



АТОМЭНЕРГОПРОЕКТ
РОСАТОМ

Материаловедение

Лекция 4: Коррозия.

Виды, способы защиты

Семенова Елена

Инженер-проектировщик 1 категории

24.10.2024

Коррозия. Общие сведения. Виды



АТОМЭНЕРГОПРОЕКТ
РОСАТОМ

Коррозия – самопроизвольный процесс разрушения материалов и изделий из них под воздействием окружающей среды или просто ржавление, тенденция всех металлов перейти в свое естественное состояние более устойчивое окисленное состояние – руду. Это **большая группа химических процессов**, приводящих к разрушению металла и эти процессы резко отличаются друг от друга по внешним проявлениям, по условиям и средам в которых они протекают, а также по свойствам реагирующих металлов и образующихся продуктов реакции. Несмотря на резкие отличия, все эти процессы имеют не только общий результат – *разрушение металла*, но и единую химическую сущность – *окисление металла*

В результате коррозии уменьшается рабочее сечение металлических деталей, их прочность, теряется герметичность, обтекаемость, форма и другие важнейшие конструктивные свойства узлов и агрегатов. Образующиеся в результате коррозии продукты загрязняют среду, снижают качество продукции, ухудшают параметры работы машин и в ряде случаев могут нарушить их нормальную работу и привести к аварии

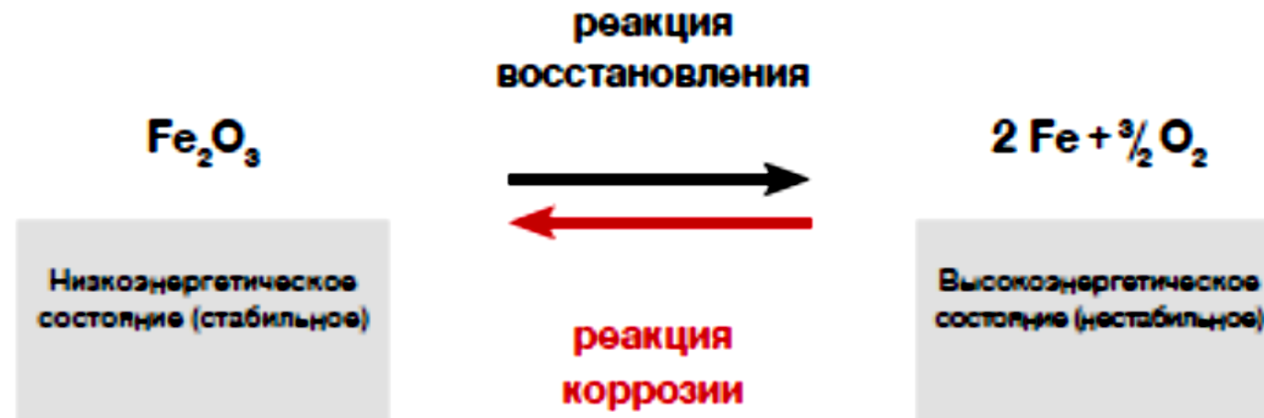
Полезные коррозионные процессы:

- в любой батарее используется коррозия одного из металлов для получения электрического тока
- при катодной защите используется коррозия жертвенного анода, чтоб защитить металлическую конструкцию, эксплуатирующуюся в грунте или в воде
- пассивирующая пленка на металле является продуктом коррозии, но при этом способствует замедлению процесса коррозии для металлоконструкции в целом

Коррозия. Общие сведения. Виды



АТОМЭНЕРГОПРОЕКТ
РОСАТОМ



Коррозия протекает на границе раздела двух фаз «металл – окружающая среда», т. е. является гетерогенным многостадийным процессом и состоит как минимум из трех основных многократно повторяющихся стадий:

- подвод реагирующих веществ (в том числе коррозионного агента) к поверхности раздела фаз;
- реакция взаимодействия металла с коррозионной средой, итогом которой является переход некоторого количества металла в окисленную форму с образованием продуктов коррозии, а коррозионного агента в восстановленную форму;
- отвод продуктов коррозии из реакционной зоны

Коррозионная стойкость



АТОМЭНЕРГОПРОЕКТ
РОСАТОМ

Коррозионная стойкость – способность металла противостоять воздействию окружающей среды и выполнять свои функции

Критерии коррозионной стойкости:

- скорость коррозии (мм/год), применяют при равномерной коррозии, как исключение, при локальных видах
- значением потери массы образца за определенный промежуток времени, отнесенный к площади

Скорость, с которой протекает коррозия, не поддается теоретическому вычислению. Как правило, она определяется опытным путем

Для оценки коррозионной стойкости металлов, а также средств защиты от коррозии рекомендуется десятибалльная шкала коррозионной стойкости металлов по ГОСТ 13819

Группа стойкости	Скорость коррозии, мм/год	Балл
I совершенно стойкие	менее 0,001	1
II весьма стойкие	$0,001 \geq 0,005$	2
	$0,005 \geq 0,01$	3
III стойкие	$0,01 \geq 0,05$	4
	$0,05 \geq 0,1$	5
IV понижено стойкие	$0,1 \geq 0,5$	6
	$0,5 \geq 1,0$	7
V малостойкие	$1,0 \geq 5,0$	8
	$5,0 \geq 10,0$	9
VI нестойкие	свыше 10,0	10



При выборе материалов для деталей арматуры и трубопроводов рекомендуется применять материалы, скорость коррозии которых составляет:

- для металла корпусных деталей не более 0,5 мм/год
- для металлов и сплавов деталей с механически обработанными направляющими и уплотнительными поверхностями – не более 0,05 мм/год

Коррозионная активность сред. Факторы коррозии



АТОМЭНЕРГОПРОЕКТ
РОСАТОМ

По природе и характеру воздействия на металлы рабочие среды можно разделить на следующие группы:

- **инактивные** – среды, которые не оказывают какого-либо влияния на материалы
- **поверхностно-активные среда (ПАВ)** – среды, которые взаимодействуют с тонким поверхностным слоем
- **коррозионно-активные среды (КАС)** – среды, вызывающие коррозионное разрушение поверхностных слоев металла – самопроизвольное разрушение металлов в следствие химического и электрохимического взаимодействия с жидкими или газообразными активными средами
- **растворяющие (разрушающие) среды** – среды, контакт с которыми вызывает процессы, приводящие к самопроизвольному образованию жидкого металлического раствора. Процесс разрушения происходит в результате разрыва межатомных связей в кристаллической решетке под действием среды. Например, растворение в жидкометаллических теплоносителях

Факторы коррозии – характеристики среды и металла, изменения которых влияют на скорость коррозии

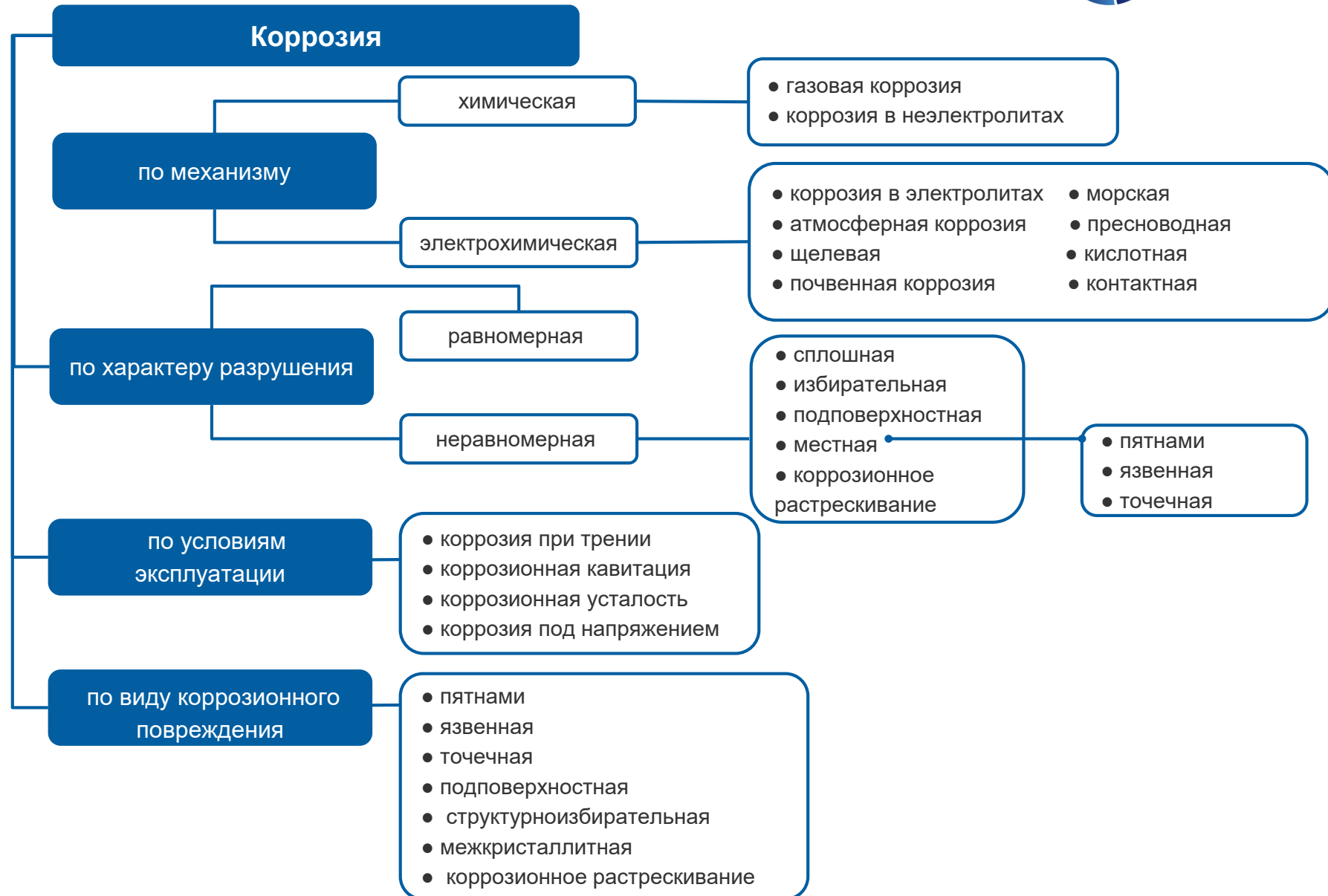
Можно выделить следующие факторы:

- концентрация водородных ионов (pH)
- концентрация растворенных солей в среде (увеличение токопроводности и, как следствие, скорости коррозии)
- чистота металла, его состав (сплавы более подвержены коррозии; примеси, например S, снижают стойкость)
- степени обработки поверхности металла (полировка способствует формированию однородных защитных пленок)
- уровень внутренних напряжений (разрушение защитных пленок на напряженных участках)

Общая классификация видов коррозии



АТОМЭНЕРГОПРОЕКТ
РОСАТОМ



Общая классификация видов коррозии

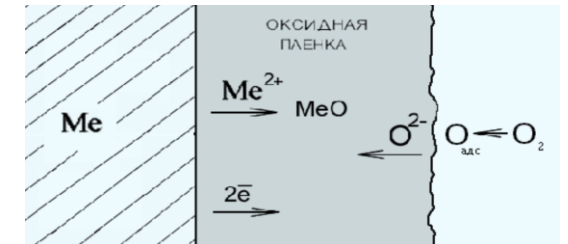


АТОМЭНЕРГОПРОЕКТ
РОСАТОМ

Химическая коррозия – это самопроизвольное разрушение металлических материалов под действием окислителей – неэлектролитов (обычно газов) без возникновения тока, обычная **гетерогенная окислительно-восстановительная реакция** с участием металла и окислителя из окружающей среды. Может протекать в любых средах.

К химической коррозии относятся:

- газовая коррозия (при воздействии сухого газа при высоких температурах)
- коррозия в средах неэлектролитах (бензин, масло, нефть и т.д.)



