

# Химическое сопротивление материалов



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



ВЯТСКИЙ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
УНИВЕРСИТЕТ

# Литература

## Основная литература

- 1. Семенова, И. В. Коррозия и защита от коррозии [Текст]: учеб. пособие / И. В. Семенова, Г. М. Флорианович, А. В. Хорошилов; под ред. И. В. Семеновой. - 2-е изд., перераб. и доп. - М.: ФИЗМАТЛИТ, 2006. - 376 с.
- 2. Жук, Н. П. Курс теории коррозии и защиты металлов [Текст]: учеб. пособие / Н. П. Жук. - М.: Metallurgy, 1976. - 472 с.: ил.
- 3. Шевченко, А. А. Химическое сопротивление неметаллических материалов и защита от коррозии [Текст]: учеб. пособие / А. А. Шевченко. - М.: Химия КолосС, 2004. - 248 с.: ил. - (Учебники и учебные пособия для студентов высших учебных заведений).



ВЯТСКИЙ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
УНИВЕРСИТЕТ

## Литература

# Методическая литература

- 1. Лихачев В.А., Горева Т.В. Практикум по курсу «Химическое сопротивление материалов» [Текст]: учеб. пособие. – Киров : ВятГУ, 2009. – 65 с.
- Лихачев, В. А. Коррозия и защита строительных конструкций [Текст] : учеб. пособие / В. А. Лихачев, Е. Д. Глушков; ПРИП ФГБОУ ВПО ВятГУ, - Киров, 2012. - 96 с.



ВЯТСКИЙ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
УНИВЕРСИТЕТ

## Тема 1

# Коррозия железа и его сплавов в различных средах



ВЯТСКИЙ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
УНИВЕРСИТЕТ

## Влияние pH на скорость коррозии Fe

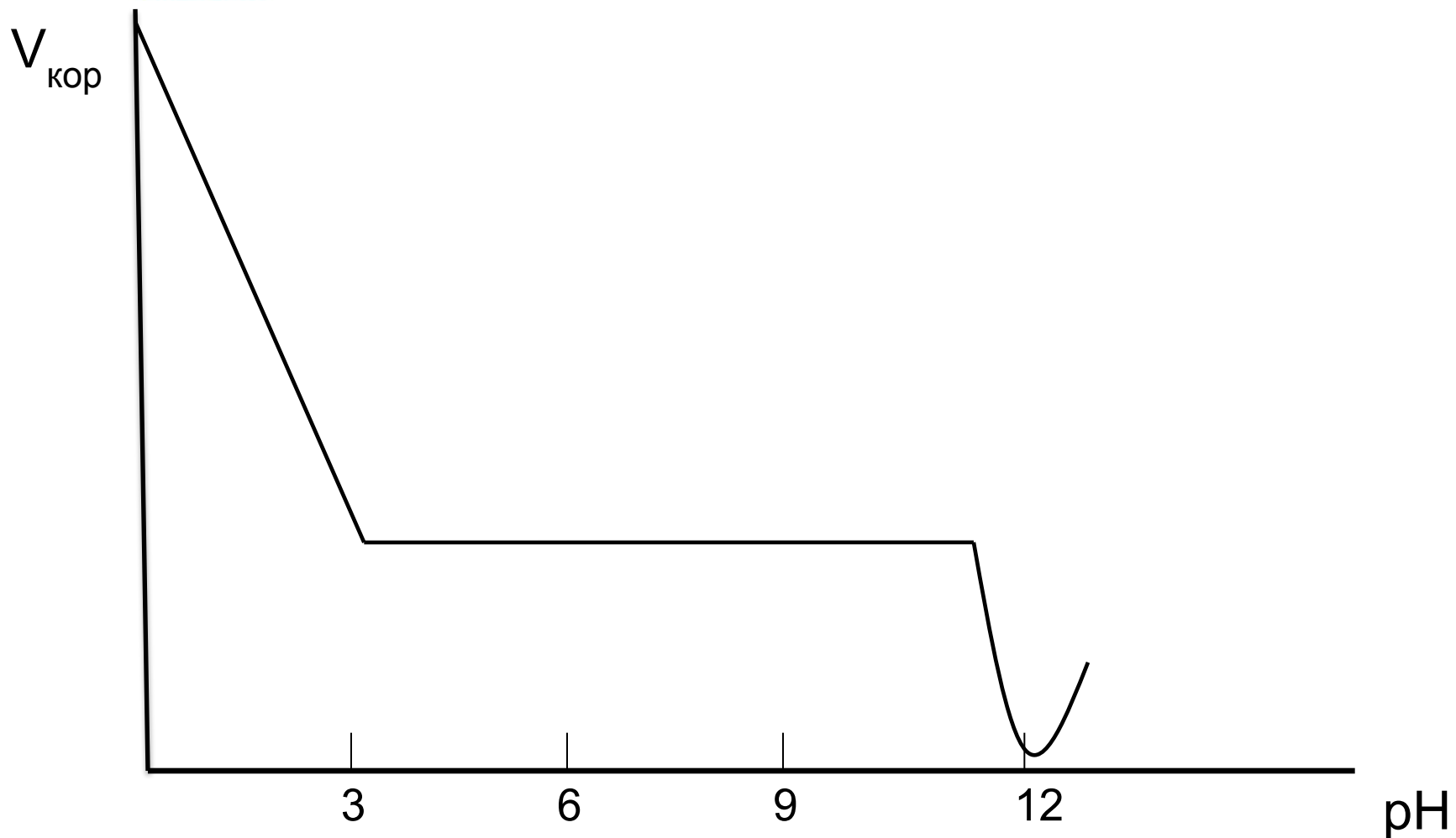


Рис. 1.3 Зависимость скорости коррозии железа от pH среды



ВЯТСКИЙ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
УНИВЕРСИТЕТ

## Кислотная коррозия

Переход в область **кислотной** коррозии сопровождается существенным увеличением скорости коррозии за счет:

1. растворения барьерной пленки оксидов и облегчения диффузии кислорода;
2. повышения концентрации ионов  $H^+$ .

