

УДК 620.197
В19

Рецензент
канд. хим. наук, доц. *О.П. Чернова*

Васильев В.Ю., Пустов Ю.А.

В19 Коррозионная стойкость и защита от коррозии металлических, порошковых и композиционных материалов: Учеб. пособие. – М.: МИСиС, 2005. – 130 с.

Настоящее пособие посвящено описанию коррозионной стойкости наиболее часто используемых в современной технике и технологии конструкционных материалов: железа, сталей, чугунов, алюминия, магния и их сплавов, циркония и титана, а также порошковых и некоторых композиционных материалов.

В нем изложены современные представления о причинах повышенной или пониженной стойкости этих материалов в различных средах и прогрессивные методы защиты от коррозии.

В пособии рассматривается комплексный подход к оценке возможности выбора материала и способа защиты при аппаратурном оформлении технологических процессов с учетом его устойчивости не только к общей коррозии, но и к локальным коррозионным разрушениям (межкристаллитной, питтинговой и расслаивающей коррозии, коррозионному растрескиванию) с учетом структурных особенностей материала.

Содержание пособия соответствует программе курса «Коррозия и защита металлов».

Пособие предназначено для студентов всех специальностей по направлениям «Металлургия» и «Физическое материаловедение».

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие.....	5
Введение.....	7
1. Коррозионная стойкость и защита от коррозии железа, сталей и чугунов.....	9
1.1. Электрохимические свойства железа.....	9
1.2. Атмосферная коррозия.....	11
1.3. Коррозия в воде.....	17
1.4. Коррозия в кислых средах.....	20
2. Коррозионная стойкость и защита от коррозии цветных металлов и сплавов.....	40
2.1. Алюминий и его сплавы.....	40
2.1.1. Коррозия в водных средах.....	40
2.1.2. Локальная коррозия.....	46
2.2. Цирконий и его сплавы.....	49
2.2.1. Общая характеристика.....	49
2.2.2. Электрохимическая коррозия циркония.....	51
2.2.3. Коррозионная стойкость циркония в воде высоких параметров.....	55
2.2.4. Электрохимическая коррозия сплавов циркония.....	58
2.3. Титан и его сплавы.....	61
2.3.1. Окисление титана.....	61
2.3.2. Электрохимическая коррозия титана.....	62
2.3.3. Коррозионная стойкость в кислотах.....	66
2.3.4. Локальная коррозия.....	68
2.3.5. Коррозионная стойкость в нейтральных средах.....	70
2.3.6. Коррозионная стойкость в щелочных средах.....	71
2.3.7. Сплавы на основе титана. Общая характеристика.....	72
2.3.8. Электрохимическая коррозия сплавов титана.....	75
2.3.9. Защита сплавов титана от окисления и электрохимической коррозии.....	77
2.4. Магний и его сплавы.....	80
2.4.1. Электрохимическая коррозия магния и его сплавов.....	80
2.4.2. Защита магниевых сплавов от электрохимической коррозии.....	93
3. Коррозионная стойкость и защита от коррозии порошковых и композиционных материалов.....	94

3.1. Особенности структуры и способы повышения коррозионной стойкости порошковых материалов.....	94
3.1.1. Влияние структурного состояния и химического состава на коррозионную стойкость порошковых материалов.....	94
3.1.2. Основные принципы создания коррозионно-стойких порошковых материалов.....	97
3.2. Сравнительная коррозионная стойкость компактных, порошковых и композиционных хромистых и хромоникелевых сталей.....	99
3.3. Электрохимическая коррозия металлов с напыленными защитными металлическими покрытиями.....	106
3.4. Защита от коррозии на этапе хранения порошков, полуфабрикатов и при производстве конструкционных порошковых материалов.....	110
3.4.1. Защита металлических порошков и полуфабрикатов.....	110
3.4.2. Применение защитных атмосфер.....	112
3.4.3. Оксидирование.....	114
3.4.4. Способы подготовки порошковых материалов и изделий для получения на них защитных покрытий.....	117
3.4.5. Защитные и декоративные гальванические и химические покрытия.....	124
Библиографический список.....	128

ПРЕДИСЛОВИЕ

В основу настоящего пособия положены материалы лекций по курсу «Коррозия и защита металлов», читаемых студентам Московского государственного института стали и сплавов, обучающимся на факультете цветных и драгоценных металлов и физико-химическом факультете по направлениям «Металлургия» и «Физическое материаловедение».