Главная особенность химической коррозии: продукты коррозии (результат взаимодействия с внешней средой) возникают и остаются на металле, чаще всего в виде пленки окислов, которая тормозит коррозионный процесс.

Чтобы оксидная пленка была защитной, она должна: не иметь пор, быть сплошной, хорошо сцепляться с поверхностью, быть химически инертной по отношению к окружающей ее среде, иметь высокую твердость, быть износостойкой.

Добавки хрома, алюминия, кремния способствуют образованию непрерывной прочной оксидную пленку и повышают электродный потенциал (увеличивают электроположительность стали): при содержании хрома более 12 % сталь резко изменяет электродный потенциал с электроотрицательного (-0,6 В) на электроположительный (+0,2В) и на поверхности образуется защитная пленка оксида Cr_2O_3

На скорость химической коррозии оказывают влияние **T, P и состояние поверхности**

При ее повышении T процессы окисления идут намного быстрее. Особенно сильно влияет переменный нагрев и охлаждение, в следствие появления термических напряжений образуются трещины в защитной пленке. Сквозь трещины окислительный компонент среды имеет непосредственный доступ к поверхности. С повышением давления скорость коррозии резко возрастает вследствие наличия в газовой среде водорода, который при повышенном давлении вызывает водородное охрупчивание стали

Если поверхность гладкая, то она окисляется немного медленнее, чем бугристая поверхность с дефектами

Химическая коррозия



АТОМЭНЕРГОПРОЕКТ
РОСАТОМ

Газовая коррозия

Происходит при температурах, превышающих 550 °С в кислородосодержащих газовых средах, на воздухе, в углекислом газе, сухом водяном паре, чистом кислороде и в топочных газах котельного оборудования.

При газовой коррозии происходит химическое взаимодействие металла с активными средами (CO_2 ; H_2S ; O_2 ; SO_2 ; галогенами), которое также может привести к полному разрушению металла (если металл активный) или образованию защитной пленки на поверхности металла. Продуктами коррозии могут быть оксиды, хлориды, сульфиды. Механизм газовой коррозии сводится к адсорбции (поглощению) молекул газа, например, кислорода, поверхностью металла и их химическому взаимодействию с образованием солевых или оксидных пленок.

Газовая коррозия также возникает при технологических процессах обработки металлов, например: штамповке, термообработке, сварке. На поверхности образуется окалина.

Коррозия в неэлектролитах

Неэлектролиты – это чаще всего жидкие среды, которые не являются проводниками электричества.

Чистые неэлектролиты не реагируют с металлами, но с добавлением различных примесей в значимом количестве возникает химическое взаимодействие, ведущее к их коррозионному разрушению. Например, если нефть будет содержать серу или серосодержащие соединения (сероводород, меркаптаны), то процесс химической коррозии усилится. Если вдобавок увеличится температура, то в жидкости окажется растворенный кислород и химическая коррозия усилится. Расплавленная сера химически активна и реагирует почти со всеми металлами.

Электрохимическая коррозия. Терминология



АТОМЭНЕРГОПРОЕКТ
РОСАТОМ

Электрохимическая коррозия – это процесс, который протекает при обязательном присутствии электролита и металлов с низким и высокими электродными потенциалами и сопровождается появлением электрического тока

Электролиты – водные растворы солей, кислот, щелочей, а также в обычная атмосфера, в которой присутствует влага: электролит образует вода, любые природные осадки и другие токопроводящие жидкости

Механизм электрохимической коррозии: ионы металла на поверхности детали, имея малую связь с глубинными ионами, легко отрываются от металла молекулами воды и переходят в раствор. Металл, потеряв часть положительно заряженных частиц, ионов, заряжается отрицательно за счет избыточного количества оставшихся электронов. Одновременно слой воды, прилегающий к металлу, за счет ионов металла приобретает положительный заряд. Разность зарядов на границе «металл – вода» обуславливает скачок потенциала, т.о., электрохимическая коррозия происходит за счет образующейся гальванической пары

Гальванический элемент – система, в которой происходит самопроизвольная окислительно-восстановительная реакция, энергия которой превращается в электрическую энергию. Гальванический элемент является химическим источником электрического тока. Чтобы началась электрохимическая коррозия необходима разность потенциалов и, следовательно, образовалась гальванопара

Способность отдавать электроны зависит от величины стандартного электродных потенциалов: чем более электроотрицателен потенциал металла, тем он активнее. За нулевой потенциал принимают равновесный потенциал водородного иона

Элемент	Значение потенциала	Элемент	Значение потенциала
Mg	- 1,55	Ni	- 0,23
Al	- 1,3	H	0
Zn	- 0,76	Cu	+ 0,34
Cr	- 0,5	Ag	+ 0,8
Fe	- 0,44	Au	+ 1,5

Металлы и сплавы, стандартный потенциал которых отрицательный – корродируют в воде, в которой растворен кислород тем активнее, чем отрицательней значение электрохимического потенциала

Значение соотношения потенциалов позволяет установить сравнительную стойкость металлов против коррозии, правильно выбрать защитные металлические покрытия, устанавливать характер коррозии сплавов в зависимости от их структуры

Электрохимическая коррозия. Терминология



АТОМЭНЕРГОПРОЕКТ
РОСАТОМ

Величина электрохимического потенциала – количественная характеристика отношения металла к коррозии

В зависимости от значения потенциала металлы можно расположить в ряд напряжений (активности)

$\text{Li} < \text{K} < \text{Ba} < \text{Ca} < \text{Na} < \text{Mg} < \text{Al} < \text{Mn} < \text{Cr} < \text{Zn} < \text{Fe} < \text{Cd} < \text{Co} < \text{Ni} < \text{Sn} < \text{Pb} < \text{H}_2 < \text{Cu} < \text{Ag} < \text{Hg} < \text{Pt} < \text{Au}$

—

0

+

Металлы, которые в ряду напряжений находятся левее (например, Zn - цинк находится левее Fe - железа), легче отдают свои электроны, чем металл справа (например, Cu - медь правее Fe - железа). А значит, как только оба металла попадают в электролит (проводник тока – раствор соли), то сразу образуют гальваническую пару. Более активный металл (стоящий левее) заряжается положительно, а менее активный - отрицательно. Переход ионов анода в раствор будет продолжаться до полного растворения анода.

- **анод** – электрически положительный электрод, на котором отрицательные ионы разряжаются. Коррозия проходит на аноде. На аноде идет реакция окисления.
- **катод** – отрицательный электрод, на котором положительные ионы разряжаются, идет реакция восстановления. Катод защищен от коррозии.

Электрохимическая коррозия



АТОМЭНЕРГОПРОЕКТ
РОСАТОМ

Возникновение разности потенциалов обусловлено как правило двумя факторами:

- неоднородность металла, т.е. наличием инородных включений;
- непосредственным контактом деталей/изделий из различных металлов

Т.о, гальванический элемент может образовываться как при контакте двух металлов, находящихся в электролите, так и сам металл может представлять собой большое количество отдельных гальванических микропар

Причины возникновения местных гальванических пар как правило следующие:

неоднородность сплава

- неоднородность, обусловленная наличием микро- и макровключений, наличие участков остаточной деформации
- неравномерность окисных пленок на поверхности за счет наличия макро- и микропор, а также неравномерного образования вторичных продуктов коррозии
- наличие на поверхности границ зерен кристаллов, выхода дислокации (нарушение кристаллической решетки твердого тела) на поверхность

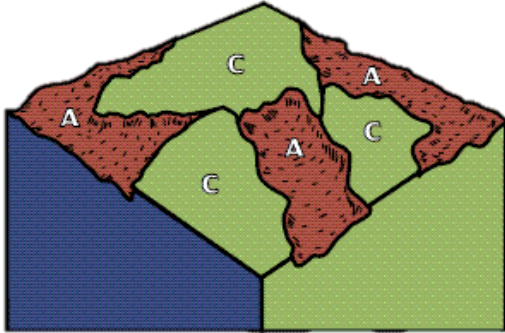
неоднородность среды: область с ограниченным доступом окислителя будет анодом по отношению к области со свободным доступом, что ускоряет электрохимическую коррозию;

неоднородность физических условий: облучение (облученный участок - анод), воздействие внешних токов (место входа блуждающего тока - катод, место выхода анод), температура (по отношению к холодным участкам, нагретые являются анодами) т.д.

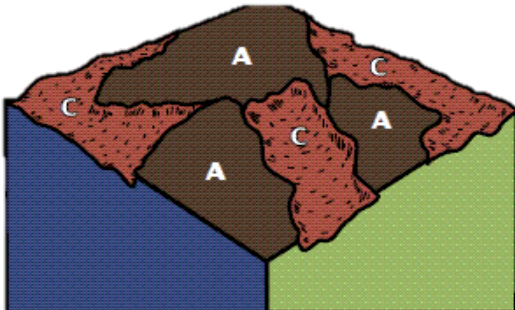
Электрохимическая коррозия. Пример образования гальванопар



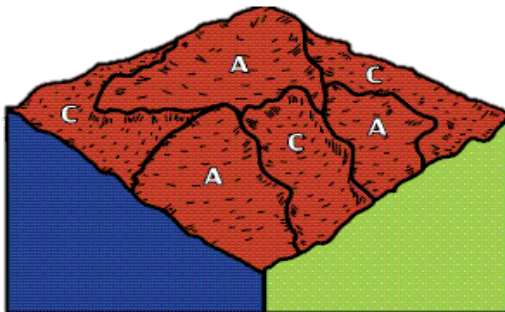
АТОМЭНЕРГОПРОЕКТ
РОСАТОМ



На поверхности стали образуются «мозаика» из микроскопических участков – катодных и анодных. Они соединяются электрически друг с другом через сталь под ними. Влага в воздухе замыкает электрическую цепь между анодами и катодами



Из-за различий в потенциалах начинает течь электрический ток с разрушением анодных участков. Ионы железа, которые образуются на анодах, реагируют с кислородом воздуха и образуют чешуйчатый оксид железа – ржавчину



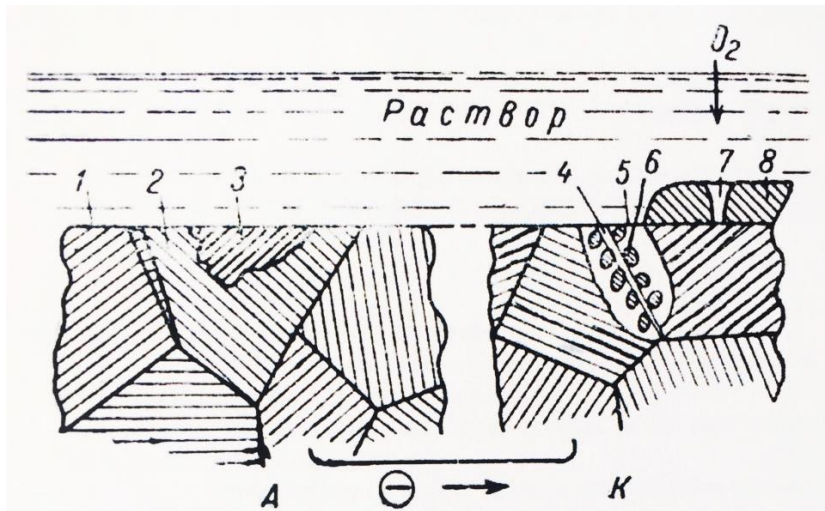
Когда анодный участок корродирует, на нем возникает новый материал другого состава и структуры. Это приводит к изменению электрических потенциалов и смене расположения катодных и анодных участков. Со временем ранее не тронутые коррозией участки тоже начинают подвергаться коррозии, и вся поверхность стали становится ржавой. Это продолжается до тех пор, пока вся сталь полностью не превратится в ржавчину

