

Основы коррозии и защиты металлов



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



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:

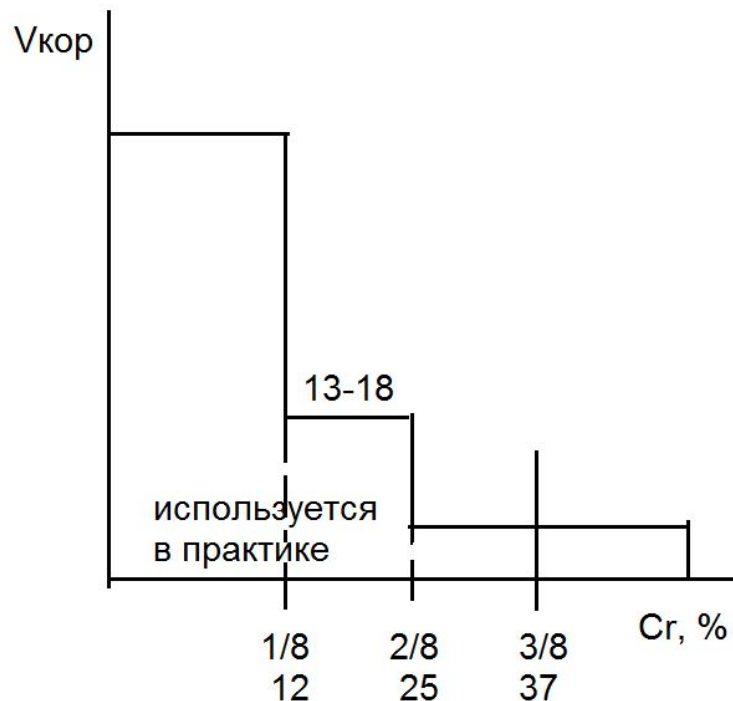
- **Механизм сегрегации.** Согласно ему, на границе зерна накапливаются различные примесные (S, P, C, V) и легирующие элементы (Si, Al, Mn), за счет чего коррозионная активность границы зерна повышается.
- Причина МКК нержавеющей сталей – **карбидообразование** с последующей активацией границы зерна.
- Для каждого вида нержавеющей 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.

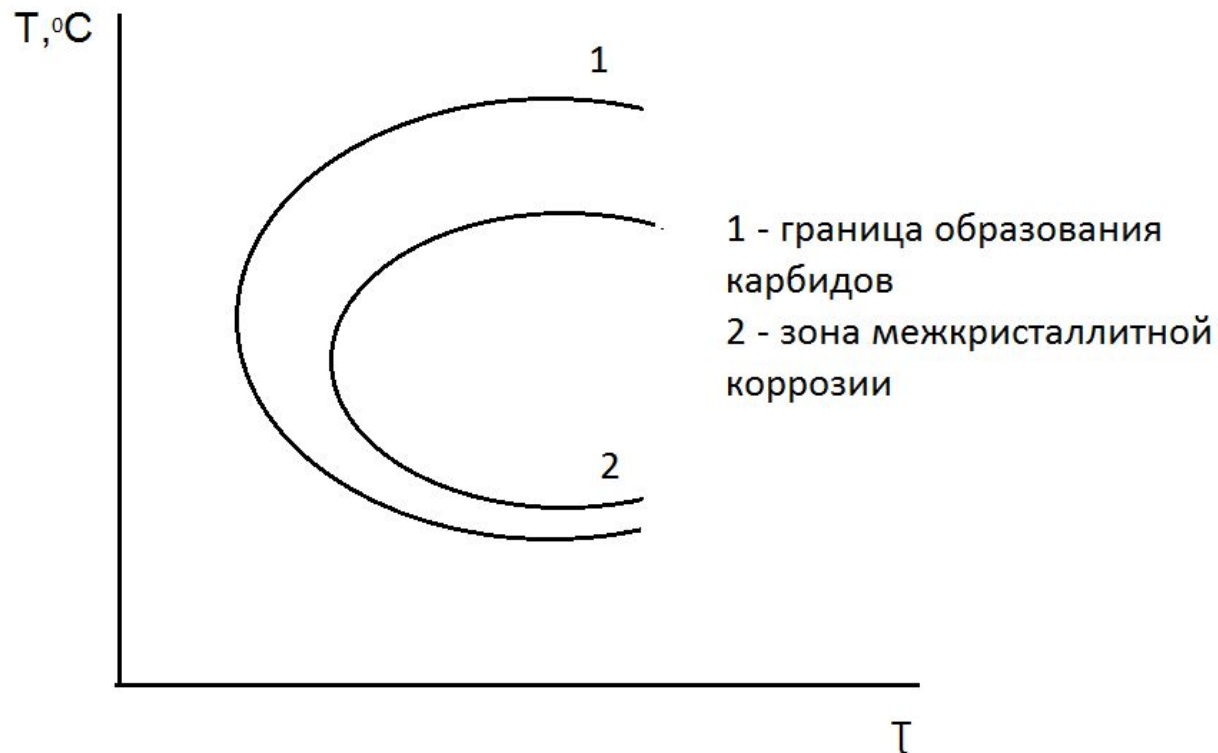
Коррозионная стойкость сплава с ростом содержания легирующего компонента меняется не плавно, а скачками. Они наблюдаются при достижении $C = \pi/8$ атомной доли ($\pi = 1, 2, 3, 4 \dots$)



ВЯТСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

Механизм МКК

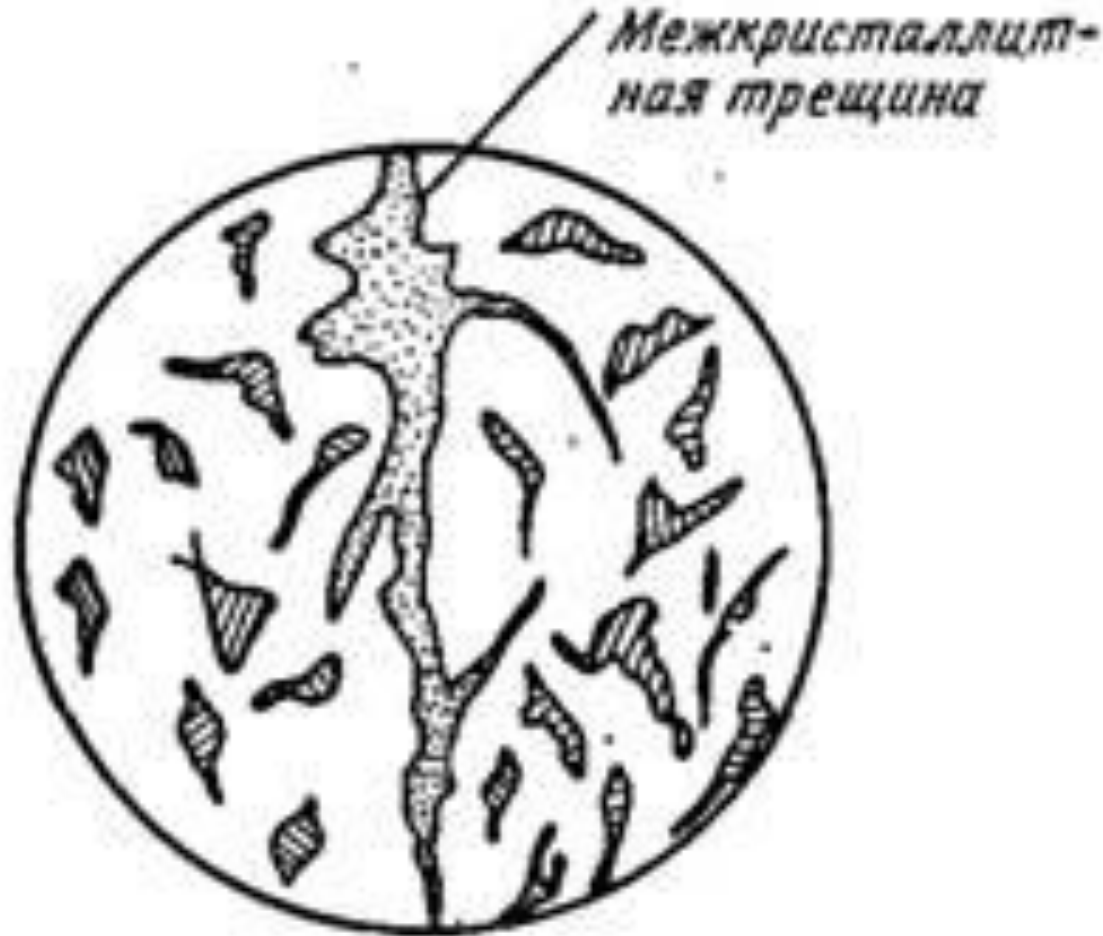
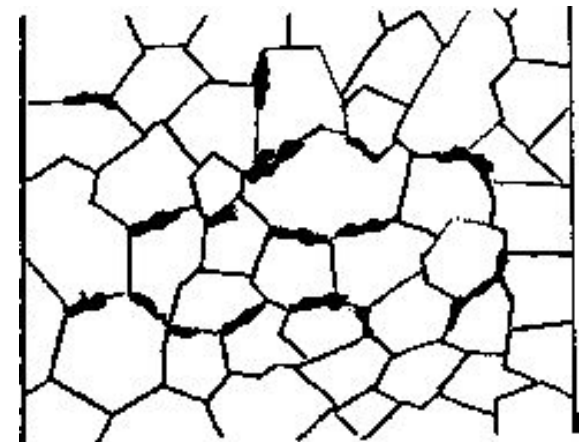
Теория карбидообразования хорошо подтверждается кривыми СС



