

Лекция №7

Тема: Коррозия основных конструкционных металлов. Коррозия меди, алюминия и их сплавов.

План

1. Общая электрохимическая характеристика меди.
2. Влияние среды на коррозию сплавов на основе меди.
3. Сплавы меди и их характеристика.
4. Общая электрохимическая характеристика алюминия.
5. Влияние среды на коррозию алюминия и его сплавов.
6. Сплавы на основе алюминия.

1. Общая электрохимическая характеристика меди

Стандартный электродный потенциал меди равен:

$$\varphi^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = +0,34 \text{ В} \quad \text{и} \quad \varphi^0_{\text{Cu}^+/\text{Cu}} = +0,52 \text{ В.}$$

Поэтому термодинамически более вероятным процессом является образование двухвалентных ионов меди. Стационарный потенциал меди в 3 % растворе NaCl и 1 н растворе HCl также больше нуля и равен соответственно + 0,06 и + 0,15 В. Поэтому медь не может корродировать с водородной деполяризацией. Коррозия меди возможна только с кислородной деполяризацией, и в раствор электролита переходят катионы Cu^{2+} . При взаимодействии первичных продуктов коррозии катионов Cu^{2+} и анионов OH^- образуется труднорастворимый гидроксид меди (II). В присутствии сероводорода образуется CuS, углекислого газа – $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$, сернистого газа – $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$. Гидроксид (II) может превращаться в оксид меди (II).

Скорость коррозии меди контролируется скоростью катодного процесса.

2. Влияние среды на коррозию сплавов на основе меди

С увеличением и уменьшением pH раствора электролита скорость коррозии меди увеличивается, что связано с амфотерным характером гидроксида меди (II) (Рис.1).

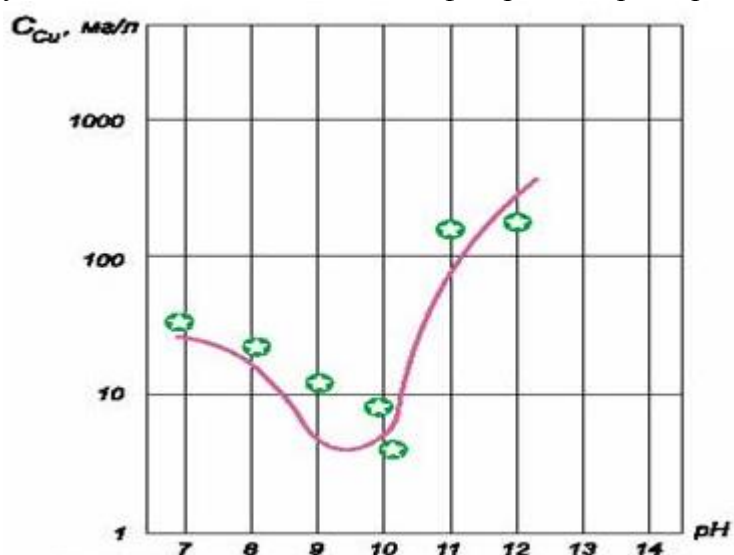


Рисунок 1. Коррозия меди в зависимости от pH среды.

Медь корродирует с большой скоростью в аэрированных аммиачных и цианистых растворах с образованием комплексных ионов $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ и $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{2-}$. Следует подчеркнуть, что в этих растворах коррозия меди протекает только в присутствии кислорода. В воде и нейтральных растворах, не содержащих соединений, которые могут с

катионами меди образовывать комплексные ионы, медь обладает высокой коррозионной стойкостью.

В атмосферных условиях высокая коррозионная стойкость меди связана с образованием на ее поверхности защитных пленок, состоящих из продуктов коррозии – $\text{Cu}(\text{OH})_2$, $\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{CuCO}_3$. В присутствии сернистого газа образуется пленка $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$, не обладающая защитными свойствами, в результате чего коррозия меди значительно усиливается.

В неокислительных кислотах – соляной и разбавленных серной, фосфорной, уксусной – в отсутствие кислорода медь устойчива, а в присутствии его подвергается коррозии с кислородной деполаризацией.

