

Національний технічний університет
«Харківський політехнічний інститут»

Тема: Корозія металів та захист від корозії.

Викладач: Волобуєв Максим Миколайович
vmn2007@ukr.net

Кафедра загальної та неорганічної хімії,
НТУ «ХПІ»
Харків 2017

Частина I

Корозія металів

1 Визначення

Корозія: основні визначення

- Корозія – довільний процес руйнування метала внаслідок його фізико-хімічної взаємодії з навколишнім середовищем
- Характер руйнування:
 - місцева корозія
 - загальна (рівномірна) корозія
- Швидкість корозії – найважливіший технологічний показник
 - втрата маси за одиницю часу на одиниці поверхні $\frac{\text{мг}}{\text{см}^2 \cdot \text{доб}}$
 - зменшення товщини шару метала в одиницю часу (мм/рік)
- За механізмом перебігу корозія буває
 - хімічною (непровідне середовище)
 - електрохімічною (провідне середовище)

2 Хімічна корозія

2.1 Загальний опис

- Місце перебігу: контакт метала з окисником
 - немає електричного струму
 - продукти корозії утворюються в місці контакту

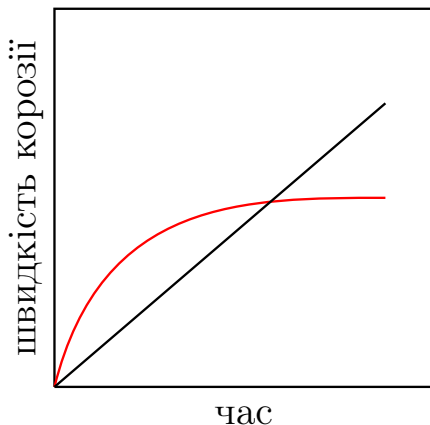


Приклади:
газова корозія;
розчини неелектролітів
(нафтопродукти)

- Оцінка можливості перебігу: ΔG , наприклад $3\text{Fe}_{(к)} + 2\text{O}_{2(г)} = \text{Fe}_3\text{O}_{4(к)}$, $\Delta G = -1014$ кДж
 - реакції з $\Delta G < 0$ не завжди відбуваються!
 - продукти корозії можуть ізолювати метал
 - оцінка не дозволяє визначити швидкість корозії

2.2 Визначні фактори

Швидкість хімічної корозії



Швидкість корозії визначається характером плівки

рихла плівка:

$$v_{\text{кор}} = kt \quad (\text{Fe}(\text{OH})_3, \text{Na}_2\text{O})$$

суцільна плівка:

$$v_{\text{кор}} = k \ln t \quad (\text{Cr}_2\text{O}_3, \text{Al}_2\text{O}_3)$$

- Товщина плівки: тонка (до 40 нм), середня (40-60 нм), товста (більше 60 нм)
- Кращий захист: суцільна плівка середньої товщини
- Підвищення T :
 - швидкість корозії зростає за параболою
 - зміна механізму корозії (крихкість Cu) $\text{Cu}_2\text{O} + \text{H}_2 \xrightarrow{T > 700 \text{ K}} 2\text{Cu} + \text{H}_2\text{O}$

3 Електрохімічна корозія

3.1 Загальний опис

- Відбувається у провідних середовищах (грунт, розчини)
 - окисник і відновник рознесені
 - аналогія з гальванічним елементом
- Корозійний гальванічний елемент (КЕ)
 - анод – метал (окиснення)

- катод – окисник (O_2, H^+, Cl_2 и т.д.)
- $\epsilon_{KE} = E_{\text{окисника}} - E_{\text{метала}}$
- особливість КЕ: немає зовнішнього ланцюга

- Оцінка можливості перебігу корозії:

якщо $\epsilon_{KE} > 0$ корозія може відбуватись

3.2 Металічні корозійні елементи

- Металічні КЕ: катод і анод – метали

1. два контактуючих метали у різних розчинах ($Zn|Zn^{2+}||Cu^{2+}|Cu$)
2. один метал в розчинах різних електролітів або одного електроліту з різною концентрацією
($Cu|Cu^{2+}, c_1 || Cu^{2+}, c_2|Cu, c_1 < c_2$)
3. два метали занурені в один розчин електроліту ($Fe|NaCl|Ni$)

- Приклади таких КЕ:

- елемент типу 2: розчини з різними температурами ($\Delta T = 10$ К, $\epsilon_{KE} = 10^{-3}$ В)
- елемент типу 3: один метал з різним станом поверхні (зварювання, ковка і т.п.)

