

Защита металлов от коррозии в нейтральных электролитах (от коррозии с кислородной деполяризацией)

Нейтральные электролиты:



- пресная вода;
- морская вода;
- водные растворы солей;
- грунты.



Методы защиты металлов от коррозии в нейтральных электролитах :

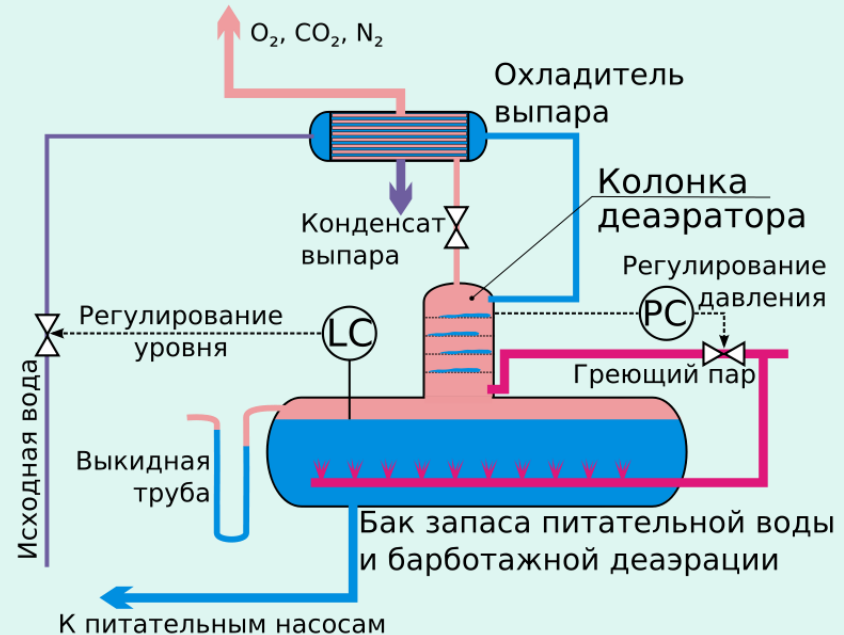
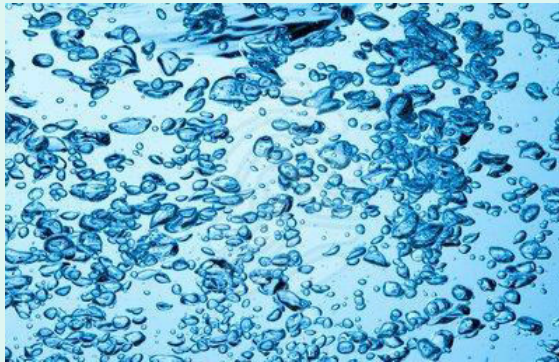
1) применение достаточно устойчивых металлов и сплавов:

- с повышенной *термодинамической устойчивостью* (Ni, Cu и Cu-сплавы в морской воде);
- *склонных к пассивированию* (Al, Cr- и Cr-Ni-стали в воде);
- *покрывающихся защитными пленками* вторичных *труднорастворимых* продуктов коррозии (Zn в воде, Pb в растворах сульфатов и др.);



Методы защиты металлов от коррозии в нейтральных электролитах :

2) удаление из электролита деполяризатора — кислорода (деаэрация или обескислороживание питательной воды паровых котлов или воды охлаждающих систем);



3) введение добавок — пассиваторов (K_2CrO_4 , $NaNO_2$ и др.) или пленкообразователей (фосфатов, полифосфатов, аминов);



Методы защиты металлов от коррозии в нейтральных электролитах :

4) нанесение на металлы различных защитных покрытий:

- *металлических* (на сталь — Zn, Cd, Ni, Sn, Pb и др.),
- *неметаллических неорганических* (оксидных и фосфатных для защиты от атмосферной коррозии);
- *органических* (лакокрасочных, асфальто-битумных, полимерных и др.);



5) электрохимическая защита металлических конструкций катодной поляризацией от внешнего источника постоянного тока или при помощи **протекторов** при коррозии металла в активном состоянии, или **анодной поляризацией** при возможности пассивации металла.



Защита металлов от коррозии в растворах кислот (от коррозии с водородной деполяризацией)

Методы защиты:

1) применение *кислотостойких металлов и сплавов:*

- *термодинамически устойчивых (# Pt и Cu в растворах H_2SO_4 и HCl),*
- *пассивирующихся (# углеродистых и низколегированных сталей в 50-60%-ной HNO_3 , хромистых сталей в растворах HNO_3),*
- *образующих труднорастворимые защитные пленки (# железокремнистых сплавов в растворах HNO_3 , H_2SO_4 , HCl , H_3PO_4 , сталей в крепкой H_2SO_4 , Pb в растворах H_2SO_4 , Fe и Mg в крепкой HF),*
- *особо чистых по катодным примесям (# чистых Fe, Al, Zn в слабокислых растворах);*



Методы защиты:

2) введение в растворы кислот *замедлителей кислотной коррозии* (# травильные присадки ЧМ к H_2SO_4 и ПБ к HCl при травлении окалины с углеродистых и низколегированных сталей);

3) нанесение на металлы *кислотостойких защитных покрытий*:

- *металлических* (# Si для повышения стойкости углеродистых сталей в HNO_3 и HCl ,

- *толстослойное свинцевание* для повышения стойкости углеродистых сталей в H_2SO_4 ,

- *плакирование* углеродистых и низколегированных сталей нержавеющей хромистой или хромоникелевой сталью);

- *неметаллических органических* (полиэтилена, фторопласта, эпоксидных, каучуковых);

- *неорганических* (кислотостойких эмалей).



Внутренние факторы электрохимической коррозии металлов

1) Термодинамическая устойчивость металла

Изменение изобарно-изотермических потенциалов ΔG_{298} коррозионных процессов (при 25°C и $\text{pH}=7$)

Металл	Твердый продукт коррозии	ΔG_{298} , ккал/г-экв <i>Me</i>	
		с водородной деполяризацией, $p_{\text{H}_2} = 5 \cdot 10^{-7}$ атм	с кислородной деполяризацией, $p_{\text{O}_2} = 0,21$ атм
Ag	Ag ₂ O	+22,7	-1,1
Cu	Cu(OH) ₂	+9,6	-14,2
	CuO	+8,9	-14,9
	Cu ₂ O	+6,5	-17,3
Pb	PbO	+1,5	-22,3
Hg	HgO	+16,9	-6,9
	Hg ₂ O	+0,9	-22,9
Al	Al(OH) ₃	-33,6	-57,4
Mg	Mg(OH) ₂	-47,8	-71,6

2) Положение металла в периодической системе элементов Д.И. Менделеева

Периодическая система элементов Д. И. Менделеева

	0	IA	IIA	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIII			IB	II B	III B	IV B	V B	VI B	VII B
1 H	2 He	3 Li	4 Be	5 B											6 C	7 N	8 O	9 F
	10 Ne	11 Na	12 Mg	13 Al											14 Si	15 P	16 S	17 Cl
	18 Ar	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br
	36 Kr	37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I
	54 Xe	55 Cs	56 Ba	57-71 Редкие земли	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At
	86 Rn	87 Fr	88 Ra	89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr
Инер- тные газы	Металлы подгруппы А							Переходные металлы			Металлы подгруппы В				Неметаллы			



