Основы коррозии и защиты металлов

Лихачев Владислав Александрович, к.х.н., доцент

ВЯТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Межкристаллитная коррозия МКК

- **МКК** - это коррозия по граням зерен, наблюдается, когда металл в целом пассивен, а активируется грань зерна.
- Поэтому межкристаллитная коррозия внешне не проявляется, но когда она проникает на значительную глубину, металл теряет свою прочность и может разрушиться даже при небольших нагрузках.
- Углеродистые и низколегированные стали редко подвергаются межкристаллитной коррозии только в средах неактивных, в которых они способны к пассивации.
- Более часто подвергаются **цветные металлы** (сплавы Си и Al), и **нержавеющие стали**.

ВЯТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Механизм МКК

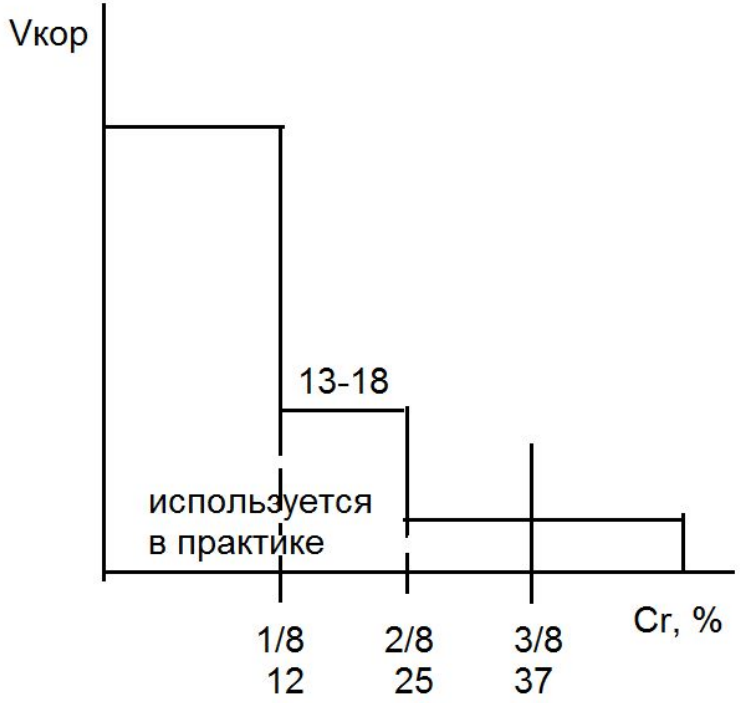
Различают 2 механизма возникновения МКК:

- **Механизм сегрегации**. Согласно ему, на границе зерна накапливаются различные примесные(S, P, C, B) и легирующие элементы(Си, Al, Мп), за счет чего коррозионная активность границы зерна повышается.
- Причина МКК нержавеющих сталей – **карбидообразование** с последующей активацией границы зерна.
- Для каждого вида нержавеющих сталей существует температурный интервал образования карбидов. Карбиды образуются на границе зерен. Прежде всего карбиды образует хром.
- Для образования карбидов необходимо, чтобы к границам зерен продиффундировали Cr и C.

ВЯТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Механизм МКК

Углерод обладает в сталях большой подвижностью и диффундирует к границе зерна быстрее. А хром диффундирует медленно, он диффундирует только вблизи границы зерна. Поверхность раздела зерен обедняется по хрому.