Первый фактор более важен:

Пример: коррозия в  $HCl$  – 0,04%

В присутствии  $O_2$  – 9,9мм/год;

В отсутствии  $O_2$  - 0,14 мм/год (различие в 71 раз)



## Кислотная коррозия

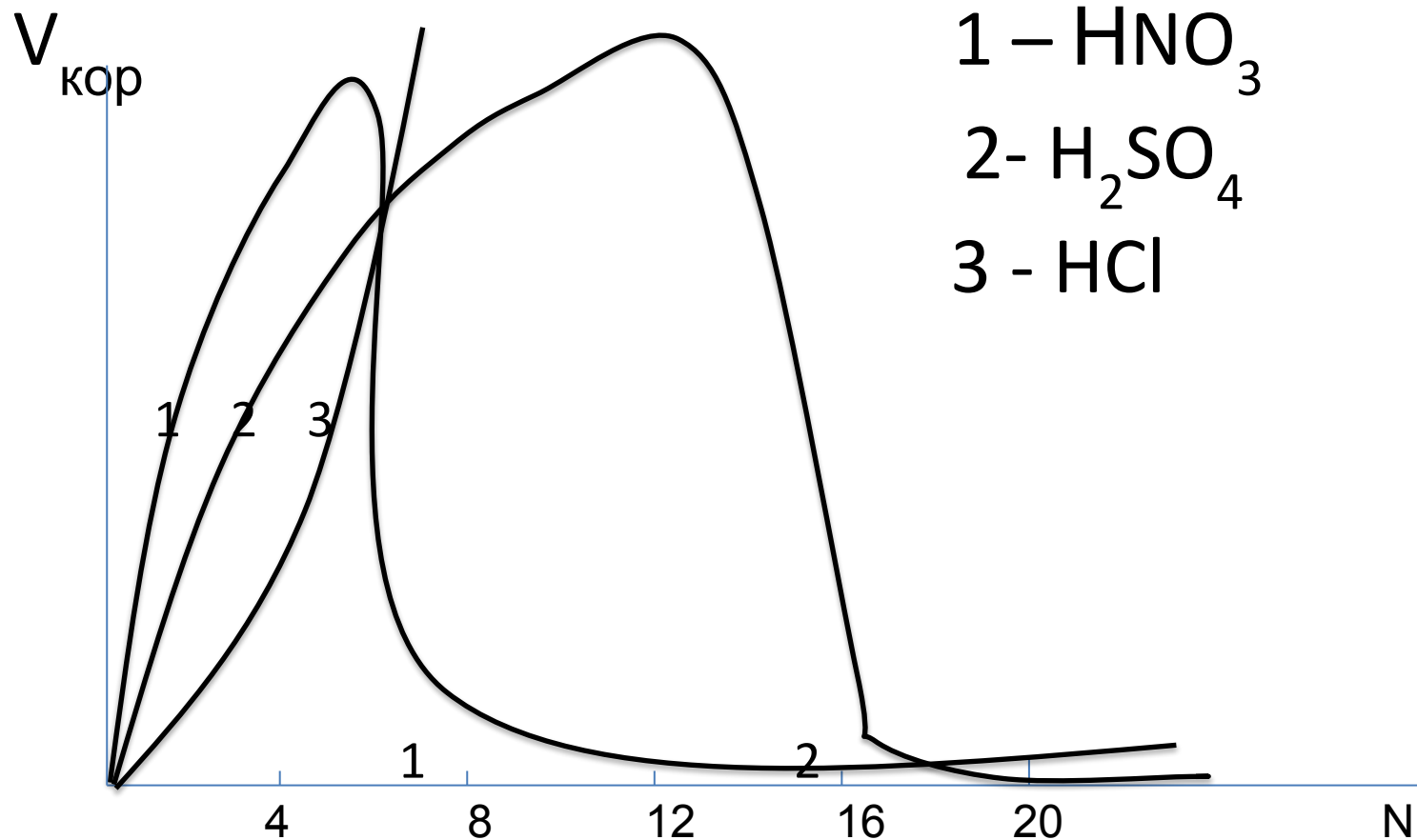
- Слабые кислоты (борная, щавелевая, лимонная) при pH 5-6 достаточно концентрированные и способны растворить пленку оксидов, поэтому для слабых кислот **переход** в область кислотной коррозии наблюдается при более высоких pH = 5-6;
- В сильных кислотах HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и других переход наблюдается при pH 3-4.

