

**Коррозия и защита от коррозии.
Размерная обработка**

Васильев Сергей Юрьевич
(wasq@elch.chem.msu.ru)

<http://www.elch.chem.msu.ru/rus/prgfnm.htm>

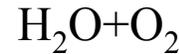


Коррозия

10.5

самопроизвольное разрушение металлов при контакте с окружающей средой

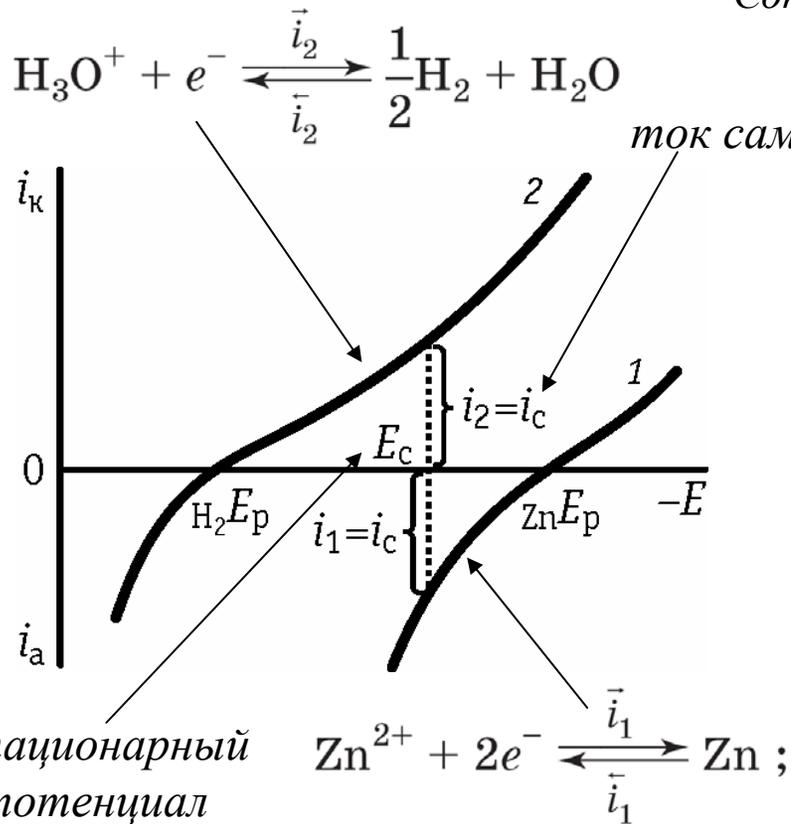
**Электрохимическая
коррозия**



**Газовая
коррозия**



Сопряженные электрохимические процессы



Стационарный потенциал

Равновесный потенциал

\neq

1. Реализуется при:

$$\sum_k \vec{i}_k = \sum_k \bar{i}_k$$

$$\vec{i} = \bar{i}$$

2. Состав системы

Изменяется

Постоянен

3. От состояния поверхности и т.д.

Зависит

Не зависит

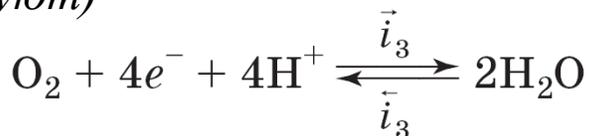
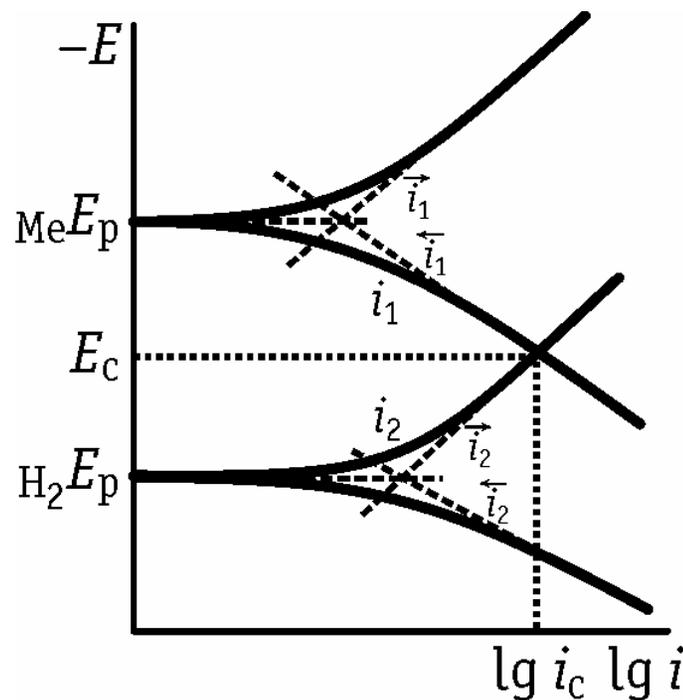
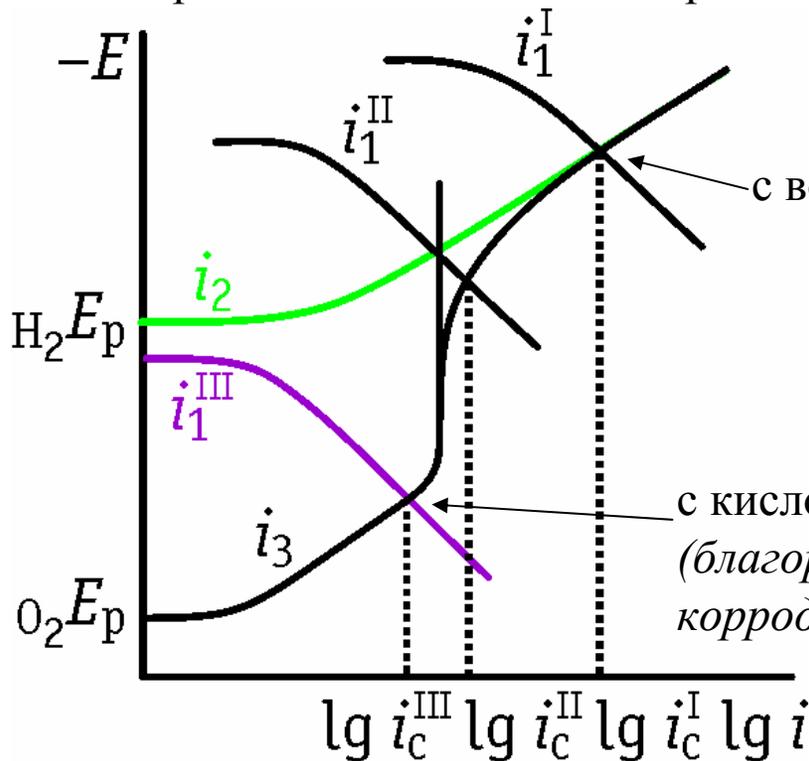
Электрохимическая коррозия

E_c – стационарный (бестоковый) потенциал металла
(open circuit potential, OCP)

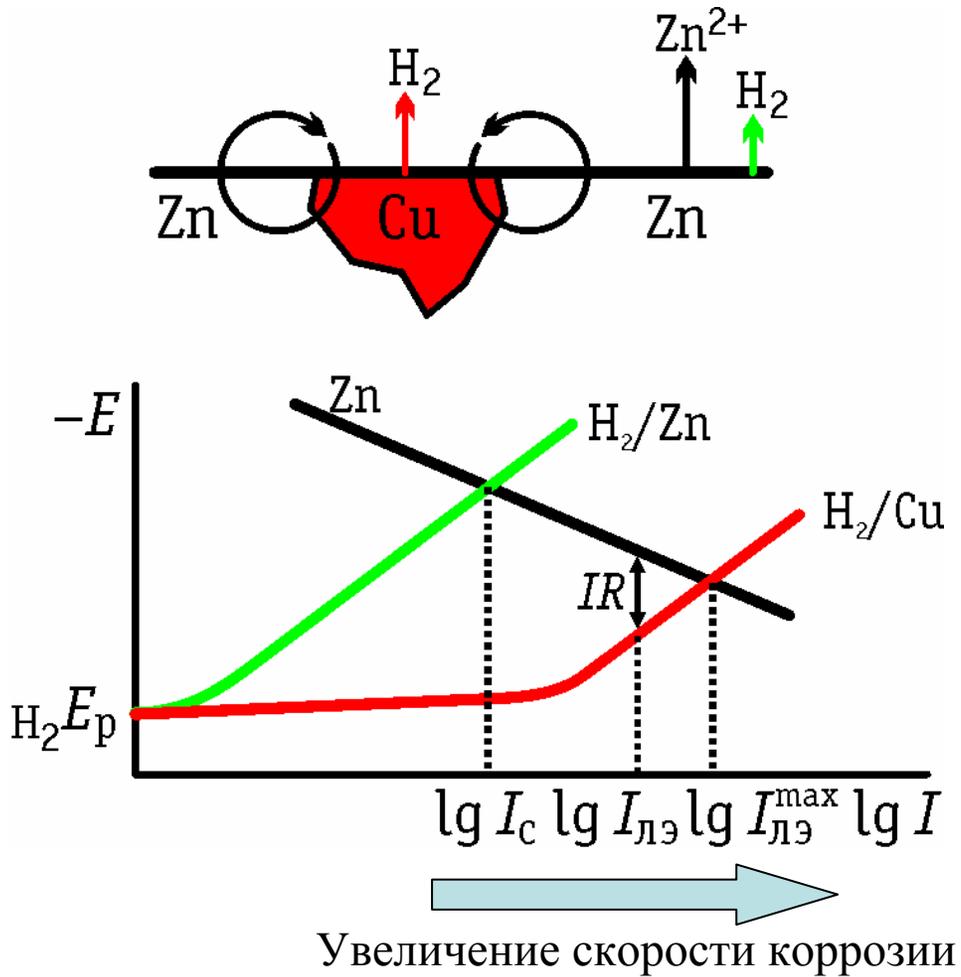
i_c – ток саморастворения = скорость коррозии

Независимые методы определения i_c :

- химический анализ раствора, объема газа
- потеря массы металла
- радиоактивные индикаторы



Локальный элемент



**Столб Индры
(Индия, Дели)**

Высота: 7.5 м

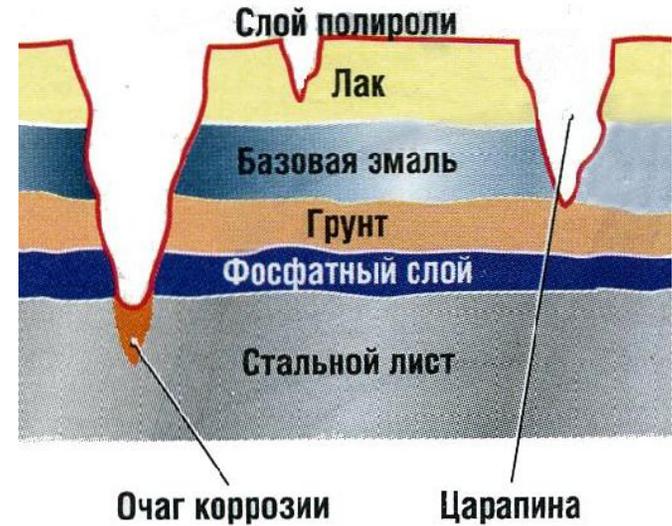
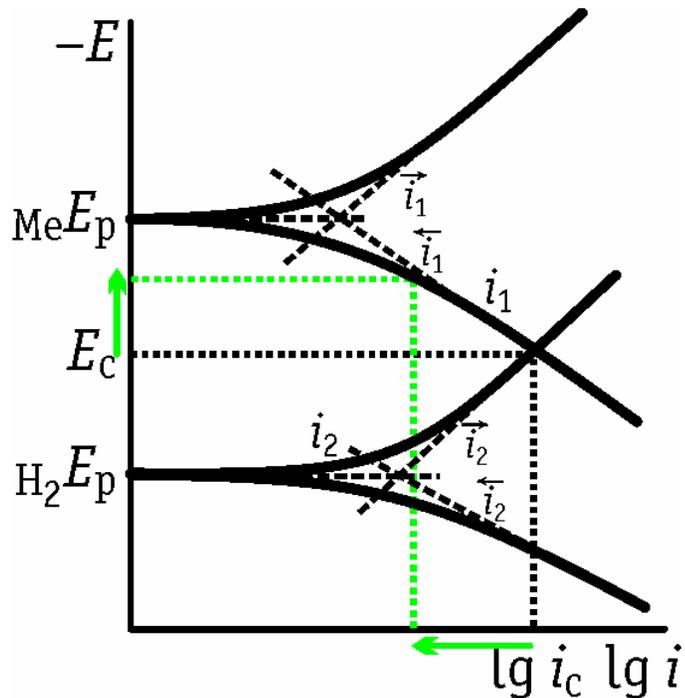
Диаметр: 48 см

Масса: 7 тонн

Возраст: более 1500 лет

Защита от коррозии

- Изоляция поверхности от влияния среды (лаки, краски и пр.)
- Катодная защита (катодная поляризация металла внешним источником тока)

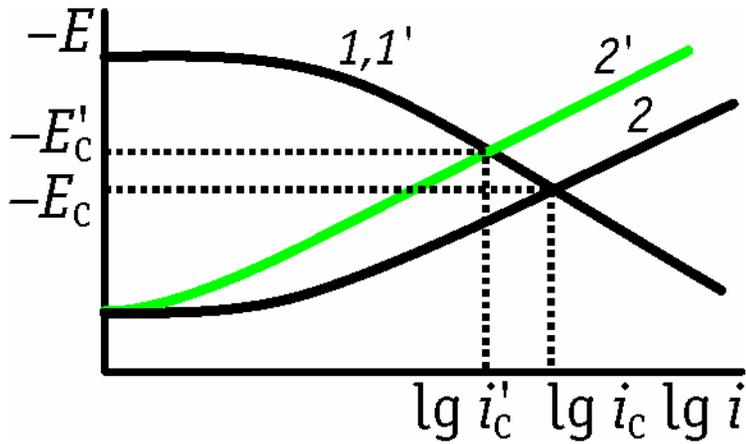


Протекторы из магниевых сплавов

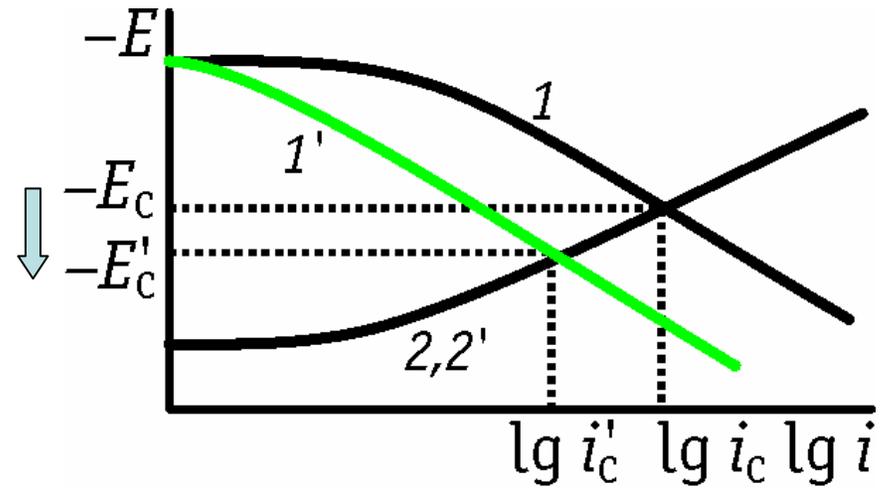
- Протекторная защита (катодная поляризация металла при подключении менее благородного металла)