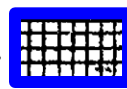
Очень неустойчивые



Неустойчивые



Легко пассивирующиеся



Весьма устойчивые

3) Состояние поверхности металла

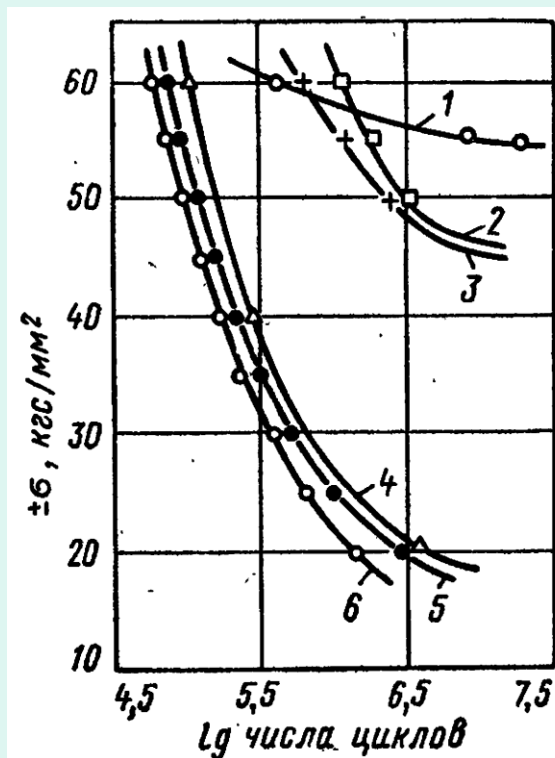
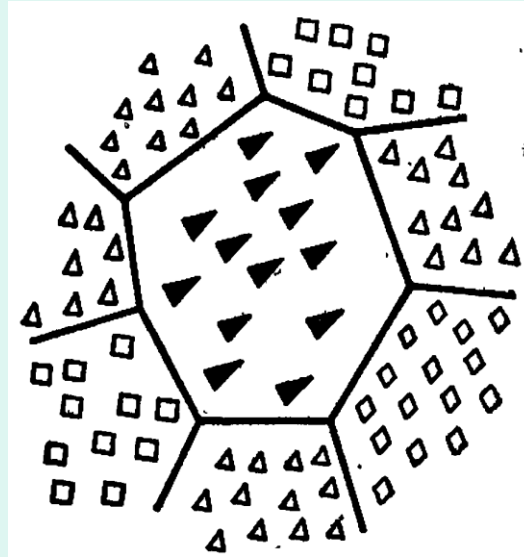


Диаграмма Вёлера, характеризующая поведение стальной канатной проволоки диаметром 0,9 мм:
 1 – неполированной в воздухе (кривая усталости),
 в морской воде (кривые коррозионной усталости): 2 – оцинкованной; 3 – протектированной цинком; 4 – смазанной (толщина битумной смазки 0,1 мм); 5 – **полированной**; 6 — **неполированной**

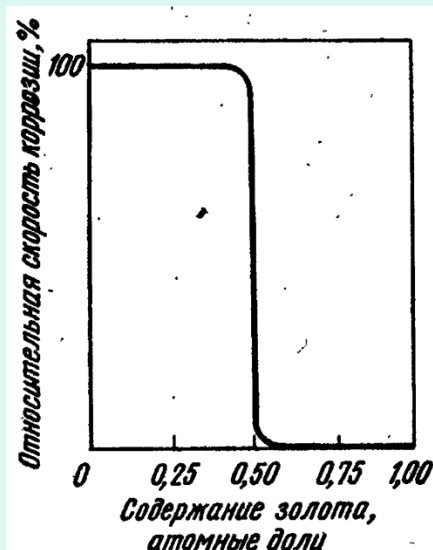
Обработка	Время до начала коррозии, сут.
Обработка напильником или на токарном станке	10
Полировка наждачной бумагой:	
№ 1 или 2	10
№ 1/0 или 2/0	12
№ 4/0 или 5/0	20
Полировка сукном	28

4) Кристаллографический фактор



Фигуры травления на различных зернах

5) Границы устойчивости твердых растворов

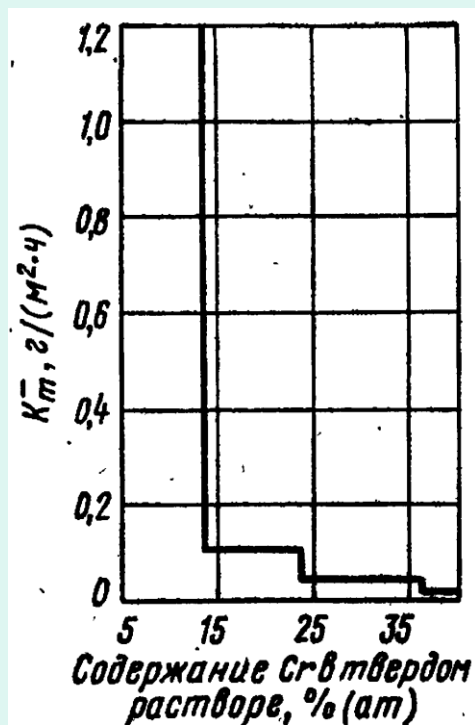


Правило n/8 Таммана: Резкое изменение коррозионной стойкости происходит, когда концентрация легирующего элемента достигает 1/8 атомной доли, или величины, кратной этому числу, т. е. 2/8, 3/8, 4/8 и т. д. атомной доли.

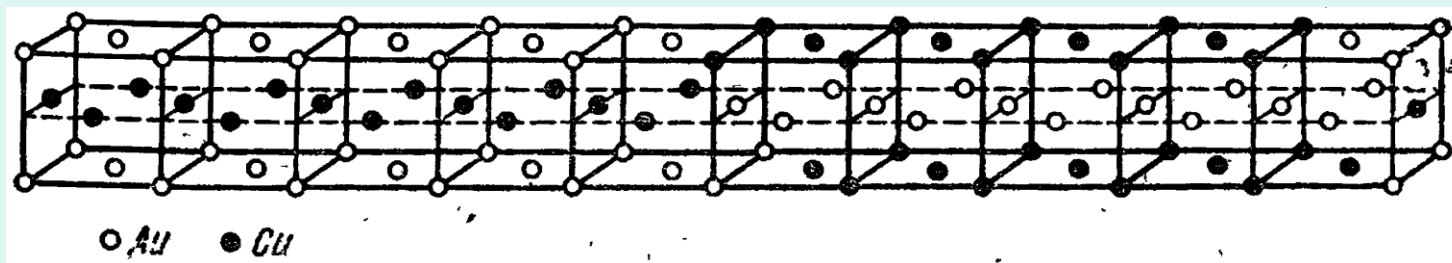
Зависимость скорости коррозии твердых растворов Cu+Au в HNO₃ плотностью 1,3 г/см³ при 90°С от содержания Au