Электрохимическая коррозия. Пример образования гальванопар



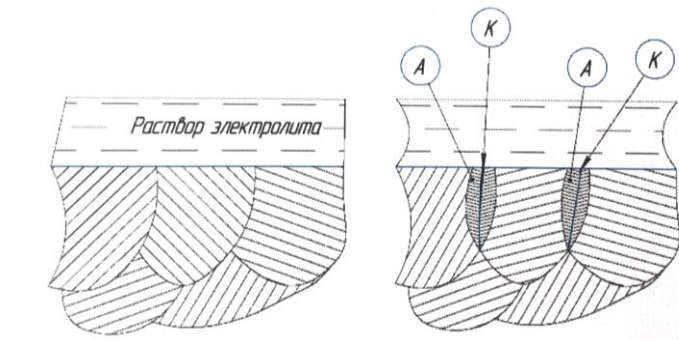
АТОМЭНЕРГОПРОЕКТ
РОСАТОМ

В металлах могут присутствовать металлические или неметаллические включения, неравномерность концентраций твердых растворов (химическая ликвация), дефекты. Такие неоднородности структуры способствуют возникновению участков с различными потенциалами и коррозионным процессам



1, 2 – различно ориентированные кристаллы; 3 – шлаковое включение; 4 – граница между зернами; 5 – обедненная легирующими компонентами зона твердого раствора; 6 – выделившееся из твердого раствора интерметаллическое соединение; 7 – пора в пленке; 8 – защитная пленка

Структура металлов и сплавов в большинстве случаев неоднородна и состоит из фаз (например, феррита и цементита). При контакте с электролитом (влажгой) отдельные неоднородные кристаллы будут иметь различные потенциалы, а т.к. эти кристаллы электрически соединены друг с другом через массу металла, то сплав будет представлять большое количество отдельных гальванических микропар. Т.о., чистые металлы и однофазные сплавы имеют большую коррозионную стойкость, чем сплавы, состоящие из смеси фаз. Однако и однофазные металлы имеют загрязненность и примеси, обладающие иным значением электродного потенциала; то же относится и к деформированным (наклепанным) участкам металла. Поэтому электрохимическая коррозия может наблюдаться и у однофазных металлов.



Классификация. Продолжение



АТОМЭНЕРГОПРОЕКТ
РОСАТОМ

По характеру внешнего проявления (разрушения металла) коррозия бывает:

- сплошная
- местная
- избирательная

Коррозия называется **сплошной**, если она охватывает всю поверхность металла. Сплошная коррозия не представляет особой опасности для конструкций и аппаратов особенно в тех случаях, когда потери металлов не превышают технически обоснованных норм (заложенной прибавки на коррозию).

Сплошная коррозия может быть **равномерной**, если процесс протекает с одинаковой скоростью по всей поверхности металла, и **неравномерной** когда скорость процесса неодинакова на различных участках поверхности. Равномерная коррозия наблюдается, например, при коррозии железных труб на воздухе.

При **местной коррозии** поражаются отдельные участки поверхности детали. Этот вид коррозии опаснее, чем общая

Местная коррозия обычно разделяется на несколько групп:

- точечная/питтинговая
- язвенная
- межкристаллитная
- ножевая
- щелевая
- подповерхностная

Классификация. Продолжение



АТОМЭНЕРГОПРОЕКТ
РОСАТОМ

Избирательная коррозия — это вид коррозии, при котором один из компонентов сплава (или одна структурная составляющая) растворяется с большей скоростью, чем другой

Избирательная коррозия подразделяется на **компонентно-избирательную (селективную)** и **структурно-избирательную (интеркристаллитную)**

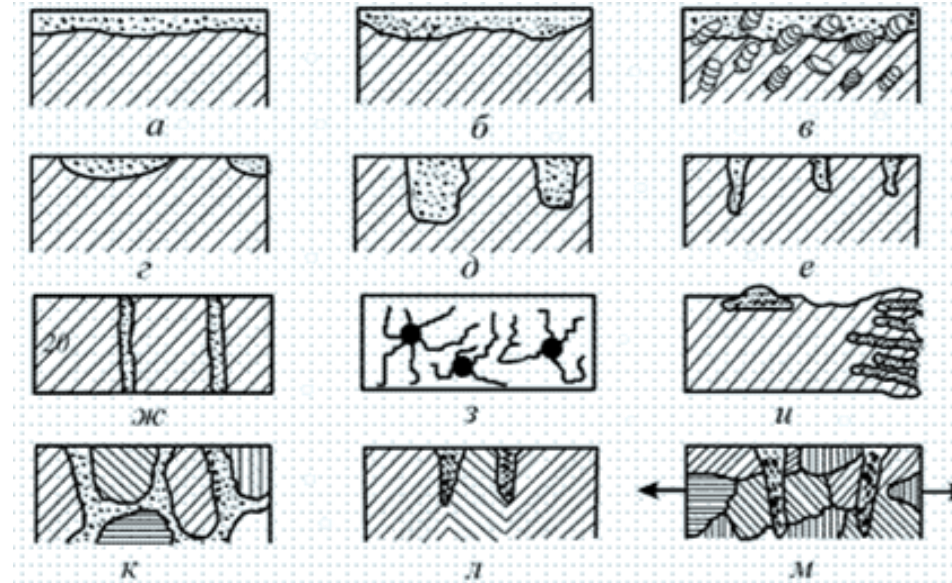
Пример компонентно-избирательной коррозии — обесцинкование латуней. В электролит цинк переходит более интенсивно, чем медь. На поверхности латуни образуется рыхлый слой меди, что способствует усилению электрохимической коррозии.

Пример структурно-избирательной коррозии — коррозия серых чугунов. Преимущественно разрушается ферритная составляющая, вследствие чего образуется скелет из графита, заполненный продуктами коррозии. При этом механическая прочность чугунов резко понижается.

Виды коррозионных повреждений металлов и сплавов



АТОМЭНЕРГОПРОЕКТ
РОСАТОМ



- а–в) общая коррозия:** а) равномерная коррозия, б) неравномерная коррозия, в) избирательная коррозия;
- г–м) местная коррозия:** г) коррозия пятнами, д) язвенная коррозия, е) питтинговая коррозия, ж) сквозная коррозия, з) нитевидная коррозия, и) подповерхностная коррозия, к) межкристаллитная коррозия, л) ножевая коррозия, м) транскристаллитное коррозионное растрескивание

Специфические виды коррозии энергетического оборудования и ТПА



АТОМЭНЕРГОПРОЕКТ
РОСАТОМ

Специфическими видами коррозии энергетического оборудования являются: **стояночная, язвенная, подшламовая, водородная, термоусталостная, коррозия под напряжением и межкристаллитная коррозия**, радиационная

Для арматуры, насосов также актуальны: атмосферная, питтинговая, контактная коррозия, кавитация, щелевая коррозия

Стояночная коррозия это вид кислородной коррозии, который возникает в результате агрессивного воздействия кислорода воздуха на влажную металлическую поверхность оборудования в период его простоя. Причиной возникновения стояночной коррозии является воздух (кислород), попадающий в трубу, **частично заполненную водой**. На границе раздела воды и воздуха происходят коррозионные процессы, следствием которых являются язвы. Чаще всего стояночная коррозия происходит в металле **законсервированного оборудования, в полости которого проникают вода и воздух**. Для защиты: высушивание оборудования, применение защитных антикоррозионных пленок, создание инертной или восстановительной атмосферы и др.

Подшламовая коррозия. Язвы могут образовываться и развиваться на внутренней поверхности труб под слоем отложений в контакте с пароводяной смесью. Язвы заполняются продуктами коррозии и трудно обнаруживаются. В пористом слое отложений происходит постоянное повышение концентрации солей, в результате чего образуется коррозионный электролит. Язвы подшламовой коррозии являются опасными дефектами, которые могут привести к образованию трещин

Термоусталостная коррозия. К термической усталости приводят термические напряжения, возникающие при наличии перепада температур в сечении металла или по толщине стенки трубы из-за различного теплового расширения нагретых и менее нагретых слоев металла, а также при высоких скоростях нагрева и охлаждения оборудования. Термическая усталость и воздействие коррозионной среды приводят к термоусталостной коррозии, это может привести к образованию кольцевых или продольных трещин, а затем и к разрушению

Специфические виды коррозии энергетического оборудования и ТПА: Коррозия под напряжением



АТОМЭНЕРГОПРОЕКТ
РОСАТОМ

Коррозия под напряжением (КР). Распространенным типом электрохимической коррозии является коррозионное растрескивание или коррозия под напряжением. Возникает на поверхности деталей, находящихся под нагрузкой или имеющих остаточные напряжения при воздействии коррозионно-активной среды.

Видимое проявление КР состоит в появлении на поверхности и последующем углублении в материал трещин, которые напоминают хрупкое разрушение, их распространение сопровождается небольшой пластической деформацией. Само разрушение происходит практически мгновенно в результате долома по месту наиболее глубокой трещины. Трещины при этом обычно направлены перпендикулярно к действию растягивающих напряжений, а при кручении - под углом 45°

Для КР характерны следующие особенности:

- образование трещин сопровождается возникновением хрупкости металла;
- возможно возникновение межкристаллитных и транскристаллитных трещин с ветвлениями;
- время индукционного периода до образования трещины зависит от величины приложенных растягивающих усилий

В среде, не вызывающей видимой коррозии, металл может подвергнуться КРН достаточно будет присутствия ничтожных количеств того или иного агента (например, хлор-ионов). Обычно КР протекает **в определенных интервалах температуры, электродного потенциала, напряжений и их интенсивности, скорости и продолжительности нагружения, состава материала и режимов его термомеханической обработки.**

Роль агрессивной среды в процессе зарождения и развития трещин под напряжением сводится к следующим факторам:

- локальная коррозия в вершине трещины
- водородное охрупчивание (разупрочнение) металла вследствие абсорбции водорода металлом из среды
- адсорбционное понижение прочности металла в результате адсорбции на его поверхности компонентов среды

Специфические виды коррозии энергетического оборудования и ТПА: Коррозия под напряжением



АТОМЭНЕРГОПРОЕКТ
РОСАТОМ

Коррозионное растрескивание сплава, чувствительного к этому виду разрушения, происходит в результате серии сложных взаимодействий между подвергающейся деформированию поверхностью сплава, как правило покрытой пленкой, и средой в области вершины трещины

Деформация в вершине трещины способствует реакции, протекающей между обнаженной поверхностью сплава и средой и, следовательно, процессу, который обычно приводит как к растворению металла, так и к поглощению водорода. И то и другое служит причиной распространения трещины. Протекающий в системе металл - электролит коррозионный ток является прямым следствием взаимодействия этих двух процессов, причем с увеличением скорости деформирования он логарифмически возрастает

Аустенитные стали, содержащие более 30-40 % никеля, стойки к КР. Максимальная склонность аустенитных нержавеющей сталей к коррозионному растрескиванию наблюдается при содержании никеля 8-10 %, при 45 % никеля сплавы не склонны к этому виду разрушения

Хромоникелевые аустенитные стали более подвержены коррозионному растрескиванию, чем ферритные и полужерритные хромистые стали

Все углеродистые стали склонны к КР в растворах щелочей. Менее склонны к коррозионному растрескиванию углеродистые стали с перлитной или перлитно-ферритной структурой, содержащие в своем составе более 0,2 % углерода

Низколегированная сталь менее восприимчива к КР, чем высоколегированная, но она может быть подвержена КР в среде с содержанием ионов хлорида

Мартенситная структура стали является самой чувствительной к данному виду коррозии, т.к. все режимы термообработки, в результате которых образуется мартенсит, делают сталь склонной к КР

Специфические виды коррозии энергетического оборудования и ТПА: Коррозия под напряжением



АТОМЭНЕРГОПРОЕКТ
РОСАТОМ

Наиболее эффективными средствами для предотвращения коррозионного растрескивания являются:

- правильное использование соответствующих металлов
- снижение напряжения (особенно важно избегать концентрации механического напряжения растяжения, которое появляется на острых кромках и вырезах)
- устранение критически-значимых элементов из окружающей среды: гидроксидов, хлоридов и кислорода
- избегание застойных зон и щелей в теплообменниках, где могут концентрироваться хлориды и гидроксиды

Специфические виды коррозии энергетического оборудования и ТПА: Межкристаллитная коррозия



АТОМЭНЕРГОПРОЕКТ
РОСАТОМ

Межкристаллитная коррозия (МКК) – наиболее опасный вид местной коррозии, приводящей к избирательному разрушению границ зерен, что сопровождается потерей прочности и пластичности металлов и сплавов. При межкристаллитной коррозии стали нарушается связь между зернами металла. При этом **сталь полностью теряет механическую прочность** и разрушается даже при незначительных нагрузках

МКК подвержены хромоникелевые, хромоникельмолибденовые, хромоникельмарганцевые коррозионностойкие стали аустенитного, ферритного, аустенитно-ферритного и аустенитно-мартенситного классов, а также высоколегированные никелевые сплавы

Условия, приводящие к МКК в сталях разных структурных классов, различны, однако проявление МКК для всех этих классов практически одинаково и заключается в том, что **при достаточно высокой общей коррозионной стойкости происходит избирательное растворение границ зерен металла**. Возникновение у стали восприимчивости к преимущественному коррозионному разрушению границ при воздействии коррозионно-активной среды связывают с возникновением на границах зерен новых фаз или сегрегаций, отличающихся по составу от среднего химического состава стали

Причиной склонности сплавов к МКК чаще всего являются структурные изменения

Основной причиной межкристаллитной коррозии коррозионностойких материалов является **нагрев при обработке давлением или сварке, а также длительная эксплуатация оборудования при температурах выше 450 °С**, что приводит к электрохимической гетерогенности между приграничными участками и объемом зерен

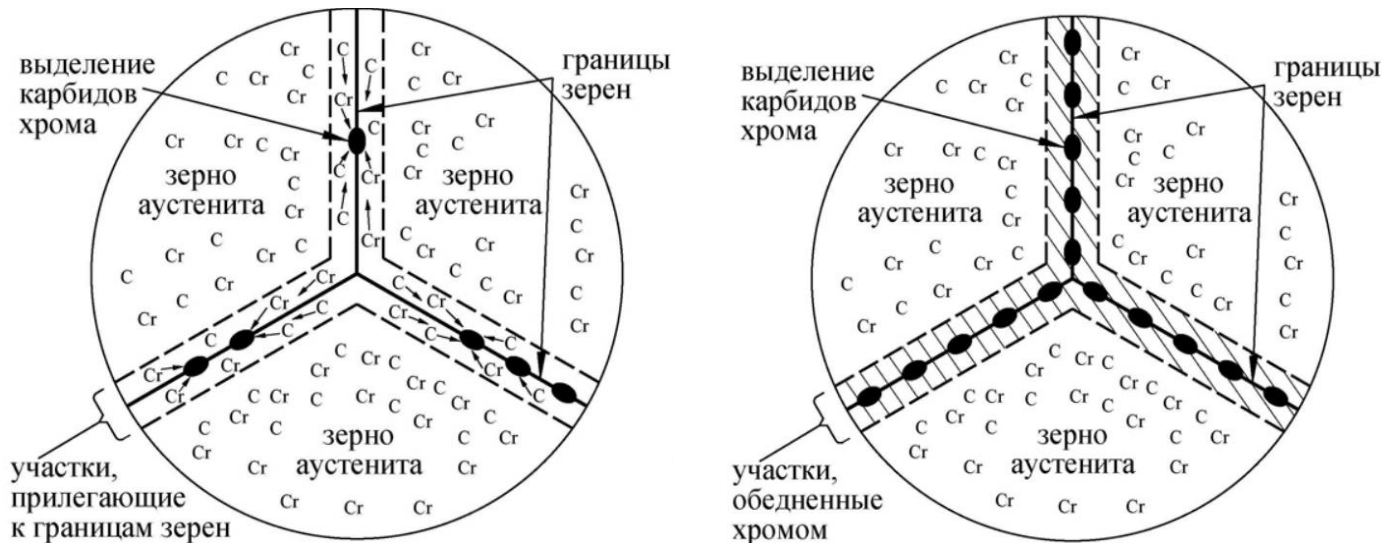
Специфические виды коррозии энергетического оборудования и ТПА: Межкристаллитная коррозия



АТОМЭНЕРГОПРОЕКТ
РОСАТОМ

При нагреве аустенитной коррозионностойкой стали до температуры $450...850\text{ }^{\circ}\text{C}$ и выдержке ее при этой температуре в течении определенного времени возникает термодинамическая вероятность перехода хрома из свободного в связанное состояние с образованием карбидов хрома Cr_{23}C_6 и их выделением по границам аустенитных зерен. Количество карбидов хрома Cr_{23}C_6 зависит от содержания углерода в стали

Нагрев стали имеет место при изготовлении (например, сваркой) и эксплуатации оборудования. Скорость диффузионного перемещения углерода в стали при нагреве превышает скорость диффузионного перемещения хрома. В образовании карбидов хрома Cr_{23}C_6 на границах аустенитных зерен участвует практически весь углерод, диффундирующий к границам из всего объема зерен, а хром, входящий в состав карбида Cr_{23}C_6 , диффундирует только из приграничных слоев зерен, т.к. из-за малой скорости диффузии он не успевает диффундировать из глубины зерен.



В результате диффузии и карбидообразования содержание хрома на границах аустенитных зерен оказывается менее 12 %, т.е. ниже того предела, который обеспечивает коррозионную стойкость стали

Специфические виды коррозии энергетического оборудования и ТПА: Межкристаллитная коррозия



АТОМЭНЕРГОПРОЕКТ
РОСАТОМ

Стойкость материала против МКК повышают **выбором режима термообработки, снижением содержания примесей, легированием элементами, предотвращающими образование нежелательных фаз по границам зерен**

Два основных метода предупреждения возникновения в нержавеющих сталях склонности к МКК:

- **стабилизация:** легирование элементами, обладающими большим сродством к углероду, чем хром (Ti, Nb, Ta, Zr, W, V). Чаще всего используется титан, реже ниобий, которые образуют наиболее устойчивые карбиды TiC и NbC
- **понижение содержание углерода до 0,03 %** и меньше (с повышением содержания углерода возрастает восприимчивость к МКК), карбидообразующие элементы в сталь не вводятся, такие стали называют нестабилизированными. Нестабилизированные стали, в отличие от стабилизированных, не склонны к ножевой коррозии, но менее прочны
- **термическая обработка:** аустенитные коррозионностойкие стали подвергают аустенизации: закалка при $(1050 \div 1150)^\circ\text{C}$ с охлаждением в воде. После аустенизации весь хром переводится в твердый раствор, и сталь не подвержена межкристаллитной коррозии. Однако при сварке конструкции вновь происходит нагрев околошовных участков основного металла, которые приобретают склонность к межкристаллитной коррозии

Если сталь по каким-то причинам (неправильная термообработка, плохо подобранный режим сварки и т.д.) все-таки приобрела склонность к МКК, то ее можно устранить путем последующей термообработки: аустенизации или стабилизирующему отжигу при $(850 \div 900)^\circ\text{C}$ в течение нескольких часов ($4 \div 6$) ч с охлаждением на воздухе; для ферритных сталей отжиг при $(700 \div 800)^\circ\text{C}$ с охлаждением на воздухе или в воде

Указанные виды термической обработки преследуют одну и ту же цель: растворить карбиды, **переводя в твердый раствор составляющие карбидной фазы**, и зафиксировать относительно быстрым охлаждением (для аустенитных сталей – закалкой) структуры стали, **или путем длительной выдержки** при указанных температурах (отжиг) создать условия **для разобщения карбидной сетки** на отдельно расположенные фрагменты карбидов с частичным их растворением и выровнять концентрацию хрома в зернах аустенита или феррита

Питтинговая коррозия

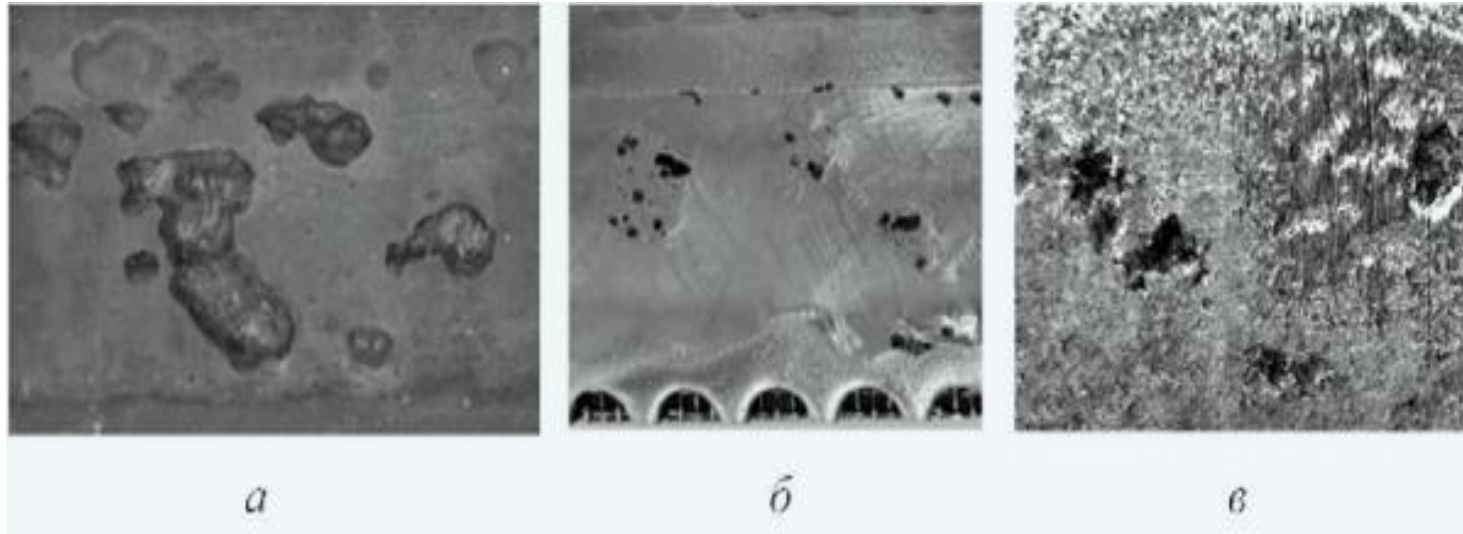


АТОМЭНЕРГОПРОЕКТ
РОСАТОМ

Все виды локальной коррозии (а их 15 видов) начинаются с питтинговой коррозии

Питтинговая коррозия (ПК) – это форма локальной коррозии, происходящей на отдельных участках поверхности металла, приводящей к образованию небольших углублений различных размеров, в то время как другие части поверхности могут оставаться полностью нетронутыми

Питтинговая коррозия характерна для алюминиевых сплавов и нержавеющей стали. Низколегированная сталь подвергается коррозии этого вида крайне редко



*Питтинги на поверхности малоуглеродистой стали (а),
нержавеющей аустенитной стали (б) и алюминиевом сплаве (в)*

Питтинговая коррозия



АТОМЭНЕРГОПРОЕКТ
РОСАТОМ

Для активации процесса необходимы **активаторы** (анионы хлора, бора, йода и др.) и **пассиваторы** (вода или гидроксильная группа OH). Локальный характер активации пассивной поверхности является неоднородность окисной пленки на поверхности металла

Склонность сплавов к питтинговой коррозии определяется внутренними и внешними факторами.