В предлагаемом пособии рассматриваются термодинамические и кинетические аспекты различных видов коррозии в водных средах металлических, порошковых и некоторых композиционных материалов, применяемых в металлургии, машиностроении, ядерной энергетике, авиации, приборостроении, в нефтехимической промышленности, в нефтяном и газовом комплексе.

Термодинамический подход к оценке возможности протекания коррозии объединяет все разделы издания. Студенты приобретают навыки научного подхода к вопросам оценки возможности выбора материалов с точки зрения коррозионной стойкости как на этапе получения полуфабрикатов, так и на этапе их эксплуатации в различных коррозионно-активных средах.

Разделы, в которых рассматривается коррозионное поведение чистых металлов, начинаются с анализа значений равновесных потенциалов, особенностей диаграмм Пурбэ и возможности металлов к переходу в пассивное состояние.

Подробно обсуждаются причины пониженной коррозионной стойкости железа в воде и атмосферных условиях, а также его высокой устойчивости в щелочах и некоторых кислотах. Причины этой аномалии объясняются с позиций оценки способности металлов к пассивации.

Значительная часть пособия посвящена описанию коррозионного поведения цветных металлов и сплавов на их основе в зависимости от состава и структурного состояния. На основе обобщения экспериментальных данных сформулированы принципы легирования металлов с целью создания сплавов с повышенной коррозионной стойкостью. Важную роль при написании этой части пособия сыграли курсы лекций, написанные доцентом кафедры коррозии металлов М. А. Веденеевой.

Особое место занимает раздел, посвященный описанию коррозионного поведения порошковых и композиционных материалов, основное внимание в котором уделено порошковым сплавам на основе

железа. Здесь впервые на основе данных, взятых из оригинальных источников и монографий, систематизированы сведения о коррозионной стойкости указанных сплавов и представлены в виде обучающего материала. Рассмотрено влияние различных внутренних факторов (состава, режимов получения, структуры, пористости и других) на коррозионное поведение и особенности пассивации этих материалов в различных коррозионно-активных средах. На основе этого сформулированы принципы создания коррозионностойких порошковых сплавов и обоснован выбор методов защиты от коррозии.

Разделы 1 и 2 написаны доктором химических наук, профессором В. Ю. Васильевым, раздел 3 – кандидатом физико-математических наук, доцентом Ю. А. Пустовым.

Авторы выражают свою признательность аспирантам кафедры коррозии металлов Е. Н. Антоновой и Н. В. Баруленковой за помощь в оформлении пособия.

ВВЕДЕНИЕ

В докладе Конгрессу США о потерях от коррозии сенатор Джон В. Танней отметил: “Коррозия рушит мосты, топит суда; служит причиной взрывов трубопроводов и даже является причиной аварий самолетов. Она также связана с образованием загрязнений, угрожающих здоровью людей.”*

Бюджет США оплачивает чудовищный коррозионный налог размером 70 млрд долларов. Подсчитано, что 40 % производства стали фактически идет на замену прокорродировавших частей оборудования, а в нефтяной промышленности расходуется свыше миллиона долларов в день из-за коррозии подземных сооружений.

В России в настоящее время проблема коррозии усугубляется резким старением основного металлофонда, физическим и моральным износом, совершенно недостаточной степенью реновации (см. таблицу).

Старение и ремонт металлоконструкций*

Конструкции	В эксплуатации	Требуют ремонта или замены
Городские мосты, путепроводы, туннели	22 тыс. ед.	40 %
Водопроводные и канализационные сети	270 тыс. км	> 30 %
Оборудование котельных и ТЭЦ		35 %
Магистральные:		
нефтепроводы	49,6 тыс. км	>> объема
газопроводы	150 тыс. км	вновь
резервуары	> 40 тыс. ед.	сооружаемых
Трубопроводные сети г. Москвы:		
теплоснабжения	8 тыс. км	> 50 %
газоснабжения	6 тыс. км	3 %

* Семенова И.В., Флорианович Г.М., Хорошилов А.В. Коррозия и защита от коррозии. М.: Физматлит, 2002. С. 11.

В литературе имеются сведения о коррозионной стойкости тех или иных металлов и сплавов. К наиболее известным источникам относятся:

Томашов Н. Д., Чернова Г. П. Теория коррозии и коррозионно-стойкие конструкционные сплавы. М.: Металлургия, 1993. 413 с.