Т.е. в переходной зоне слабые кислоты



ВЯТСКИЙ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
УНИВЕРСИТЕТ

# Влияние вида кислоты на коррозию железа







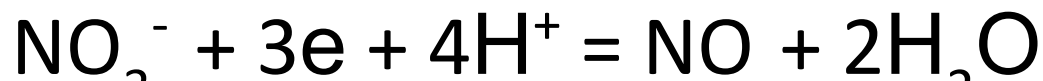
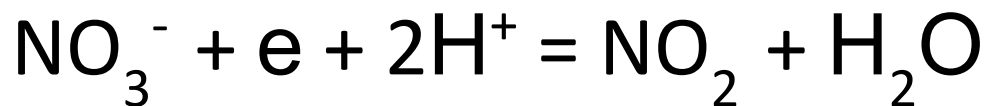
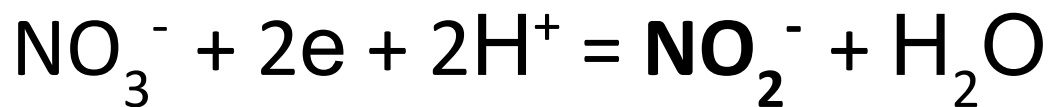
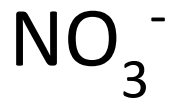
ВЯТСКИЙ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
УНИВЕРСИТЕТ

## Коррозия железа в наиболее распространенных кислотах

Рассмотрим область низких и средних концентраций (до 37%). Такие кислоты часто используются для травления сплавов железа:

самая высокая скорость коррозии в  $\text{HNO}_3$

За счет наличия трех окислителей  $\text{H}^+$ ,  $\text{O}_2$ ,





ВЯТСКИЙ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
УНИВЕРСИТЕТ

## Травление сталей в растворах КИСЛОТ

- Несмотря на самую высокую скорость коррозии железа в  $\text{HNO}_3$  и высокую скорость растворения оксидов для травления углеродистых и низколегированных сталей азотная кислота не используется из-за выделения вредных газов  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NO}$ .
- Для травления этих сталей используются  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{HCl}$



ВЯТСКИЙ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
УНИВЕРСИТЕТ

## Травление сталей в различных кислотах

- $H_2SO_4$  плохо растворяет оксиды, но хорошо травит железо, поэтому травление в этой кислоте в основном основано на их механическом удалении с травящейся детали. Шлама много (оксиды, цементит).
- $HCl$  хорошо растворяет оксиды меньше травит железо, за счет ингибирующего эффекта адсорбированных ионов  $Cl^-$ . Шлама при травлении меньше.



ВЯТСКИЙ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
УНИВЕРСИТЕТ

## Коррозия железа в $\text{HNO}_3$

- Азотная кислота ( $\text{HNO}_3$ ):

максимальная скорость коррозии при 30%  
(Семенова 50%);

далее пассивация за счет адсорбированного кислорода. Появляющиеся в  $\text{HNO}_3$  в результате коррозии азотистая кислота способствует пассивации.

Концентрированная азотная кислота  $> 58\%$  может перевозиться в стальных цистернах.

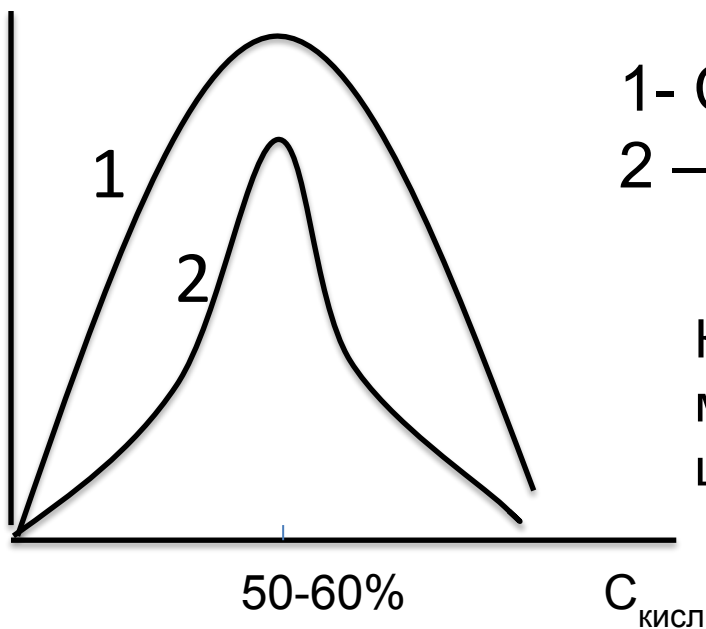
Дымящая  $\text{HNO}_3$  (94-100%) вновь опасна из-за растворения неметаллических составляющих стали: карбидов, оксидов.



ВЯТСКИЙ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
УНИВЕРСИТЕТ

## Коррозия железа в $H_2SO_4$

Максимальная скорость коррозии при концентрации 50-60% (Семенова 47-50%), далее начинает падать. Пассивация в серной кислоте является солевой.



- 1- Скорость коррозии железа.
- 2 – Растворимость  $FeSO_4$

Концентрированную серную кислоту можно перевозить в стальных цистернах



ВЯТСКИЙ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
УНИВЕРСИТЕТ

## Коррозия железа в $\text{H}_3\text{PO}_4$

- Влияние концентрации кислоты сходно с влиянием ее в  $\text{H}_2\text{SO}_4$
- Максимальная скорость коррозии наблюдается при концентрации 65 %.
- Но так как фосфаты значительно менее растворимы, поэтому скорость коррозии в  $\text{H}_3\text{PO}_4$  значительно ниже, чем в  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .



ВЯТСКИЙ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
УНИВЕРСИТЕТ

## Коррозия железа в HF

- До 50% углеродистые и низколегированные стали растворяются очень активно;
- При более высоких концентрациях наблюдается пассивация;
- При концентрации HF более **60%** ее допускается транспортировать в стальных баллонах.