Внутренние факторы

- природа металла и сплава;
- состояние поверхности металла, присутствие пассивной плёнки (ее несплошность, нарушения) и загрязнений (шероховатые поверхности менее стойкие, чем отполированные);
- местные нарушения свойств защитных покрытий;
- термообработка

Внешние факторы

- природа среды: наличие ионов-активаторов (галогенидов, особенно хлорид- и бромид-ионов) и кислые среды более способствуют развитию питтинговой коррозии;
- различие концентрации кислорода в растворе (дифференциальные аэрационные ячейки);
- отложения (осадки неорганического и органического происхождения);
- условия эксплуатации: повышение температуры, скорость и режим потока жидкости; особенно опасна стагнация. Застойные зоны с большей вероятностью приведут к появлению питтинговой коррозии, особенно, если есть вещества, способные оседать из жидкости на поверхность металла. Очень сильная напор рабочей среды может привести к питтингу;
- конструктивные особенности изделия

Наиболее существенное влияние на протекание питтинговой коррозии оказывает **содержание хлоридов (Cl⁻) и температура**. Растворы NaCl, морская вода (где хлоридов около 3,5%), смеси соляной и азотной кислот являются идеальными средами для питтинговой коррозии

Питтинговая коррозия. Механизм



АТОМЭНЕРГОПРОЕКТ
РОСАТОМ

К питтингам может приводить не только сама по себе питтинговая коррозия, но и следующие виды коррозии:

- щелевая – можно рассматривать как частный случай питтинговой коррозии
- гальваническая
- эрозия и кавитация
- микробиологическая
- коррозия при температуре точки росы
- селективная
- фреттинг-коррозия
- Усталостная

В свою очередь питтинги провоцируют и приводят к другим, тоже мало предсказуемым и не контролируемым видам коррозии, таким как коррозионное растрескивание под напряжением, усталостная коррозия и фреттинг-коррозия

Для возникновения и протекания ПК необходимо выполнение ряда условий:

- пассивирующая среда (требуется пребывание металла в пассивном состоянии)
- в растворе должны одновременно присутствовать активаторы питтинговой коррозии (Cr^- , Br^- , CN^- , SO_4^{2-}) и пассиваторы металла, как правило, содержащие кислород (OH^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , ClO_4^-)
 - наличие в растворе аниона - активатора в количестве, превышающем минимальную (критическую) концентрацию
 - наличие в растворе окислителя, способного сместить потенциал коррозии положительнее потенциала питтингообразования
- развитию питтинга способствуют дефекты пассивирующей пленки (структурные неоднородности, посторонние включения, поры); особенно уязвимы для питтинга ребра, риски, границы лакокрасочных покрытий

Питтинговая коррозия. Механизм



АТОМЭНЕРГОПРОЕКТ
РОСАТОМ

Питтинги развиваются по следующему пути:

- зарождение (возникновение) питтинга;
- развитие (рост) питтинга;
- прекращение роста питтинга (репассивация)

Иногда требуется 60 дней и более чтобы «родился» питтинг. И это не значит, что он будет расти всё время по какому-то определённом закону. Он может замедлять свой рост, «залечиваться» или ускоряться, соединяться с другими питтингами до появления катастрофического отверстия. **Сценарий развития непредсказуем**

Зарождение питтинга происходит в местах дефектов пассивной пленки (царапины, разрывы, неоднородность сплава, различные интерметаллические включения) при достижении определенного электрического потенциала на поверхности сплава – потенциала питтингообразования

Развитие питтингов происходит следующим образом:

- из-за неоднородности поверхности на нержавеющей стали под пассивной плёнкой будут образовываться питтинги разной формы, плотности и размера. Форма, плотность, размер и глубина образовавшихся питтингов зависят от концентрации анионов, температуры и режима течения жидкости. Чем медленнее течет раствор, тем больше время контакта анионов с поверхностью металла и тем выше вероятность повреждения плёнки и возникновения питтинга
- развитие питтинга происходит по электрохимическому механизму вследствие растворения пассивной защитной оксидной плёнки и слоя под ней. Иногда эту стадию делят на две. На первой стадии, называемой активационной, происходит интенсивный рост питтинга. На второй стадии, называемой диффузионной, происходит замедление роста питтинга из-за расширения его площади и возникающих диффузионных ограничений
- Прекращение роста питтинга: вновь образованные питтинги, которые не развиваются, могут репассивироваться

Питтинговая коррозия



АТОМЭНЕРГОПРОЕКТ
РОСАТОМ

Методы определения стойкости металлов и сплавов против питтинговой коррозии

Помимо лабораторных и натурных методов существуют расчетные

Оценка сопротивления питтингу может быть сделана на основе расчета **эквивалента (коэффициент) питтингообразования** (PREN, Pitting resistance equivalent number). Это числовое значение, рассчитанное на основе массовой доли некоторых элементов в сплаве:

$$PREN = \%Cr + 3,3 \times \%Mo + 16 \times \%N,$$

где: %Cr (хром), %Mo (молибден), %N (азот) – массовая концентрация трёх важных компонентов нержавеющей стали. Обратите внимание, что множитель перед Cr – 1, перед Mo – 3,3, а перед N – 16. Этот факт указывает на возрастающую роль Mo и N в нержавеющей стали в их стойкости против питтинговой коррозии, поэтому необходимо выбирать сталь как можно с большим значением PREN

Общее правило: в морской воде рекомендуется применять нержавеющие стали с $PREN > 32$ (ASTM G48). Как правило, это нержавеющие стали, содержащие не менее 6% Mo и 0,2%N

Необходимо отметить, что Mo является дорогой добавкой, азот дешевый. Некоторые авторы считают, что вольфрам W тоже положительно влияет на стойкость стали против питтинговой коррозии. Поэтому необходимо найти баланс в стоимости сплава и его стойкости против питтинговой коррозии. К сожалению, Mo обладает отрицательным свойством в сварочных швах

Питтинговая коррозия



АТОМЭНЕРГОПРОЕКТ
РОСАТОМ

Вторым критерием стойкости к ПК является – **критическая температура образования питтингов** (CPT – critical pitting temperature)

CPT определяется как самая низкая температура, при которой начинается питтинговая коррозия на металлической поверхности. Ниже этой температуры нержавеющая сталь не подвержена питтинговой коррозии при воздействии агрессивных хлоридных растворов или когда подвергается постоянному анодному потенциалу в агрессивной среде

Для определения CPT проводят эксперимент с постоянным анодным потенциалом. Температуру испытания повышают до тех пор, пока не возникнет большой ток питтингообразования. CPT — это температура, при которой плотность тока превышает 100 мкА/см^2 в течение не менее 60 секунд

Также существует химический метод определения критической температуры питтингообразования. Он предусматривает варьирование содержания хлоридов и других компонентов раствора, а также температуры.

Значения CPT являются более точным и надежным средством для сравнения различных типов нержавеющих сталей, чем значения PREN

Питтинговая коррозия



АТОМЭНЕРГОПРОЕКТ
РОСАТОМ

Меры по уменьшению, предупреждению и контролю питтинговой коррозии

- Проектируйте оборудование так, чтобы избегать образование щелей и застойных зон
- Правильно выбирайте материалы с повышенной стойкостью против питтинговой коррозии. Используйте сплавы с достаточно высоким содержанием хрома, молибдена и азота. Как правило, такими сплавами являются аустенитные и дуплексные нержавеющие стали. Помните, что добавка молибдена существенно увеличивает стойкость сплава против питтинговой коррозии
- Тщательный подбор сварочных материалов разработка технологии сварки
- Подготовка поверхности оборудования перед эксплуатацией (устранить неровности, дефекты, включения и все загрязнения на поверхности, особенно свободное железо и окалину, а затем проведите пассивацию поверхности нержавеющей стали. Зеркальная поверхность наиболее стойка против питтинговой коррозии)
- Ингибиторы коррозии: нитраты (NO_3^-), гидроксиды (OH^-) и фосфаты (PO_4^{3-}) уменьшают образование питтингов в присутствии Cl^- в окружающей среде. Использование этих анионов основано на их избыточной адсорбционной способности на поверхности нержавеющих сталей по сравнению с хлоридами
- Электрохимическая защита: катодную и анодную (для пассивных металлов), иногда вместе с ингибиторами. Катодная защита предохраняет металлическую поверхность от коррозии, превращая ее в катод или заряжая отрицательным зарядом. Анодная защита предусматривает содержание металлической конструкции в пассивном состоянии
- Покрытия: изолируют металлические поверхности от воздействия хлоридов и других агрессивных компонентов

Атмосферная коррозия



АТОМЭНЕРГОПРОЕКТ
РОСАТОМ

Атмосферной коррозией называют разрушение металлов и сплавов во влажном воздухе при обычной температуре. Это самый распространенный вид коррозии. Достаточное количество арматуры эксплуатируется в атмосферных условиях

Атмосферная коррозия металлов носит, в основном, электрохимический характер и протекает в тонких слоях влаги, сконденсировавшейся на поверхности металла

Основными факторами, определяющими скорость коррозии в атмосфере, являются:

- степень увлажнения поверхности корродирующих металлов, т. е. толщина слоя влаги (критическая влажность промышленной атмосферы составляет в среднем 60 %. При относительной влажности атмосферы выше критической скорость атмосферной коррозии резко увеличивается)
- наличие загрязнений
- состав пленки влаги на поверхности
- температура (в т.ч. ее колебания)
- наличие контакта с другими металлами

Примеси в воздухе очень сильно влияют на скорость атмосферной коррозии. Состав пленки влаги на поверхности металла и степень ее агрессивности зависят от загрязненности воздуха и характера этих загрязнений. Промышленные газы (SO_2 , SO_3 , CO_2 , H_2S , NH_3 , Cl_2 , HCl), попадая в пленку влаги на поверхности металла, увеличивают ее электропроводность, гигроскопичность продуктов коррозии, действуют как депассиваторы (например, SO_2 , HCl). Твердые частицы (например, частицы угля), попадающие на поверхность металла, способствуют адсорбции различных газов, конденсации влаги. Наиболее агрессивными являются сильно загрязненные индустриальные атмосферы, наименее активными – чистые и сухие континентальные атмосферы

Повышение коррозионной агрессивности при переходе от отрицательных к положительным температурам объясняется повышением скорости электрохимических процессов в связи с переходом пленки влаги на поверхности металла из твердого агрегатного состояния в жидкое. При снижении температуры вечером и ночью относительная влажность воздуха резко увеличивается, что приводит к выпадению росы на поверхности металлов и увеличению электрохимической коррозии. На скорость атмосферной коррозии значительно влияет контакт двух металлов, обладающих различными значениями электродных потенциалов

Контактная коррозия



АТОМЭНЕРГОПРОЕКТ
РОСАТОМ

Контактная коррозия – вид коррозионного разрушения, который наблюдается при контакте двух разнородных металлов, которые обладают разными электрохимическими свойствами

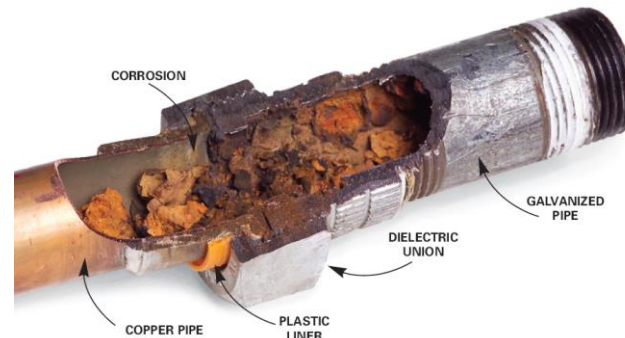
При соприкосновении двух металлов, и наличия электролита начинается процесс электрохимической коррозии. Ознакомится с информацией о допустимости контактов металлов в изделиях можно в ГОСТ 9.005

Необходимо избегать механического соединения деталей, изготовленных из металлов с заметно разными электрохимическими потенциалами (**контактная коррозия возникает при разности потенциалов более 0,2 В**)

Недопустимо соединять латунные детали алюминиевой заклёпкой. Для выбора материалов необходимо руководствоваться рядом электрохимических потенциалов и рядом напряженности металлов (металлы расположены в порядке убывания активности в ряду напряжений). **Чем дальше находятся металлы в ряду, тем больше потенциал в их паре, тем интенсивнее реакция**