Ингибиторы коррозии

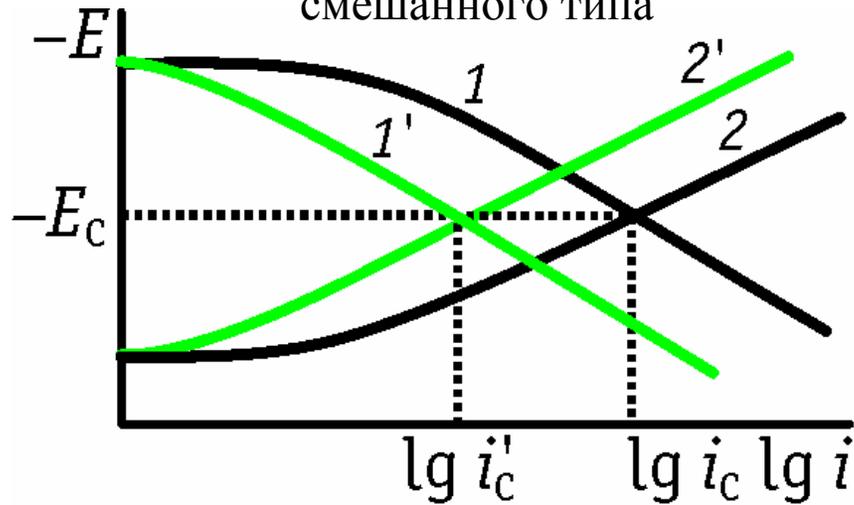
катодного типа



анодного типа



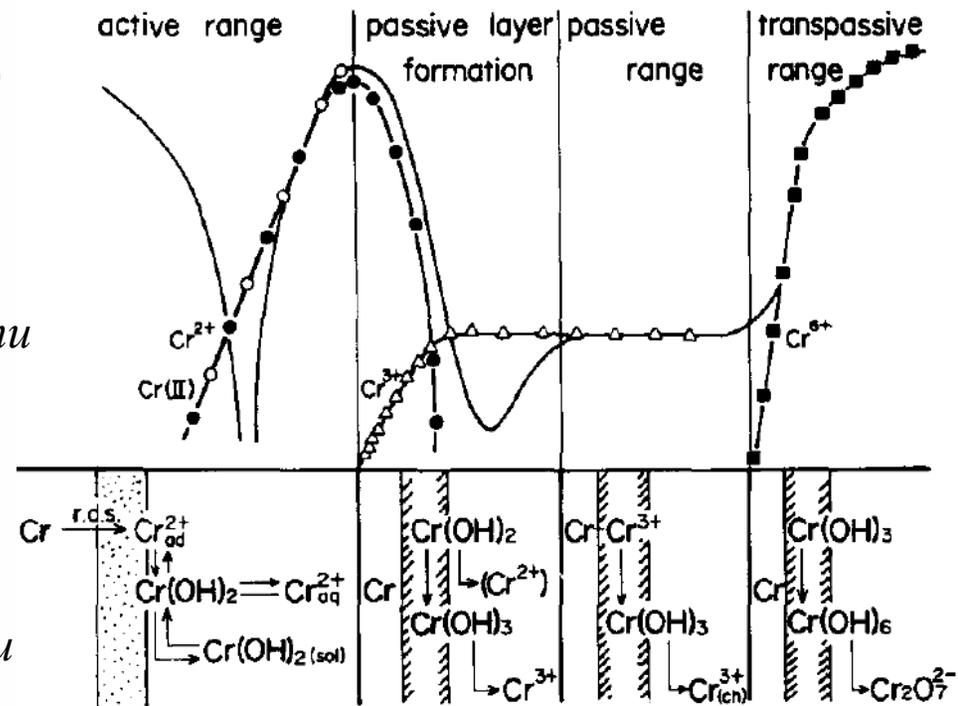
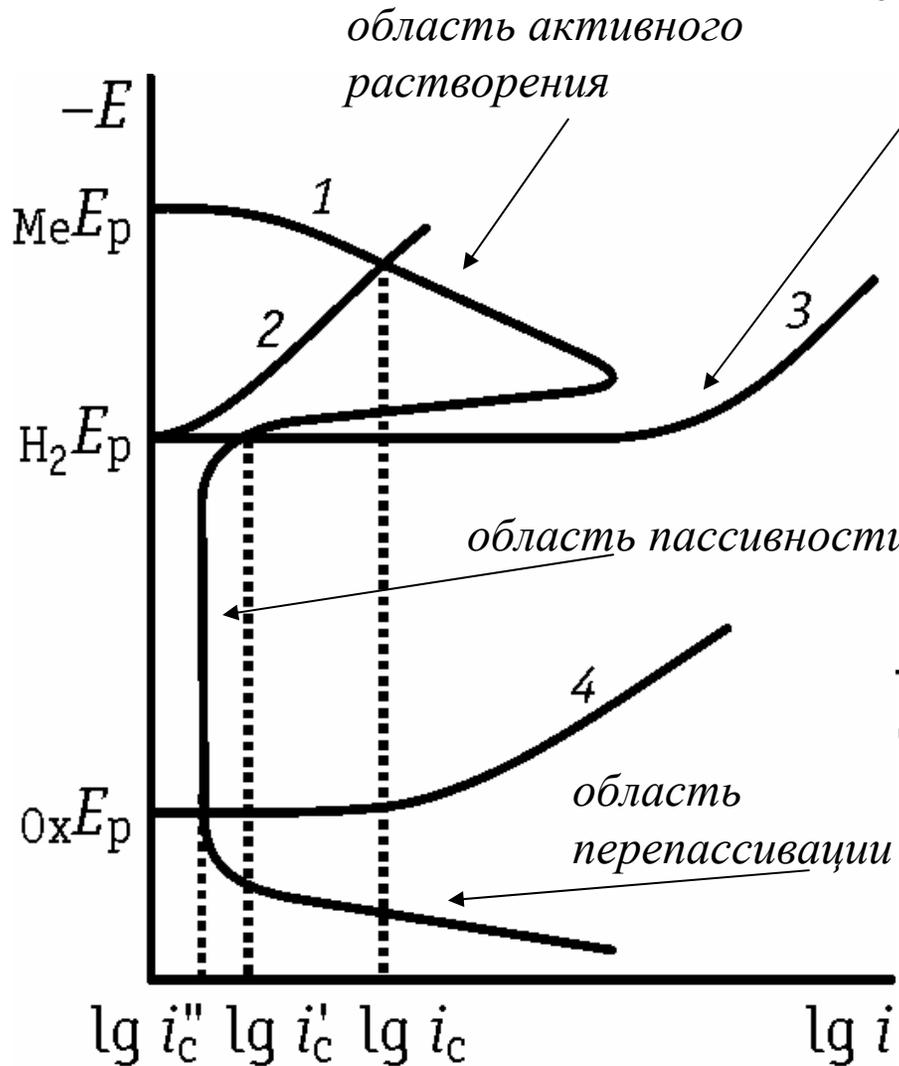
смешанного типа



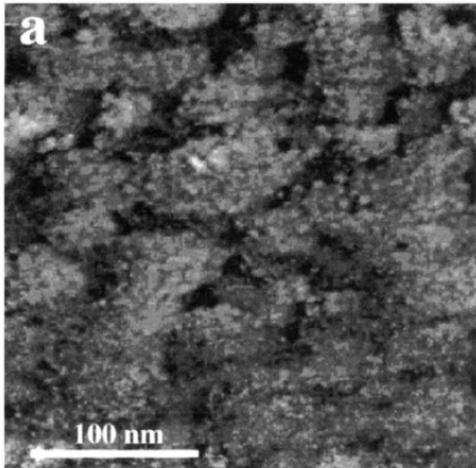
Пассивация

(хемосорбированные или фазовые слои)

- Анодная защита (сдвиг потенциала в область пассивности)



а



Пассивация

Fe-18Cr-13Ni (100) / 0.5M H₂SO₄

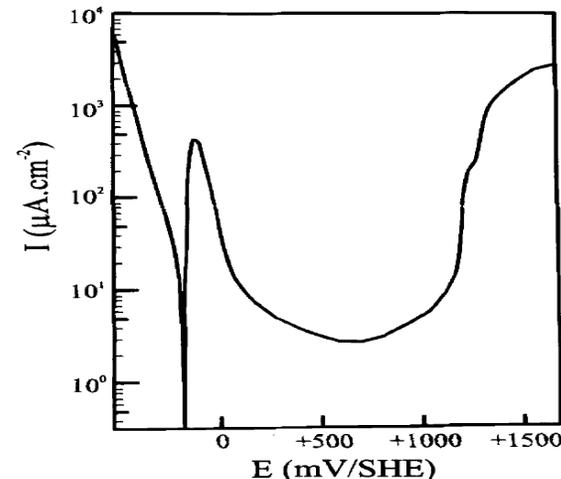
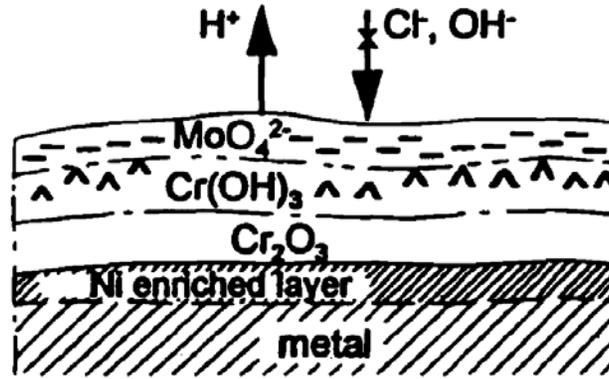
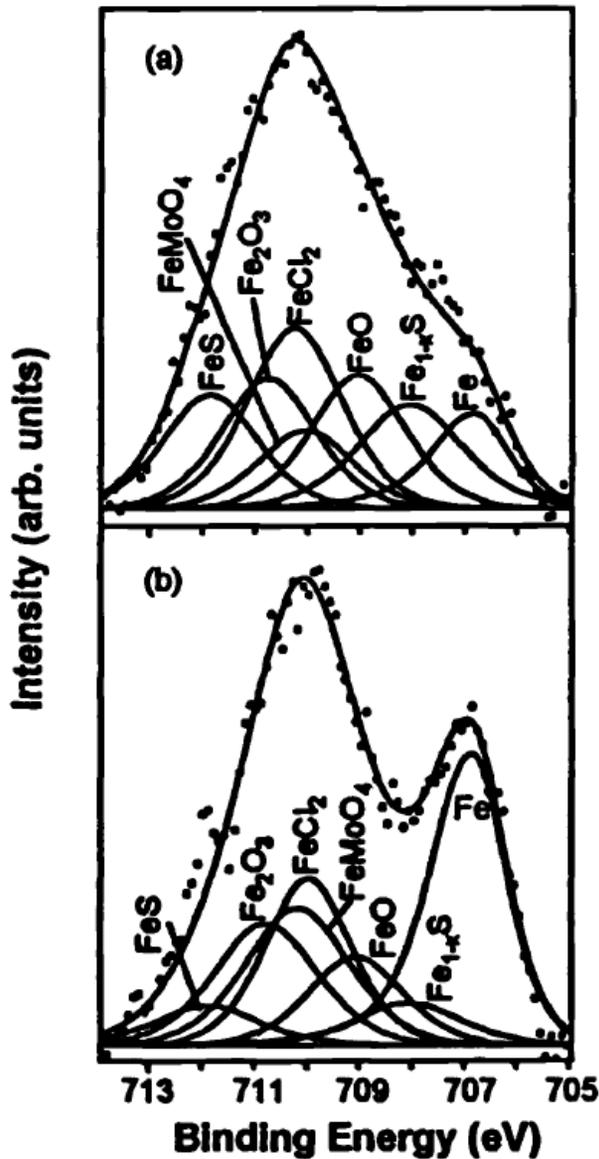


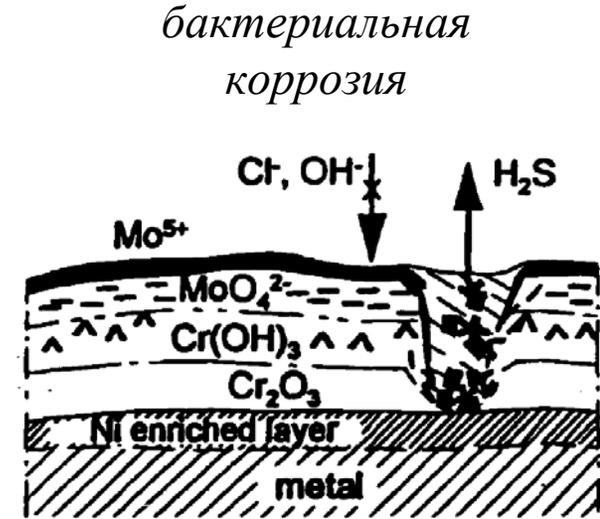
Table III. Thickness and chemical composition (given in atomic concentration and in mol cm⁻²) of the passive films formed on (100) Fe-18Cr-13Ni at +500 mV/SHE in 0.5 M H₂SO₄ and variation upon air exposure as calculated from the iron, chromium, and nickel XPS spectra recorded at 90° take-off angle.

Passivation time	Layer distribution		Without air exposure		3 h air exposure		18 h air exposure	
20 min	Outer layer	Cr(OH) ₃ Ni(OH) ₂	18 ± 1 Å	99% (5.0 × 10 ⁻⁹) 1% (0.1 × 10 ⁻⁹)	5 ± 2 Å	96% (1.3 × 10 ⁻⁹) 4% (0.1 × 10 ⁻⁹)	7 ± 2 Å	95% (1.9 × 10 ⁻⁹) 5% (0.1 × 10 ⁻⁹)
	Inner layer	Fe ₂ O ₃ FeO Cr ₂ O ₃	5 ± 1 Å	19% (0.3 × 10 ⁻⁹) 39% (1.5 × 10 ⁻⁹) 42% ^a (0.7 × 10 ⁻⁹)	13 ± 1 Å	12% (0.5 × 10 ⁻⁹) 11% (1.1 × 10 ⁻⁹) 77% ^a (3.4 × 10 ⁻⁹)	13 ± 1 Å	30% (1.3 × 10 ⁻⁹) 0% 70% ^a (3.1 × 10 ⁻⁹)
	Metallic phase	Fe Cr Ni	~5 Å	50% 15% 35%	~5 Å	35% 25% 40%	~5 Å	40% 25% 35%
2 h	Outer layer	Cr(OH) ₃ Ni(OH) ₂	18 ± 1 Å	96% (4.8 × 10 ⁻⁹) 4% (0.3 × 10 ⁻⁹)	11 ± 2 Å	97% (3.0 × 10 ⁻⁹) 3% (0.15 × 10 ⁻⁹)	6 ± 2 Å	94% (1.6 × 10 ⁻⁹) 6% (0.15 × 10 ⁻⁹)
	Inner layer	Fe ₂ O ₃ Cr ₂ O ₃	6 ± 1 Å	38% (0.7 × 10 ⁻⁹) 62% ^a (1.3 × 10 ⁻⁹)	11 ± 1 Å	28% (1.0 × 10 ⁻⁹) 72% ^a (2.7 × 10 ⁻⁹)	15 ± 1 Å	23% (1.1 × 10 ⁻⁹) 77% ^a (3.9 × 10 ⁻⁹)
	Metallic phase	Fe Cr Ni	~5 Å	20% 30% 50%	~5 Å	30% 25% 45%	~5 Å	35% 25% 40%
20 h	Outer layer	Cr(OH) ₃ Ni(OH) ₂	13 ± 2 Å	97% (3.5 × 10 ⁻⁹) 3% (0.2 × 10 ⁻⁹)	10 ± 2 Å	96% (2.7 × 10 ⁻⁹) 4% (0.2 × 10 ⁻⁹)	9 ± 2 Å	95% (2.4 × 10 ⁻⁹) 5% (0.2 × 10 ⁻⁹)
	Inner layer	Fe ₂ O ₃ Cr ₂ O ₃	9 ± 1 Å	17% (0.5 × 10 ⁻⁹) 83% ^a (2.5 × 10 ⁻⁹)	11 ± 1 Å	22% (0.8 × 10 ⁻⁹) 78% ^a (2.9 × 10 ⁻⁹)	12 ± 1 Å	18% (0.7 × 10 ⁻⁹) 82% ^a (3.3 × 10 ⁻⁹)
	Metallic phase	Fe Cr Ni	~5 Å	35% 15% 50%	~5 Å	40% 20% 40%	~5 Å	20% 25% 55%