3.3 Процеси у КЕ

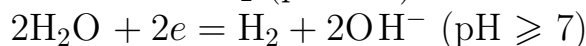
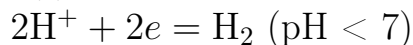
- Анод КЕ: окиснення метала $M - ne = M^{n+}$

- $E_{\text{анода}} = E^\circ(M^{n+}/M)$ (концентрація невідома)

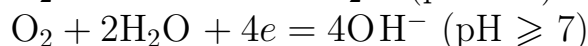
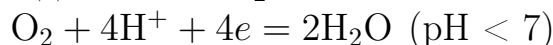
- $E_{\text{анода}} = E^\circ(M^{n+}/M) - \frac{0,06}{n} \lg c(M^{n+})$

- Катод КЕ: відновлення окисника

- відновлення H^+ – воднева деполяризація



- відновлення O_2 – киснева деполяризація



- Електродні потенціали ($E_{\text{катода}}$)

- $E(2\text{H}^+/\text{H}_2) = -0,059\text{pH}$
- $E(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 - 0,059\text{pH}$

- Нагадування: $\varepsilon_{KE} = E_{\text{катода}} - E_{\text{анода}}$

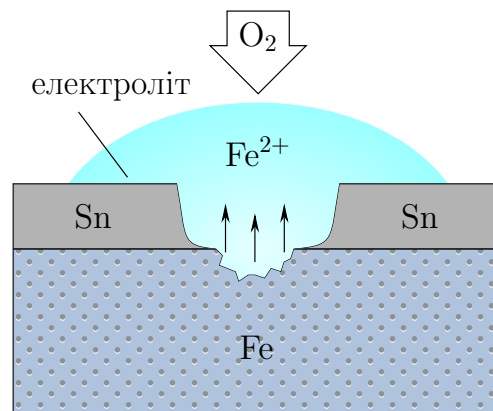
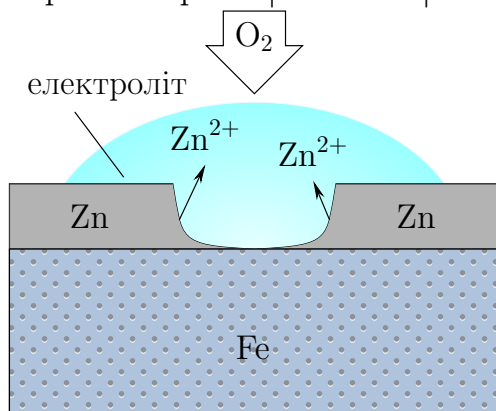
Вторинні процеси на електродах

- Корозія металів при $\text{pH} \geq 7$ може супроводжуватися утворенням нерозчинного гідроксиду
- Корозія цинку в кислому середовищі без кисню
 - К: $2\text{H}^+ + 2e = \text{H}_2$
 - А: $\text{Zn} - 2e = \text{Zn}^{2+}$
 - Сумарно: $\text{Zn} + 2\text{H}^+ = \text{Zn}^{2+} + \text{H}_2$
- Корозія цинку в нейтральному середовищі без кисню
 - К: $2\text{H}_2\text{O} + 2e = \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$
 - А: $\text{Zn} - 2e = \text{Zn}^{2+}$
 - Сумарно: $\text{Zn} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Zn}(\text{OH})_2\downarrow + \text{H}_2$
- Висновок: корозія у нейтральному середовищі відбувається повільніше через нерозчинність продуктів корозії