ВЯТСКИЙ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
УНИВЕРСИТЕТ

## Влияние температуры

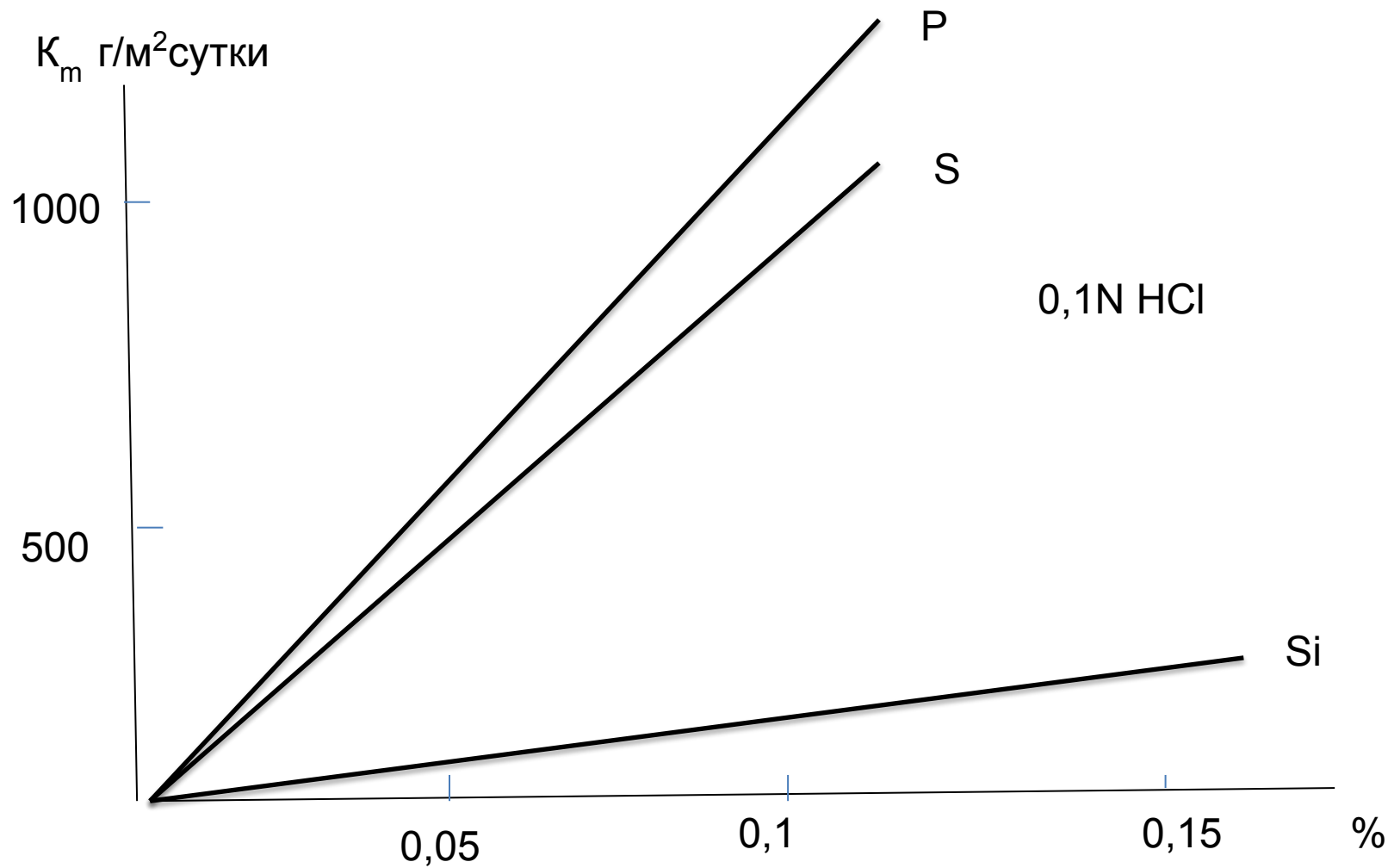
- Чем выше температура, тем выше скорость коррозии.
- Особенно сильно это влияние проявляется в HCl, при повышении температуры на  $10^{\circ}\text{C}$  скорость коррозии удваивается;
- В других кислотах это удвоение происходит при повышении температуры на  $30^{\circ}\text{C}$





