

Направление подготовки бакалавров
«Химическая технология»

Химическое сопротивлени е материалов



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



ВЯТСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

Тема 8. Химическое сопротивление меди и ее сплавов.

1.1. Классификация сплавов меди

1.2. Химическое сопротивление меди и ее сплавов.



ВЯТСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

Коррозия меди в кислых средах

- Коррозия с кислородной деполяризацией и определяется диффузией кислорода.
- Т.к. растворимость кислорода, особенно в концентрированных кислотах не велика, поэтому скорость коррозии меди в кислых средах значительно меньше железа.
- Но резко усиливается при повышении температуры и скорости перемешивания кислоты за счет усиления диффузии O_2 .
- В отсутствии O_2 . В неокислительных кислотах медь устойчива.



Коррозия меди в кислых средах

- Из наиболее применяемых кислот наиболее **нестойка** медь в **азотной** кислоте, так как в ней присутствует два окислителя;
- На втором месте **HCl**, за счет высокой растворимости хлоридов и образования комплексов $[\text{CuCl}_4]^{-2}$;
- В **серной кислоте медь** ведет себя по сложной зависимости:
- Резкое снижение скорости коррозии при 30% связано с уменьшением растворимости CuSO_4 и образованием солевой пленки.
- Подъем кривой при концентрации более 50% - 60% вызван нарастанием окислительной способности серной кислоты:
 - $\text{SO}_4^{-2} + 4\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
- В чистой **фосфорной** кислоте до концентрации 100% медь корродирует со скоростью 1-1,5 мм/год. В условиях аэрации, а также в присутствии примесей соляной и серной кислот скорость коррозии возрастает.
- В карбоновых кислотах при комнатной температуре медь можно даже применять, хотя растворы кислот окрашиваются соединениями меди. Но как только появляется повышенная аэрация или примеси в меди скорость коррозии становится недопустимой.



ВЯТСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

Атмосферная коррозия меди

- Скорость коррозии меди в атмосфере в основном равномерная и уменьшается во времени.
- Медь обладает хорошей стойкостью к коррозии в атмосфере и поэтому является старинным материалом для изготовления кровли, водоотводов, статуй, украшений, вывесок.
- Стойкость связана с получением упорядоченных продуктов коррозии, которые называются **патиной**.
- Согласно литературным данным на первых стадиях коррозии на меди возникает пленка, состоящая из сульфида меди, оксидов и сажи.



ВЯТСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

Атмосферная коррозия меди

Далее в результате окисления сульфида в продуктах коррозии появляется сульфат меди, гидролиз его приводит к образованию окисолей: вначале $\text{CuSO}_4 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$, а через 70 лет $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$

В некоторых случаях в патине появляется карбонат $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$, а вблизи моря $\text{CuCl} \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$

Таким образом загрязнения в атмосфере оказывают существенное влияние на состав патины. Интересно, что патина лучше формируется летом.

Цвет патины от зеленоватой до черной.



ВЯТСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

Атмосферная коррозия меди

Повышенная атмосферная коррозия наблюдается:

1. При сильных локальных загрязнениях SO_2 и сероводородом.
2. При постоянной конденсации влаги вблизи печных труб.
3. В глубоких щелях
4. При большом количестве сажи на металле

Скорости коррозии меди в атмосфере:

Атмосфера	Сельская	Морская	Городская
П мм\год	$0,5 - 10 \times 10^{-4}$	$1,3 - 26 \times 10^{-4}$	$8,6 - 38 \times 10^{-4}$
Балл	1	1-2	2-3
Группа стойкости	Совершенно стойкая	Весьма стойкая	Весьма стойкая



ВЯТСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

Подводная коррозия меди

Медь устойчива в воде за счет образования пленок сложного состава. И поэтому широко использовалась для изготовления посуды и бытовых приборов.

Повышенная коррозия меди в воде может наблюдаться:

1. В местах припоя (латунь)
2. В теплообменниках: под отложениями или осадками, при большом градиенте температур (питтинг на горячих частях в мягких водах или на холодных частях в жестких водах).
3. При большой скорости движения воды более 1,2 м\сек. **Ударная коррозия.**
4. При наличии примесей аммиака.



ВЯТСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

Коррозия меди

Общая коррозия меди в почвах невелика, но колеблется в широких пределах от $0,5 - 355 \times 10^{-4}$ мм\год, 1-4 балл до группы **стойкие**.

Однако на фоне общей коррозии питтинги до **0,115мм\год** (пониженностойкая)

Поэтому под землей не используется без защиты

В щелочах до pH12 медь практически не корродирует далее существенное повышение скорости коррозииособенно в концентрированных и горячих растворах щелочей.

В расплавах щелочей медь корродирует сильнее, чем железо и использоваться в них не может.



ВЯТСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

Химическое сопротивление меди

Таким образом, медь не стойка

- ✓ В азотной и концентрированной серной кислоте
- ✓ В NH_4OH и в аммониевых солях;
- ✓ В быстродвижущейся воде (ударная коррозия)
- ✓ В растворах FeCl_3 и $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$
- ✓ В сероводороде, сере и соединениях серы
- ✓ В условиях химической коррозии

Медь стойка

- ✓ В атмосфере;
- ✓ В пресной и морской воде
- ✓ В деаэрированных растворах неокисляющих кислот.



ВЯТСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

Химическое сопротивление латуней

- ✓ Латунь за счет появления в их составе цинка более химически активны, чем медь
- ✓ В кислотах наблюдается процесс обесцинкования латуней.
- ✓ Обесцинкование может наблюдаться в условиях и атмосферной и подземной коррозии.
- ✓ Обесцинкованию больше подвергаются двухфазные латуни.
- ✓ Атмосферная коррозия в 5-6 раз медленнее, чем на железе. Но быстрая утрата внешнего вида.
- ✓ Латунь **более стойки** к ударной коррозии.



ВЯТСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

Химическое сопротивление алюминия в нейтральных средах

- ✓ Высокопрочные сплавы Al с цинком наименее устойчивы. Подвержены межкристаллитной, питтинговой, расслаивающей коррозии и коррозионному растрескиванию.
- ✓ Дюралюминий, ковочный алюминий, авиаль подвержены тем, же видам коррозии, прежде всего из-за присутствия в составе меди.
- ✓ Алюминий склонен к контактной коррозии, наиболее опасен контакт алюминий-медь, алюминий-свинец
- ✓ При морской коррозии склонен к обрастанию.



ВЯТСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

Бронзы в естественных средах

- ✓ В кислотах и щелочах бронзы стоят лучше, чем медь, но не используются и-за дороговизны.
- ✓ Бронзы широко используются в естественных средах.
- ✓ В атмосфере общая коррозия очень небольшая, в условиях промышленной атмосферы бронза темнеет и чернеет образуется патина разного цвета уже в первые 2 года.
- ✓ При высоких напряжениях возможно КРН (Кони Клодта).
- ✓ При подводной коррозии бронзы устойчивы. (бронзовые краны). При морской коррозии особенно устойчивы алюминиевые бронзы, даже при высоких скоростях движения воды(3 балл, весьма стойкие). Винты кораблей.

- ✓ Подземная коррозия. Бронзы стоят хуже, чем медь за счет локальных форм коррозии, но значительно лучше, чем железо.