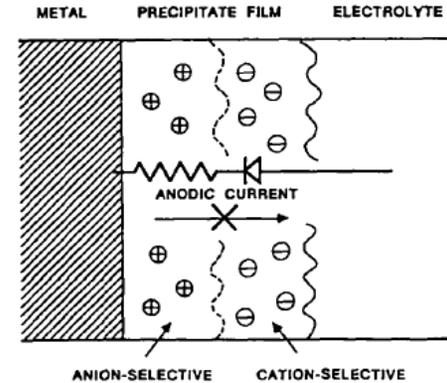
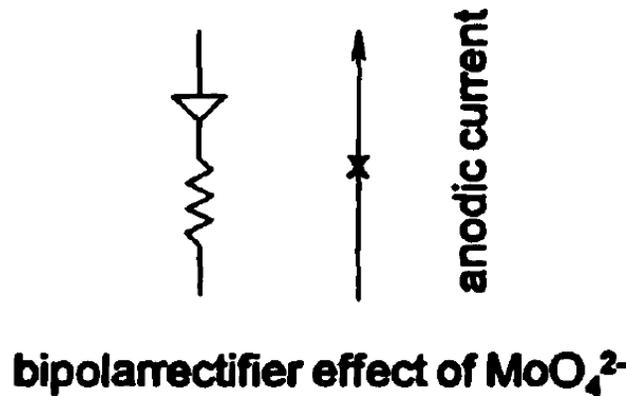
Состав и структура пассивационного слоя



(a) without sulfide

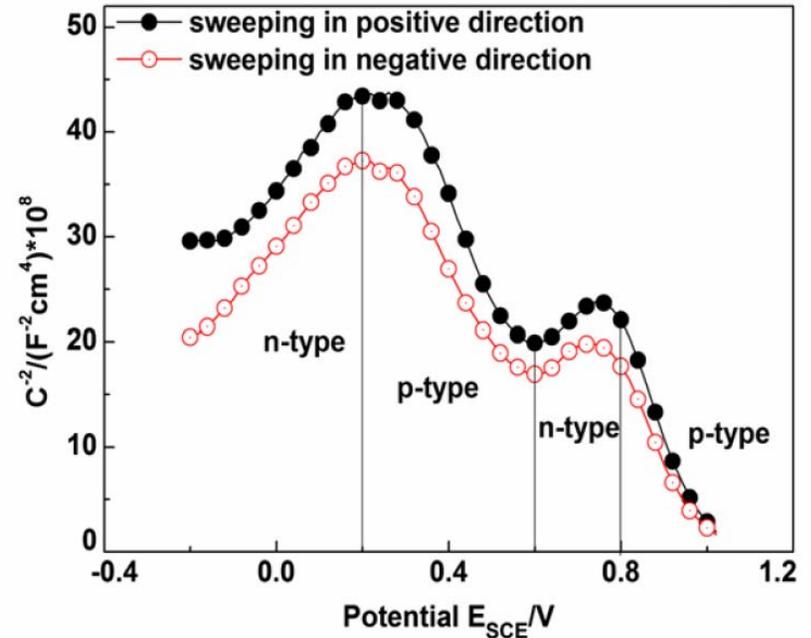
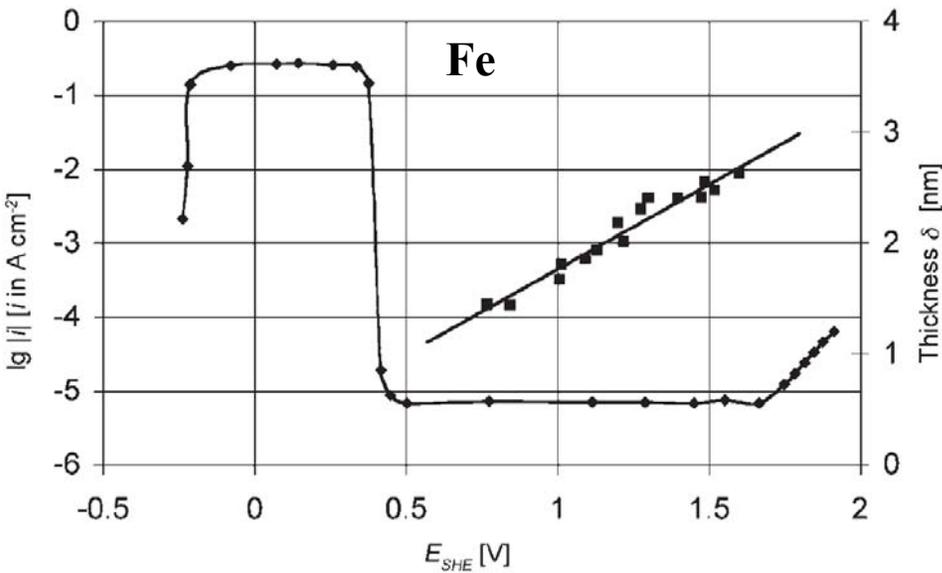
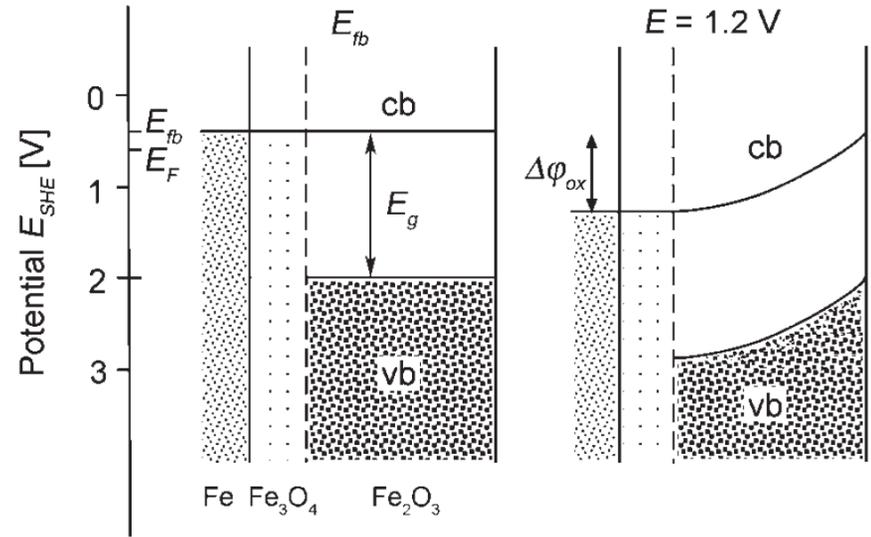
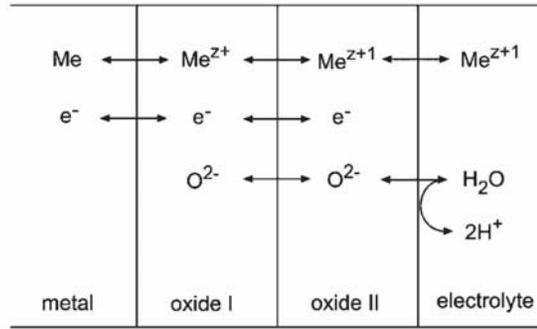


(b) sulfides formed during exposure to SRB, but not sufficient to cause marked loss of passivity



Полупроводниковые свойства пассивационных слоев

*твёрдофазный
транспорт ионов*



Скорость коррозии

Влияют:

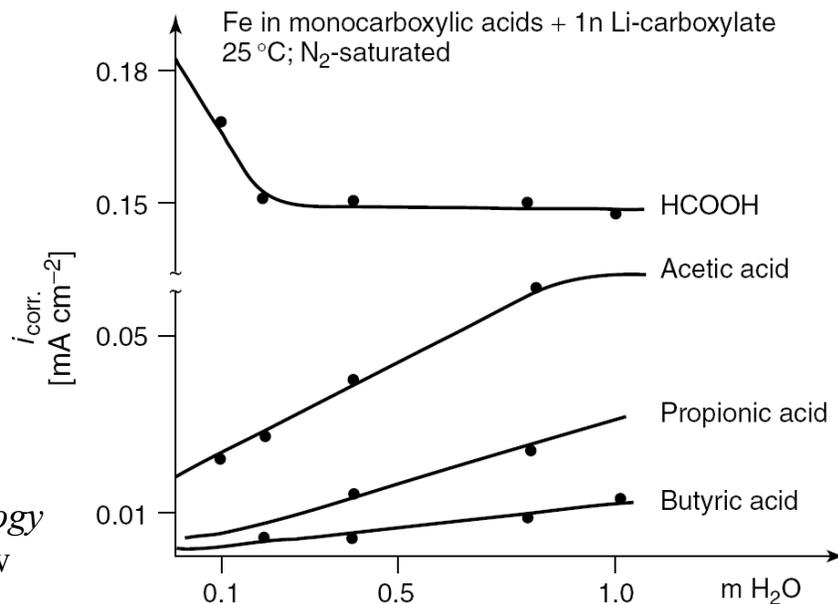
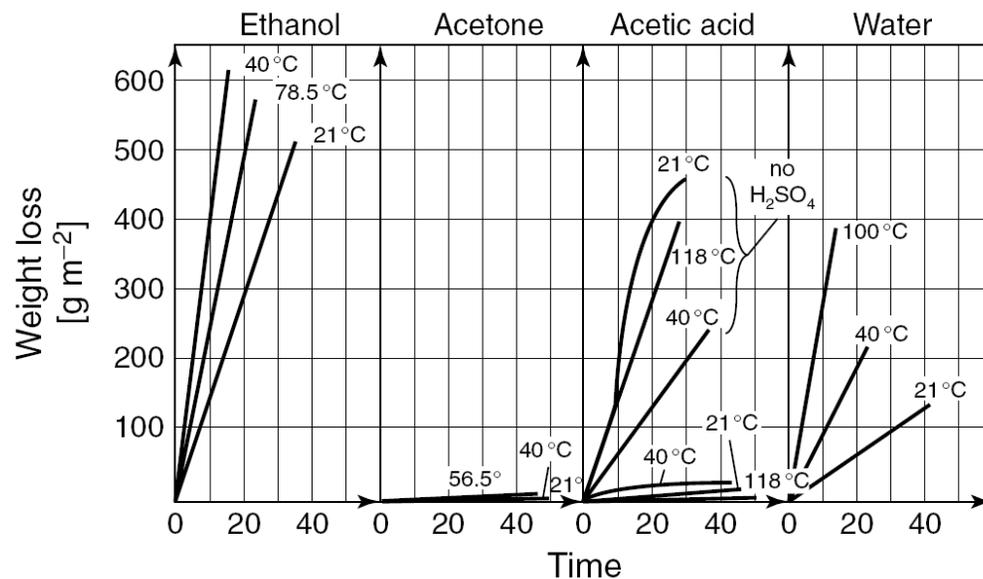
- температура
- состав растворителя
- природа электролита

На морфологию и свойства образующейся пленки

влияют:

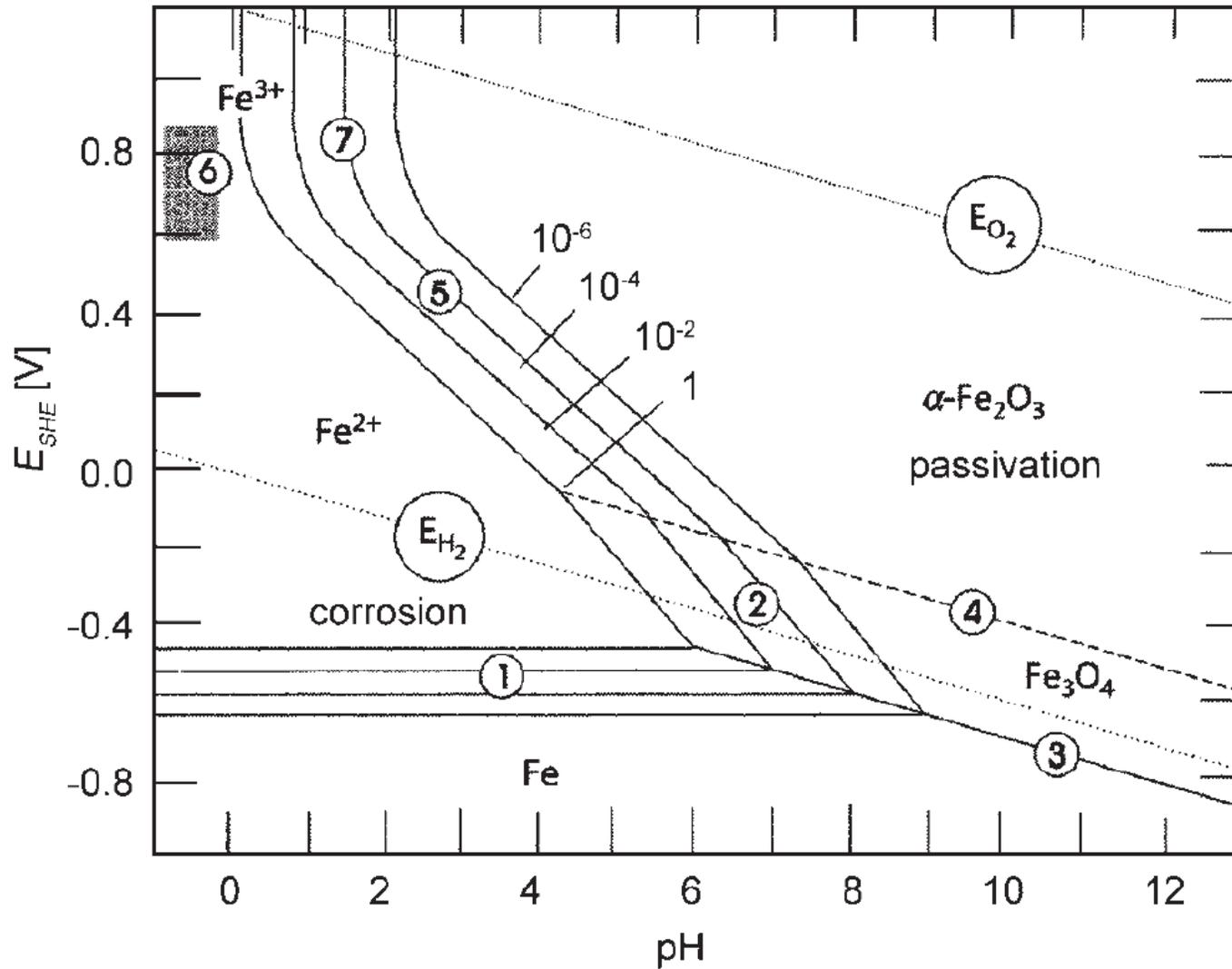
- текстура
- точечные и протяженные дефекты
- включения

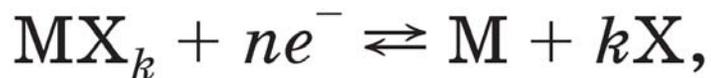
Ni, 0.05M H₂SO₄



Влияние рН

Pourbaix diagram: Fe – H₂O





$$\left(\frac{\partial \ln i_0}{\partial \ln c_X} \right)_{c_M} = k + (1 - \alpha) \frac{nF}{RT} \left(\frac{\partial E_p}{\partial \ln c_X} \right)_{c_M}$$

При избытке лиганда X:
только комплексы MX_m

$$= -m \frac{RT}{nF}$$

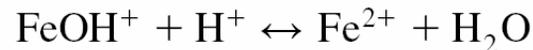
$$\left(\frac{\partial \ln i_0}{\partial \ln c_X} \right)_{c_M} = k - (1 - \alpha)m$$