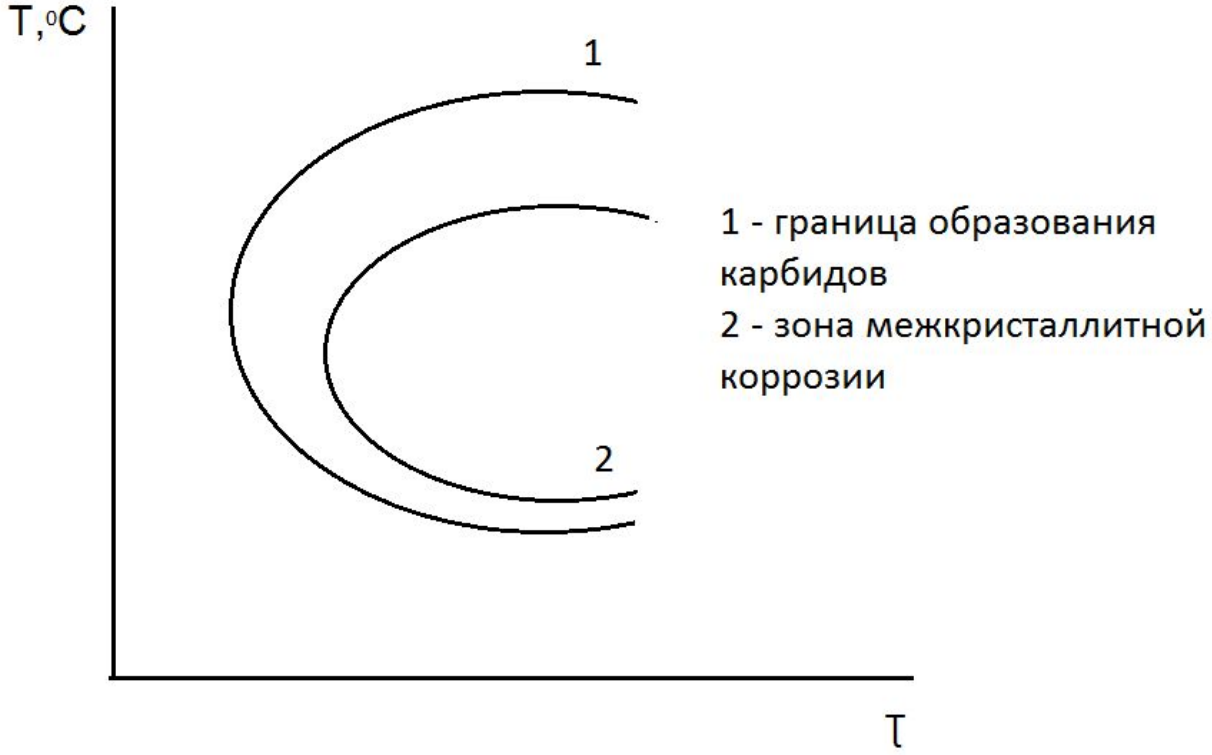
Правило Таммана на границе зерна не выполняется.

Коррозионная стойкость сплава с ростом содержания легирующего компонента меняется не плавно, а скачками. Они наблюдаются при достижении С=п/8 атомной доли (п=1, 2, 3, 4 …)

ВЯТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

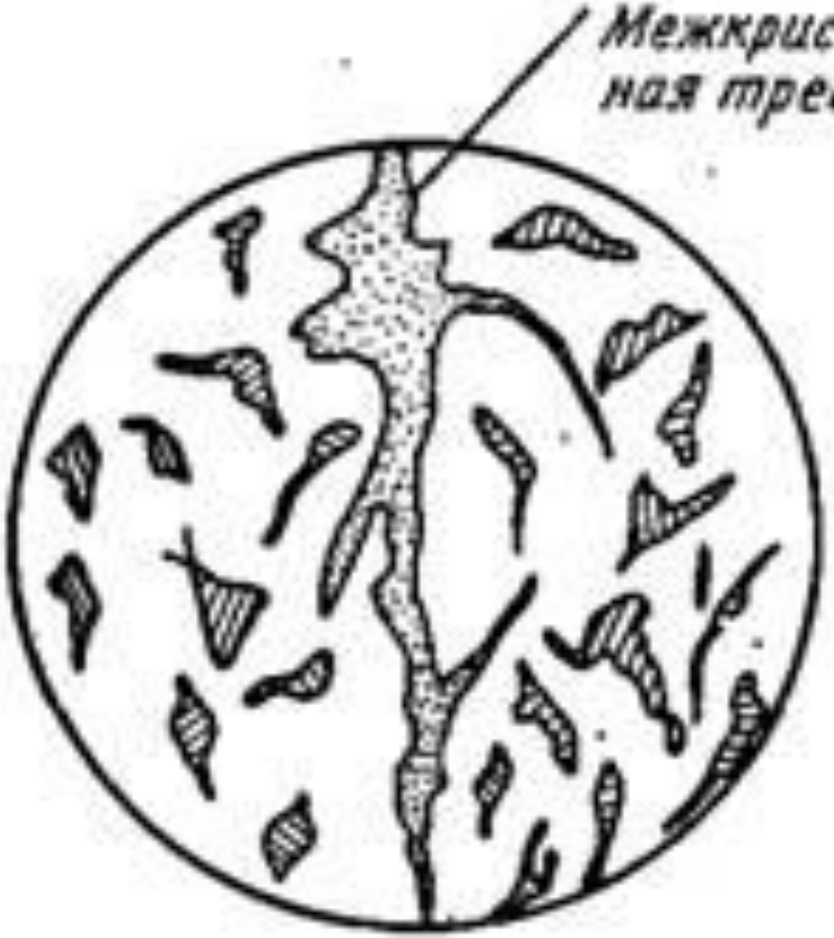
Механизм МКК

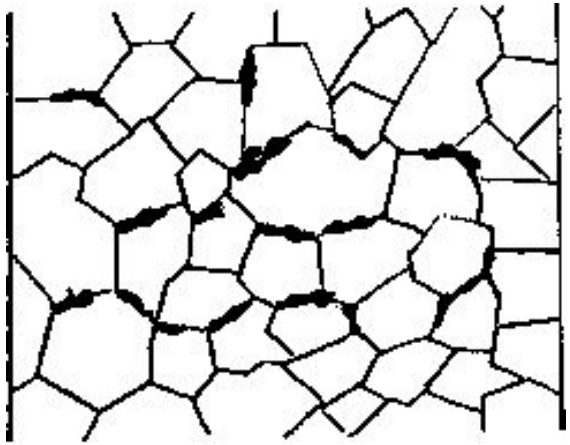
Теория карбидообразования хорошо подтверждается кривыми СС



Межкристаллитная коррозия зависит от условий нагрева и термообработки металла для нержавеющих сталей существуют **провоцирующие** МКК виды нагрева

ВЯТСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ





ВЯТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Способы защиты нержавеющих сталей от МКК

1. **Уменьшение количества С** в сталях (идет меньше карбидообразование – металлургический способ)

08Х13	склонность к	04Х18Н9Т	склонность к
10Х13	межкристаллитной	08Х18Н9Т	межкристаллитной
20Х13	коррозии растет	12Х18Н9Т	коррозии растет

2. **Введение элементов, склонных к образованию карбидов** (Ti, Nb)- у них склонность к карбидообразованию выше, чем у Cr. (Ti нужно брать в 5раз >, чем C; Nb – в 10раз >, чем C)
3. **Правильная термообработка**

- **Аустенизация стали** (нагрев стали и перевод ее в аустенит; резкое охлаждение (закалка) – полиморфный перевод успевает пройти; но карбиды не успевают образоваться → межкристаллитная коррозия не образуется). Способ применяется для **аустенитных и аустенитно-ферритных сталей**.

ВЯТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Способы защиты нержавеющих сталей от МКК

- **Медленное охлаждение – отжиг**. При этом в стали протекают следующие процессы:

1. Начинают образовываться карбиды, и происходит диффузия Cr-иона и С с границ зерен;
2. Концентрация хрома на границе зерна снижается, возникает градиент концентрации хрома на границе и внутри зерна,
3. За счет длительного нагрева диффузия по хрому также успевает пройти и концентрация хрома выравнивается и так как Cr в сталях вводится с запасом на границе зерна концентрация хрома соответствует правилу Таммана. Метод используют для **ферритных** сталей.

ВЯТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Ножевая коррозия

С карбидообразованием связан еще один специфичный вид коррозии. Так называемая **ножевая коррозия**, которая наблюдается в сварном шве, на границе сварного шва или в зоне термического влияния вблизи шва (ЗТВ). В этих зонах идет повышенное карбидообразование и сталь активируется за счет снижения концентрации хрома в этих зонах.

Лучшая защита – **отжиг** сварного шва.

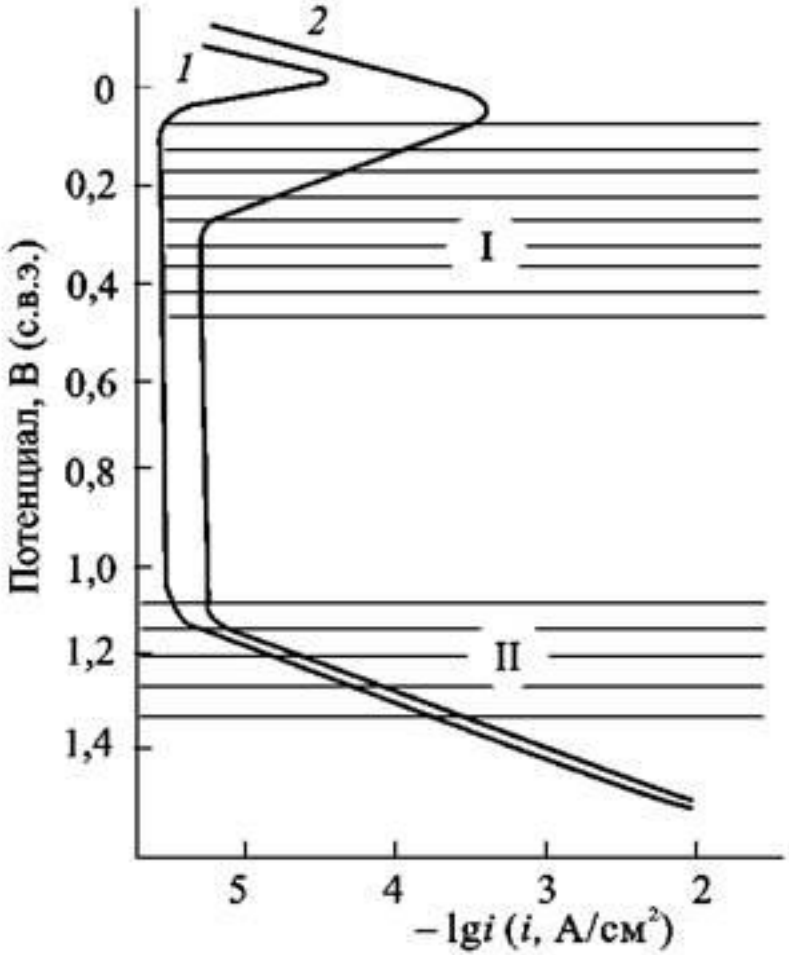


Рис. 5.4. Схематические анодные поляризационные кривые стали типа Х18Н10Т в закаленном, не склонном (*1*) и сенсибилизированном, склонном (*2*) к МКК состоянии.