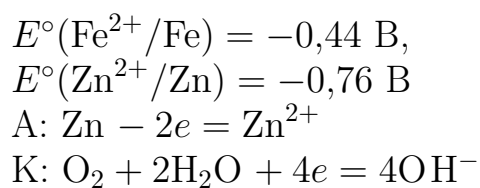
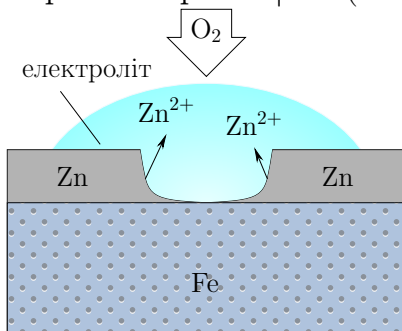
3.4 Корозія контактуючих металів

- Основні правила для випадку корозії метала, що знаходиться у контакті з іншими металами
 - метал з меншим потенціалом (анод) руйнується
 - другий метал залишається незмінним і виконує роль катода, на якому відновлюється окисник (H^+ або O_2)
 - корозія відбувається тим інтенсивніше, чим більша різниця у потенціалах контактуючих металів

- Корозія пар $\overset{-0,44}{\text{Fe}} | \overset{-0,76}{\text{Zn}}$ і $\overset{-0,44}{\text{Fe}} | \overset{-0,14}{\text{Sn}}$

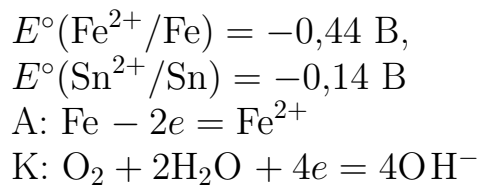
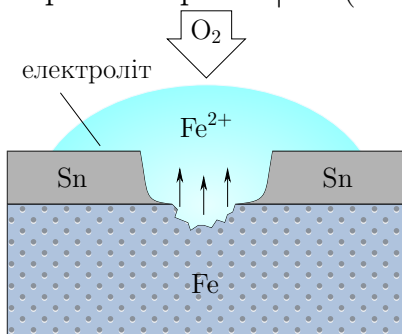


- Корозія пари Fe|Zn (анодне покриття)



- Анодне покриття захищає метал навіть при пошкодженні

- Корозія пари Fe|Sn (катодне покриття)

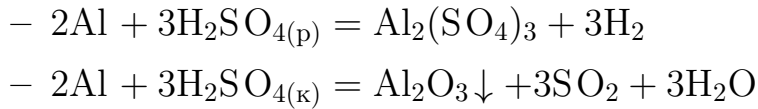


- Це покриття захищає метал від руйнування

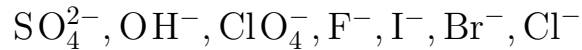
3.5 Фактори, що впливають на корозію

Пасивність метала

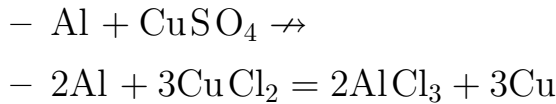
- Пасивність: поява на поверхні метала захисної плівки
- Приклад: $2\text{Al} + 2\text{H}_3\text{PO}_4 = 2\text{AlPO}_4\downarrow + 3\text{H}_2$
- Частіше за все плівка утворена оксидом



- Депасивація – зворотній процес. Стимулюється депасиваторами, якими виступають аніони:



- Приклад



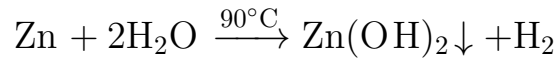
- Аніони-окисники (MnO_4^- , CrO_4^{2-}) можуть як прискорювати корозію (з відновленням на катоді), так і сповільнювати її (пасивація металу)

Вплив рН на швидкість корозії

- Загальне правило: *чим менше рН, тим більше потенціал катоду, тим вища швидкість корозії*
- Метали поділяють на 5 груп
 - з повною корозійною стійкістю (Pt, Ag, Ti)
 - стійкі у лужних розчинах, але нестійкі у кислих (Cd)
 - стійкі у кислих розчинах, але нестійкі у лужних (Ta, Mo, W)
 - стійкі лише у нейтральному середовищі (Zn, Al, Sn)
 - малостійкі у кислому середовищі, помірно стійкі у нейтральному і пасивні у лужному середовищі (Mg, Mn, Fe)