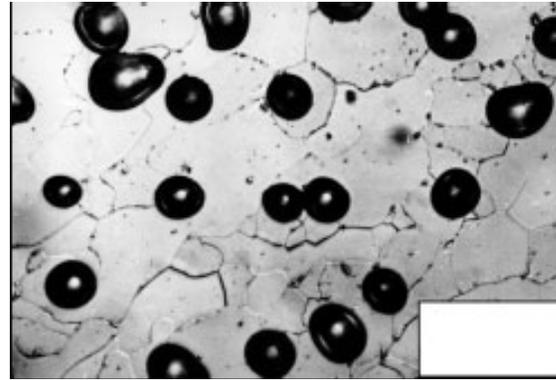
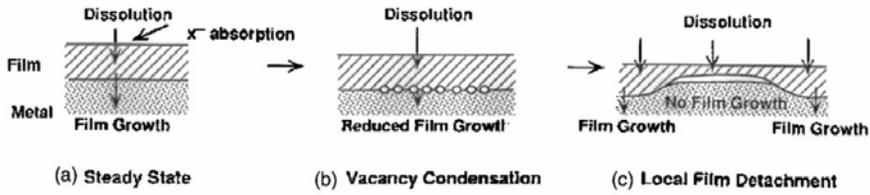
$$i_0 = nFkc_O^{p(1-\alpha)}c_R^{s\alpha}$$

$$\left(\frac{\partial \ln i_0}{\partial \ln c_O} \right)_{c_R} = p(1 - \alpha)$$

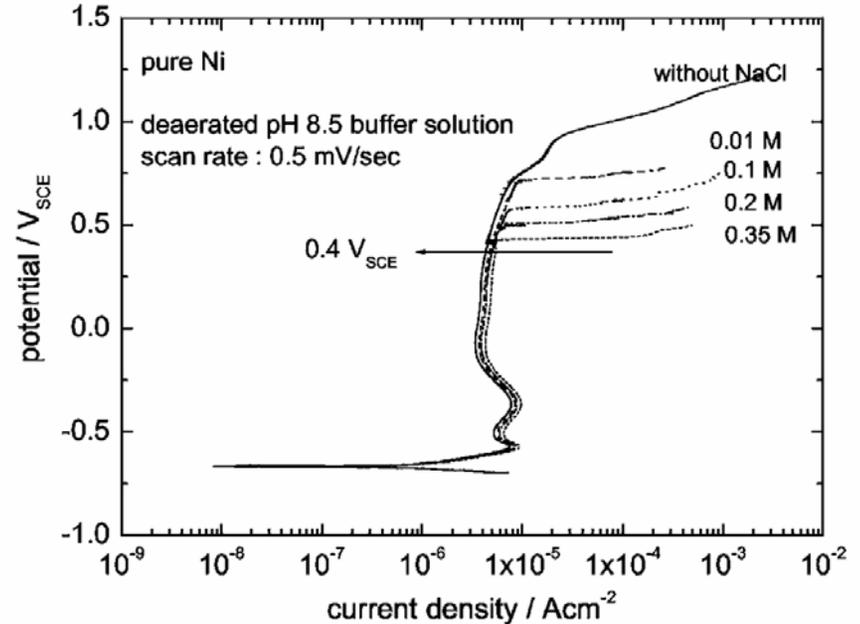
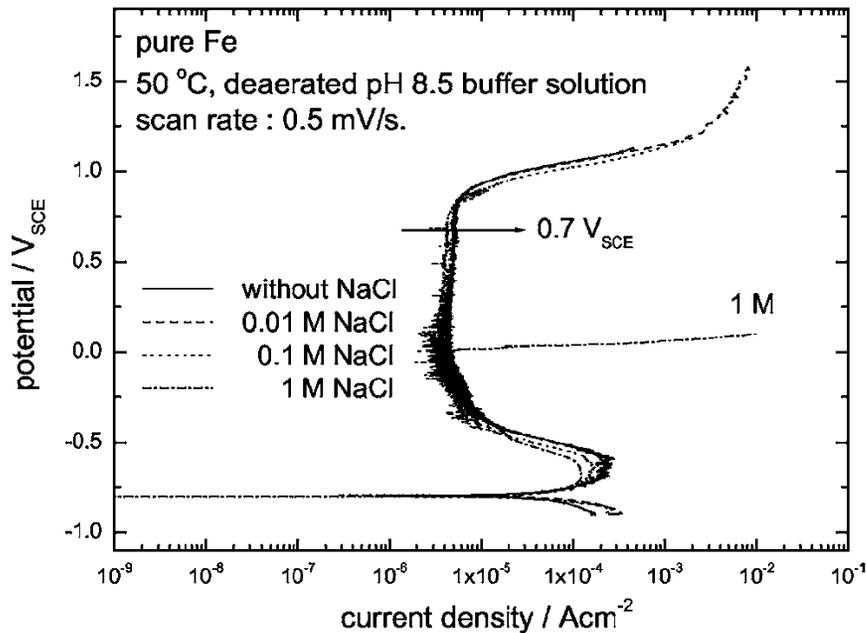
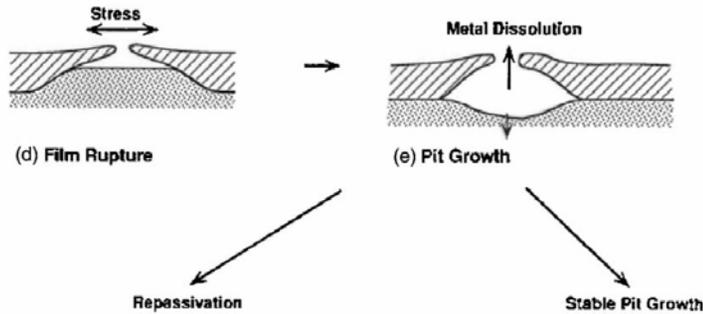
$$\left(\frac{\partial \ln i_0}{\partial \ln c_R} \right)_{c_O} = s\alpha$$



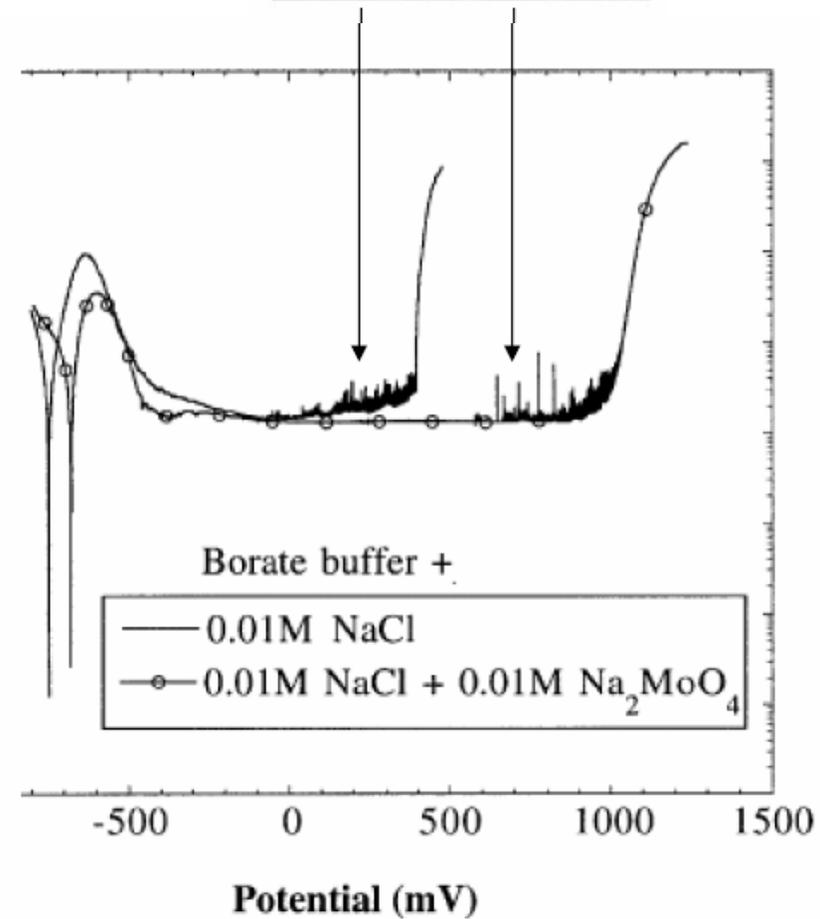
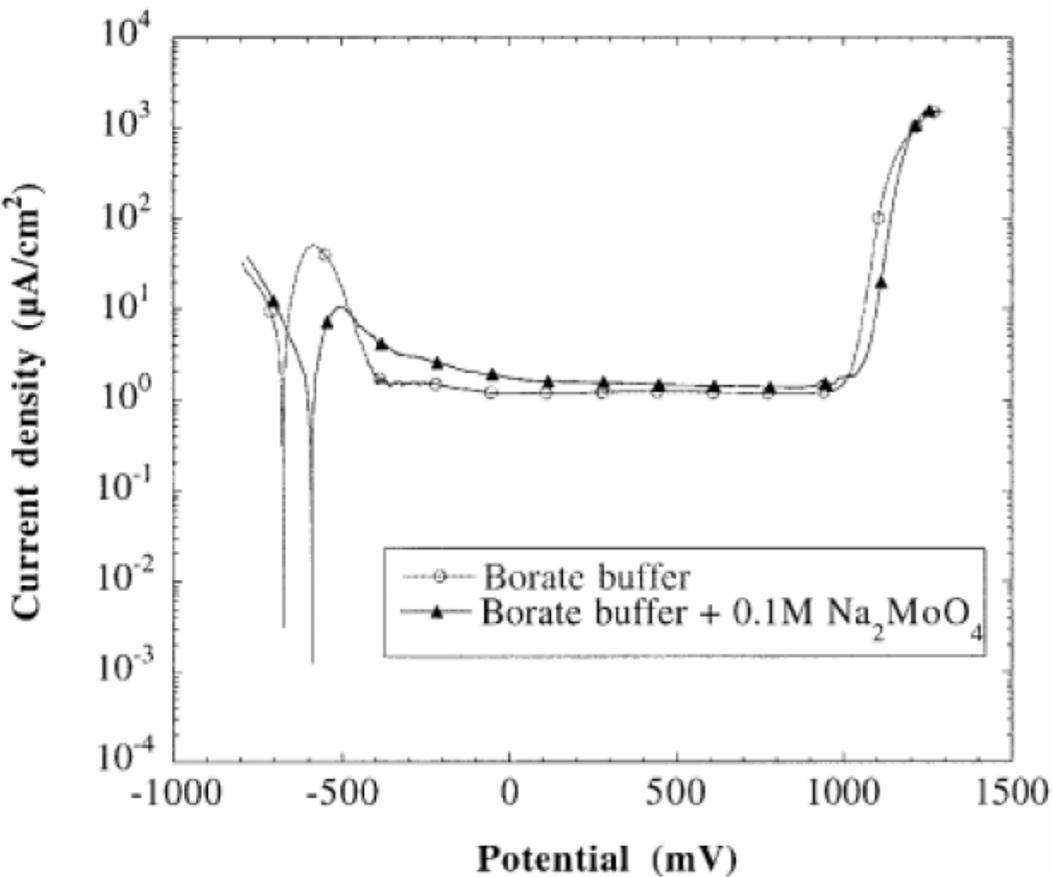
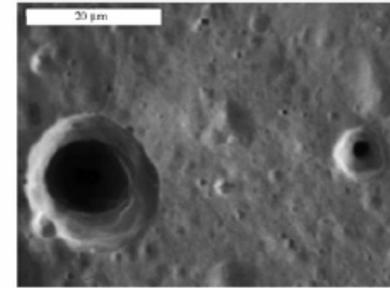
Состав электролита



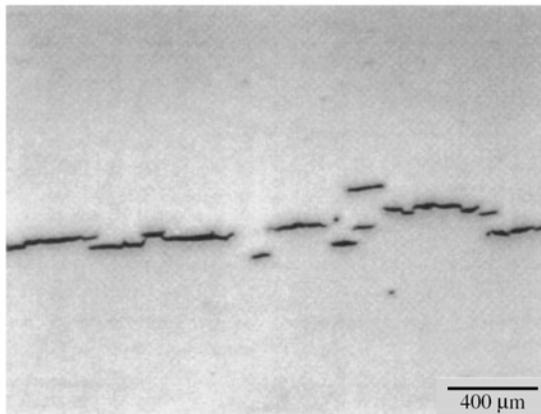
локальная коррозия (питтинг)



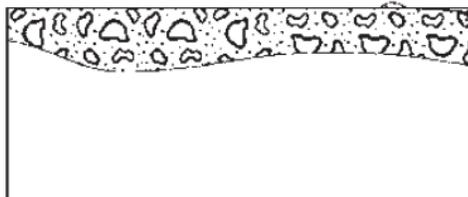
Состав электролита



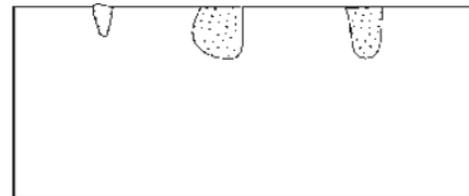
Локальная коррозия



равномерная



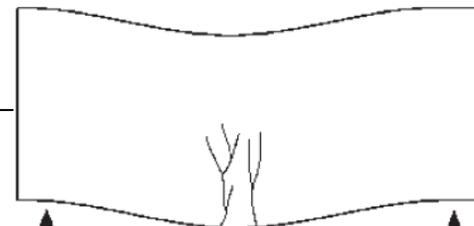
питтинг



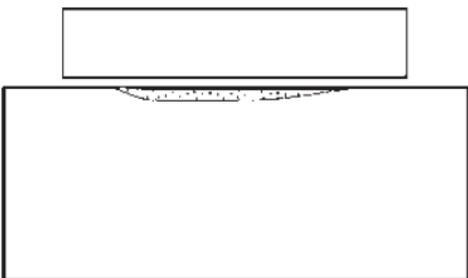
межзеренная



коррозионное растрескивание

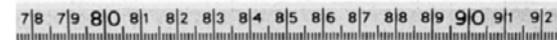
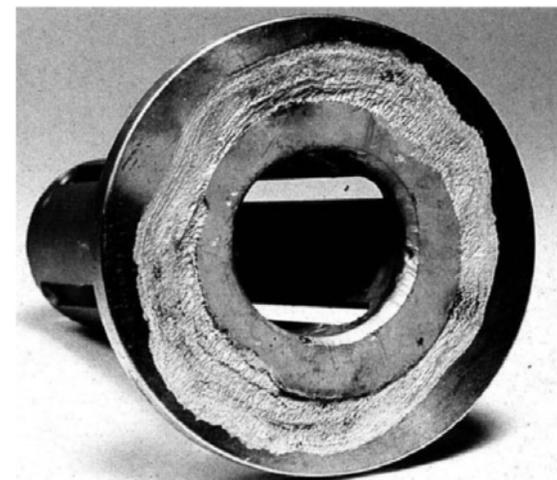
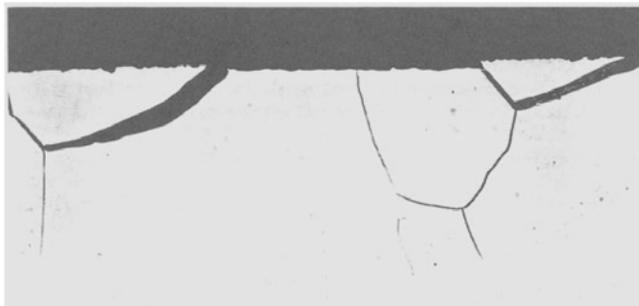
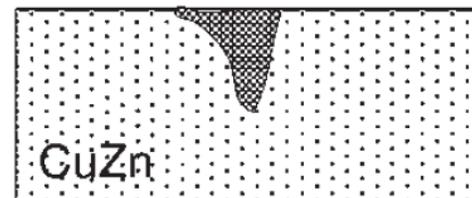