Коррозия: Справочник/ Под ред. Л. Л. Шрайера. М.: Металлургия, 1981. 629 с.

* Доклад Ассоциации инженеров-коррозионистов США Конгрессу США о потерях от коррозии. Вашингтон, 1978. С. 11.

Однако эти книги не преследуют методических целей обучения студентов, они предназначены для специалистов, занимающихся коррозией и защитой металлов.

В данном пособии на основании термодинамического и кинетического подходов излагаются особенности коррозии наиболее распространенных и перспективных металлов и сплавов. В начале каждой главы, посвященной тому или иному металлу, проводится анализ значений стандартных потенциалов и особенностей диаграммы Пурбэ. Особое внимание уделяется термодинамическому подходу, позволяющему по значению стандартных потенциалов металлов и отдельных фаз определять причины повышенной и пониженной коррозионной стойкости сплавов.

Рассматриваются способности металлов и сплавов к переходу в пассивное состояние и кинетике коррозии в активной и активно-пассивной областях потенциалов. На примере коррозии железа показывается, почему железо неустойчиво в воде, а ведет себя как платина в концентрированных растворах азотной и серной кислот. На основе анализа значений потенциалов отдельных фаз дается объяснение устойчивости к локальным видам коррозии алюминиевых сплавов. Раскрывается роль растворенных газов в коррозии циркония и титана.

Наиболее актуальна проблема коррозии для порошковых и композиционных материалов и изделий из них. Разработка и промышленное освоение производства конструкционных порошковых материалов обусловлено следующими основными причинами: 1) возможностью получения методами порошковой металлургии изделий сложной формы и снижением или полным исключением стадии обработки резанием и вследствие этого уменьшением материальных затрат; 2) возможностью изготовления композиций, сочетание фазовых составляющих в которых нельзя получить с помощью литья, что позволяет получать свойства (прочность, пластичность, износостойкость), не характерные для компактных аналогов того же химического состава.

Вместе с тем специфика структуры порошковых композиций (пористость, сильно развитая поверхность, структура частиц порошка, межчастичные контакты, избыточное содержание фаз, присутствие концентраторов напряжений, нескомпенсированные атомные связи и др.) отрицательно влияет на коррозионную стойкость этих материалов. В результате возникает необходимость применения определенных способов обработки этих материалов и поиска вариантов их защиты от коррозии с учетом особенностей их строения.

1. КОРРОЗИОННАЯ СТОЙКОСТЬ И ЗАЩИТА ОТ КОРРОЗИИ ЖЕЛЕЗА, СТАЛЕЙ И ЧУГУНОВ

1.1. Электрохимические свойства железа

Электрохимические свойства железа можно охарактеризовать следующими значениями равновесных потенциалов: $E_p = -0,44$ В относится к процессу $Fe = Fe^+ + 2e$, реализуется при активном растворении железа. Равновесный потенциал процесса образования трехвалентных ионов ($Fe = Fe^{+3} + 3e$) заметно менее отрицателен и составляет $-0,036$ В. Этот процесс протекает при медленном растворении железа из пассивного состояния.

Потенциалы коррозии железа зависят от условий. При растворении в активном состоянии они близки к потенциалу первого процесса ($Fe = Fe^{+2} + 2e$). В окислительных средах железо обычно имеет заметно более положительный электрохимический потенциал в связи с полной или частичной его пассивацией.

В природных условиях (в атмосфере, воде, почве) железо менее коррозионно-стойко по отношению не только к стоящим рядом металлам с более электроположительным потенциалом (Ni, Mo, Sn, Pb), но и к металлам с более отрицательными значениями потенциалов (Cr, Zn, Ta, Nb, V, Zr, Ti, Al). Это обусловлено его пониженной склонностью к пассивации.

Железо переходит в пассивное состояние при достаточно больших по абсолютной величине положительных значениях потенциалов. Так, в 1 М H_2SO_4 потенциал полной пассивации составляет 0,6 В. В окислительных электролитах, например в 50 % HNO_3 , а также в концентрированной H_2SO_4 , при сдвиге потенциала положительнее +0,5 В железо переходит в пассивное коррозионно-стойкое состояние. На поверхности железа в этом случае образуется тонкая – порядка $40...50 \text{ \AA}^*$ – пассивирующая пленка оксидов.