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



ВЯТСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ





ВЯТСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

Способы защиты нержавеющей стали от МКК

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

08X13 ↓ склонность к

10X13 ↓ межкристаллитной

20X13 ↓ коррозии растёт

04X18H9T ↓ склонность к

08X18H9T ↓ межкристаллитной

12X18H9T ↓ коррозии растёт

- 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 успеваает пройти; но карбиды не успевают образоваться → межкристаллитная коррозия не образуется). Способ применяется для **аустенитных и аустенитно-ферритных сталей**.



Способы защиты нержавеющей 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.



ВЯТСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

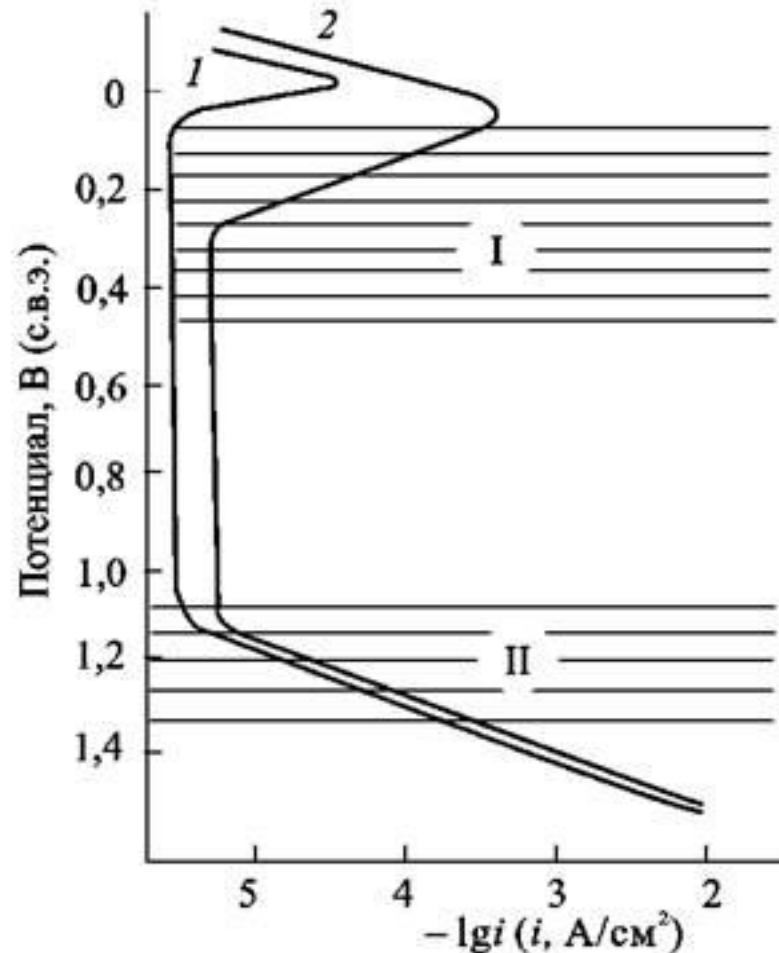


Рис. 5.4. Схематические анодные поляризационные кривые стали типа X18H10T в закаленном, не склонном (1) и sensibilizированном, склонном (2) к МКК состоянию.