ВЯТСКИЙ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
УНИВЕРСИТЕТ

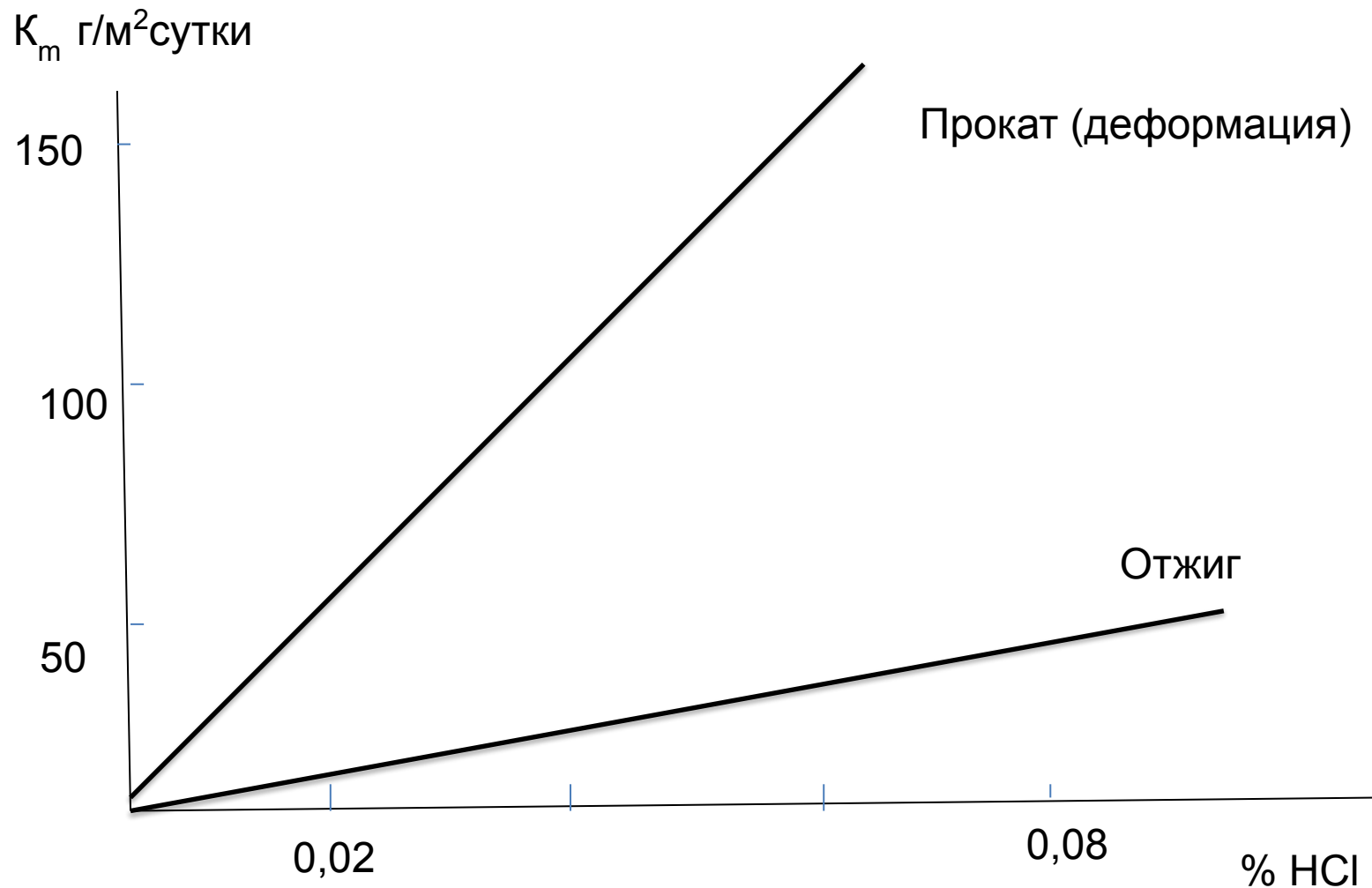
# Влияние на коррозию сталей примесей





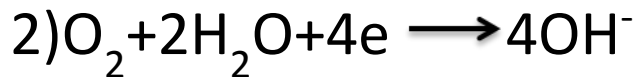
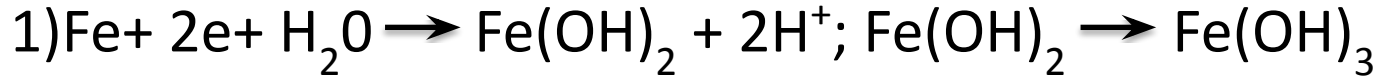
ВЯТСКИЙ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
УНИВЕРСИТЕТ

## Влияние на коррозию стали вида обработки



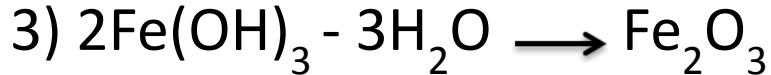


## Коррозия в нейтральных средах



Вначале смесь гидроксидов, плохо связанная с основой

Далее происходит дегидратация гидроксидов



В этом случае продукты коррозии уплотняются и темнеют, коррозия снижается. Дегидратация гидроксидов идет даже в воде.

- ✓ Застарелая ржавчина состоит в основном из оксидов.
- ✓ Гидроксиды травятся быстрее, оксиды травятся значительно медленнее ( время травления увеличивается до 60 минут)



ВЯТСКИЙ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
УНИВЕРСИТЕТ

## Атмосферная коррозия сплавов железа

При наличии в атмосфере газов  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{SO}_2$  в состав продуктов коррозии включаются соли  $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{FeCO}_3$ , которые влияя на упорядоченность продуктов коррозии по разному влияют на скорость коррозии.

В условиях открытой атмосферы появление в составе ржавчины  $\text{CuSO}_4$  уплотняет ржавчину.

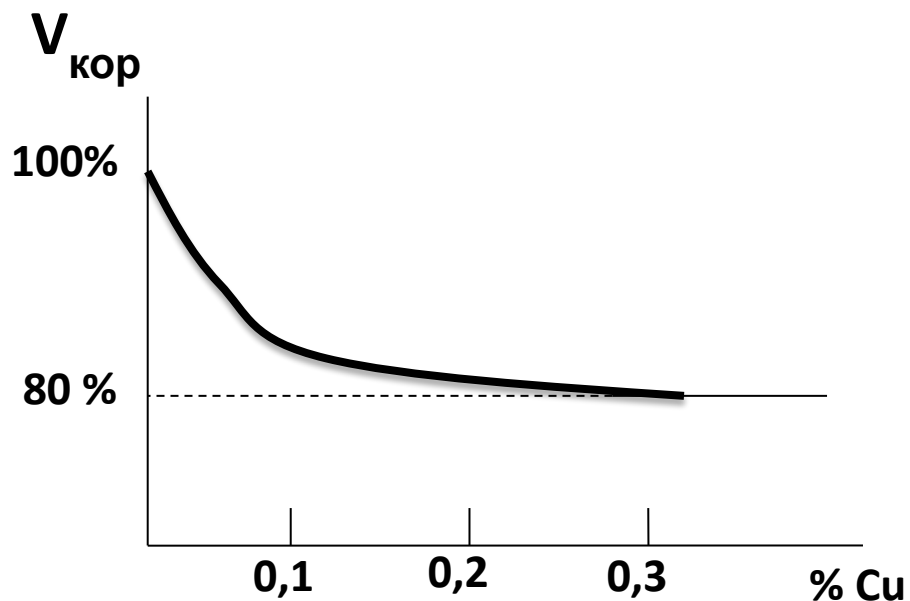
$\text{CuSO}_4$  в составе ржавчины может появиться если сталь легировать в небольшом количестве медью.