Раствор	Граница устойчивости	
	атомные доли	n/8 атомной доли
Hg ₂ Cl ₂	нет	–
Hg ₂ (NO) ₃	нет	–
Hg(NO) ₃	нет	–
Соли серебра	0,08–0,15	1/8
HgCl ₂	0,24	2/8
Пикриновая кислота	0,22	2/8
(NH ₄) ₂ S	0,246–0,255	2/8
PbCl ₂	0,245–0,255	2/8
HNO ₃ плотностью 1,3 г/см ³	0,49–0,50	4/8

5) Границы устойчивости твердых растворов



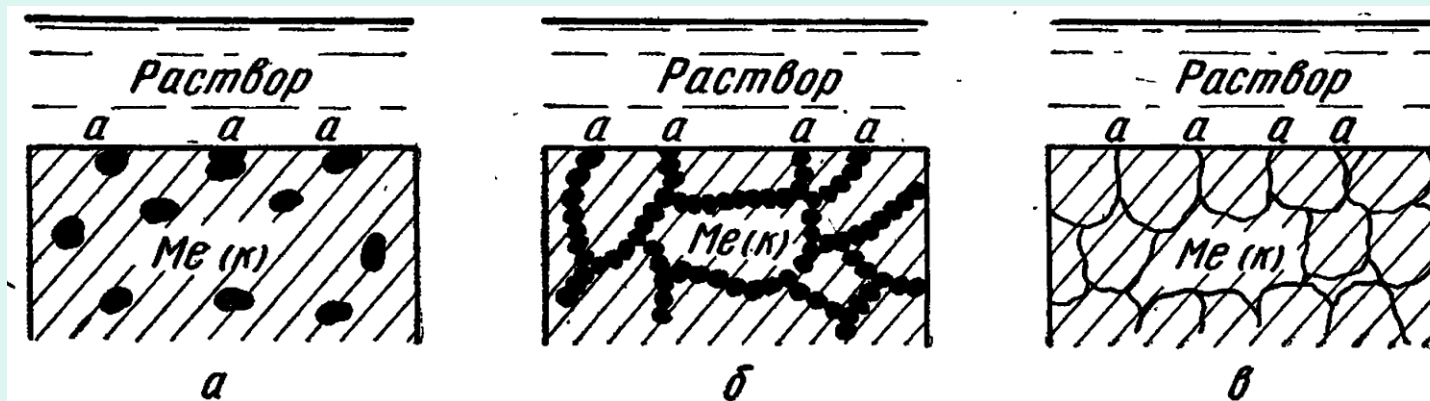
Зависимость скорости коррозии литых сплавов Fe+Cr+C в 50 %-ной HNO_3 при 90°C от содержания Cr в твердом растворе



Ромбическая сверхструктура фазы CuAu

б) Структурная гетерогенность сплавов и величина зерна

1. Влияние анодной структурной составляющей сплава



Три случая распределения анодной структурной составляющей сплава:

- а) анодная фаза присутствует в незначительном количестве в виде равномерно распределенных включений;
- б) анодная фаза, содержащаяся в сплаве даже в относительно небольшом количестве, распределена так, что она непрерывно пронизывает весь сплав;
- в) анодом является узкая зона границы зерна.

б) Структурная гетерогенность сплавов и величина зерна

2. Влияние катодной структурной составляющей сплава

Три случая распределения катодной структурной составляющей сплава:

- а) катодные включения облегчают протекание катодного процесса, снижая его перенапряжение (в связи с увеличением катодной поверхности SK) и тем самым увеличивают скорость коррозии сплава;
- б) введение катодных примесей в особо чистые металлы приводит к увеличению путей диффузии деполяризатора, т.е. скорости коррозии сплава;
- в) катодная структурная составляющая может облегчить наступление пассивирования анодной фазы и тем самым сильно снизить скорость коррозии сплава.

Таким образом, электрохимическая гетерогенность сплава в зависимости от условий может или не влиять на коррозионную стойкость, или увеличивать, или уменьшать её.

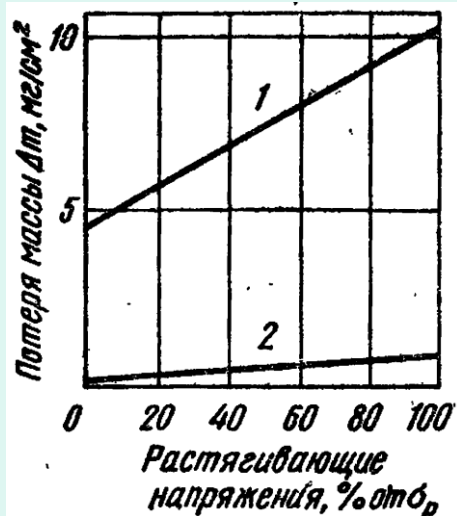
7) Механический фактор

Механические напряжения:

- по происхождению:
 - внутренние
 - внешние
 - а) понижают термодинамическую устойчивость металла, сообщая ему дополнительную энергию;
 - б) вызывают пластическую деформацию и фазовые превращения;
 - в) нарушают сплошность защитных пленок на металлах;
 - г) локализуясь, усиливают электрохимическую гетерогенность металла.
- по характеру:
 - постоянные
 - истирающие
 - временные
 - кавитационные

Постоянные напряжения (коррозионное растрескивание)

Постоянные растягивающие напряжения увеличивают скорость общей коррозии металла и часто ухудшают распределение коррозии, переводя ее из общей в местную, вызывая в частности коррозионное растрескивание.

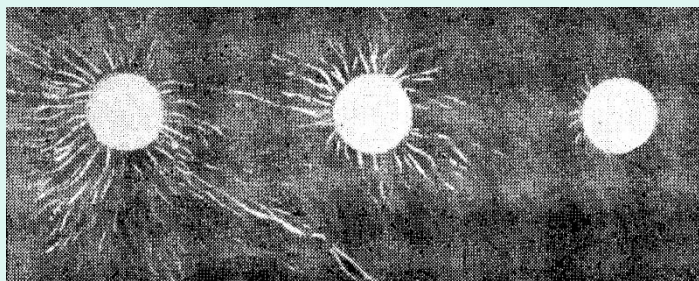


Зависимость коррозии Al от напряжения в растворах:

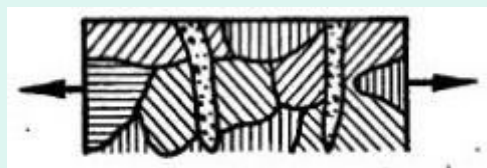
- 1 – 3 % NaCl + 1 % HCl;
- 2 – 3% NaCl + 0,2% H₂O₂

Тема 5 – Защита металлов от электрохимической коррозии

Коррозионное растрескивание металлов под одновременным воздействием коррозионной среды и растягивающих напряжений характеризуется образованием трещин в плоскостях, нормальных к направлению растягивающих напряжений.