щелевая



селективная коррозия

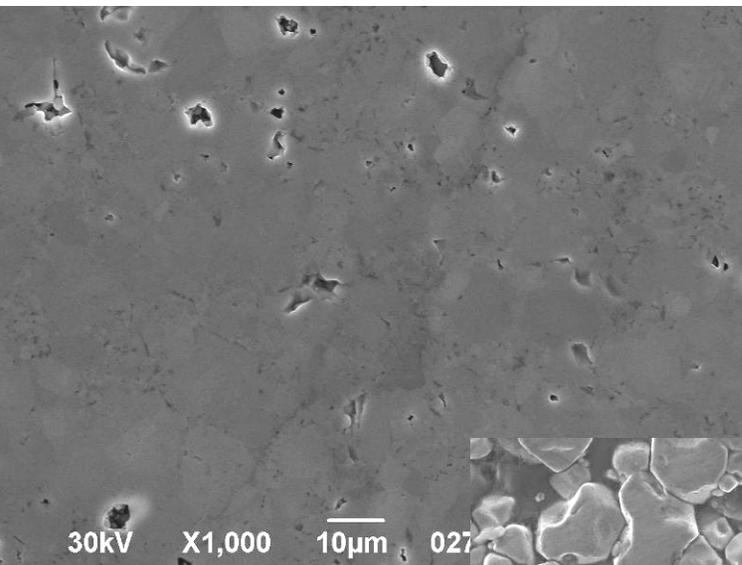
Cu



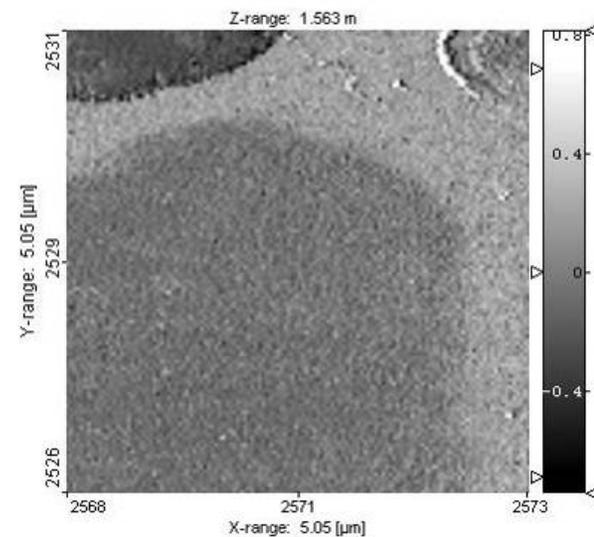
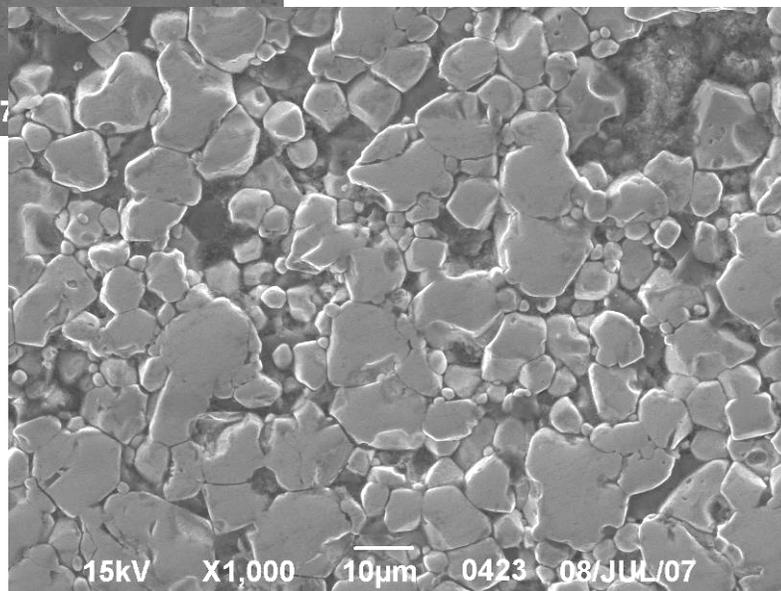
Керамические материалы: межзеренная коррозия

Керамика SnO_2

До электролиза



После электролиза

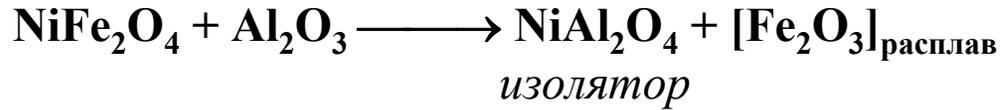


5 мкм

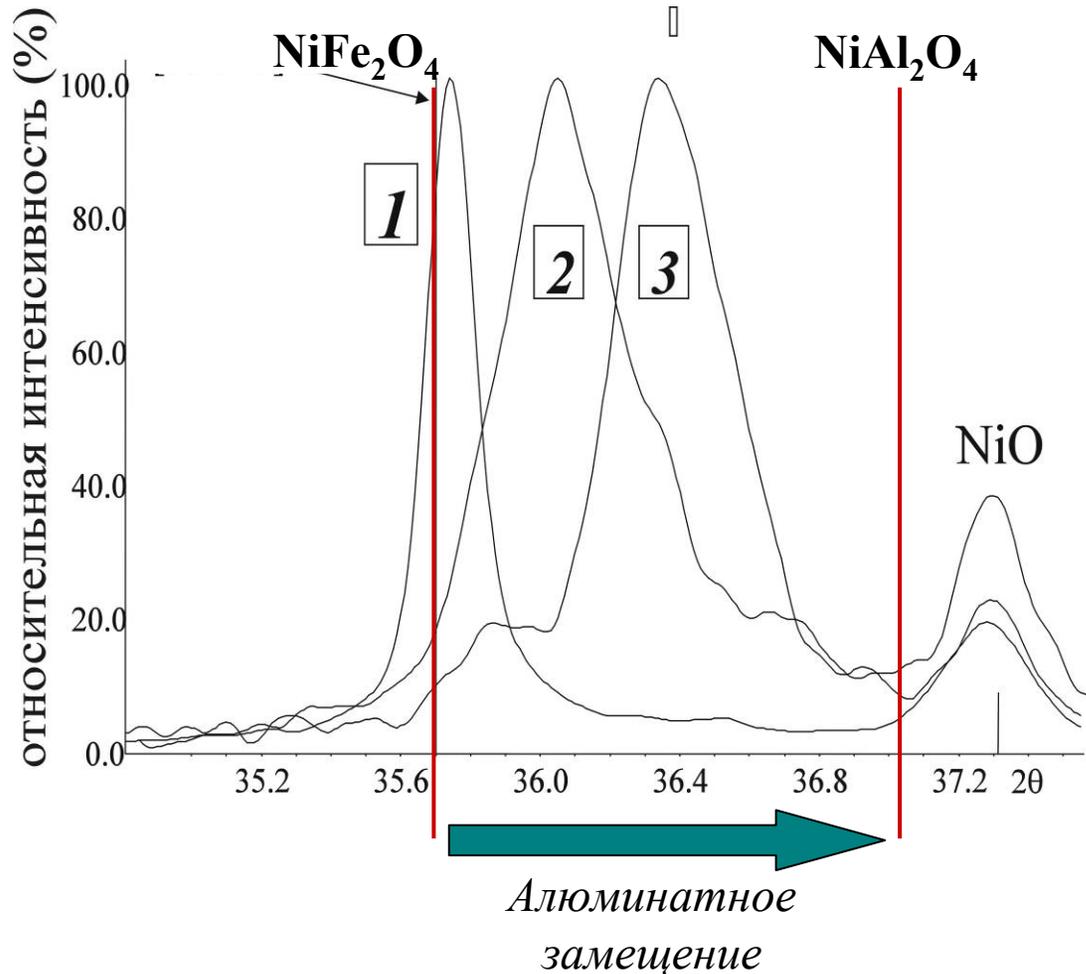
Картирование
локальной
проводимости в
СТМ-конфигурации

Керамические материалы

Формирование диэлектрических пленок

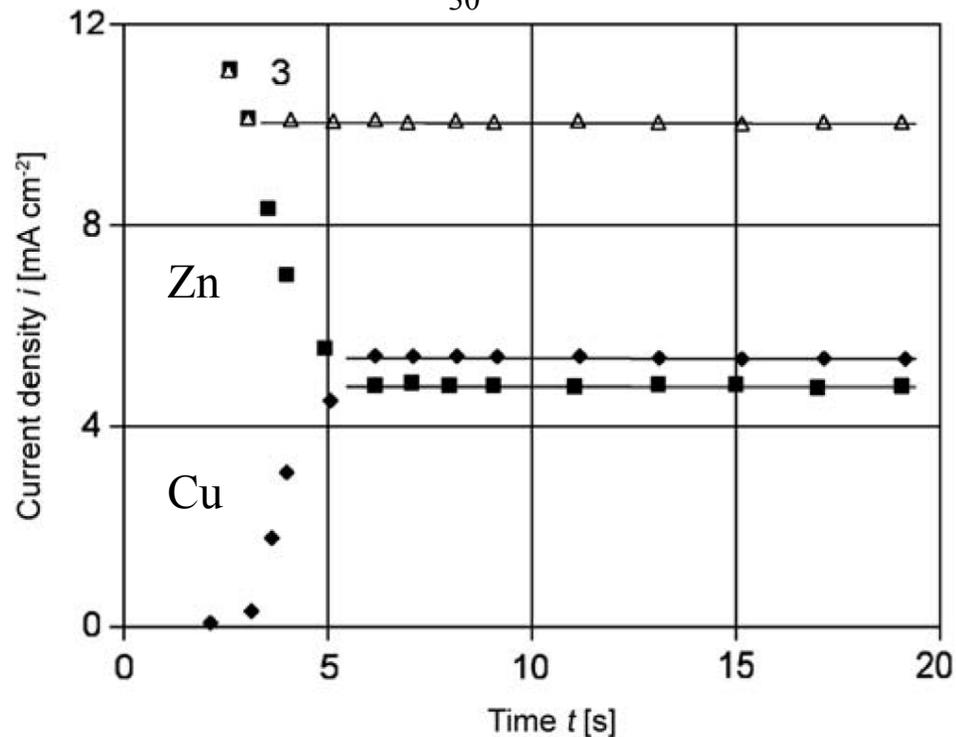


Восстановительная
коррозия оксидов

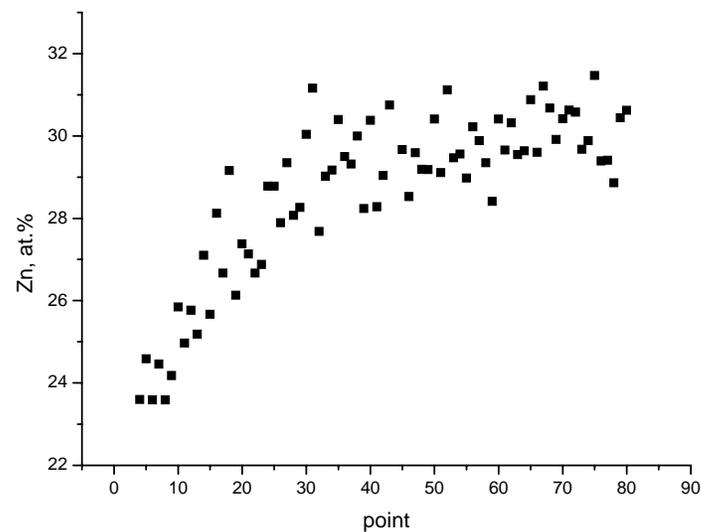
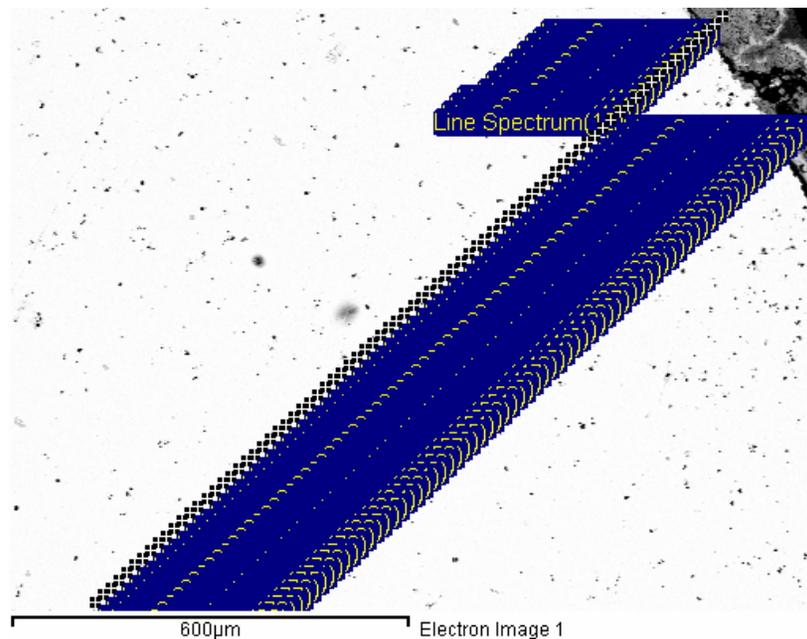


Сплавы: селективное растворение

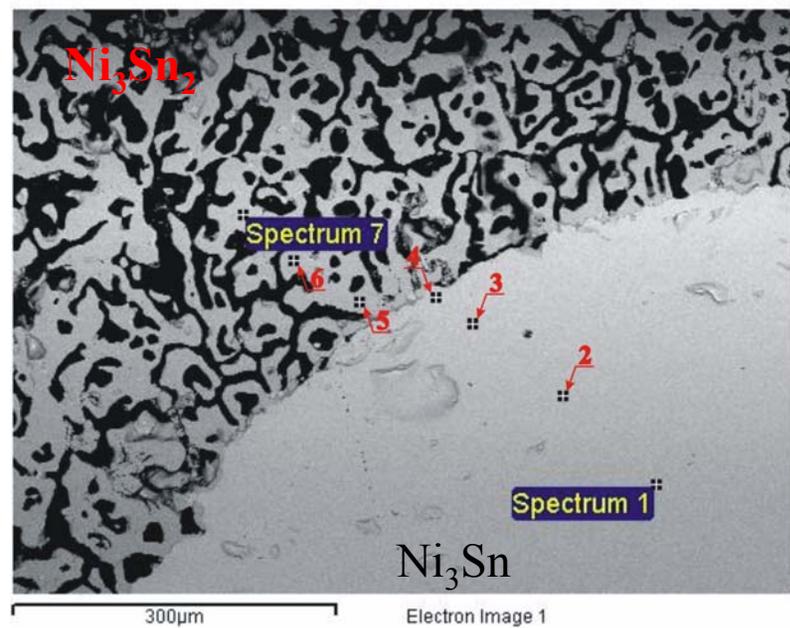
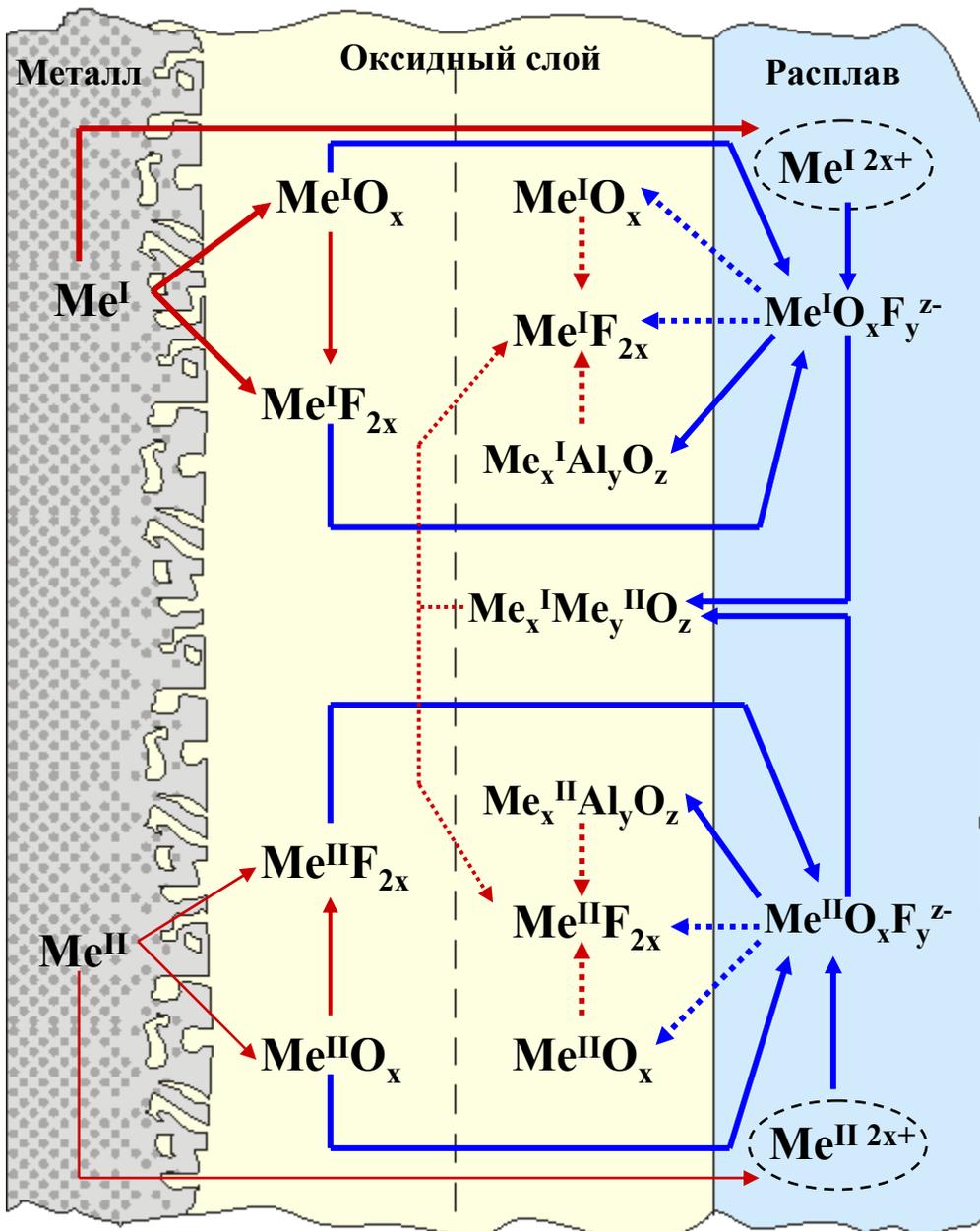
CuZn₃₀ / Cl⁻