Вплив інших факторів

- На швидкість корозії впливають іони які
 - утворюють нерозчинні сполуки на поверхні металу (CO_3^{2-} , PO_4^{3-} на Fe)
 - є депасиваторами і збільшують швидкість корозії
 - гідролізуються і впливають на рН середовища
- Підвищення температури пришвидшує корозію. Виняток: зміна механізму реакції



Частина II

Захист від корозії

4 Вступ

Захист від корозії: вступ

- Оцінка збитків від корозії
 - розвинені країни: 2–4 % ВВП
 - США: 3,1 % від ВВП (276 млрд доларів)
 - втрати метала – до 20 % річного видобутку годового виробництва сталі
- Основні способи захисту від корозії
 - легування
 - захисні покриття
 - електрохімічний захист
 - зміна властивостей корозійного середовища

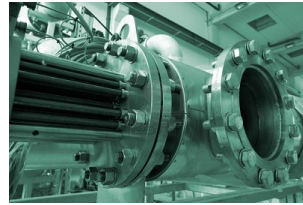
5 Легування

5.1 Опис

Легування: основні положення

- Легування – введення у склад сплаву компонентів, здатних викликати пасивацію основного метала за рахунок утворення захисних плівок на його поверхні
- Додатки вводяться рівномірно за об'ємом, тому
 - зберігається корозійна стійкість при руйнуванні плівки
 - вартість легovanого метала висока
- Галузі використання

- захист від газової корозії при високих T
- захист деталей, що знаходяться під інтенсивним механічним впливом



5.2 Матеріали

- Легування не лише захищає від корозії, а й покращує механічні властивості сплаву
 - жаростійкість: – стійкість до корозії при T
 - жароміцність – механічна стійкість при T
- Легуючі елементи та маркування сталей
Cr (X), Ni (H), Mn (Г), Si (С), Mo (М), W (В), Ti (Т), Та (ТТ), Al (Ю), Nb (Б)
- Приклад: високолегована сталь 03X16H15M3Б
 - 03 – вміст карбону 0,03 %
 - X16 – 16% хрому
 - H15 – 15% ніколу
 - M3 – 3% молібдену
 - Б – до 1% ніобію

6 Захисні покриття

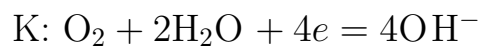
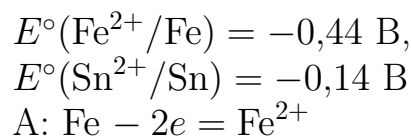
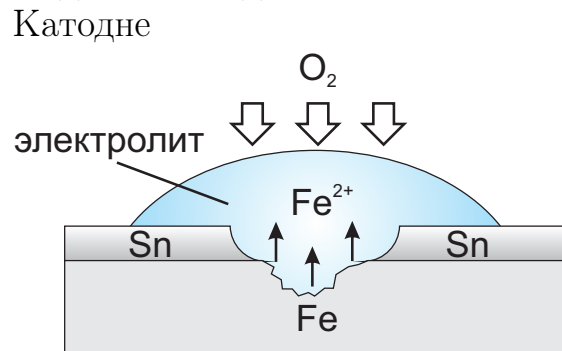
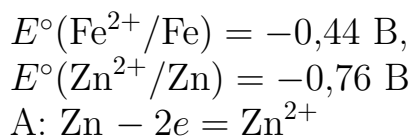
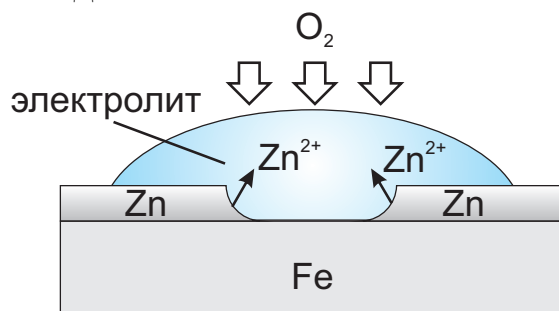
6.1 Лакофарбові покриття