В растворе серной кислоты при протекании анодного процесса образуются катионы меди Cu^{2+} , а в соляной кислоте – комплексные анионы $[\text{CuCl}_4]^{2-}$. Образование комплексных анионов $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ облегчает анодный процесс. В результате чего скорость коррозии в аэрированном растворе HCl больше, чем в растворе H_2SO_4 .

Окислительные кислоты, такие, как азотная, концентрированная серная, хромовая вызывают коррозию меди и ее сплавов. При этом разбавленная азотная кислота восстанавливается до оксида азота (II), концентрированная – до оксида азота (IV), а серная кислота – до оксида серы (IV).

В растворах окислительных солей тяжелых металлов, например, FeCl_3 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ медь также подвержена коррозии.

Медь не стойка в сероводороде, сере и некоторых соединениях серы.

3. Сплавы меди и их характеристика.

Более 50 % меди используется в электротехнической промышленности, 30–40% – для изготовления сплавов, а остальная часть – для изготовления теплообменников, холодильников, вакуумных аппаратов. В промышленности находят широкое применение сплавы меди : бронзы (сплавы систем Cu-Sn , Cu-Al , Cu-Be и др.), латуни (Cu-Zn), мельхиор (Cu-Ni) и др.

Медь со многими металлами дает твердые растворы. Поэтому структура медных сплавов в основном однородна. Медь передает сплавам термодинамическую устойчивость.

Для медных сплавов характерны те же основные условия протекания коррозионного процесса, что и для чистой меди: они достаточно устойчивы в солевых растворах и в разбавленных неокислительных кислотах.

Медь может применяться в промышленности в производстве формалина в колоннах дистилляции, если формалиновые смеси не содержат муравьиной кислоты и в аппараты не попадает воздух. В кипящей смеси формальдегида, воды и метилового спирта скорость коррозии меди не превышает 0,05 мм/год.

Медь имеет температуру плавления 1083°C и не является жаростойким материалом. Однако в некоторых конструкциях она эксплуатируется при повышенных температурах.

Легирование меди другими компонентами может изменить скорость газовой коррозии сплава. Наиболее сильно повышается стойкость меди к газовой коррозии при легировании ее бериллием (до 2,5 %) , магнием (до 5%) и алюминием (до 5 %). Для работы при высоких температурах до 900°C применяют алюминиевые (до 10% Al) и бериллиевые бронзы.

Латуни – это сплавы меди с цинком. Латуни при содержании в них до 39% Zn представляют собой твердый раствор и называются α -латунями, при содержании от 47 – 50% Zn – β -латунями, а при содержании от 39 до 47% Zn – это двух-фазный сплав $\alpha+\beta$ -латуни.

Латуни по коррозионной стойкости в атмосферных условиях занимают промежуточное положение между медью и цинком.

Специальные латуни дополнительно легируются Si, Al, Ni, Cr, Mn и др. Специальные латуни по коррозионной стойкости не уступают меди. Введение в простую латунь алюминия, марганца или никеля повышает стойкость сплава к атмосферной коррозии, а введение кремния – в морской воде.

Латуни широко применяются в качестве материала для труб конденсаторов в паросиловых установках, особенно для корабельных конденсаторов, охлаждаемых быстро протекающей морской водой.

Для простых латуней характерен вид коррозии, который называется обесцинкованием. Латунь на отдельных участках поверхности подвергается специфическому разрушению, в результате которого возникает рыхлый слой меди. Вначале в раствор переходят одновременно цинк и медь. Затем ионы меди вторично выделяются из раствора, а образовавшийся осадок меди, выполняя роль добавочного катода, ускоряет электрохимическую коррозию латуни. В результате в раствор переходят ионы цинка, и с течением времени коррозия распространяется так глубоко, что приводит к образованию сквозных повреждений. Если процесса обесцинкования не происходит, то скорость разрушения латуней в морской воде невелика и составляет 0,008–0,01 мм/год.

Для уменьшения обесцинкования латуней сплав дополнительно легируют оловом, никелем, алюминием, а чаще всего мышьяком в количестве 0,001–0,012 %.