I — первая область склонности к МКК (слабоокислительные среды); II — вторая область склонности к МКК (сильноокислительные среды)

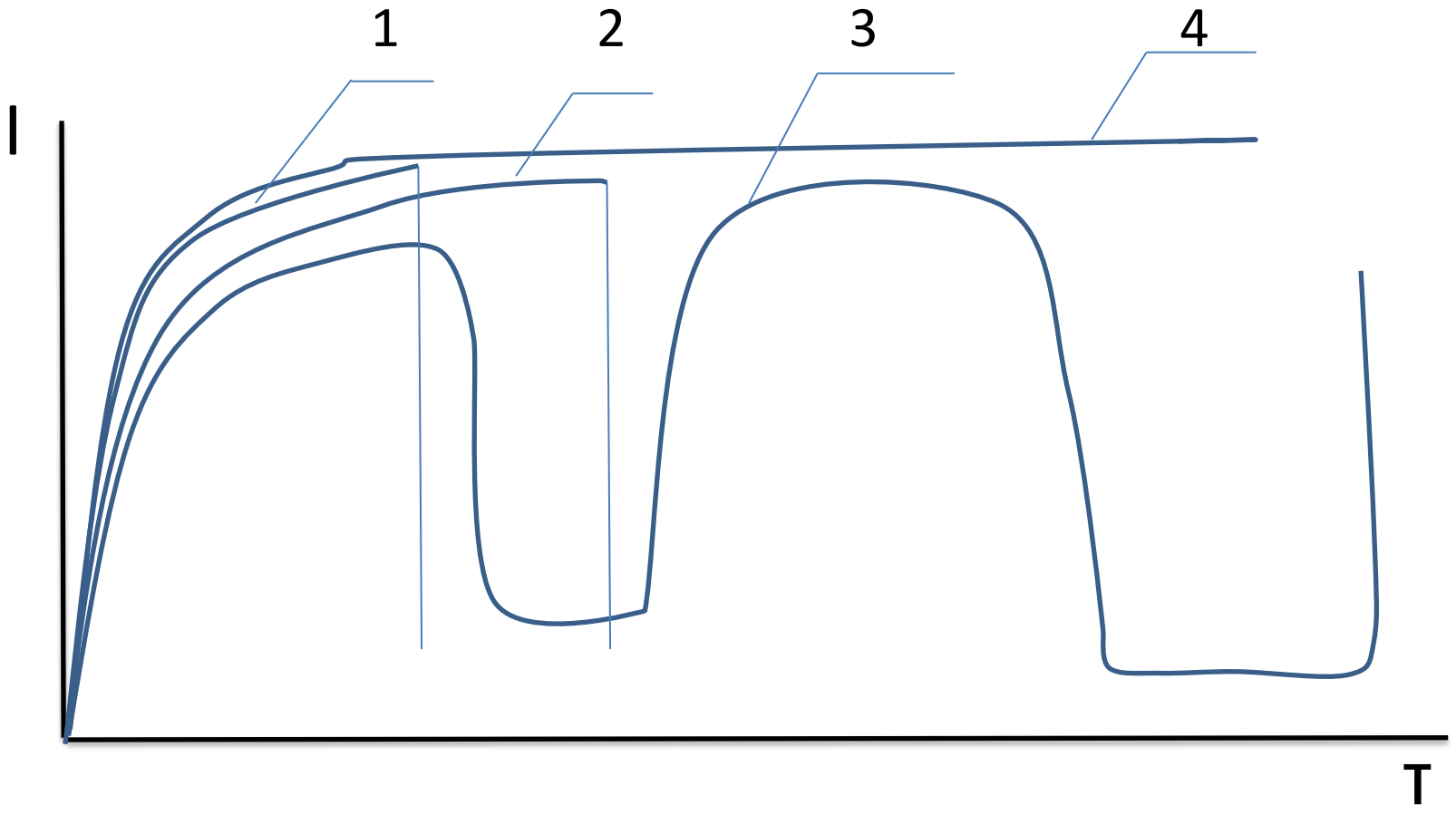
ВЯТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Питтинговая коррозия

- Питтинговая коррозия - это коррозия в виде точек, наблюдается в том случае, когда металл пассивен, активации идет в отдельных точках.
- Подвергаются углеродистые стали в слабоагрессивных средах и сплавы цветных металлов.
- Более часто она проявляется на нержавеющих сталях (Cr и Ni), в целом они пассивны, а в отдельных точках – активируются.
- Питтинговая коррозия проявляется в средах, где есть анионы – активаторы, Cl^-, Br^-, H_2S, CN^- и т.д.

ВЯТСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

Виды питтингов



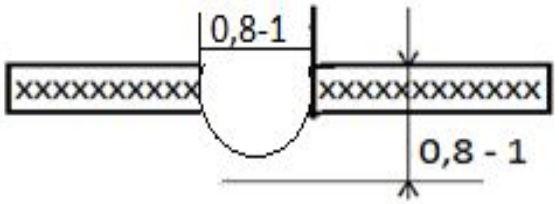
ВЯТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Питтинговая коррозия

Розенфельд делит питтинг на 4 вида по глубине:

- Мелкий (идет на глубину 0,3-0,4 мм; d = 0,3-0,4мм). Питтинг возникает, работает короткое время, далее идет репассивация его поверхности.
- Средний (глубина 0,8 – 1 мм; d = 0,8-1мм). Работает более длительное время, дальше репассивация.

Мелкий и средний питтинг встречаются наиболее часто.



- Глубокий, работающий периодически;
- Глубокий, работающий постоянно.

В глубоком питтинге начинает работать щелевой эффект и гидролиз продуктов коррозии.

ВЯТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Образование питтинга

Образование питтинга может происходить за время от нескольких минут до десятков месяцев.

Обычно он возникает на неметаллическом включении в металл (НВ). Рядом с НВ возникает канавка, которая растет вглубь в результате чего и образуется питтинг. НВ удаляется из питтинга или растворяется в коррозионной среде и поверхность питтинга пассивируется вновь.

Виды неметаллических включений (НВ) в металле:

- ✔ Частички шлака
- ✔ Соли
- ✔ Оксиды
- ✔ Нитриды
- ✔ Бориды
- ✔ Углерод

ВЯТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

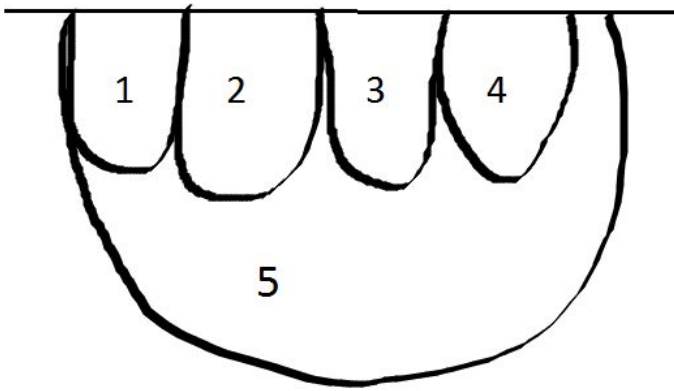
Методы защиты

1) По возможности увеличить чистоту металла. Все мероприятия по рафинированию металла повышают стойкость металла к питтинговой коррозии.
2) Удаление ионов – активаторов;
3) Применение более высоколегированных сталей (более надежная пассивация);
4) Уменьшение углерода в нержавеющих сталях;
5) Термообработка для получения более однородной структуры;
6) Ингибиторная защита;
7) Катодная защита

ВЯТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Язвенная коррозия

Язва (раковина) это большие образования. Часто бывает так – сначала образуются питтинги 1,2,3,4, а потом они сливаются и образуется язва.