В строительные стали медь часто вводится для повышения их стойкости в условиях открытой атмосферы



ВЯТСКИЙ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
УНИВЕРСИТЕТ

## Влияние меди на коррозию стали в условиях открытой атмосферы



10Г2С1Д,  
10ХСН2Д  
09Г2Д,  
15ГФ(Д)



ВЯТСКИЙ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
УНИВЕРСИТЕТ

# Влияние ионов при подводной коррозии

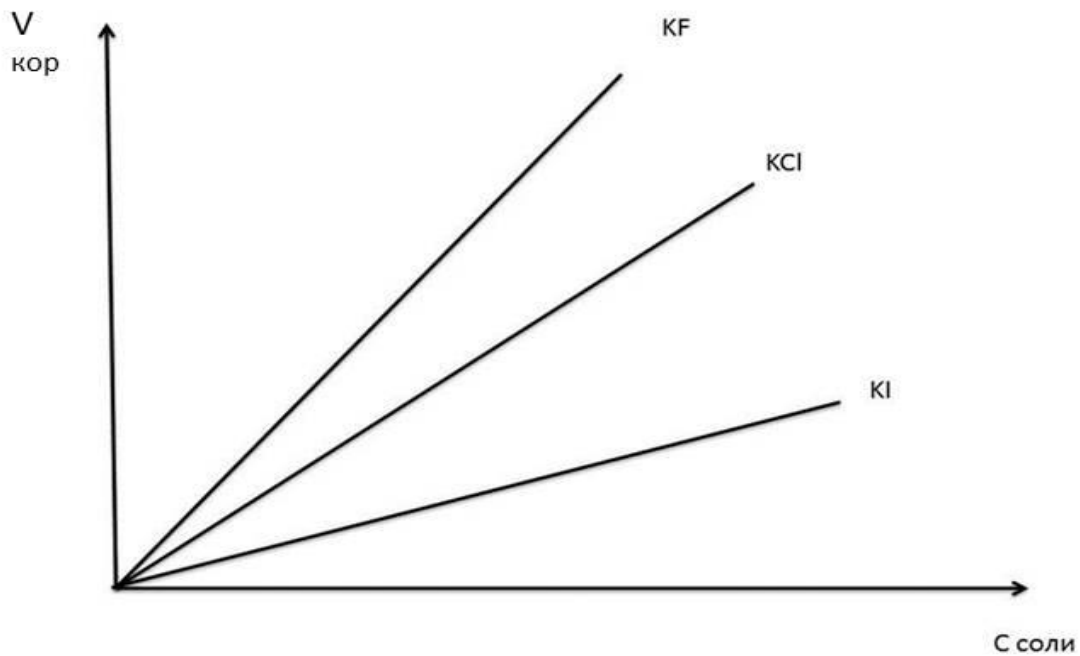
1. Анионы:  $\text{CO}_3^{-2}$ ,  $\text{SO}_4^{-3}$ ,  $\text{SiO}_3^{-2}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{-2}$

- ✓ За счёт повышения электропроводности коррозионной среды
- ✓ За счёт возможности солевой пассивации
- ✓ За счёт адсорбции ионов фтора, хлора, йода, брома.
- ✓ На скорость коррозии влияет растворимость солей, самая высокая ПР у ионов хлора и фтора. В присутствии этих ионов коррозия обычно идет локально.



ВЯТСКИЙ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
УНИВЕРСИТЕТ

## Влияние концентрации соли и вида аниона на скорость коррозии.





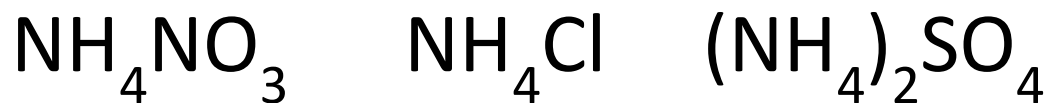
ВЯТСКИЙ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
УНИВЕРСИТЕТ

# Влияние ионов

## 2. Катионы:

$\text{NH}_4^+$  - является комплексообразователем,

$\text{NO}_3^-$  - может работать как дополнительный окислитель, а иногда пассиватор коррозии.