Латуни в условиях эксплуатации склонны к коррозионному растрескиванию. Это явление наблюдается при наличии в атмосфере аммиака или сернистого ангидрида, а также в растворах, содержащих аммиак, комплексные аммиачные или цианистые соли. Дополнительное легирование латуней небольшими добавками кремния (0,5 %) повышает их стойкость к коррозионному растрескиванию. Кремнистые латуни, содержащие не более 1 % Si при 20% Zn, обладают хорошими механическими и технологическими свойствами.

Для изготовления теплохимических аппаратов чаще всего применяют латуни марок ЛМц58–2 с содержанием марганца 1–2% и ЛО70–1 с содержанием олова 1–1,5 %. Латунь ЛО70–1 стойка в морской воде, поэтому ее называют «морской латунью» или «адмиралтейским металлом».

Бронзы – это сплавы меди с оловом, а также с алюминием, кремнием, марганцем и т.д.

Оловянистые бронзы содержат не более 13,8 % Sn, чаще – 8 – 10% Sn. Они представляют собой твердые растворы. Оловянистые бронзы имеют хорошую коррозионную устойчивость в разбавленных минеральных неокислительных кислотах, в морской воде, в щелочных растворах (исключая аммиачные). Они имеют хорошие антифрикционные свойства и обладают прекрасными литейными качествами.

Алюминиевые бронзы содержат до 9–10% Al и имеют однофазную структуру. Эти бронзы стойки в разбавленных растворах кислот, в том числе в соляной, фосфорной, уксусной, лимонной и многих других органических кислотах. Особенно высокой коррозионной стойкостью отличается алюминиевая бронза с содержанием 9,8 % Al и алюминиевая бронза, содержащая дополнительно 4 % железа (Бр.АЖ9–4).

Кремнистые бронзы могут содержать до 15 % кремния, но только при содержании кремния до 3–4 % сплав имеет структуру твердого раствора.

В химической промышленности применяются кремнистые бронзы, дополнительно легированные марганцем (Бр.КМц–1) и никелем (Бр.КН1–3). Они используются для изготовления аппаратуры, работающей под давлением, а также для реакторов взрывоопасных веществ, так как такие бронзы не дают искр при ударе.

4. Общая электрохимическая характеристика алюминия

Алюминий и его сплавы по масштабам производства и применения в промышленности занимают одно из первых мест.

Стандартный электродный потенциал алюминия равен $\varphi^0_{\text{Al}^{3+}/\text{Al}} = -1,66 \text{ В}$, что указывает на его низкую термодинамическую устойчивость. Однако алюминий обладает высокой коррозионной стойкостью во многих агрессивных средах благодаря склонности к пассивированию. Несмотря на химическую активность алюминия, оксидная пленка, образующаяся на его поверхности, инертна, и защищает поверхность от дальнейшего окисления. Толщина оксидной пленки на только что раскатанном листе алюминия 2,5 нм и за несколько лет ее толщина может достигнуть 10-20 нм. Наличие оксидной пленки повышает электродный потенциал алюминия. Так, например, в 3% растворе NaCl электродный потенциал алюминия составляет $-0,55 \text{ В}$. В соответствии с величиной электродного потенциала алюминий в нейтральных растворах электролитов и в воде может корродировать и с кислородной и с водородной деполяризацией. При взаимодействии первичных продуктов коррозии катионов Al^{3+} и анионов OH^- при $\text{pH} > 4$ образуется труднорастворимый гидроксид алюминия $\text{Al}(\text{OH})_3$, который может превращаться в оксид алюминия $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

5. Влияние среды на коррозию алюминия и его сплавов

Образующаяся на поверхности алюминия оксидная и гидроксидная пленки обладают защитными свойствами и поэтому алюминий имеет высокую коррозионную стойкость в нейтральных растворах электролитов, не содержащих активаторов, в атмосферных условиях и в средах, содержащих H_2S , SO_2 , NH_3 , в воде при нагревании. Увеличение и уменьшение pH среды приводит к увеличению скорости коррозии алюминия (рис. 2), что связано с амфотерными свойствами оксида и гидроксида алюминия.