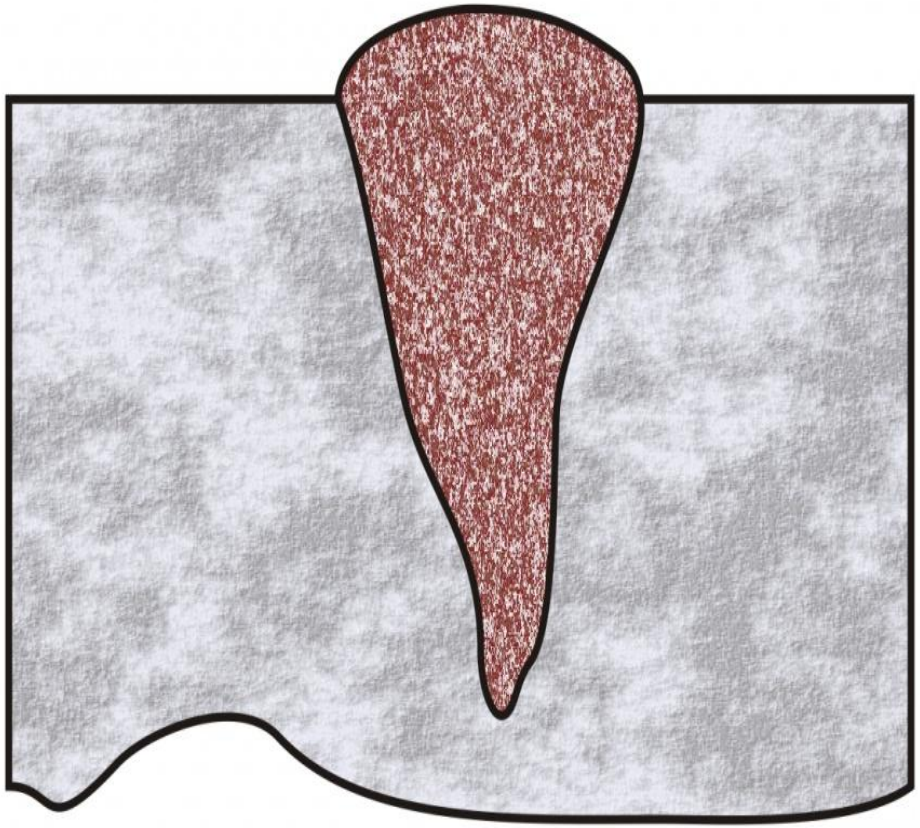


В язве диаметр (d) самый разнообразный. Она всегда растет и вглубь, и в ширину. В ней работают 2 эффекта:

1. Щелевой эффект (анодный участок вершина язвы)
2. Язва обычно забита продуктами коррозии : $FeCl_2 + 2H_2O \rightarrow Fe(OH)_2 + 2HCl$

Идет гидролиз, pH может быть до 3. Вся поверхность за счет этого активируется, язва закономерно углубляется, и рано или поздно превращается в сквозную

Язва может возникнуть самостоятельно (без питтинга), чаще возникает на дислокациях или загрязнениях в металле.



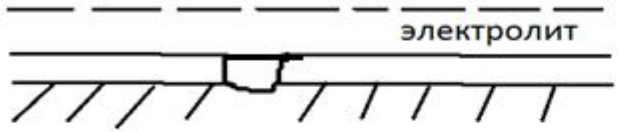
Язвенная коррозия

ВЯТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

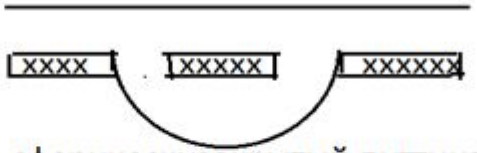
Виды питтинга нарисовать поточней (атлас)

Виды питтинга

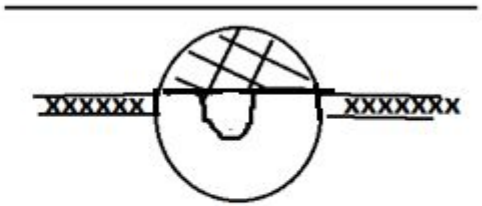
1.