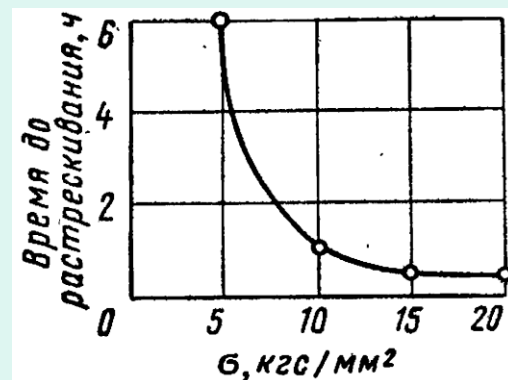
Сетка трещин около заклепочных отверстий котельного листа



Коррозионное растрескивание марганцовистых сталей при одноосном растяжении с постоянной малой скоростью деформирования



Разрыв обечайки котельного барабана по заклепочному шву, разрушенному в результате щелочной хрупкости



Влияние величины растягивающего, напряжения на коррозионное растрескивание неотожженной латуни марки Л68 в аммиачной воде

Скорость образования трещин до 10 мм/ч.

Переменные напряжения (коррозионная усталость)

Переменные напряжения (растягивающие, первого рода), в том числе и знакопеременные напряжения, вызывают явление **усталости металлов**.

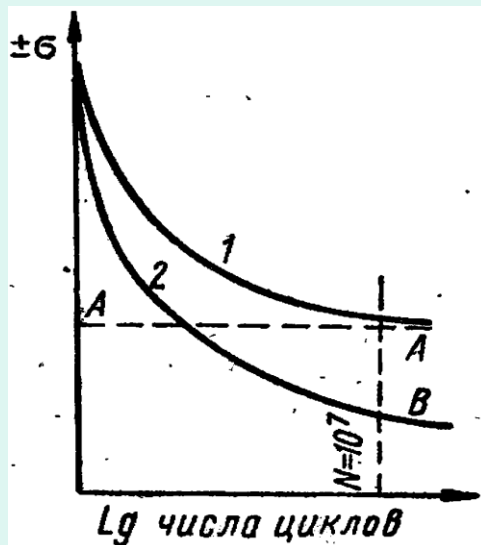


Диаграмма Вёлера:

- 1 – усталости;
- 2 – коррозионной усталости;
- A-A – предел усталости;
- B – условный предел коррозионной усталости

Материал	Предел прочности σ_B , кгс/мм ²	Предел усталости $\sigma_{0,2}$ при $N=5 \cdot 10^7$ циклов, кгс/мм ²	Условный предел коррозионной усталости при $N=5 \cdot 10^7$ циклов, кгс/мм ²	
			в пресной воде	в морской воде
Никелевая сталь: 0,25 % C 3,7 % Ni	63	34	15,5	11,5
Хромистая нержавеющая сталь: 0,1 % C 13 % Cr	62	38	26	21
Дюралюминий	56	13	7,5	6
Сталь: 0,25 % C 1,6 % Cr 0,9 % Al 0,3 % Mo	–	51	8	–
Та же сталь, азотированная	–	58	39	–

Повышение стойкости металлов против коррозионной усталости достигают:

а) устранением вредных переменных напряжений, если они не эксплуатационные, а случайные;

б) созданием в поверхностном слое металла сжимающих напряжений, что снижает опасность растягивающих циклов переменных напряжений;

в) тщательной обработкой поверхности металла, например полировкой, для уменьшения количества дефектов на ней (кривая 5);

г) нанесением защитных смазок (кривая 4), анодных металлических защитных покрытий – цинковых (кривая 2) или кадмиевых;

д) азотированием сталей (см. табл.);

е) удалением катодного деполяризатора – кислорода из нейтральных электролитов или введением в электролит замедлителей коррозии, например пассиваторов в воду и в некоторые нейтральные электролиты;

ж) катодной поляризацией от внешнего источника тока или с помощью протектора.

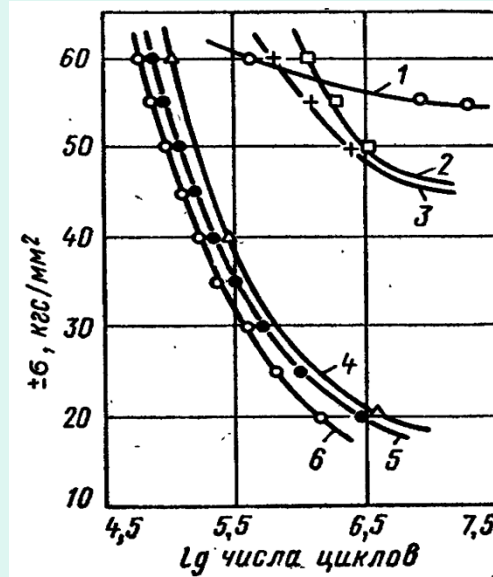


Диаграмма Вёлера, характеризующая поведение стальной канатной проволоки диаметром 0,9 мм:

1 – неполированной в воздухе (кривая усталости),

в морской воде (кривые коррозионной усталости);

2 – оцинкованной;

3 – протектированной цинком;

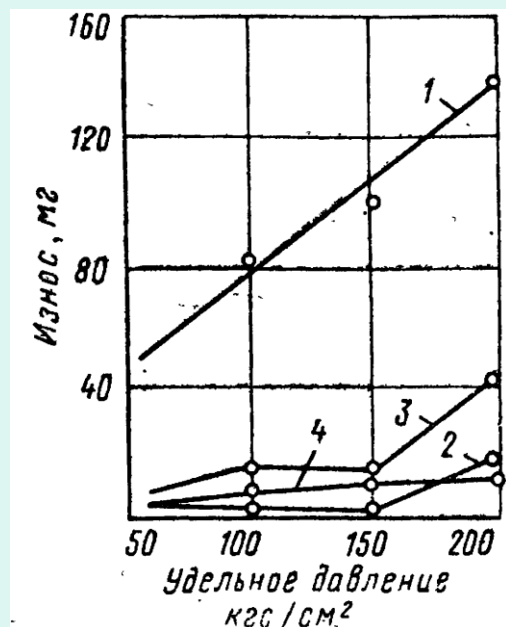
4 – смазанной (толщина битумной смазки 0,1 мм);

5 – полированной;

6 — неполированной

Истирающее воздействие (коррозия при трении)

Механическое истирающее воздействие на металл другого твердого тела при наличии коррозионной среды или непосредственное воздействие самой коррозионной среды приводит к ускорению коррозионного разрушения вследствие износа защитной пленки окислов или других соединений, образующихся на поверхности металла в результате взаимодействия со средой.