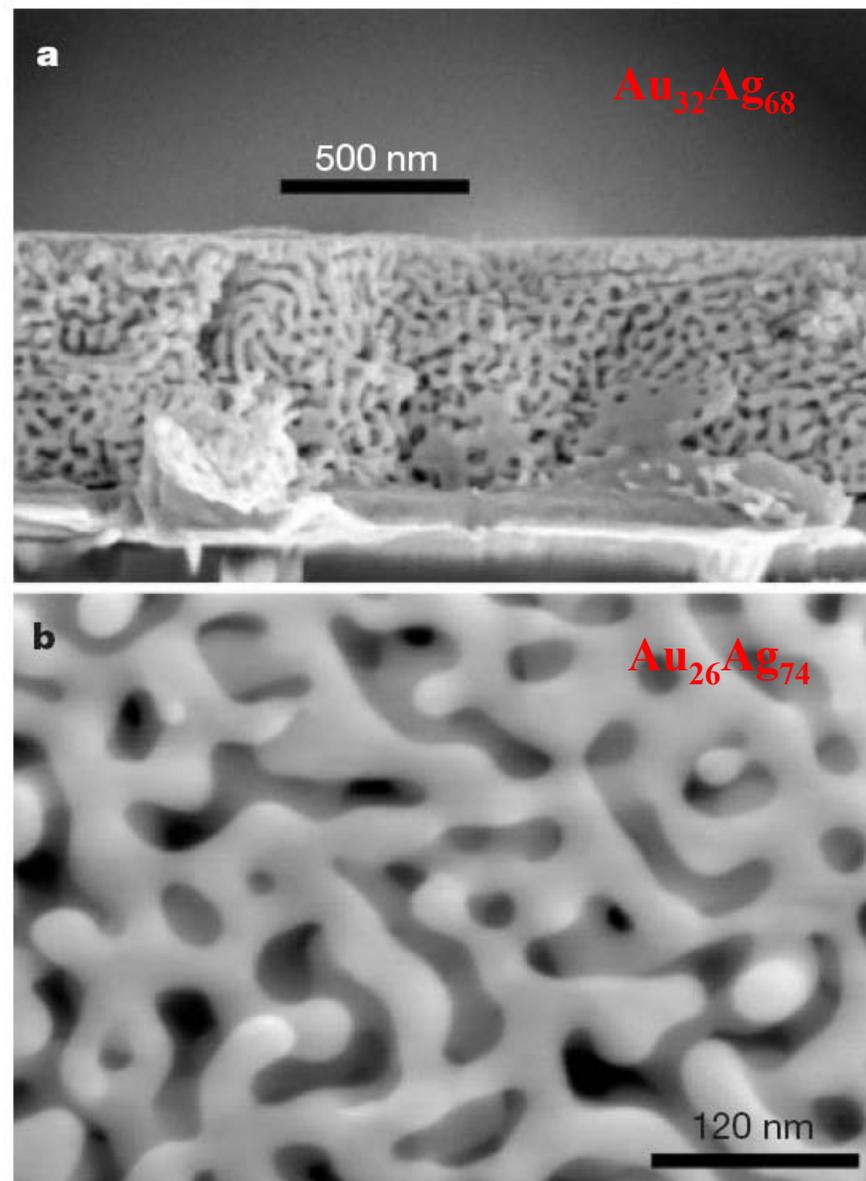
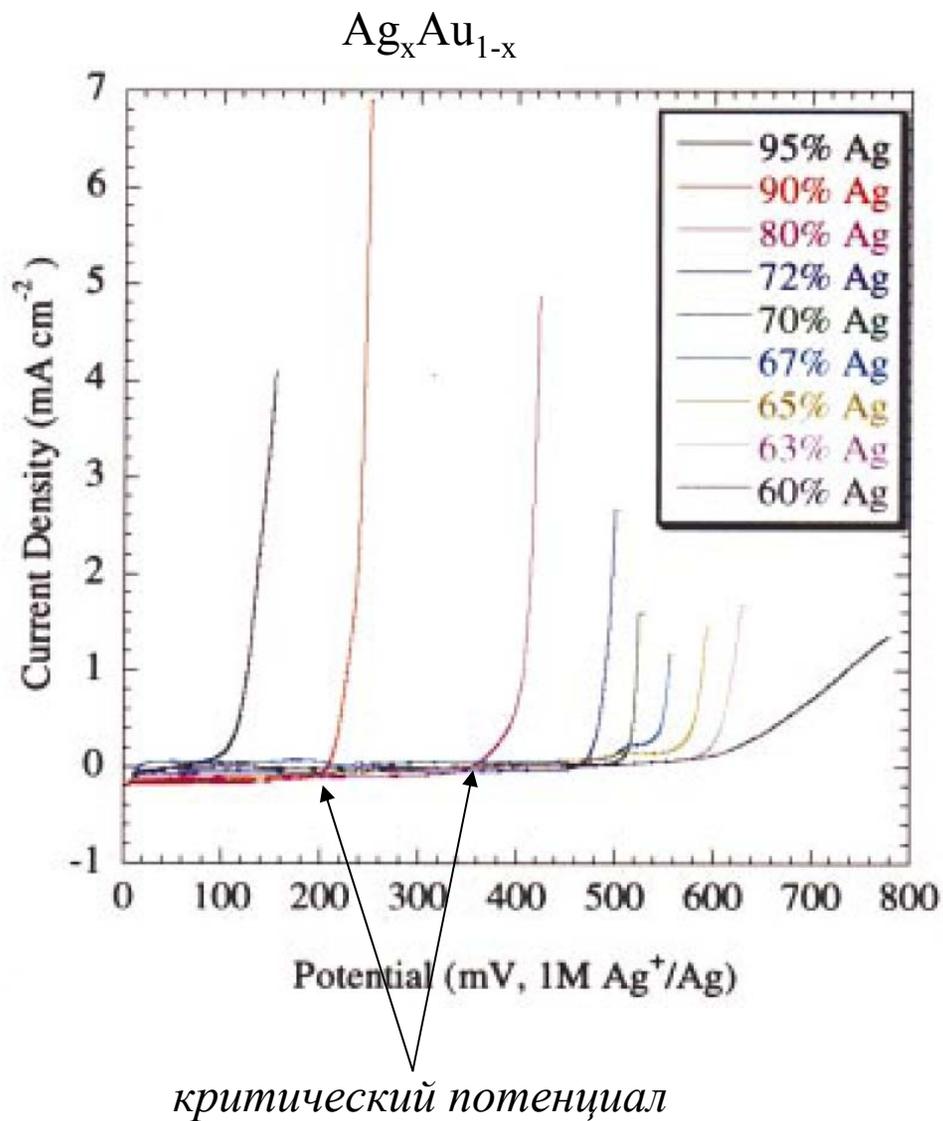
CuZn₃₀ / расплав



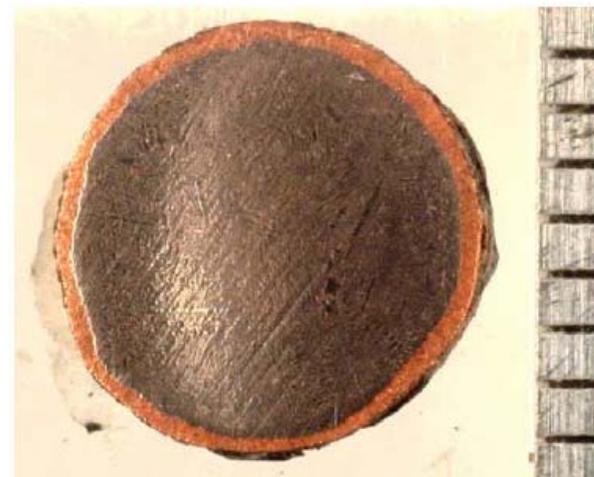
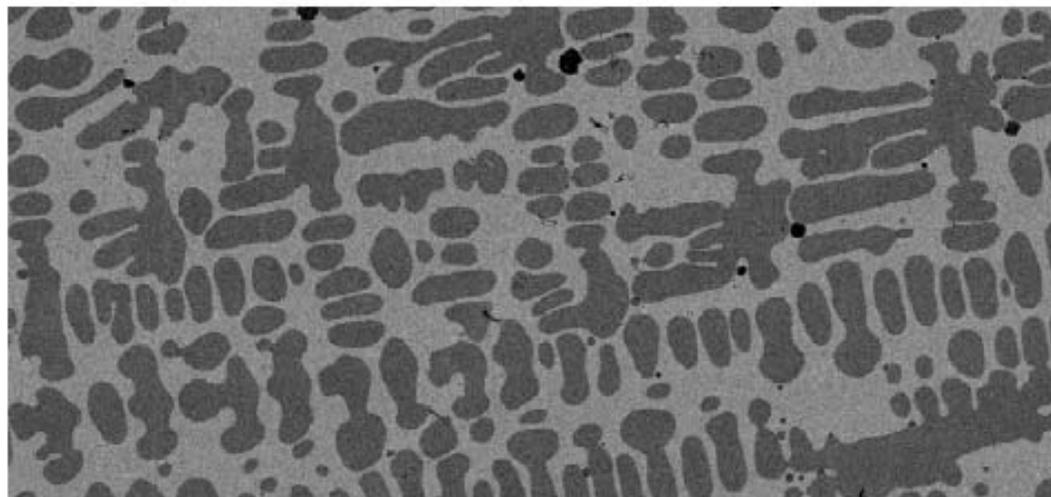
Сплавы: селективное растворение (dealloying)



Сплавы: селективное растворение (dealloying)