сферическиоткрытий питтинг

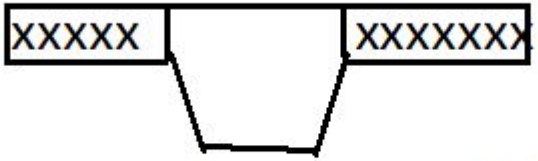


сферическизакрытый питтинг



закрытый с отсутствием защитной пленки

2.



в виде усеченной пирамиды (или призмы)

3.

в виде цилиндра

ВЯТСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

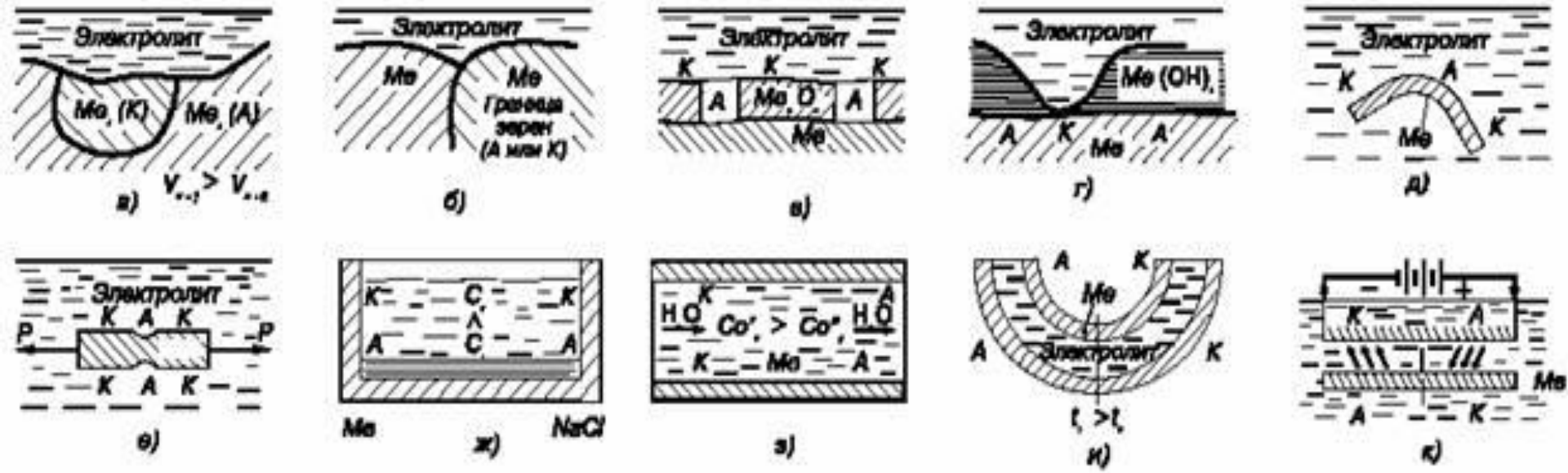


Рис. 4. Типы коррозионных гальванических элементов

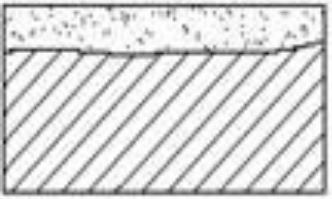


Рис. 5. Сплошная равномерная коррозия

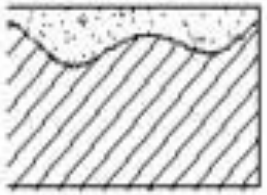


Рис. 6. Сплошная неравномерная коррозия

Рис. 7. Местная коррозия пятнами

Рис. 8. Местная язвенная коррозия

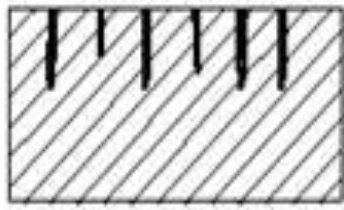


Рис. 9. Точечная коррозия (питтинг)