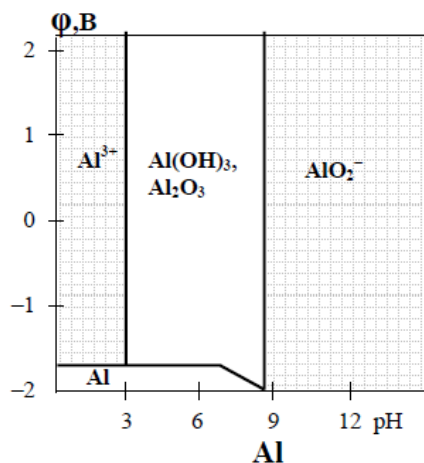
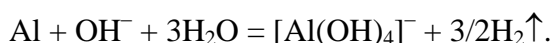
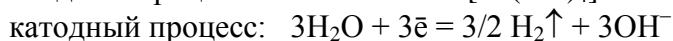
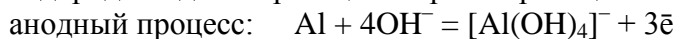


Рисунок 2. Зоны коррозионной устойчивости алюминия в зависимости от pH. Заштрихованная область - область коррозии.

Амфотерные свойства гидроксида алюминия определяют его коррозию с водородной деполяризацией в растворах щелочей:



В нейтральных растворах солей коррозия алюминия зависит от природы аниона. Галоидные ионы разрушают оксидную пленку, причем ионы F^- и Cl^- оказывают более сильное разрушающее действие, чем ионы Br^- и I^- . Стойкость алюминия высока в растворах солей, обладающих окислительными свойствами, таких, как хромовокислые и азотно-кислые. Поэтому алюминий применяют в производстве аммиачной селитры и капралактама.

Коррозионная стойкость алюминия велика в концентрированных растворах азотной и серной кислот, которые обладают высокими окислительными свойствами.

При высоких концентрациях HNO_3 коррозионная стойкость алюминия выше, чем нержавеющей стали марки 12Х18Н9. Поэтому алюминий используют в производстве концентрированной азотной кислоты по методу прямого синтеза.

Средние концентрации серной кислоты опасны для алюминия. Но он стоек в разбавленной и концентрированной H_2SO_4 при $20^\circ C$, а в олеуме – при температурах до $200^\circ C$. Это позволяет использовать алюминий в производстве олеума и хлорсульфоновой кислоты.

В фосфорной и уксусной кислотах, а также во многих органических средах алюминий при комнатной температуре устойчив.

Алюминий и его сплавы широко применяют в промышленности в производстве уксусной кислоты и формальдегида. Алюминий достаточно стоек к действию уксусной кислоты любых концентраций от 1 до 99 масс.% при температурах, не превышающих $65^\circ C$. В кипящих растворах кислоты алюминий нестойк за исключением концентраций 98–99,8 % CH_3COOH (табл. 9).

Таблица 1 – Скорость коррозии алюминия в уксусной кислоте, мм/год

	Концентрация кислоты, масс. %	Температура, $^\circ C$	Скорость коррозии, мм/год
Алюминий (99,7%)	3–30	20	0,011
	–	кипение	9,1
	40	20–50	0,08
	–	кипение	6,4
	98–98,8	20	0,001
	–	50	0,007
	–	кипение	0,17

Сильное влияние на разрушение алюминия и его сплавов оказывает капельно-жидкая и парообразная ртуть. Достаточно непродолжительного контакта алюминия со ртутью, чтобы он начал быстро разрушаться в жидких средах, а иногда и во влажной атмосфере. Как показали исследования американских специалистов, коррозию алюминия в уксусной кислоте вызывает присутствие ртути в концентрации 0,000004 масс.%.

Скорость коррозии алюминия в нейтральных и кислых средах увеличивается в присутствии железа, меди, кремния. Алюминий с железом образует интерметаллическое соединение $FeAl_3$, а с медью $CuAl_2$, электродные потенциалы которых положительнее, чем алюминия. Поэтому они являются эффективными катодами. Кремний оказывает отрицательное влияние на коррозионную стойкость алюминия, если он находится в свободном состоянии.

При закалке алюминия примеси меди, кремния переходят в твердый раствор, в результате чего его коррозионная стойкость повышается.