Двухфазные сплавы: селективное растворение фаз

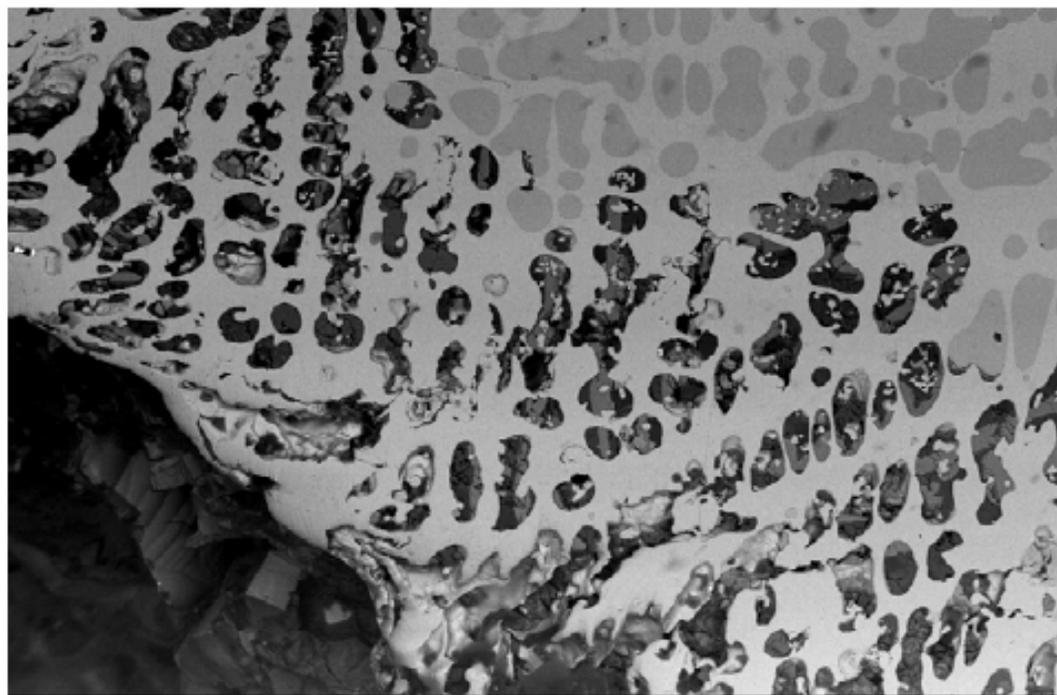


Mag = 500 X 100µm EHT = 20.00 kV Signal A = QBSD
WD = 15 mm Photo No. = 1881

Fe₉₀Cu₁₀

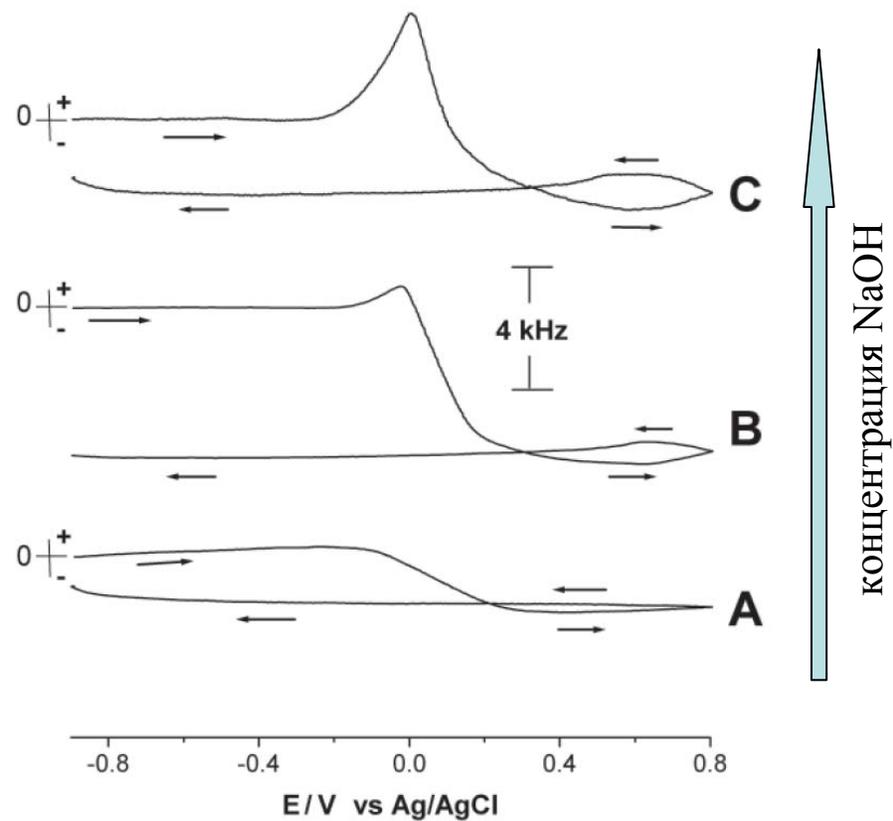
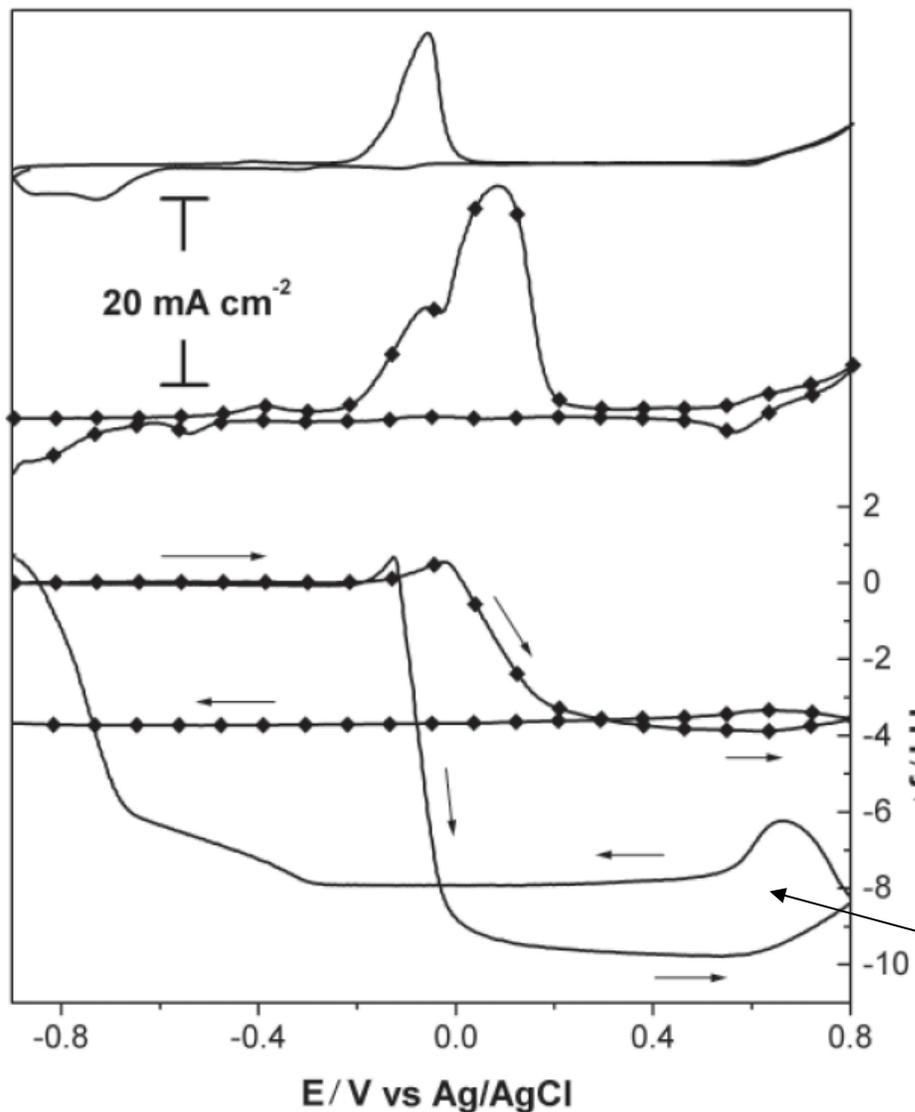
Cu₉₀Fe₁₀

Fe₅₀Cu₅₀



Mag = 600 X 30µm EHT = 20.00 kV Signal A = QBSD MSU HSMS
WD = 15 mm Photo No. = 1883 Date : 9 Mar 2007

Получение соединений в высших степенях окисления



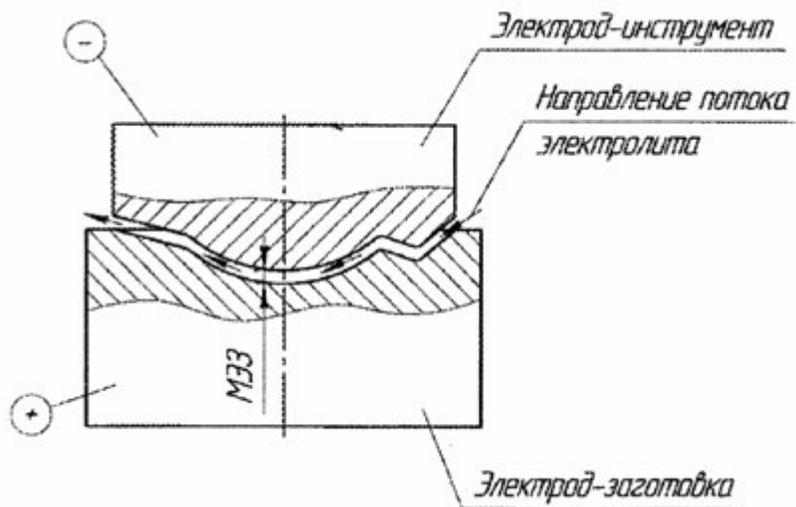
В промышленности



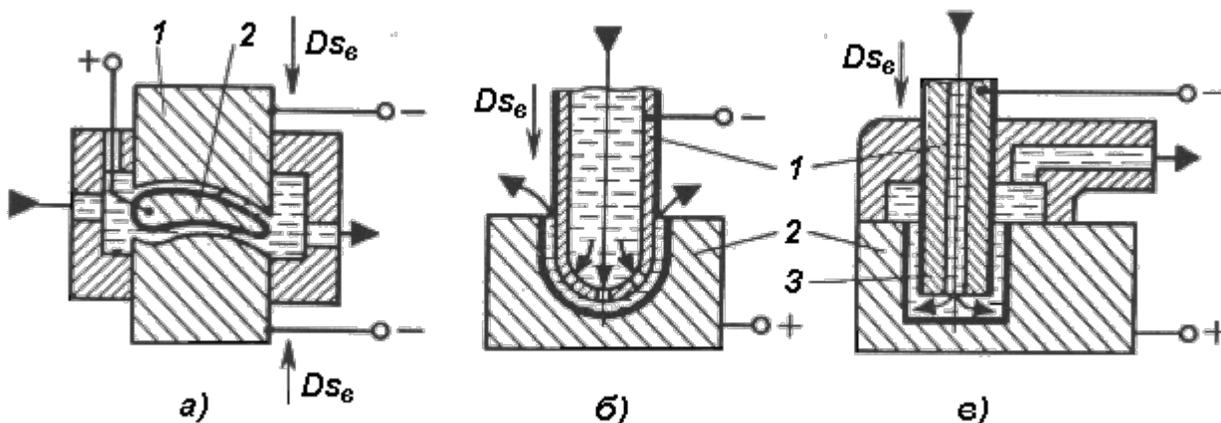
- Полирование
- Фрезерование и размерная обработка
- Травление
- Оксидирование
- Фосфатирование
- и т.д.



Электрохимическая размерная обработка

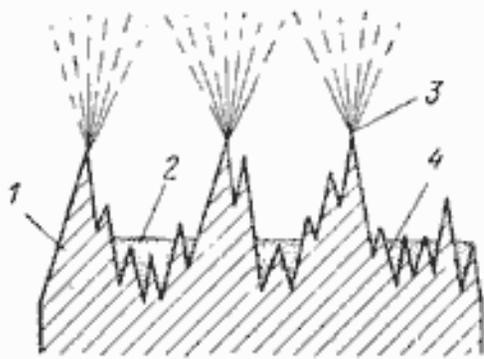
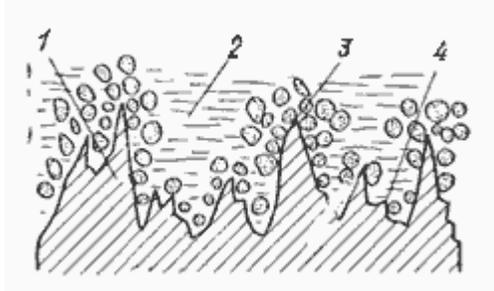


- Твердые, плохо обрабатываемые материалы
- Сложнопрофильные изделия

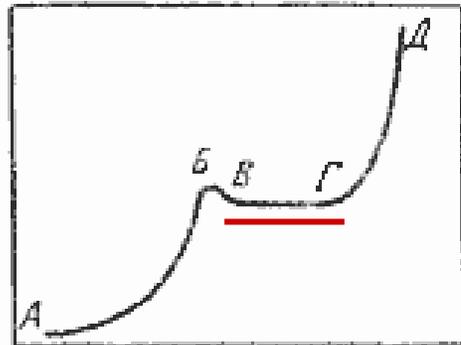


Электрохимическое полирование

химическое

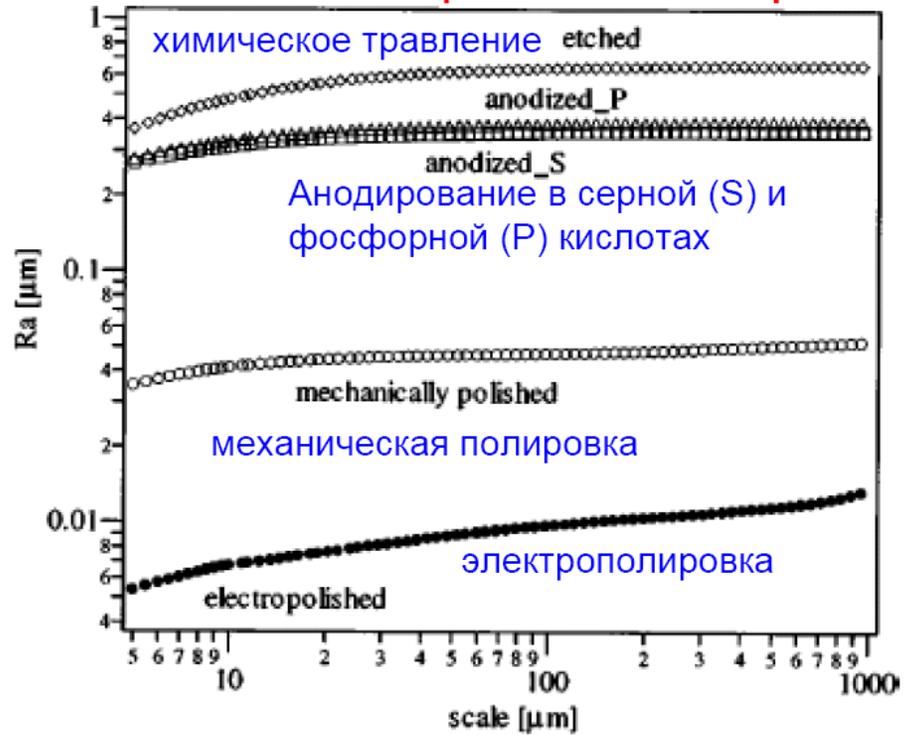


электрохимическое

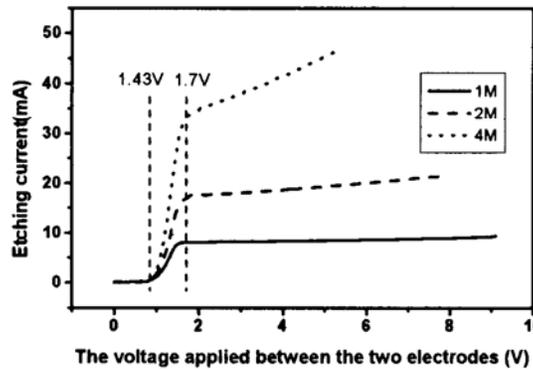


Напряжение

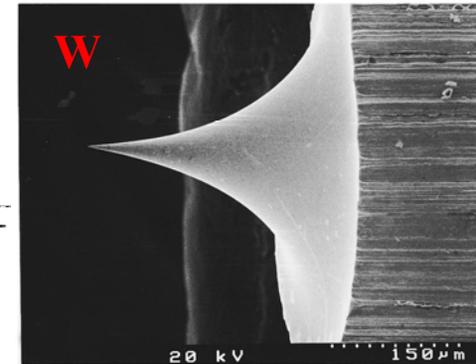
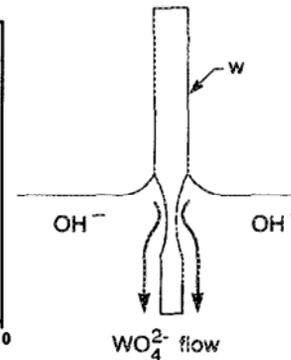
Шероховатость поверхности



Ti

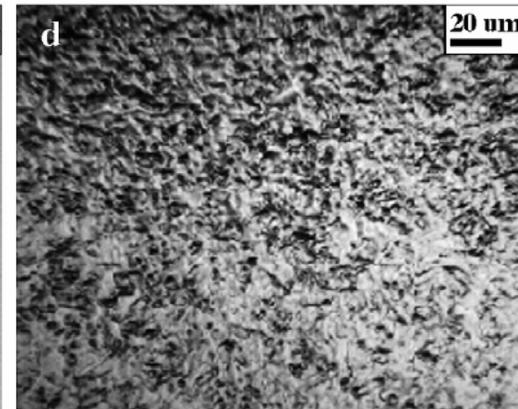
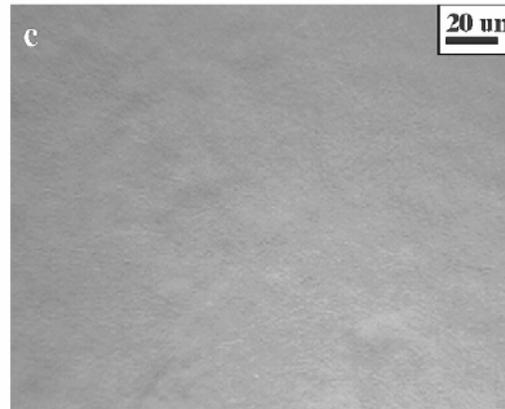
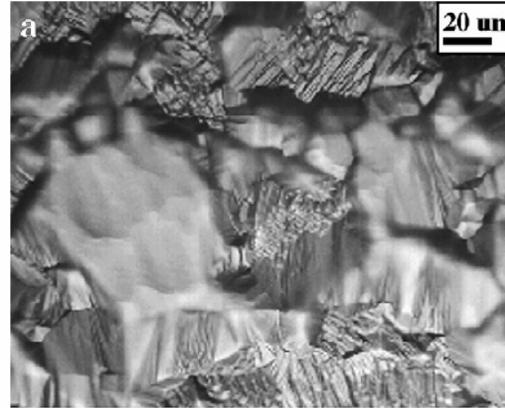
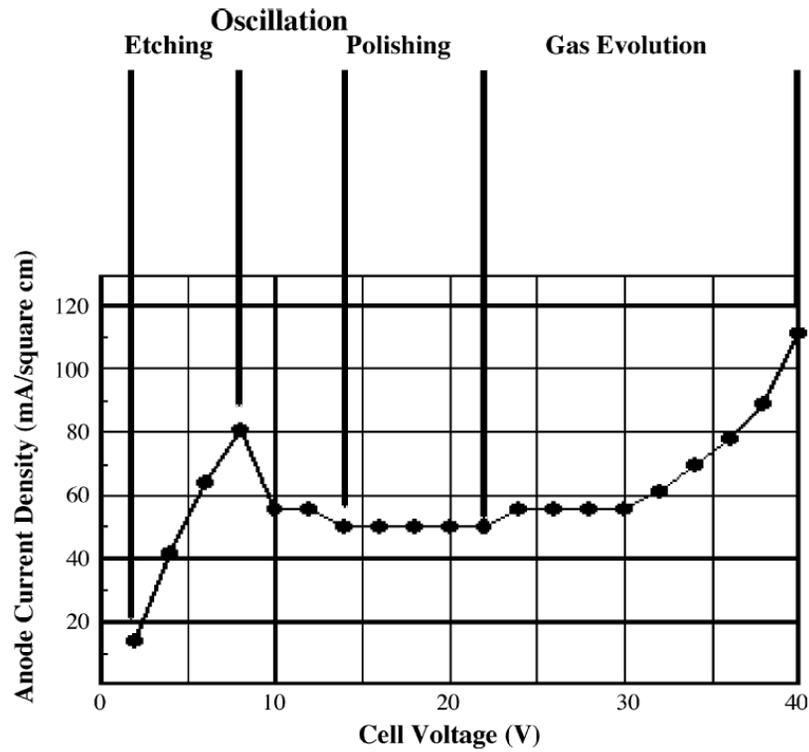