При контактной коррозии анодом будет тот металл, который обладает более электроотрицательным потенциалом (находится левее в ряду), катод при этом имеет более электроположительный

Контактная коррозия наблюдается, например, в системах алюминий (и сплавы алюминия) – углеродистая сталь, медь – железо, и т.д. Контактная коррозия также может наблюдаться при контакте изделий из одного и того же металла, но соединенных при помощи пайки либо сварки. Сварной (спаечный) шов будет отличаться электрохимическими свойствами от основного металла. Различная механическая обработка стали (металла) также может вызвать контактную коррозию даже у одного и того же металла



Коррозионная кавитация



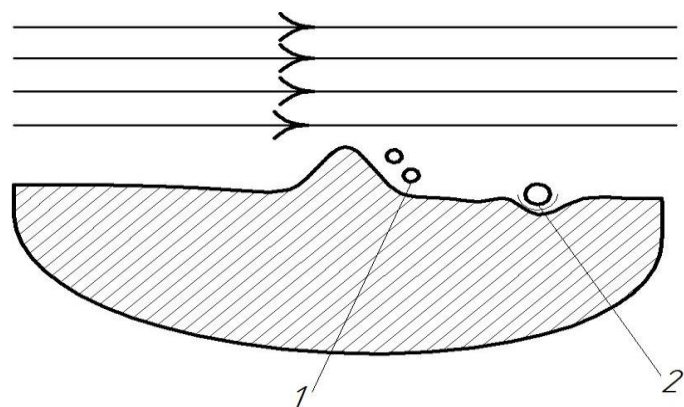
АТОМЭНЕРГОПРОЕКТ
РОСАТОМ

Возникает при **очень быстром движении среды** и **сильном ударном механическом ее действии** на металл, что приводит к возникновению трещин, глубокой язвенной коррозии, переходящей в механические разрушения (выкрашиванию и раздроблению зерен)

Возникающие при движении рабочей среды пузырьки, заполненные парами этой жидкости, потоком жидкости выносятся в зону повышенного давления, где происходит **конденсация паров и резкое захлопывание пузырьков** (смыкание жидкости). При смыкании пузырьков пара, в **жидкости возникают периодические гидравлические удары**, что приводит к образованию микротрещин, которые снижают прочность металла и вызывают местную концентрацию напряжений. В результате этого частицы металла начинают выкрашиваться

Возникновение пузырьков в движущейся жидкости связано с возникновением в ней **зон повышенного и пониженного давления из-за различных условий обтекания жидкостью поверхности твердого тела**. Наличие выступов на поверхности твердого тела приводит к увеличению скорости движения и уменьшения давления в этой части потока.

Схема возникновения пузырьков при кавитации



- 1 – зона накопленного давления
- 2 – зона повышенного давления – захлопывания пузырьков

Щелевая коррозия



АТОМЭНЕРГОПРОЕКТ
РОСАТОМ

В реальных конструкциях трудно полностью избежать образования щелей и зазоров между однородными материалами.

Щелевая коррозия подразумевает **усиленное коррозионное разрушение в щелях, трещинах, зазорах** (фланцевые, резьбовые соединения, места неплотного соединения металла с резиновыми или другими прокладочными материалами и т.д.). Щелевая коррозия может протекать как в атмосфере воздуха или газовой смеси, так и в условиях смачивания электролитом (морская вода). В морской атмосфере наблюдается в щелях и зазорах между металлом (трубопровода, днища корабля или любой другой конструкции, омываемой водой) и обрастающими организмами (водоросли, полипы, различные микроорганизмы).

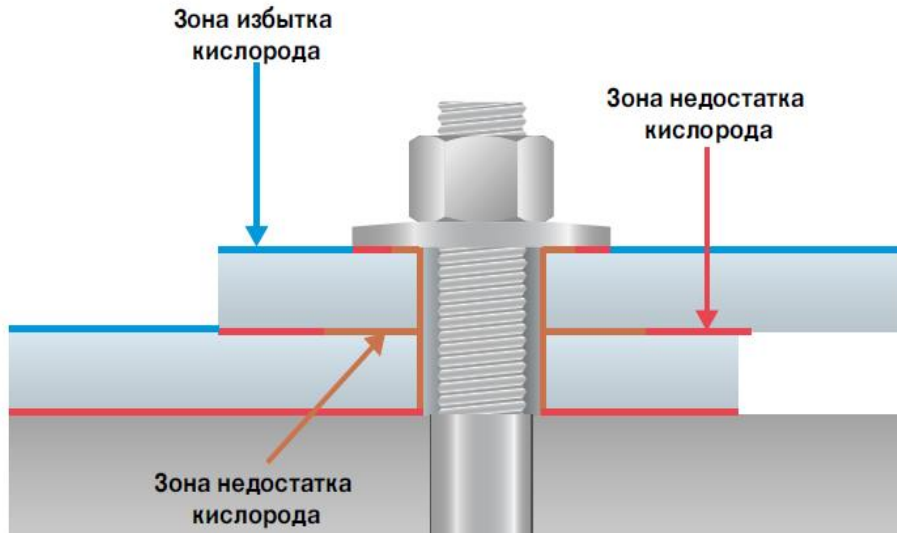
Данный вид коррозии **возникает из-за затрудненного доступа кислорода воздуха посредством диффузии в область щели**, что приводит к разным уровням концентрации растворенного кислорода в общем электролите (так называемой кислородной ячейке). Происходят две частичные реакции на различных участках поверхности. Восстановление кислорода происходит на наружных участках, где концентрация кислорода выше и куда есть свободный доступ окружающего воздуха, а анодная реакция растворения металла происходит внутри щели, что приводит к локальному разрушению (например, образованию язв). **Данный вид коррозии может также возникнуть на участках под шайбами и уплотняющими прокладками в том случае, если они не защищены от попадания воды.**

В щели возникает макроэлемент. В ее вершине и середине скапливается большое количество продуктов коррозии – они будут являться анодом, а края (места с более свободным подводом окислителя к поверхности) будут играть роль катода.

Щелевая коррозия



АТОМЭНЕРГОПРОЕКТ
РОСАТОМ



Возможные участки образования щелевой коррозии на крепежных элементах

Существуют ограничения минимального и максимального размера щели (трещины), при котором возможна коррозия. Если щель слишком узкая, то в нее не сможет проникнуть электролит, без которого коррозия невозможна. При слишком широкой щели доступ кислорода не ограничен, и кислородная ячейка не образуется и, соответственно, разность в концентрации кислорода не возникает. Однако конкретная ширина щели, при которой может возникнуть коррозия, зависит от нескольких факторов, например, типа используемых металлов, коррозионной среды и частоты смены среды с сухой на влажную и наоборот.



В практике защиты конструкций от щелевой коррозии существуют следующие методы:

- Рациональное конструирование более предотвращает возникновение коррозионного разрушения, чем защищает металл. Оно предусматривает при проектировании размещать соединения, зазоры так, чтобы исключить попадание и застой влаги (агрессивной среды) или вовсе от них отказаться
- Рекомендуется вместо резьбовых соединений использовать сварные стыковые, которые в свою очередь, с точки зрения защиты металлов от щелевой коррозии, они имеют значительные преимущества перед нахлесточными. Заклепочные соединения также желательно заменять сварными
- Если же избежать образования щелей и зазоров никак нельзя, то сама конструкция должна быть так спроектирована, чтоб влага не задерживалась в зазорах
- Желательно избегать острых углов, ниш и т.п. (мест, где будет задерживаться и конденсироваться влага). Если поверхность металла все же в каких-либо местах образует небольшие щели, то необходимо исключить контакт этого зазора с пористыми материалами (древесина, асбест и т.п.), которые впитывают и удерживают в себе влагу
- Использование материалов мало или вообще не склонных к щелевой коррозии. К ним относятся стали марки X18H12M3T (хромоникелевая сталь с добавками молибдена), X28 (высокохромистая). Еще титан, его сплавы обладают хорошей стойкостью к данному виду коррозионного разрушения
- Уплотнение щелей и зазоров. Один из основных методов защиты от щелевой коррозии. В уже «забитые» щели влага не попадает. В качестве уплотнителей используют различные виды полимерных материалов, смазки, резины, которые заполняют щели, а также исключают появление зазоров

Усталостная коррозия



АТОМЭНЕРГОПРОЕКТ
РОСАТОМ

Процесс постепенного накопления **повреждений материала под действием переменных напряжений и воздействия коррозионно-активных сред**

Образование и развитие усталостных трещин сопровождается проникновением коррозионной среды в эти трещины и облегчает разрушение

Этому виду разрушения подвержены практически любые конструкционные материалы на основе железа, алюминия, титана, меди и других металлов. Может проходить практически в любых, в том числе таких слабых коррозионных средах, как влажный воздух, газы, влажные машинные масла и др.

Прогрессирующий рост трещин усталости обусловлен с одной стороны низким значением электродного потенциала в месте концентрации напряжений, а с другой – легким разрушением защитной оксидной пленки в устье трещины при переменном нагружении



При разработке методов защиты от коррозии используют различные **способы снижения скорости коррозии**, которые выбираются в зависимости от характера коррозии и условий ее протекания. Выбор того или иного способа определяется его **эффективностью, а также экономической целесообразностью**. Методы защиты металлов от коррозии различаются **по механизму защитного действия и по способу применения защиты**.

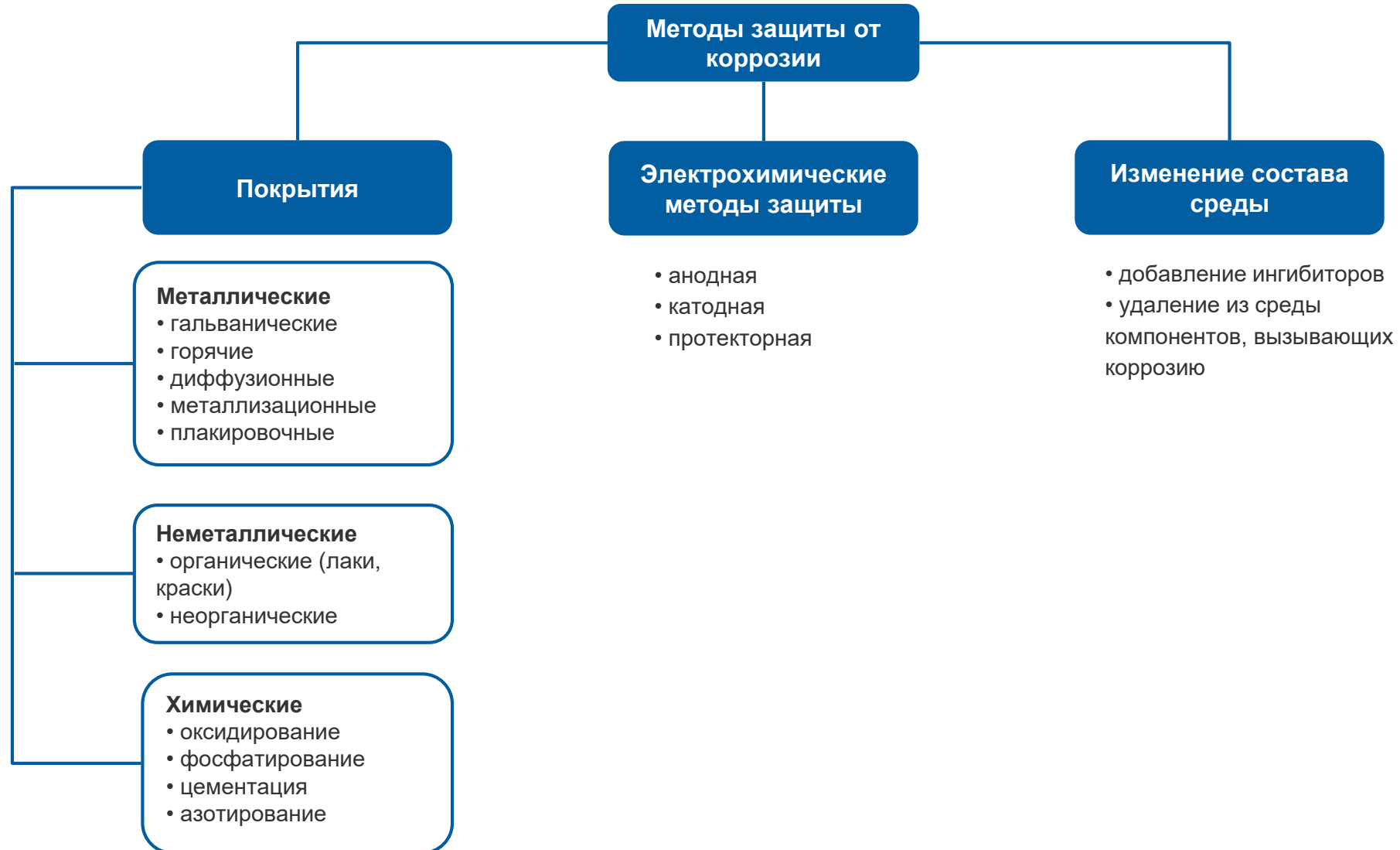
Коррозию металлов можно замедлить:

- изменением их стационарных потенциалов
- пассивированием
- нанесением защитных покрытий
- снижением концентрации окислителя в коррозионной среде
- изоляцией поверхности металла от окислителя и т. д.