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



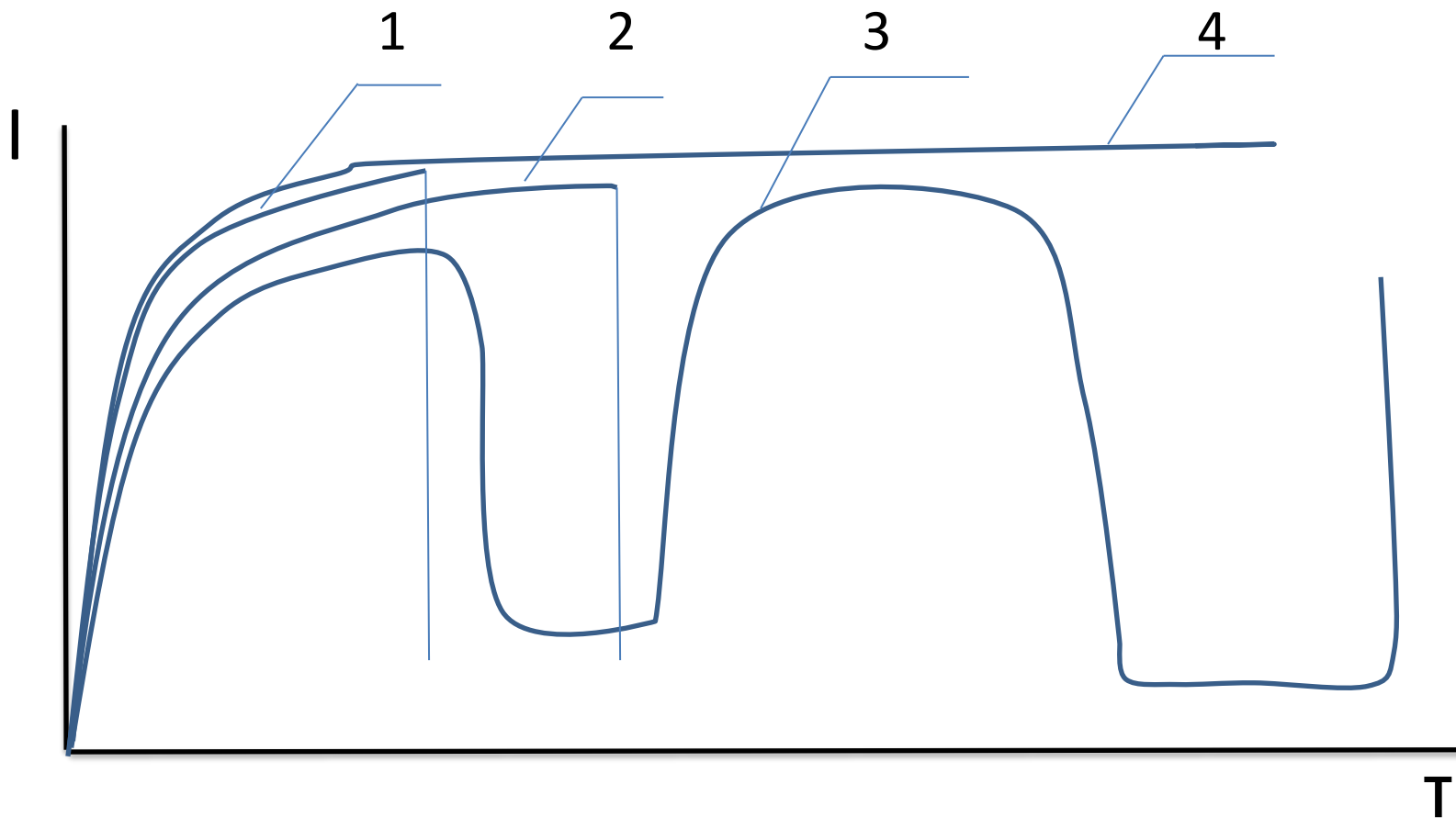
Питтинговая коррозия

- 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 нержавеющей 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 пиритингов





ВЯТСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

Питтинговая коррозия

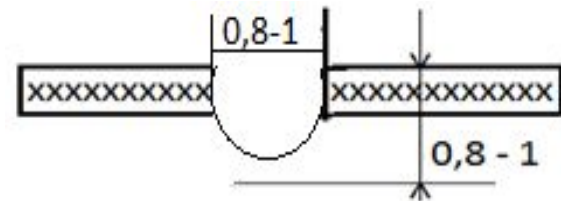
Розенфельд делит питтинг на 4 вида по глубине:

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

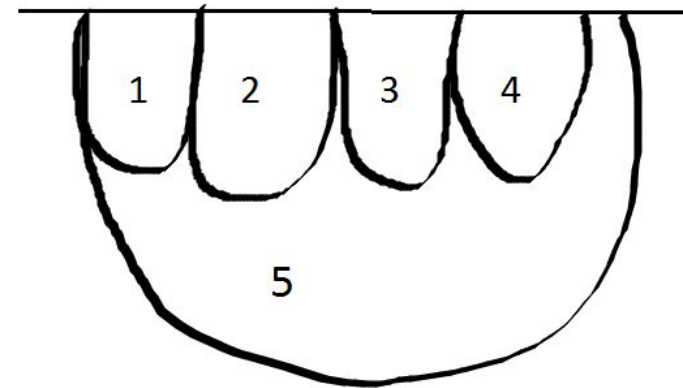
В язве диаметр (d) самый разнообразный. Она всегда растет и вглубь, и в ширину. В ней работают 2 эффекта:

1. Щелевой эффект (анодный участок вершина язвы)

2. Язва обычно забита продуктами коррозии : $\text{FeCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2 + 2\text{HCl}$

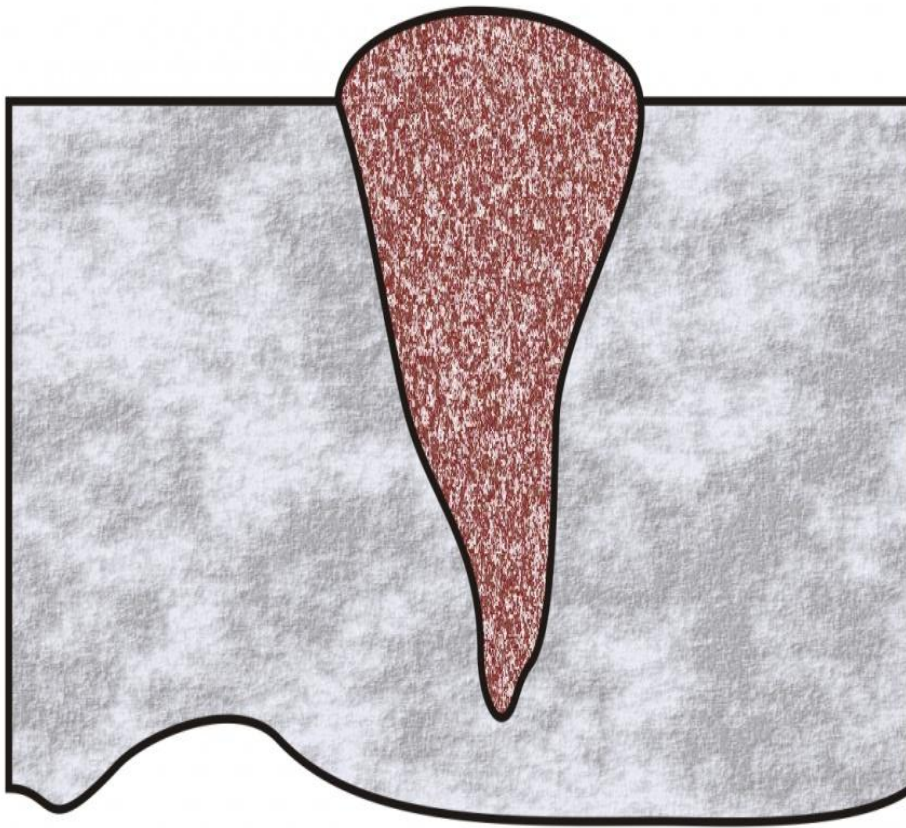
Идет гидролиз, pH может быть до 3. Вся поверхность за счет этого активизируется, язва закономерно углубляется, и рано или поздно превращается в сквозную

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





ВЯТСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ



Язвенная коррозия





ВЯТСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

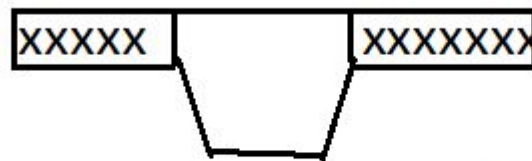
Виды питтинга нарисовать поточней
(атлас)

Виды питтинга

1.