Значения потенциалов коррозии в нейтральных слабоокислительных средах (в речной и морской воде, атмосферных осадках) колеблются в пределах от $-0,1$ до $-0,3$ В. В этом случае пассивирующие слои не образуются, так как не достигается значение потенциала полной пассивации. На поверхности железа образуется рыхлая ржавчина, не обладающая высокими защитными свойствами.

* $\text{\AA} = 0,1 \text{ нм (СИ)}$.

Низкие защитные свойства ржавчины обусловлены тем, что она образуется не на поверхности железа, а в зоне, прилегающей к поверхности, вследствие взаимодействия продуктов реакций анодных и катодных процессов.

Согласно диаграмме Пурбэ (рис. 1.1) железо неустойчиво в кислых средах, устойчиво в щелочных из-за возможной пассивации и недостаточно устойчиво в нейтральных средах (рис. 1.2).

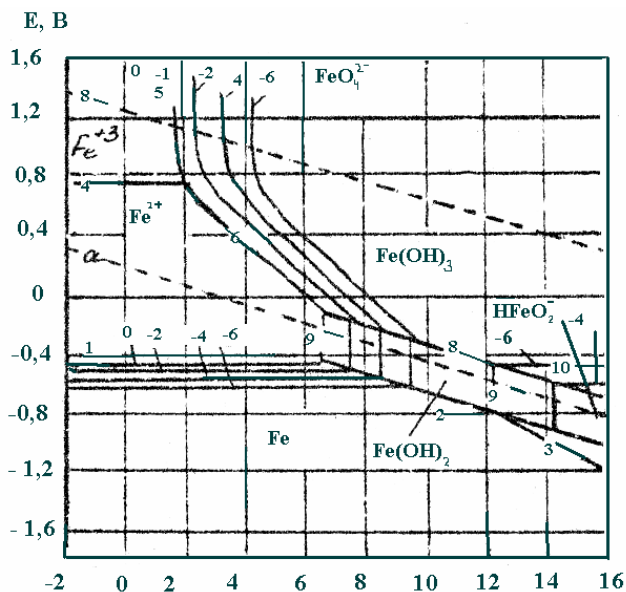


Рис. 1.1. Диаграмма V–рН для системы Fe–H₂O при 25 °С (гидратированная форма окислов)

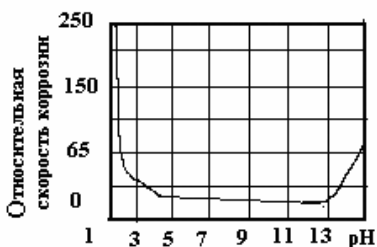
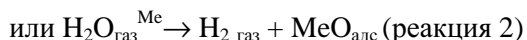


Рис. 1.2. Зависимость относительной скорости коррозии стали в воде при 310 °С от рН (добавки HCl и NaOH)

1.2. Атмосферная коррозия

На атмосферную коррозию решающее влияние оказывает конденсированная влага. С точки зрения коррозии большой интерес представляет изучение характера взаимодействия адсорбированных молекул с поверхностью металла. Атомно-молекулярная форма существования воды в адсорбированном состоянии на поверхности твердого тела до конца не выяснена. Не определена, в частности, температура фазовых переходов адсорбированной воды в различные модификации льда. Ю. Н. Михайловский с сотрудниками предложил следующую схему первичного акта коррозии под адсорбционным слоем влаги при отсутствии фазового слоя оксида:



Прямым подтверждением возможности реакции 1 на ряде металлов является увеличение электропроводности тонких пленок металла при адсорбции на них воды. В данном случае можно предположить, что адсорбционная гидроксильная группа отдает свой электрон в зону проводимости металла, увеличивая тем самым концентрацию носителей тока.

Поверхностная диссоциация воды по реакции 1, идущая со значительным уменьшением свободной энергии, протекает довольно быстро. Поэтому вероятность заполнения поверхности металла хемосорбционным комплексом $\text{MeOH}_{\text{адс}}$ на первой стадии реакции практически не зависит от температуры в интервале $-20 \dots +20$ °С. Образование блокирующего слоя хемосорбционного комплекса (возможно, даже кластерной структуры) резко снижает энергию поверхности, и последующий процесс адсорбции протекает по механизму полимолекулярной адсорбции. Свойства воды в таком полимолекулярном адсорбционном слое уже существенно отличаются от свойств объемной воды.