Методы защиты от коррозии



АТОМЭНЕРГОПРОЕКТ
РОСАТОМ



Методы защиты от коррозии



АТОМЭНЕРГОПРОЕКТ
РОСАТОМ

Назначение металлических и неметаллических неорганических покрытий и выбор их толщины производится с учетом следующих данных:

- назначения детали
- условий эксплуатации в соответствии с ГОСТ 15150
- свойств покрытия
- материалов покрываемой детали
- допустимости контактов сопрягаемых деталей
- конфигурации деталей
- контакт с дезактивирующими растворами



Соблюдение технологии нанесения покрытия и контроль качества является определяющим качеством покрытия и его защитные свойства

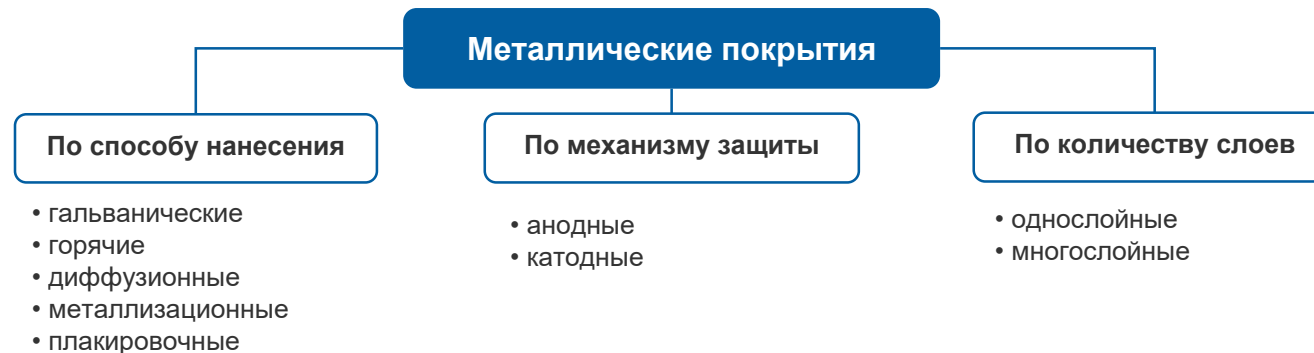


Металлические покрытия

Защитными металлическими покрытиями называют искусственно созданные на поверхности защищаемого изделия слои металла, обладающего достаточной стойкостью в данной среде с целью защиты от коррозии.

Роль покрытия – изоляция металла от внешней среды, к прекращению работы гальваноэлементов на поверхности металла и повышению термодинамической устойчивости металла.

Металлические покрытия защищают железо от коррозии только при сохранении сплошности. При нарушении же покрывающего слоя коррозия изделия протекает даже более интенсивно, чем без покрытия. Это объясняется работой гальванического элемента железо–металл. Трещины и царапины заполняются влагой, в результате чего образуются растворы, ионные процессы в которых облегчают протекание электрохимического процесса.





Все металлические покрытия должны удовлетворять следующим основным требованиям:

- быть прочносцепленными с основой и не отслаиваться при любых условиях эксплуатации
- быть плотными, мелкокристаллическими, обеспечивающими коррозионную стойкость изделия
- иметь минимальную пористость
- удовлетворять специальным требованиям к покрытию: твердости, износостойкости, удельному электросопротивлению, оптическим свойствам, антифрикционным свойствам и др.

При выборе покрытия, наряду с конструктивными соображениями, необходимо учитывать:

- условия эксплуатации детали
- коррозионную стойкость металлов
- допустимость гальванических пар, возникающих при сопряжении деталей в узлы
- характеристику защитных свойств покрытия

Вид покрытия выбирается с учетом электрохимических свойств металлов основы и покрытия, т.е. по величине электродного потенциала

Гальванические покрытия



АТОМЭНЕРГОПРОЕКТ
РОСАТОМ

Получают **гальванические покрытия** путем выделения металла из раствора его солей под действием электрического тока. Более активные металлы вытесняют менее активные из растворов их солей. Различают анодные и катодные гальванические покрытия.

Анодное покрытие производят металлами, потенциал которых в данном электролите ниже потенциала покрываемого металла. Анодное покрытие защищает изделие **электрохимически**.

По отношению к стали анодными покрытиями являются цинковое, кадмиевое, марганцевое и др. В случаях применения анодных покрытий условие сплошности необязательно. При наличии дефектов в покрытии при действии агрессивных растворов возникает коррозионный гальванический элемент, в котором основной металл будет катодом, а металл покрытия – анодом, поэтому защищаемое изделие не будет корродировать.

Катодные покрытия производят металлами, потенциал которых в данном электролите выше потенциала основного металла. Катодные покрытия создают **механическую защиту основного металла**. Нарушение сплошности (разъедание, механическое повреждение) влечет за собой интенсивную электрохимическую коррозию основного металла, имеющего более низкий электрохимический потенциал. Т.о. катодные покрытия защищают основной металл пока они остаются сплошными.

По отношению к стали катодными покрытиями являются медные, никелевые, золотые, серебряные, палладиевые и др.

Защитные свойства и продолжительность срока службы анодных покрытий зависят от их толщины, а катодных покрытий - не только от толщины, но и от их сплошности.

Электроосаждение металлов проводят в гальванической ванне под действием постоянного тока. Защищаемая деталь навешивается на катодную штангу, подключенную к отрицательному полюсу источника тока, и в результате ионно-электронного перехода на границе металл – электролит, т. е. реакции восстановления ионов, происходит осаждение металла на поверхности детали. В состав электролита входят простые или комплексные соли металла, осаждающегося на катоде, а также вещества, повышающие электропроводность и буферные свойства электролита, поверхностно – активные, блескообразующие и выравнивающие добавки, способствующие получению мелкокристаллических, ровных, полублестящих или блестящих покрытий.

При нанесении гальванического покрытия следует помнить, что оно оказывает влияние и на физико-механические свойства основного (покрываемого) металла.

Многослойные гальванические покрытия



АТОМЭНЕРГОПРОЕКТ
РОСАТОМ

Однослойные гальванические покрытия, несмотря на широкое применение в промышленности, не могут удовлетворить всем требованиям, предъявляемым к изделиям по коррозионной стойкости, декоративному виду, износостойкости и др. В настоящее время широко применяют **многослойные гальванические покрытия**.

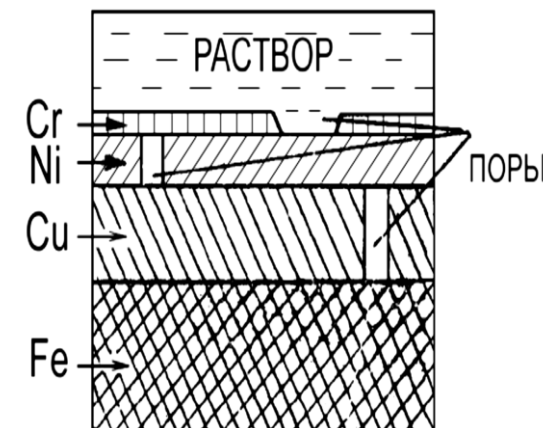
В качестве защитно-декоративных покрытий для стали применяют многослойные покрытия: медь-никель, медь-никель-хром и др.

Сталь первоначально покрывают толстым слоем меди (примерно 30 мкм), затем слоем никеля толщиной порядка 18 мкм и хромом толщиной 1 мкм. Толщины слоев устанавливают в зависимости от условий эксплуатации изделий.

При таком сочетании медное покрытие является катодным по отношению к железу, никелевое покрытие является анодным по отношению к медному и хромовому покрытиям.

В агрессивной среде при наличии пор в покрытиях коррозионный процесс начинает протекать в результате работы локального коррозионного элемента хром-никель. В данном гальваническом элементе хром, вследствие облагораживания (пассивации), приобретает более положительный электродный потенциал по сравнению с никелем и является катодом, а никелевое покрытие – анодом. В результате работы локального элемента никелевое покрытие разрушается.

После местного разрушения никелевого подслоя коррозия достигает медного покрытия, возникает **трехэлектродный коррозионный элемент хром-никель-медь**. В трехэлектродном элементе хром является катодом, а медь – анодом. Никелевое покрытие играет роль промежуточного электрода: либо "слабый анод", либо "слабый катод" в зависимости от условий.



После разрушения медного подслоя коррозия проникает к основному металлу, **возникает четырехэлектродный коррозионный элемент**. В этом случае анодом является сталь, а катодом – все остальные металлы. Таким образом, защитные свойства многослойного покрытия определяются толщиной каждого металлического слоя. Такой механизм коррозионного разрушения многослойных гальванических покрытий предполагает отсутствие сквозных пор до стали. При наличии сквозных пор механизм коррозионного разрушения меняется. В процессе эксплуатации в агрессивной среде в многослойных покрытиях появляются вздутия, последние возникают за счет пластической деформации многослойных покрытий, в которых затем происходит разрыв покрытия.

Через образовавшийся разрыв в объем вздутия из атмосферы проникают влага и кислород, что приводит к образованию коррозионного гальванического элемента, в результате работы которого сталь разрушается, заполняя объем вздутия продуктами коррозии – ржавчиной.

Для уменьшения числа вздутий на поверхности многослойных покрытий применяют различные виды покрытий. Так, покрытие никель-медь-никель-хром дольше противостоит образованию вздутий, чем покрытие медь-никель-хром, в связи с тем, что кислород внутрь коррозионного разрушения проникает медленнее.

Горячие покрытия



Способ горячего нанесения металлических покрытий заключается в **погружении детали (после обезжиривания и травления) в расплавленный металл**. Для получения покрытий горячим способом необходимы следующие условия:

- металл покрытия должен образовывать химическое соединение или твердый раствор с основным металлом, в противном случае расплавленный металл не смачивает поверхность металла и образование покрытия невозможно
- металл покрытия должен иметь более низкую температуру плавления, чем температура плавления основного металла.