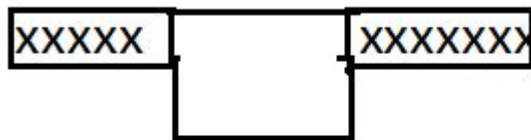


2.



в виде усеченной пирамиды (или призмы)

3.



в виде цилиндра



ВЯТСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

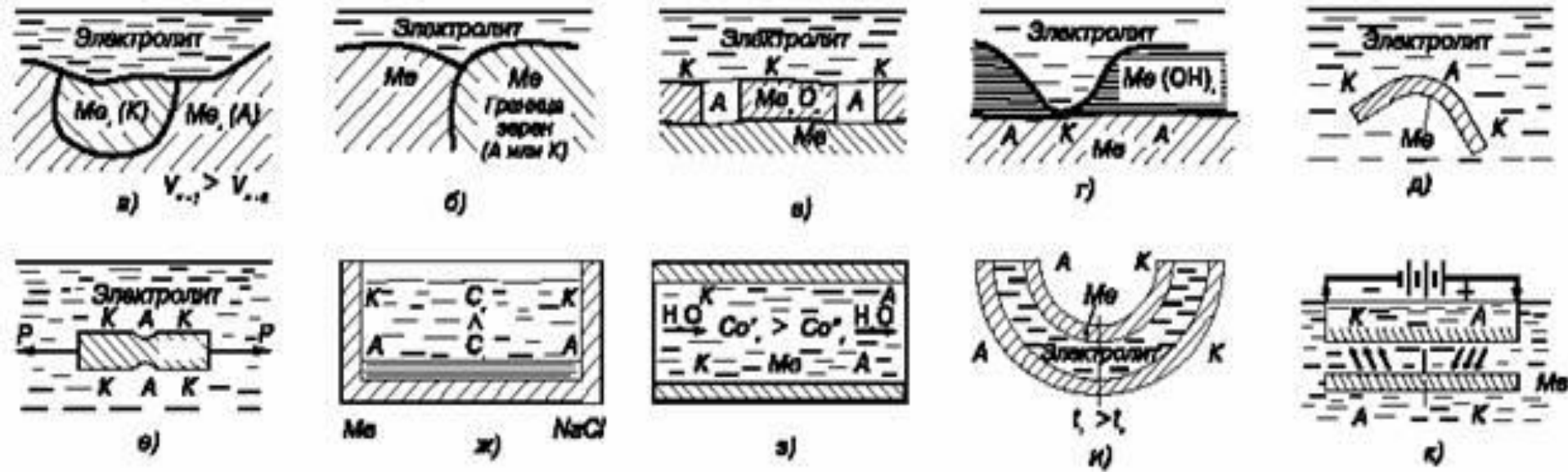


Рис. 4. Типы коррозионных гальванических элементов

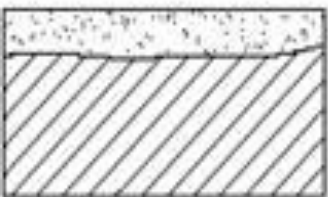


Рис. 5. Сплошная
равномерная
коррозия

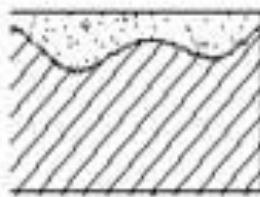


Рис. 6. Сплошная
неравномерная
коррозия

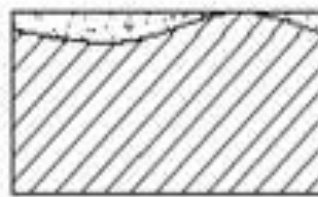


Рис. 7. Местная
коррозия пятнами



Рис. 8. Местная
язвенная
коррозия

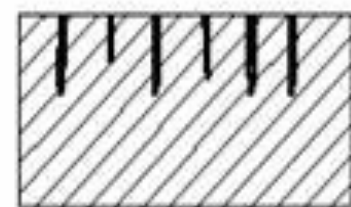


Рис. 9. Точечная
коррозия (питтинг)