Зависимость износа в разных средах от удельного давления в паре трения сталь

1Х18Н9Т – сталь 1Х18Н9Т:

1 – в воздухе;

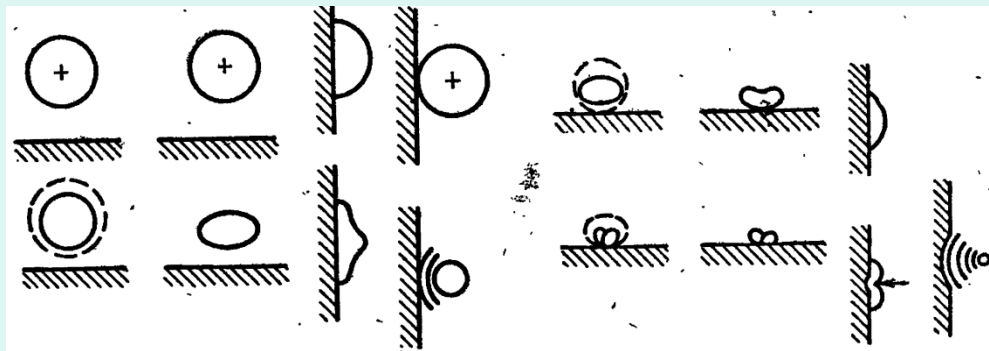
2 – в дистиллированной воде;

3 – в 3 %-ном растворе NaOH;

4 – в 10 %-ном растворе NaOH

Кавитационное воздействие

При определенных гидродинамических условиях нарушается сплошность движущегося потока жидкости и образуются пузыри. Затем они сокращаются и исчезают. Это явление протекающее в жидкостном потоке, называют **кавитацией**



Различные модели захлопывания кавитационного пузырька

Повышения коррозионно-кавитационной стойкости деталей машин достигают:

- а) правильной конструкцией деталей (для уменьшения кавитационных эффектов);
- б) повышением прочности (твердости) и коррозионной устойчивости сплава (алюминиевых бронз, хромистой, хромоникелевой и хромомарганцевой стали и др.);
- в) поверхностным упрочнением (дробеструйным наклепом, обкаткой роликами закалкой токами высокой частоты);
- г) нанесением различных защитных покрытий (наплавкой более стойких сплавов, хромированием, с помощью армированных эпоксидных покрытий и др.);
- д) применением катодной поляризации.

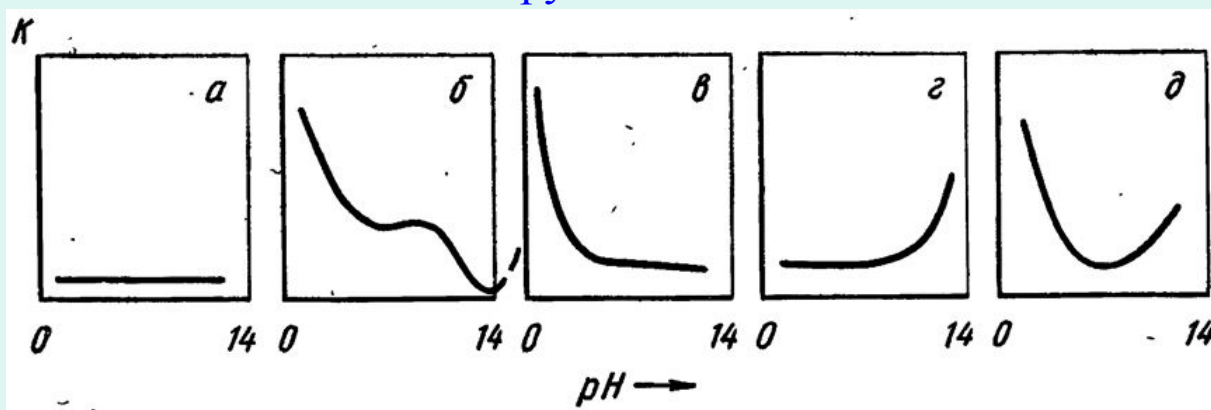
Внешние факторы электрохимической коррозии металлов

1) Водородный показатель pH раствора

pH ($pH = -\lg a_{H^+}$) влияет на:

- скорость электрохимической коррозии металлов, изменяя потенциал катодных деполяризационных реакций, в которых участвуют H^+ или OH^- -ионы,
- на растворимость продуктов коррозии,
- возможность образования защитных пленок на поверхности корродирующего металла,
- перенапряжение электродных реакций.

Пять групп металлов:



Основные типы кривых зависимости скорости коррозии металлов K от pH среды (добавки HCl и NaOH)

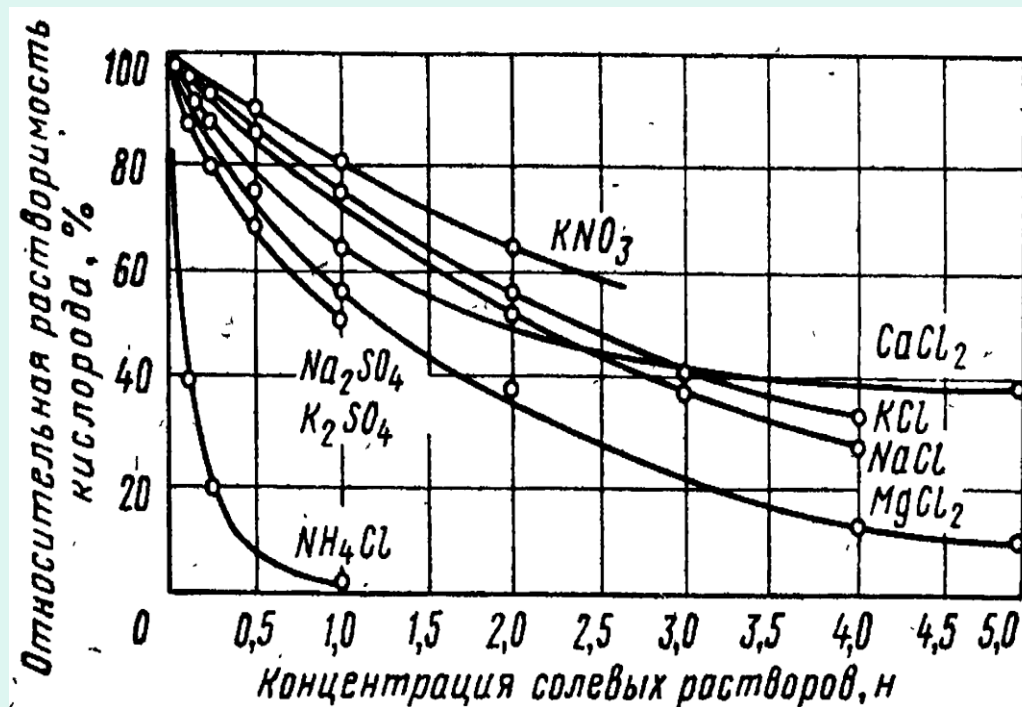
Металл	Al	Pb	Sn	Zn	Bi	Cu	Fe
pH	7	8	9	10	10	11	14

2) Состав и концентрация нейтральных растворов

Зависимость скорости электрохимической коррозии металлов от природы растворенной соли и ее концентрации:

- 1) с изменением концентрации гидролизующихся солей растет кислотность или щелочность раствора с соответствующими изменениями скорости коррозии металла;
- 2) если растворенная в воде соль образует с первичным продуктом коррозии металла пленку труднорастворимого соединения, то скорость электрохимической коррозии металла уменьшается по сравнению с его коррозией в воде; этот эффект растет с увеличением концентрации соли, но обычно до известного предела;
- 3) растворы окислительных солей повышают скорость электрохимической коррозии металлов, если эти соли являются катодными деполяризаторами, и эффект ускорения растет с увеличением концентрации окислительной соли, но если они пассивируют металл, то скорость коррозии сильно снижается по достижении необходимой концентрации пассиватора;
- 4) катионы и особенно анионы солей, адсорбируясь на поверхности корродирующего металла и изменяя строение двойного электрического слоя или разрушая защитную пассивную пленку, могут влиять на протекание электродных процессов электрохимической коррозии металлов, а следовательно, и изменять скорость коррозии;
- 5) соли, образующие с ионом корродирующего металла комплексы, сильно смещают потенциалы анодного процесса в отрицательную сторону и облегчают протекание анодного процесса, уменьшая концентрационную поляризацию, что приводит к увеличению скорости коррозии до некоторого предела.

2) Состав и концентрация нейтральных растворов



Относительная растворимость кислорода в водных растворах неорганических веществ при 25°C (растворимость в чистой воде принята за 100%)

3) Ингибиторы (замедлители) электрохимической коррозии металлов

Ингибиторами, или замедлителями, коррозии называют вещества, которые при введении их в коррозионную среду в незначительном количестве заметно снижают скорость электрохимической коррозии металла или сплава.

По природе:

- **ионными** (катионного типа, анионного типа);
- **молекулярными соединениями**.

По механизму тормозящего действия:

- анодные,
- катодные,
- экранирующие (пленкообразователи),
- смешанные.

По составу:

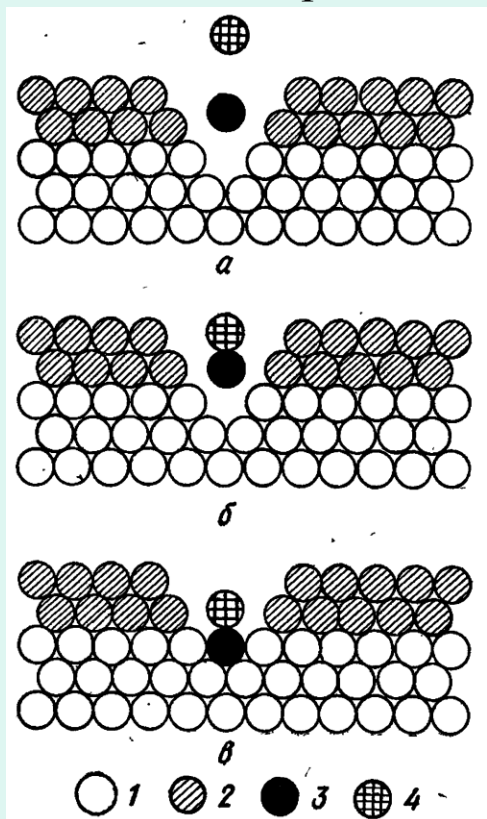
- неорганические
- органические

Адсорбируются на поверхности

корродирующего металла:

- **электростатически** (адсорбция ионов и полярных молекул за счет кулоновских сил при соответствующем знаке заряда поверхности металла),
- **специфически** (адсорбция поверхностно активных ионов и молекул за счет молекулярных ван-дер-ваальсовских сил),
- **химически** (хемосорбция ионов и молекул за счет валентных сил химического сродства),
- адсорбция вследствие **одновременного** действия разных сил.

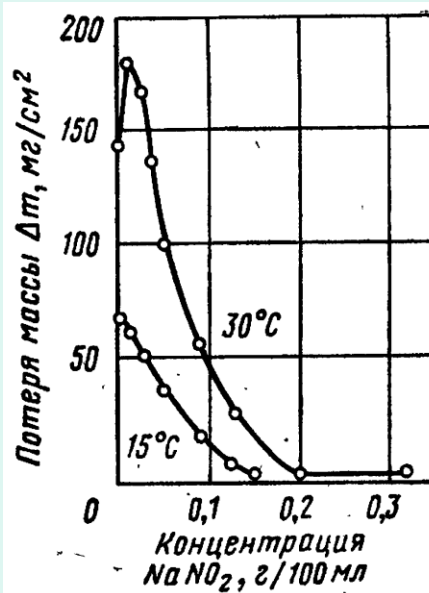
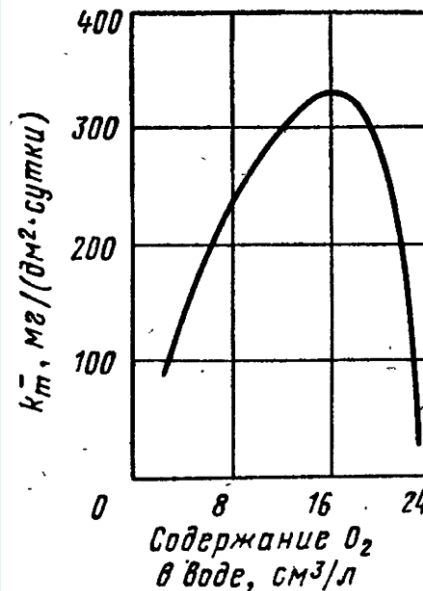
Анодные ингибиторы ЭХК металлов – окислители (пассиваторы): кислород, нитриты, хроматы и др.; замедляют коррозию, пассивируя металлы, т. е. затрудняя протекание анодного процесса.



Схематическое изображение пленочного механизма замедляющего действия хромат-иона на коррозию железа:

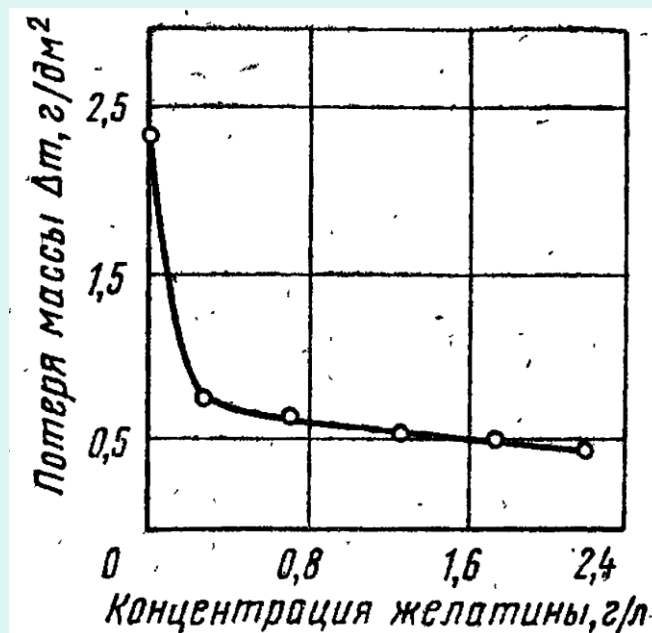
- 1 — атомы железа;
- 2 — молекулы окисла;
- 3 — ионы железа;
- 4 — хромат-ионы

Влияние концентрации кислорода на скорость коррозии железа в дистиллированной воде при 25° С



Влияние концентрации NaNO₂ на коррозию малоуглеродистой стали (τ=21 сутки) в растворе 7,5 г/л NaCl при 15 и 30°С

Катодные ингибиторы ЭХК металлов – вещества, повышающие перенапряжение катодного процесса при их адсорбции на катодных участках; соли или окислы мышьяка и висмута (например, AsCl_3 , As_2O_3 , $\text{Bi}_2(\text{O}_4)_3$), желатин, агар-агар и многие др. органические вещества замедляют коррозию в растворах неокисляющих кислот, повышая перенапряжение водорода.