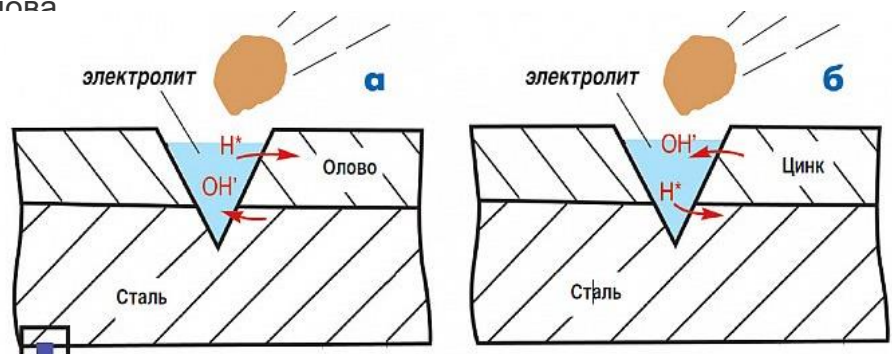
Этот метод используют для покрытия стальных изделий **цинком (цинкование), оловом (лужение), сплавами свинца и алюминия**

Недостатки

- трудность регулирования толщины покрытия
- неравномерность толщины покрытия
- большой расход металла

Зло гальванической коррозии можно обратить во благо. Если есть два металла, **то в присутствии воды начнет разрушаться более электроотрицательный, активный металл**. Пока он полностью не разрушится – не начнется обычная коррозия второго металла. Поэтому железо оцинковывают для защиты от коррозии. Если взять и поцарапать оцинкованный болт, то у нас появится место контакта железа, цинка и электролита. Суть в том, что начнет разрушаться цинк, а не железный болт. Только когда разрушится весь цинк – болт начнет ржаветь. Поэтому оцинкованное железо служит дольше, слой «жертвенного» металла дает дополнительные годы эксплуатации.

Ситуация полностью наоборот случится если мы покроем железо оловом. Железо лудят если оно контактирует с пищей. Олово очень стойко и практически не корродирует. Значит, и сталь под слоем олова находится в полной безопасности. Но олово правее железа в ряду напряженности металлов, а значит при наличии царапины и воды начнет разрушаться железо. И этот процесс не прекратится пока не останется тонкая скорлупка олова



Другие способы покрытий



АТОМЭНЕРГОПРОЕКТ
РОСАТОМ

Диффузионные покрытия. Поглощение защитного металла поверхностным слоем изделий, осуществляемым диффузией при высоких температурах. Покрытия имеют переменный состав: поверхность покрытия состоит из чистого металла, а по мере удаления вглубь уменьшается процент металла покрытия.

Возможность образования диффузионных покрытий связана с процессом диффузии в твердых телах при нагревании. При этом атомы металла могут покидать свои места в кристаллической решетке в результате тепловых колебаний и миграции, образуя вакантные места, происходит перемещение как атомов, покинувших свои места в решетке, так и пустых мест - "дырок". С повышением температуры количество "дырок" увеличивается. В тех случаях, когда "дырки" заполняются инородными атомами растворяемого вещества, совершается процесс диффузии одного элемента в другой.

Практическое применение нашли покрытия алюминием (алитирование), кремнием (термосилицирование), титаном (титанирование), хромом (термохромирование). Эти покрытия обладают высокой коррозионной стойкостью и жаростойкостью вследствие образования на поверхности оксидов защищающего металла.

Диффузионное покрытие получают при совместном нагревании защищаемых изделий и металла покрытия при определенной температуре. Насыщение можно проводить в порошкообразных смесях, в расплавленных средах и в газовой фазе.

Термомеханическое покрытие (плакирование). Заключается в получении биметаллов (двойных металлов) путем совместной горячей прокатки основного и защитного металлов. Суть плакирования заключается в том, что на одну или обе стороны металла наносится коррозионностойкий слой металла (в виде пакета), который затем подвергают горячей прокатке. При этом образуется прочное соединение вследствие диффузии на границе двух металлов.

Таким образом, сталь плакируют медью, латунью, никелем, алюминием, нержавеющей сталью; медь плакируют золотом, серебром; дюралюминий – алюминием и т. д. двух металлов в процессе горячей прокатки.

Металлизация – способ нанесения металлических защитных покрытий путем распыления расплавленного металла струей сжатого воздуха или инертного газа.

Этим методом можно получить слои любой толщины и с хорошим сцеплением с основным металлом. Широкое применение в промышленности имеет металлизация цинком, кадмием, свинцом, алюминием, никелем, медью, молибденом, вольфрамом, титаном и другими металлами.



Естественные оксидные пленки образуются на поверхности металлов под влиянием кислорода воздуха. Такие пленки имеют незначительную толщину и достаточно пористые, поэтому не могут служить надежной защитой от коррозии. Оксидные пленки большой толщины можно получить искусственным путем. Такие пленки могут защищать от коррозии.

Оксидирование – создание оксидной плёнки на поверхности изделия или заготовки в результате окислительно-восстановительной реакции.

Существуют следующие виды оксидирования:

- термическое оксидирование осуществляется при нагреве в атмосфере кислорода или водяного пара. В случае оксидирования железа и низколегированных сталей такой процесс называется воронением (детали приобретают синеватый цвет)
- химическое оксидирование – обработка расплавами или растворами окислителей, таких как хроматы, нитраты и т. п., как правило, для защиты от коррозии или создания декоративных покрытий. Выполняется посредством применения щелочных или кислотных композиций

Фосфатирование – процесс получения на поверхности стали пленки фосфорнокислой соли железа и марганца. Толщина пленки, в зависимости от условий ее получения, колеблется от 5 до 15 мкм. Цвет черный или светло-серый

Азотирование – поверхность металла (стали) насыщают азотом

Цементация – получение на поверхности металла его соединения с углеродом

Неметаллические покрытия



АТОМЭНЕРГОПРОЕКТ
РОСАТОМ

Неметаллические покрытия выполняются из лаков, красок, эмалей и др. веществ и изолируют изделие от воздействия внешней среды и препятствию образования на поверхности металла микроэлементов.

Эти покрытия имеют ряд преимуществ:

- легко наносятся на изделие
- хорошо закрывают поры
- не изменяют свойств металла
- являются относительно дешевыми

К недостаткам этого способа защиты являются хрупкость и обгорание при высоких температурах.

Надежны для защиты в атмосферных условиях.

В качестве смазок применяют различные минеральные масла и жиры. Защита смазкой производится, как правило, при хранении и транспортировании изделий. Смазку периодически обновляют.

Существенное отличие неметаллических покрытий от металлических состоит в том, что они не электропроводны, и поэтому их разрушение вызывается химическими и механическими факторами, а не электрохимическими процессами.

Неметаллические покрытия, в свою очередь, подразделяются на органические и неорганические покрытия. К органическим покрытиям относятся лаковые, битумные, пластмассовые, эпоксидные, резиновые и т. п. покрытия, к неорганическим — оксидные, бетонные, фосфатные, силикатные и т. п.

Протекторная защита



АТОМЭНЕРГОПРОЕКТ
РОСАТОМ

Протекторная защита — один из способов электрохимзащиты. Используется для предотвращения разрушения конструкций из металла от воздействия коррозии. Относится к активной группе методов антикоррозионной защиты — электрохимической.

Принцип работы

Цель протекторной защиты: **снизить потенциал основного материала, тем самым обеспечивая его предохранение от коррозионного разрушения.** С этой целью к конструкции присоединяется специальный электрод — «жертвенный анод», **изготовленный из более активного металла по отношению к основному.** В результате такого присоединения негативное воздействие коррозии принимает на себя протекторное устройство, за счет чего повышается долговечность металлического объекта, с которым он соединен. Так, используя магниевые протекторы с правильно подобранными параметрами, можно защитить от коррозионного разрушения участок трубопровода из металла длиной 7,5 км.

Чаще всего протекторную защиту используют на объектах, выполненных из стальных сплавов. По сравнению с ними более **активными металлами выступают цинк, алюминий, магний, хром и кадмий.** Для изготовления протекторов эти материалы применяют не в чистом виде, а в качестве основы для сплавов. При выборе материала учитывается, в какой среде будет использоваться изделие. Например, размещать протектор из цинка нецелесообразно, если речь идет о сухом грунте. Изделия из магния применяются преимущественно в водах, в составе которых присутствует хлор. Если необходимо защитить закрытую систему, например, резервуар, при установке магниевых изделий следует учесть, что может образоваться гремучий газ. **Катодная реакция на магниевом сплаве протекает с выделением водорода.** Изделия из магния применяются преимущественно в водах, в составе которых присутствует хлор

Когда лучше использовать?

Протекторы оптимально использовать в следующих случаях:

- при небольшом бюджете
- при необходимости защитить от коррозии малогабаритные объекты
- при работе с металлическими изделиями, которые имеют поверхностную изоляцию

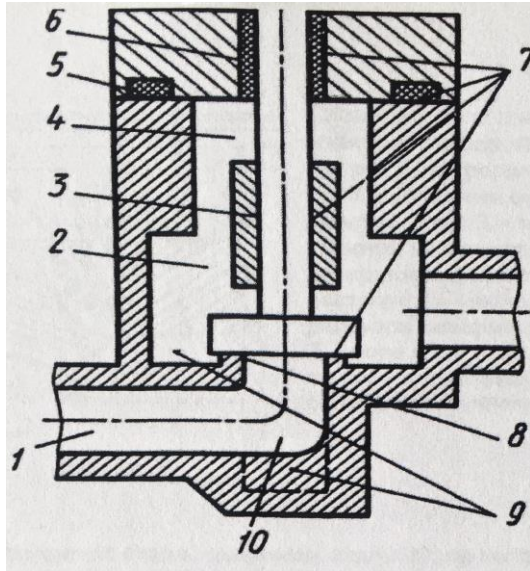
Коррозия. Трубопроводная арматура



АТОМЭНЕРГОПРОЕКТ
РОСАТОМ



Материалы трубопроводной арматуры корродируют неравномерно как по интенсивности, так и по расположению очагов коррозии



- 1 – зона потока рабочей среды
- 2 – зона периодической турбулизации, активного перемешивания
- 3 – поверхности скольжения
- 4 – застойные зоны
- 5 – неподвижные уплотнения
- 6 – уплотнение по штоку
- 7 – зоны возможного функционирования щелевой коррозии (места уплотнения, контакта, трения)
- 8 – уплотнение в затворе
- 9 – зоны возможного накопления загрязнений, продуктов коррозии, износа и др.
- 10 – зоны резкого изменения направления потока

В каждой зоне возможны различные виды коррозии

В реальной конструкции будут превалировать различные сочетания общих и местных видов (гальванопар) коррозии, как правило «ахиллесова пята» в каждой конкретной конструкции выявляется на практике, путем выявления участков, где наблюдается максимальный отрицательный эффект. Иногда требуется внесения изменений в конструкцию или замена материала

Коррозионные и коррозионно-механические повреждения оборудования АЭС



АТОМЭНЕРГОПРОЕКТ
РОСАТОМ

Наиболее подвержены коррозионному износу трубная система парогенераторов, трубопроводы первого контура, детали внутриреакторных узлов и приводов регулирующих органов.

К наиболее характерным причинам повреждения оборудования из коррозионностойких сталей и сплавов можно отнести:

- несовершенство конструкций повреждаемого оборудования и пониженные требования к качеству питательной воды
- повышение агрессивности среды на перегретых поверхностях, в щелях и застойных зонах
- необоснованное применение нестабилизированных аустенитных сталей

Наиболее частые выходы из строя в результате коррозионного растрескивания наблюдаются в трубных системах парогенераторов. Коррозионное растрескивание трубных систем парогенераторов начиналось со стороны воды второго контура, которая либо содержала повышенное количество хлоридов, либо могла обогащаться ими в результате упаривания воды на горячей теплопередающей поверхности, особенно в щелях и зазорах. Помимо хлоридного коррозионного растрескивания, повреждения трубных систем парогенераторов могли являться также результатом их щелочного растрескивания.

Повреждения трубопроводов в ядерной энергетике двумя категориями:

- повреждения, обусловленные межкристаллитным коррозионным растрескиванием
- повреждения, обусловленные ошибками при конструировании, строительстве и эксплуатации оборудования

Спасибо за внимание

Семенова Елена

Semanova_es@aep.ru