- Лаки – суміш смолистих сполук з летким розчинником. З часом розчинник випаровується, а смола – полімеризується
- Фарби – суміш пігменту із сполучним компонентом. Пігментами можуть бути
 - оксиди металів (TiO_2 , ZnO , Cr_2O_3 , Pb_3O_4)
 - сполуки ($BaSO_4$, $PbSO_4$, As_2S_3 , охра)

- Принцип: ізоляція поверхні метала від агресивного середовища
- Лакофарбові покриття
 - суцільні
 - газо- і водонепроникні
 - хімічно стійкі
 - добре утримуються на поверхні

6.2 Металічні покриття

- Катодні покриття поділяються на анодні та катодні



- Катодні покриття захищають основний метал тільки за відсутності пошкоджень поверхні
- Анодні покриття працюють при пошкодженні поверхні

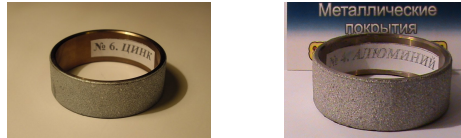
6.2.1 Способи нанесення металічних покриттів

- *Напилені покриття*
 - добре утримуються на поверхні
 - наносяться на вироби будь-якої форми
 - теоретично можуть бути з будь-якого металу
 - вада: пористість
- *Термодифузія*: розплавлений метал покриття проникає в основний
 - так наносять Zn і Sn на залізо

- покриття достатньо якісні
- вада: $t_{пл}$ покриття нижча, ніж у основи
- *Плакування*: гаряча прокатка або волочіння основного і захисного металів
 - найбільш якісне покриття
 - вада: використовується лише на плоских поверхнях

Покриття, одержані різними способами

Напилення



Термодифузія



Плакування



6.2.2 Нарощені захисні покриття

- *Оксидування* – нарощування оксидної плівки
 - воронування – оксидування чорних металів
 - анодування – оксидування алюмінію
- *Фосфатування* – нарощування фосфатної плівки
 - використовують для захисту сплавів феруму
 - є гарною підложкою для покриття фарбою



воронування



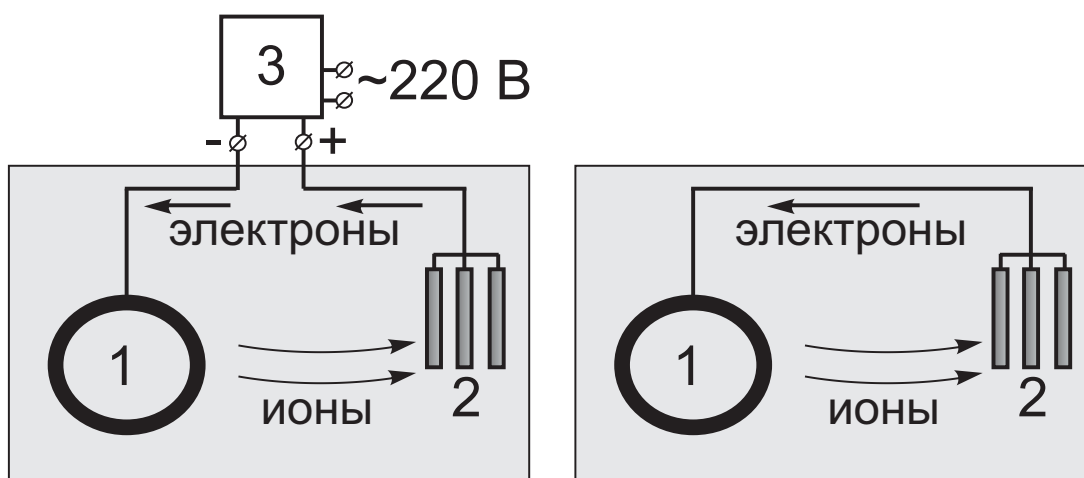
оксидування



фосфатування

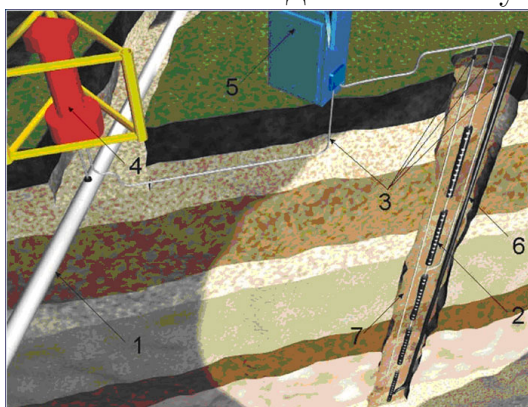
6.3 Електрохімічний захист

- Використовується у провідних середовищах (ґрунт)
- Металічна конструкція *поляризується*, тобто її електродний потенціал змінюється за рахунок
 - зовнішнього джерела струму
 - метала з відмінним потенціалом