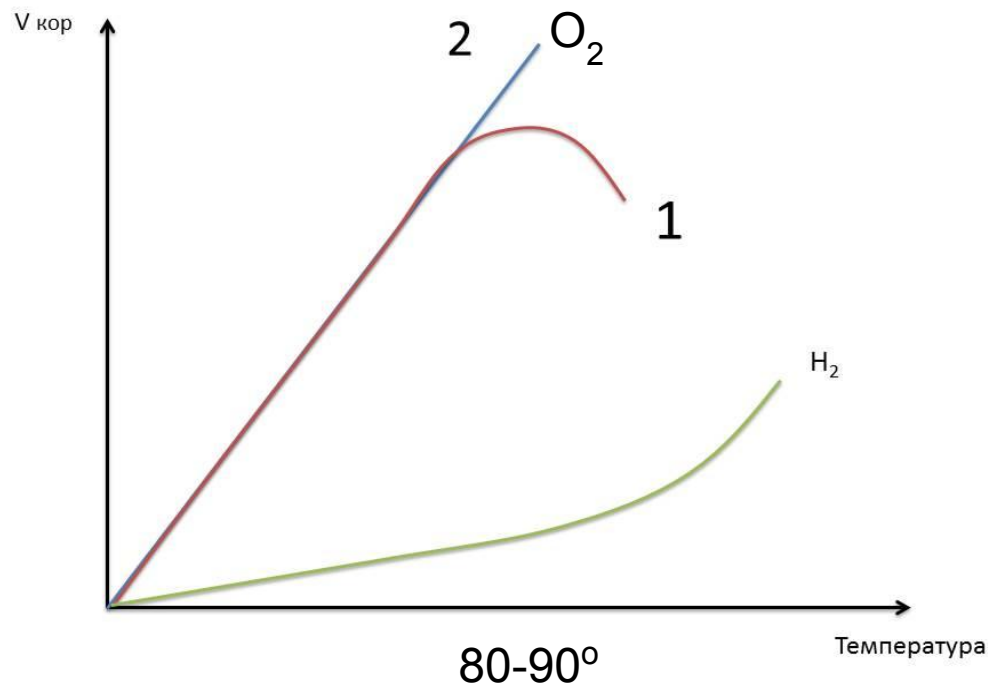






ВЯТСКИЙ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
УНИВЕРСИТЕТ

# Влияние температуры



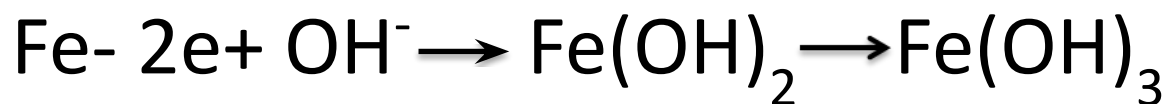
Скорость коррозии удваивается при изменении температуры на  $30^{\circ}C$  в открытой системе.

- 1) Открытая система
- 2) Закрытая система



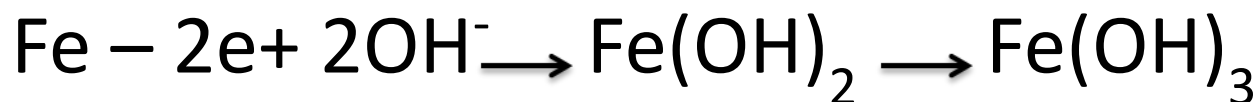
## Коррозия в щелочах

### 1. pH 11,5-13



Железо пассивируется, но пассивация идёт не очень надёжно, если в щелочи появляется ион  $\text{Cl}^-$ , то пойдёт локальная коррозия.

### 2. pH > 13 Одновременно идут две реакции:



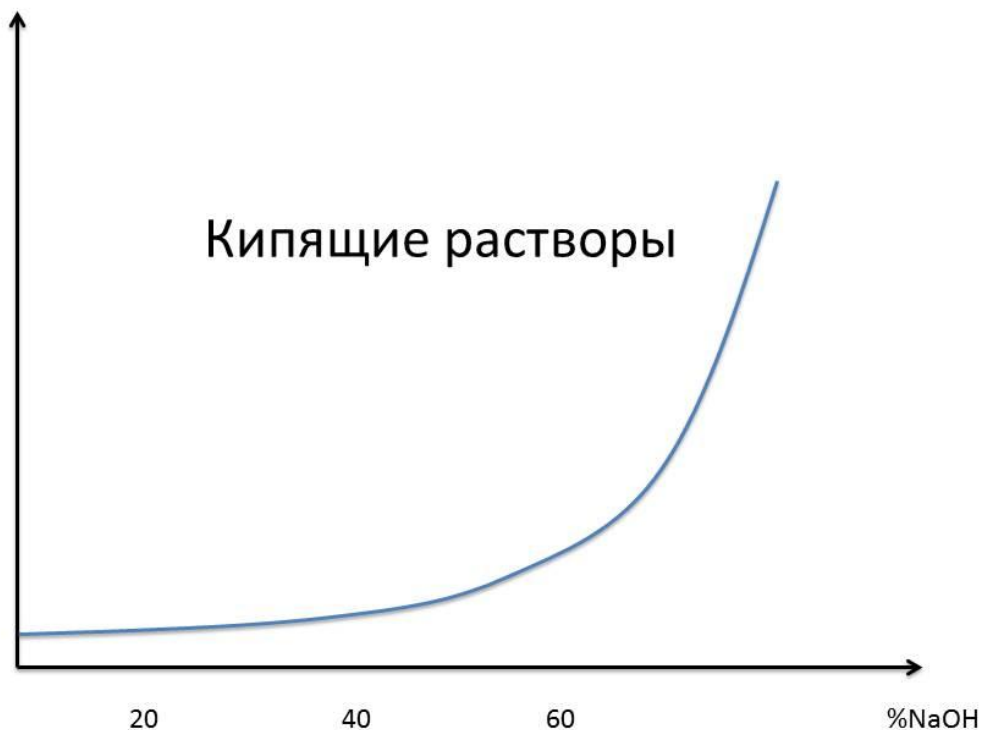
Резкого повышения скорости коррозии не наблюдается.



ВЯТСКИЙ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
УНИВЕРСИТЕТ

# Влияние температуры

Влияние температуры очень велико, особенно опасны кипящие растворы щелочи.





ВЯТСКИЙ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
УНИВЕРСИТЕТ

## Коррозия в щелочах

Наиболее опасными считаются кипящие растворы с концентрацией щелочи более 60%.

Но за счёт двух реакций происходит постоянное наращивание плёнки оксидов, поэтому с ростом времени даже в кипящих растворах скорость коррозии снижается.