Влияние концентрации желатина на коррозионные потери железа в 2-н H_2SO_4 в течение 22,5 ч

Экранирующие ингибиторы ЭХК металлов, адсорбируясь на металле, образуют хемосорбционный слой или защитную пленку нерастворимых продуктов, взаимодействуя с первичными продуктами коррозии.

Эффективность действия ингибиторов электрохимической коррозии металлов принято характеризовать величиной **защитного действия Z (%)** или **защитного эффекта γ** :

$$Z = \frac{K_{m_0} - K_{m_1}}{K_{m_0}} \cdot 100\% \qquad \gamma = \frac{K_{m_0}}{K_{m_1}}$$

где K_{m_0} – скорость растворения металла в коррозионной среде без ингибитора;
 K_{m_1} – скорость растворения металла в коррозионной среде с ингибитором.

4) Стимуляторы (ускорители) электрохимической коррозии металлов

Стимуляторами или **ускорителями** коррозии называют вещества, которые при введении в коррозионную среду в незначительном количестве увеличивают скорость коррозии металлов.

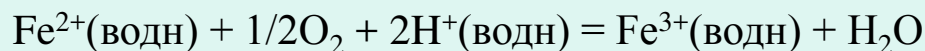
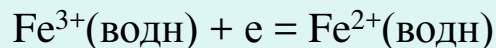
Анодные стимуляторы — это вещества, повышающие скорость анодного процесса электрохимической коррозии металлов:

а) **активные ионы** (например, Cl^- , Br^- , I^-), адсорбируясь на поверхности пассивной окисной пленки, вытесняют и замещают в ней ионы кислорода, делая её растворимой, что приводит к образованию пор с соответствующим ускорением анодного процесса или облегчает его протекание вследствие изменения скачка потенциала в двойном слое;

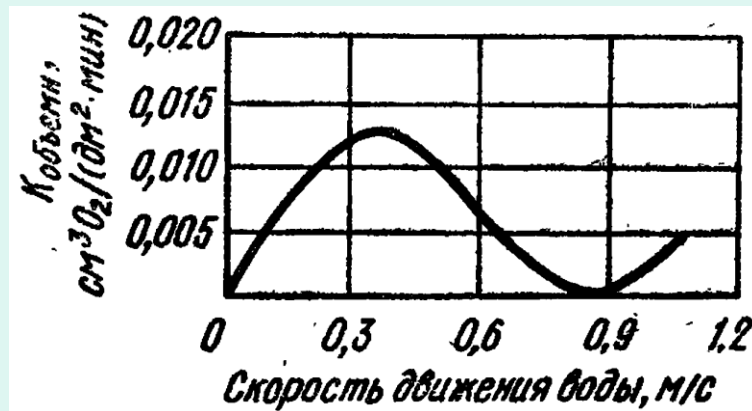
б) **комплексообразователи** (например, NH_3 , CN^-), связывая ионы растворяющегося металла в слабодиссоциированные комплексы, сильно уменьшают их активность и, следовательно, понижают термодинамическую устойчивость металлов и анодную концентрационную поляризацию.

Катодные стимуляторы — это вещества, увеличивающие скорость катодного процесса электрохимической коррозии металлов:

ионы металлов с переменной валентностью (например, $\text{Fe}^{3+} \leftrightarrow \text{Fe}^{2+}$, $\text{Cu}^{2+} \leftrightarrow \text{Cu}^+$)



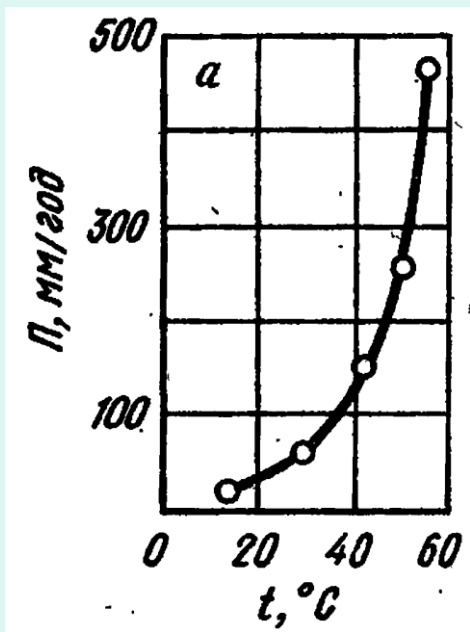
5) Скорость движения электролита



Влияние скорости движения насыщенной кислородом водопроводной воды на скорость коррозии стали (однодневные испытания)

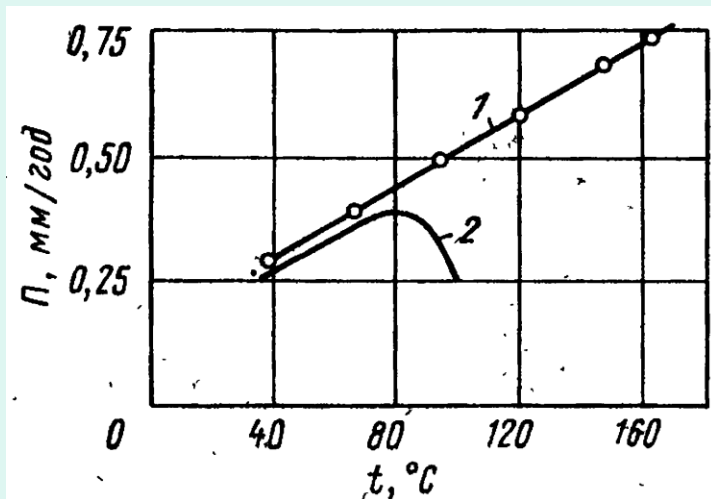


Влияние скорости движения морской воды на скорость коррозии П низкоуглеродистой стали (испытания в течение 38 дней)



