Online from 6th of May, 2022)

Summary

Corrosion of metals occurs due to chemical or electrochemical interactions between metals and the environment. During the corrosion process, it is necessary to evaluate the chemical composition of the steel and the environment in which it is located, because the corrosion process depends on the environmental properties. In order to evaluate and take preventive measures to control the corrosion process, an analytical study was performed, during which the factors determining the amount of corrosion were determined: water temperature, sea salt content in water, pH, Cl concentration used in the ship's ballast cleaning process and ship service life. Corrosion rate is a multifunctional parameter that depends on the external environmental conditions and the internal properties of the material. Analytical analysis showed that the corrosion rate was determined by the temperature in the tanks, water salinity and pH, using the presented graphs, the above criteria were evaluated and the corrosion rate was determined to form linear equations.