В производстве формальдегида из алюминия (чистота $\geq 99,5$ %) изготавливают реакторы, дистилляционные колонны, теплообменники. Алюминиевые колонны для разделения формальдегидных растворов работают под давлением от 0,01 до 0,05 МПа. Для аппаратов с большим давлением употребляют сплав, легированный, %: 3,5 Mg; 0,25

Cr; 0,1 Mn; 0,2 Zn; 0,45 Fe+ + Si. Срок службы этого сплава, так же как и чистого алюминия, оценивают в 10 лет.

Сернистые соединения в газовых средах на алюминий не действуют. Поэтому алюминий применяют при изготовлении аппаратов для вулканизации каучука и переработки сернистых нефтей.

Сухой хлористый водород и газообразный NH_3 так же не действуют на алюминий.

Коррозионная стойкость алюминия зависит во многом от наличия примесей в его составе. При необходимости иметь алюминий максимальной коррозионной устойчивости, применяемый для изготовления химической аппаратуры и плакирующего материала, следует использовать алюминий высокой чистоты, например марки АВ1 и АВ2 с содержанием алюминия 99,90% и 99,85% соответственно, или в менее ответственных случаях марки А00 и А0 с содержанием алюминия 99,7 % и 99,6 %.

6. Сплавы на основе алюминия.

В настоящее время в промышленности находят применение сплавы алюминия с медью, магнием, цинком, кремнием и марганцем.

– *дюралюмины* - сплавы алюминия состава: (2,0–7,0) % Cu; (0,4–1,8)% Mg; (0,3–0,9) % Mn (марки Д1, Д6, Д8, Д16, Д20).

силумины - сплавы алюминия состава: (0,8–13,0) % Si; (0,2–4,5)% Cu; (0,5–13) % Mg (марки АЛ11, АЛ13, АЛ20, АЛ25).

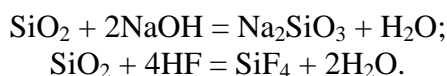
Дюралюминий обладает высокой механической прочностью и низкой коррозионной устойчивостью. После закалки дюралюминий представляет собой пересыщенный твердый раствор.

Высокие механические свойства дюралюминий приобретает лишь после естественного или искусственного старения.

При естественном старении в закаленном дюралюминии не происходит заметных структурных изменений и существенного снижения коррозионной стойкости. При искусственном же старении по границам зерен выпадают интерметаллиды CuAl_2 , которые являются катодными составляющими. Поэтому дюралюминий после искусственного старения имеет более низкую коррозионную стойкость, чем после естественного старения. При выпадении интерметаллидов CuAl_2 по границам зерен в виде непрерывной цепочки дюралюминий склонен к межкристаллитной коррозии. Это связано с тем, что вблизи границ возникает зона, сильно обедненная медью: концентрация меди снижается от 2,0 – 7,0 до 0,3 – 0,5 %. Электродный потенциал интерметаллида CuAl_2 и тела зерна больше, чем обедненной зоны, в результате чего эта зона подвергается усиленной коррозии.

При значительных выдержках в процессе искусственного старения возможна коагуляция интерметаллидов и нарушение непрерывности цепочки, в результате чего коррозионная стойкость дюралюминия повышается. Дюралюминий при наличии непрерывной цепочки выделений интерметаллидов CuAl_2 по границам зерен подвергается коррозионному растрескиванию в атмосферных условиях, в растворах хлоридов.

Силумины обладают хорошими литейными свойствами и коррозионной стойкостью в окислительных средах. Их поверхностный защитный слой состоит из Al_2O_3 и SiO_2 . Однако эти пленки разрушаются в щелочах и в плавиковой кислоте:



Добавление марганца или магния в алюминиево–медный сплав улучшает его механическую прочность и коррозионную устойчивость. Эти сплавы под названием **магналин** содержат от 4 до 12% Mg, до 1 % Mn и иногда 0,1 % Ti (марки АМц и АМг) и сочетают в себе высокие механические и противокоррозионные свойства.

Сплавы на основе алюминия нестойки при контакте со многими металлами и сплавами. Особенно опасен контакт с медью и ее сплавами, а также с железом и сплавами на его основе.

Для защиты от коррозии алюминиевых сплавов применяют плакирование алюминием, анодирование (анодное окисление) в растворах серной и хромовой кислот с последующим наполнением оксидной пленки в растворе хромпика, хромирование с последующей окраской или без нее.