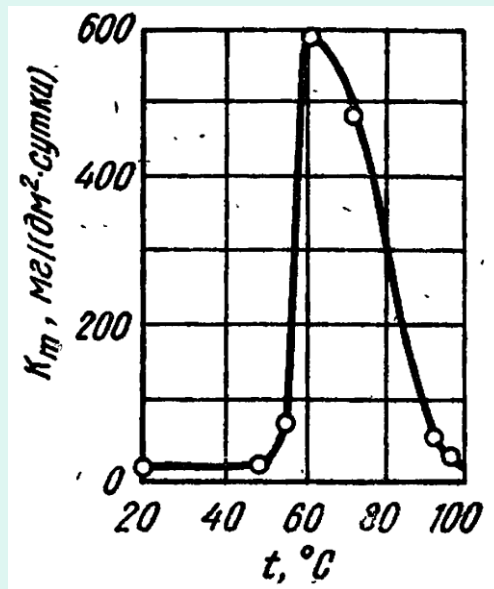
Зависимость скорости коррозии P железа в 18%-ной HCl от температуры

б) Температура



Зависимость скорости коррозии P железа в воде от температуры:
 1 — закрытая система;
 2 — открытая система

Зависимость скорости коррозии цинка в дистиллированной воде от температуры



7) Давление

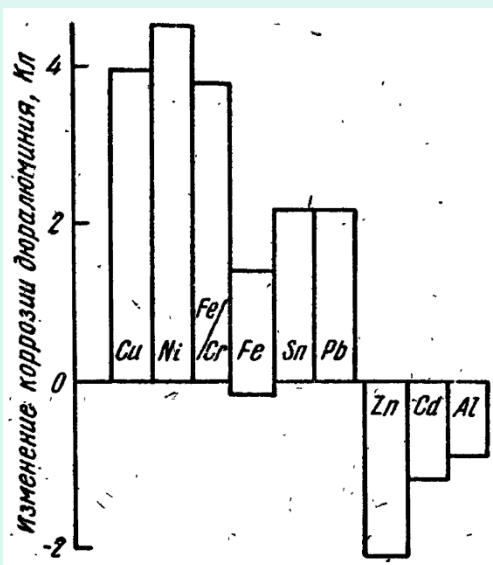
Основные причины ускоряющего влияния давления на ЭХК металлов:

- а) изменение растворимости газов, участвующих в коррозионном процессе, например ускорение коррозии стали в водных растворах при повышении давления воздуха, кислорода или углекислоты;
- б) облегчение процессов гидролиза растворенных в воде солей;
- в) появление механических напряжений в металле.

8) Контакт с другими металлами

Контакт в обычных условиях

Контакт в условиях возможного пассивирования



Влияние контактов с другими металлами на коррозию дюралюминия в морской воде

9) Внешние токи

Если через корродирующий металл пропускать постоянный электрический ток (анодного или катодного направления) от внешнего источника, т. е. поляризовать металл анодно или катодно, то будут наблюдаться такие же явления как и при анодной или катодной поляризации, вызванной контактированием корродирующего металла с другим, более электроположительным или более электроотрицательным металлом.

10) Блуждающие токи

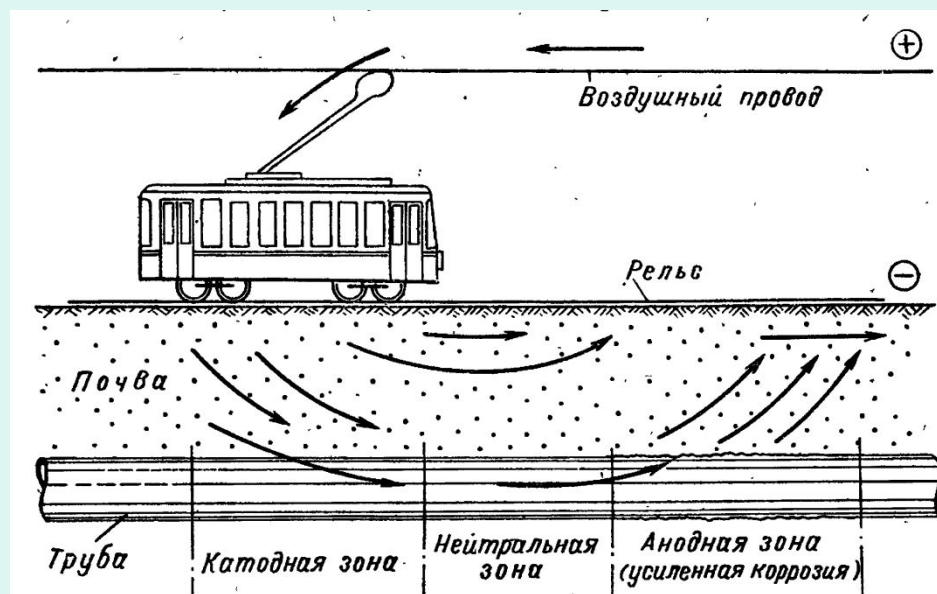


Схема возникновения и механизм
блуждающих токов

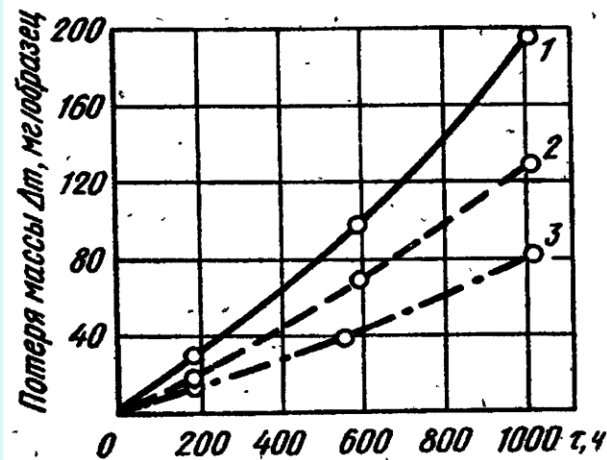
11) Ультразвук

При воздействии ультразвука на корродирующий в электролите металл этой системе сообщается большая механическая энергия и могут наблюдаться, (при достаточной мощности налагаемого ультразвука) явления кавитации, сопровождающиеся местным электрическим разрядом (стенки кавитационных пузырьков несут положительный заряд, а капельки жидкости в них — отрицательный заряд) и местными перепадами температуры и давления.

12) Облучение

Действие излучения на металлы – нарушение кристаллической решетки при упругих столкновениях с ядрами атомов тяжелых металлов и при термических преобразованиях, что приводит к изменению ряда свойств: понижению пластичности и возрастанию сопротивления пластической деформации, росту электропроводности, ускорению процессов диффузии, инициированию фазовых превращений в металле.

Действие излучения на коррозионную среду (радиолиз) является процессом ионизации и возбуждения в результате поглощения энергии излучения, что изменяет химический потенциал коррозионной среды и приводит к распаду молекул на атомы и радикалы.



Влияние γ -излучения на коррозию технического алюминия в 1-н H_2SO_4 при $25^\circ C$: 1 – под воздействием облучения; 2 – под воздействием продуктов радиолиза среды; 3 – без облучения