Структурирование пленки воды под действием поверхностных сил понижает температуру точки фазового перехода, по крайней мере, на несколько градусов, изменяя электропроводность, константу диссоциации воды и т.д.

Рассмотрим первую стадию коррозии – образование защитных слоев ржавчины. Можно допустить, что скорость коррозии (K) в лю-

бой момент времени зависит от степени экранирования поверхности слоями ржавчины (θ), т.е.

$$K = a(1 - \theta), \quad (1.1)$$

где a – коэффициент, значение которого определяется свойствами металла и внешней среды.

В то же время степень экранирования поверхности ржавчиной

$$\theta = b(K - K'), \quad (1.2)$$

где b – коэффициент, зависящий от свойств продуктов коррозии; K' – установившаяся скорость коррозии металла, обусловленная динамикой процесса разрушения и образования продуктов коррозии.

Дифференцирование (1.1) и (1.2) по времени τ и решение этих уравнений относительно K приводит к выражению

$$K = (K_0 - K') \exp(-\beta\tau) + K', \quad (1.3)$$

где K_0 – начальная скорость коррозии металла, не покрытого продуктами коррозии, при $\tau \rightarrow 0$; $\beta = ab$.

Суммарная коррозия вышеупомянутых сталей в любой момент времени описывается уравнением

$$K = (K_0 - K')/\beta [1 - \exp(-\beta\tau)] + K'\tau.$$

Из формулы (1.3) следует, что при $\tau \rightarrow 0$ скорость коррозии приближается к постоянной величине K' , которая главным образом определяется свойствами продуктов коррозии (при отсутствии в стали легирующих добавок).

Поверхность стали в реальных условиях в широком диапазоне температур (даже отрицательных) всегда несет адсорбционные слои влаги. Первая быстрая стадия взаимодействия металла с адсорбированной влагой завершается возникновением хемосорбционного комплекса, который тормозит дальнейшее развитие коррозионного процесса, выполняя роль пассивирующего слоя. Эта стадия с полным основанием может рассматриваться как химический процесс окисления металла. Последующие слои адсорбированной воды, удерживаемые на хемосорбированном комплексе водородными связями, при определенных условиях приобретают свойства электролита.

Электролитические свойства сорбированного слоя влаги способствуют разрушению пассивирующего хемосорбционного комплекса и усилению атмосферной коррозии металла (уже, возможно, по чисто электрохимическому механизму).

Можно полагать, что в открытой атмосфере коррозия железа определяется временем его пребывания под адсорбционными (τ_a) и фазовыми (τ_ϕ) слоями воды. Учитывая, что скорость коррозии металлов под адсорбционными слоями воды значительно меньше, чем под фазовыми, в открытой атмосфере коррозия железа должна быть пропорциональной длительности увлажнения поверхности фазовыми слоями воды.

Процессы, происходящие при ржавлении, схематично представлены на рис. 1.3. Слева как пример анодной электрохимической реакции показан процесс перехода железа из металлического состояния в ионное (Fe^{2+}). Соответствующей катодной реакцией является образование гидроксильных ионов из кислорода воздуха и воды. Как только достигается предел растворимости, из электролита выпадает в осадок гидроксид двухвалентного железа. Параллельно часть двухвалентных ионов железа окисляется до трехвалентного состояния. Степень этого окисления зависит от различных факторов, к которым относятся: подвод кислорода и воды; наличие в ржавчине примесей, попадающих в нее из атмосферы; присутствие в стали легирующих элементов.

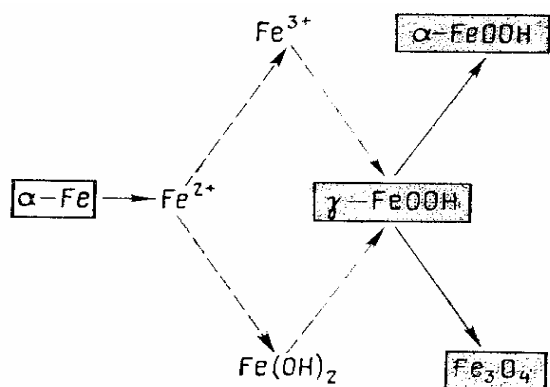


Рис. 1.3. Схема превращений при образовании ржавчины