Эффект наращивания оксидной и гидроксидной плёнки в щелочных растворах широко используется в практике —

**ВОРОНЕНИЕ**



ВЯТСКИЙ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
УНИВЕРСИТЕТ

## Щелочное коррозионное растрескивание

- ✓ Особенностью коррозии в концентрированных щелочах является появление в них коррозионного растрескивания под напряжением (КРН)
- ✓ Характерно для щелочей высококонцентрированных, больше 30 % и при высокой температуре, кипящие растворы либо близкие к кипящим.
- ✓ Прежде всего коррозионному растрескиванию подвергаются высокопрочные сплавы.
- ✓ Коррозионное растрескивание в щелочах усугубляется при наличии ионов хлора.



ВЯТСКИЙ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
УНИВЕРСИТЕТ

# Виды нержавеющей стали

Коррозионностойкие (нержавеющие) стали и сплавы делят на **5 групп**:

## 1. Стали для слабоагрессивных сред

- **Слабоагрессивные среды** это закрытая атмосфера, коррозия в **питьевой воде** при периодическом высушивании корродирующего металла, сухие пищевые продукты, спиртовые растворы и т.д.
- Среди коррозионностойких сталей для слабоагрессивных сред можно выделить: **хромистые нержавеющие** стали: 08X13, 09X13 (ферритные), 10X13, 12X13 (мартенситно-ферритные), 20X13, 30X13, 40X13 (мартенситные), используемые для изготовления бытовых приборов и посуды
- К таким сталям относятся также более высоколегированные и более устойчивые стали 12X17 и 08X17Т (форнитура автомобилей), а также хроммарганцевые стали 15X17АГ14, 10X14АГ15 (весы, машины и аппараты для сухих пищевых сред), хромникельмарганцевые стали при экономном легировании никелем в пределах 1-3% и 10X14Г14НЗТ, 12X17Г14НЗ (для деталей стиральных машин, оборудования прачечных и холодильников).



ВЯТСКИЙ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
УНИВЕРСИТЕТ

## Нержавеющие стали для применения в солевых средах

- **Вторая группа** коррозионностойких (нержавеющих) сталей применяется в солевых средах при невысоких температурах, в частности при морской коррозии. Повышенная коррозионная стойкость достигается **дополнительным экономным** легированием сталей Ni (4 – 8 %).
- Однако в горячих солевых растворах, особенно в растворах хлоридов, такие стали могут подвергаться питтинговой коррозии.
- К такого рода сталям относятся: 09X15H8Ю, 07X16H6, 08X17H5M3 (сталь используется в сернокислых средах), 09X17H7Ю, 09X17H7Ю1 (стали применяются в условиях морской коррозии).



ВЯТСКИЙ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
УНИВЕРСИТЕТ

## Нержавеющие стали для сред со средней коррозионной активностью

- Под средами со **средней коррозионной агрессивностью** понимают растворы **солей при разных температурах**, а также **слабые растворы некоторых кислот**.
- Среди этих сталей можно выделить:
- **а)** стали – заменители высоконикелевых: 15X25Т, 15X28 (второй порог легирования по хрому), 08X22Н6Т, 12X21Н5Т (двухфазные стали с повышенным содержанием хрома, но экономным легированием по никелю).
- Помимо сред со средней коррозионной агрессивностью эти стали используются часто и для слабоагрессивных сред, в которых они обладают более высокой надёжностью, чем стали группы 1;
- **б)** стали с оптимальным или близким к нему соотношением хрома и никеля.  
 $Cr : Ni = 18 : 9, 18 : 10;$
- Такие стали имеют аустенитную структуру. К этой группе относятся стали: 17X18Н9, 12X18Н9, 12X18Н10Б, 08X18Н10, 12X18Н12Т, 08X18Н12Б, 06X18Н11 и т.д.
- Это наиболее распространенная группа нержавеющих сталей.





ВЯТСКИЙ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
УНИВЕРСИТЕТ

## Стали для применения в средах с повышенной коррозионной агрессивностью

- Эти стали разрабатывались с целью повышения химического сопротивления в горячих растворах NaCl и в растворах кислот (серной, азотной, Фосфорной) при повышенных температурах.
- Для повышения стойкости сталей в хлоридах и кислотах применяется дополнительное легирование их **молибденом и медью**, причём в сталях этой группы часто стремятся сохранить аустенитную структуру, удобную в технологическом отношении, что требует дополнительного легирования сталей никелем. В связи с высоким содержанием легирующих компонентов, в первую очередь никеля, стали этой группы достаточно дороги.
- Примером сталей этой группы служат стали: 10X17H13M2T, 08X17H13M3T, 08X17H15M3T,
- А также высоколегированные стали 04XH28MдТ, 03XH28MдТ, 06XH28MT (обозначаются как сплавы).
- Эти стали в растворах горячей серной и тем более соляной кислот не устойчивы. Для повышенной стойкости в горячих растворах кислот применяется группа сплавов для весьма агрессивных сред.



ВЯТСКИЙ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
УНИВЕРСИТЕТ

## Сплавы на никелевой основе для весьма агрессивных сред

- Под средами с **весьма высокой агрессивностью** понимаются **горячие растворы серной и соляной кислот**. В таких агрессивных средах из металлических материалов наиболее устойчивыми являются сплавы на никелевой основе.
- Например, сплав **ХН65МВ** устойчив при повышенной температуре в серноокислых и соляноокислых средах, в концентрированной уксусной кислоте.
- Сплав **Н70МФ** рекомендован к использованию в серноокислых, соляноокислых растворах, сплав более устойчив к межкристаллитной коррозии.