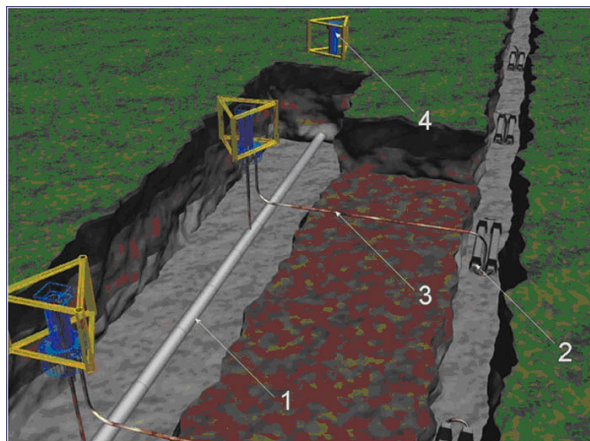
1 – конструкція, 2 – анод, 3 – трансформатор
Ліворуч – катодний захист, праворуч – протекторний

Фото-схема катодного захисту



1 – трубопровід, 2 – анодний заземлювач, 3 – з'єднувальний кабель, 4 – контрольно-вимірювальний пункт, 5 – станція катодного захисту, 6 – газовідводна трубка, 7 – глинистий розчин

Фото-схема протекторного захисту



1 – трубопровід, 2 – протектор, 3 – з'єднувальний кабель, 4 – контрольний-вимірювальний пункт

7 Зміна властивостей корозійного середовища

- Зміна властивостей досягається двома шляхами
 - видалення агресивних компонентів
 - введення речовин, що сповільнюють корозію
- Перший шлях використовують для захисту від корозії теплового обладнання
- Способи видалення кисню з води
 - нагрівання
 - продувка інертним газом (N_2)
 - хімічна обробка (залізні ошурки, Na_2SO_3)
$$2Na_2SO_3 + O_2 = 2Na_2SO_4$$
- Контроль за рН важливий для процесів з водневою деполаризацією ($E(2H^+/H_2) = -0,059pH$)

7.1 Інгібітори корозії

- *Інгібітор* – сполука, що здатна зменшити швидкість певної реакції
- Інгібітори ефективні для замкнених систем (системи обігріву й охолодження)
- За механізмом інгібітори поділяють на *анодні*, *катодні* та змішані
- За сферою впливу: у кислому, лужному та нейтральному середовищі

- Захисні шари, що утворені інгібіторами корозії, завжди тонше за нанесені покриття

Анодні інгібітори

- Анодні інгібітори зменшують площу анода, але не змінюють механізм корозії:
 - пасиватори нарощують оксиду плівку
 - плівкоутворюючі інгібітори утворюють адсорбційні плівки
- До пасиваторів належать:
 - *безпечні інгібітори* (CrO_4^{2-} , NO_3^- , NO_2^-), діють лише на аноді
 - *небезпечні інгібітори* (H_2O_2) можуть бути більш ефективними, але пришвидшують катодний процес
- Плівкоутворюючі інгібітори:
 - фосфати та поліфосфати
 - NaOH і Na_2CO_3
 - органічні ПАР

Катодні інгібітори

- Катодні інгібітори:
 - модифікують механізм корозії

$$2\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{O}_2 = 2\text{Na}_2\text{SO}_4$$
 - зменшують площу катода ($\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$)

$$\text{K: } \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e = 4\text{OH}^-$$

$$\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 + \text{Ca}(\text{OH})_2 = 2\text{CaCO}_3\downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$$
 - органічні інгібітори адсорбуються на катоді та зменшують його площу