The voltage applied between the two electrodes (V)

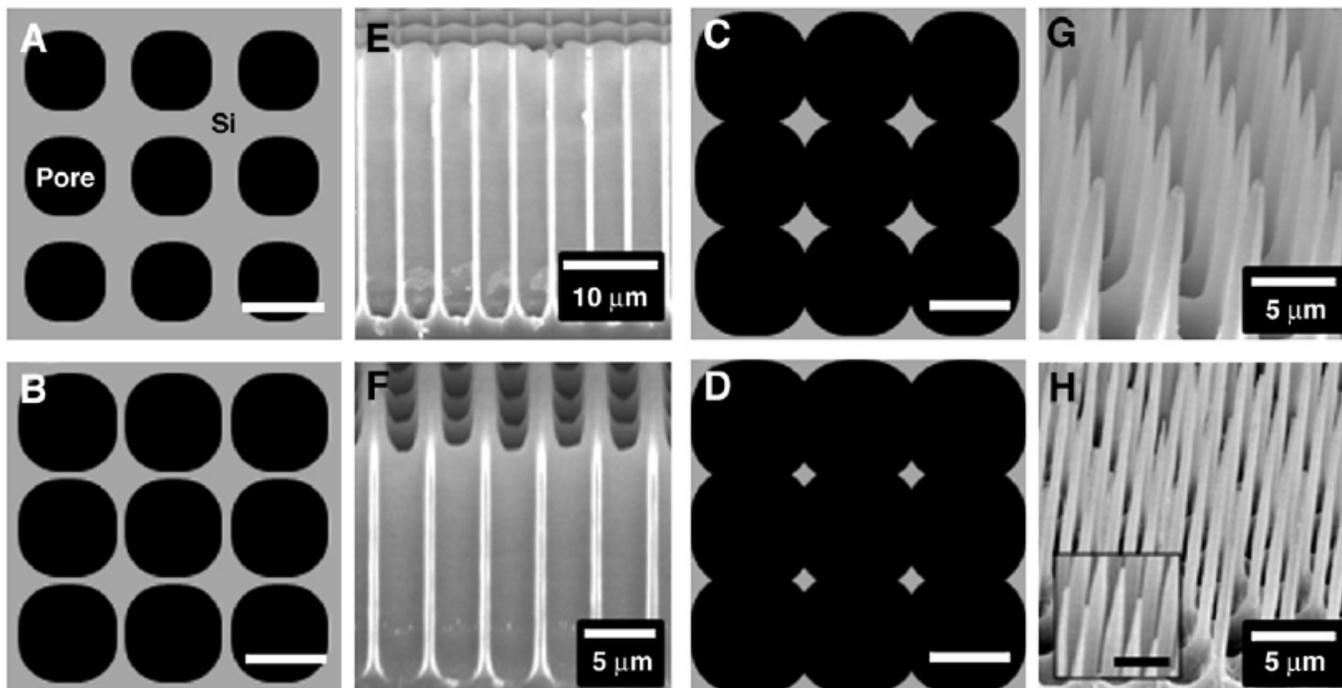


Электрохимическое полирование: Nb

HF + H₂SO₄ + молочная кислота

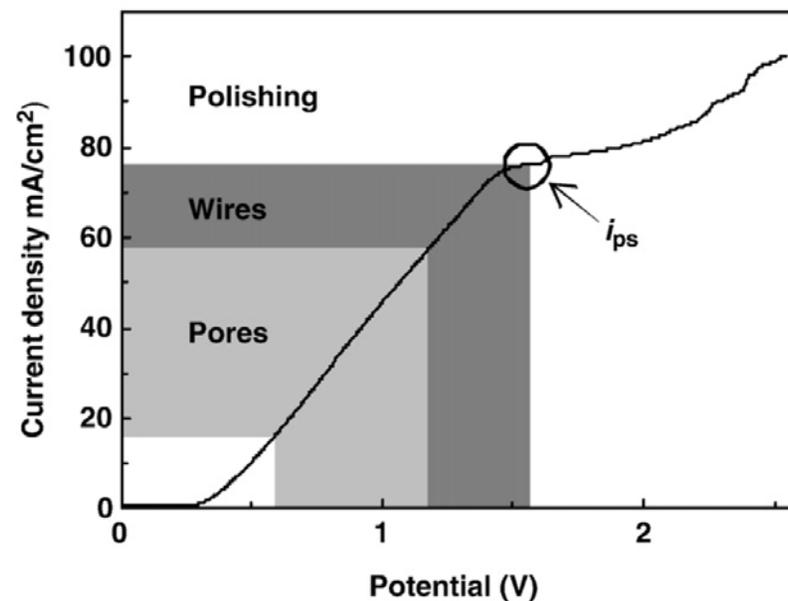
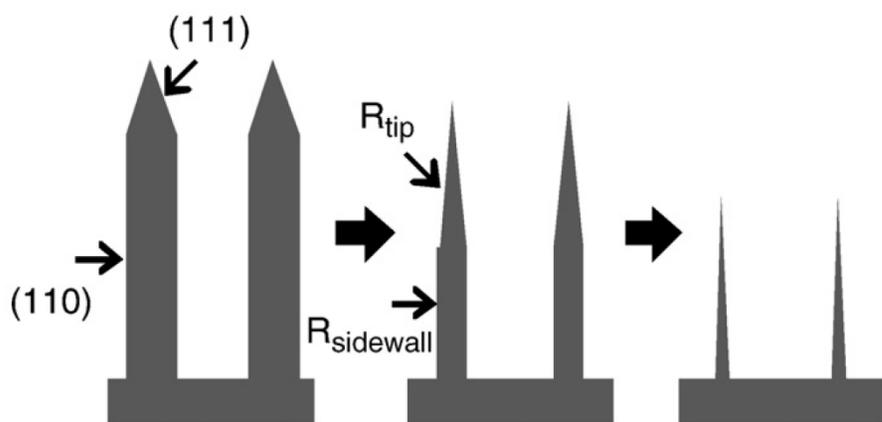


Электрохимическое травление: p-Si(100)

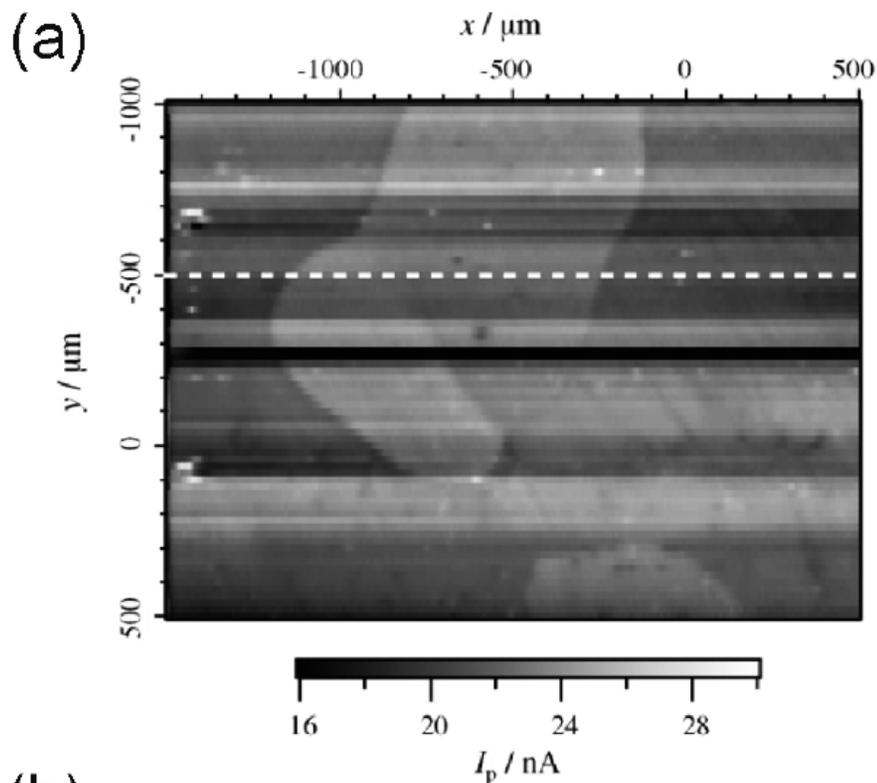


предварительное
нанесение
искусственных
дефектов

NF + этанол + ПАВ

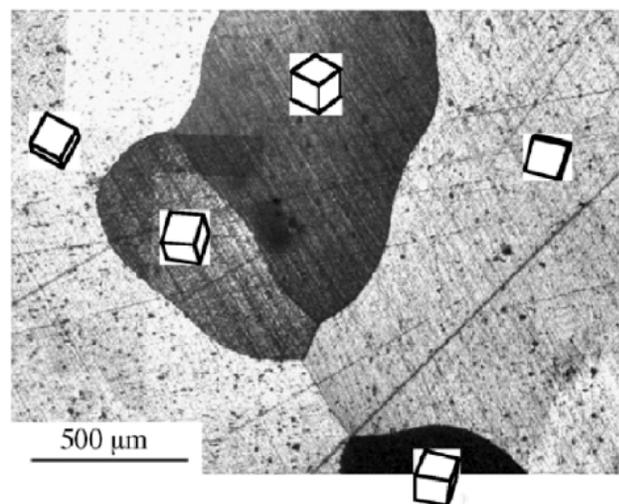
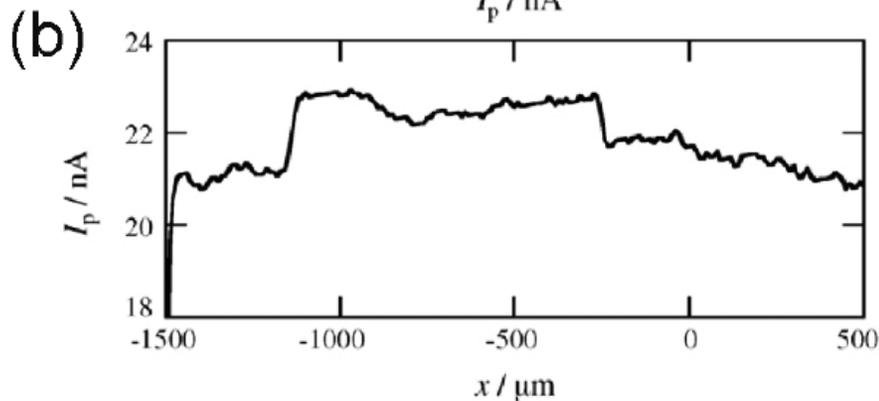


Кристаллографическая ориентация

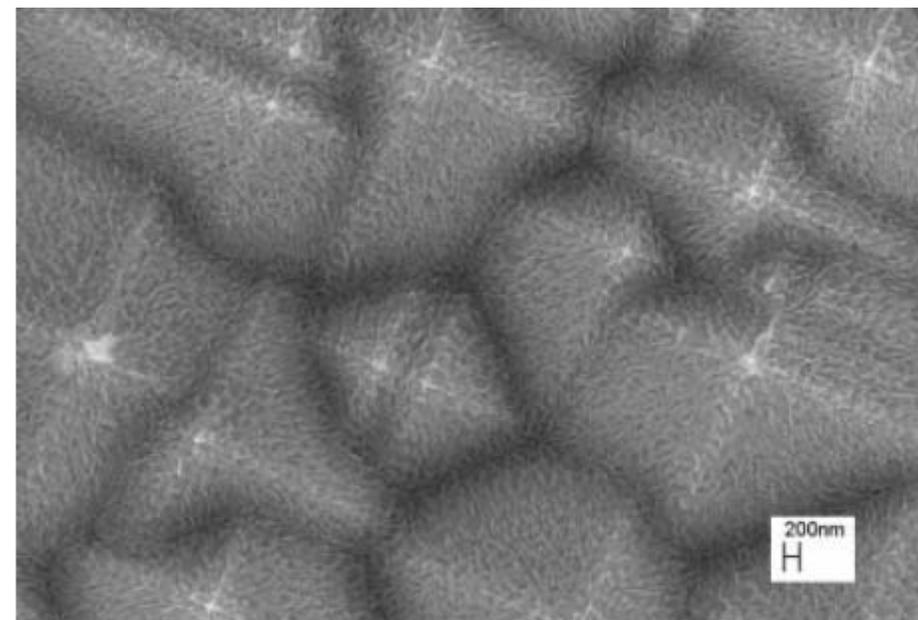
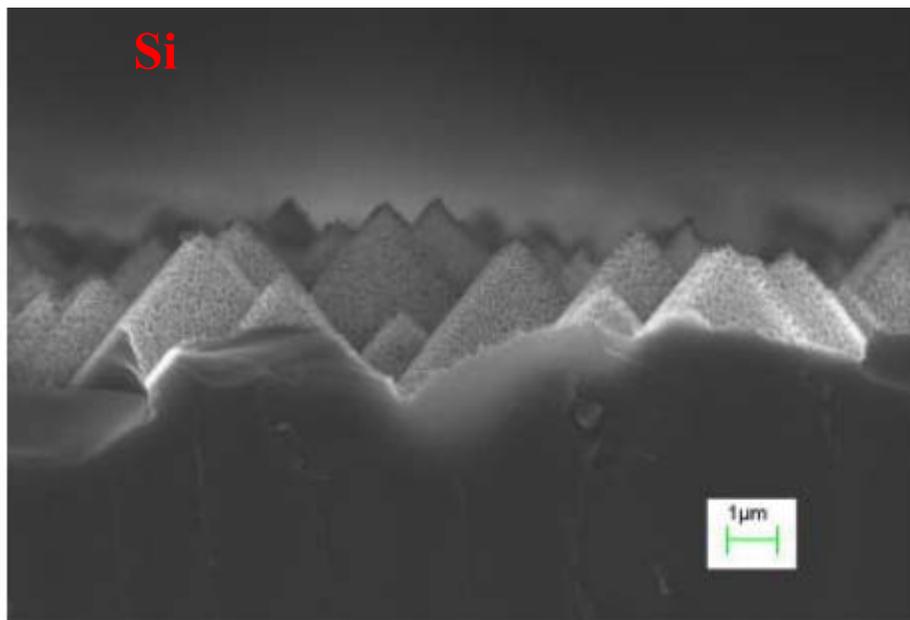
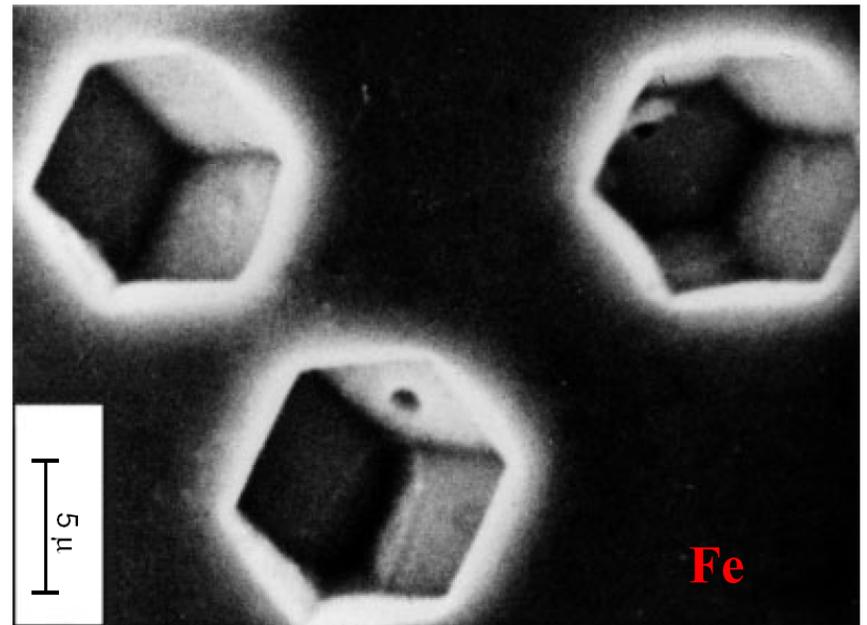
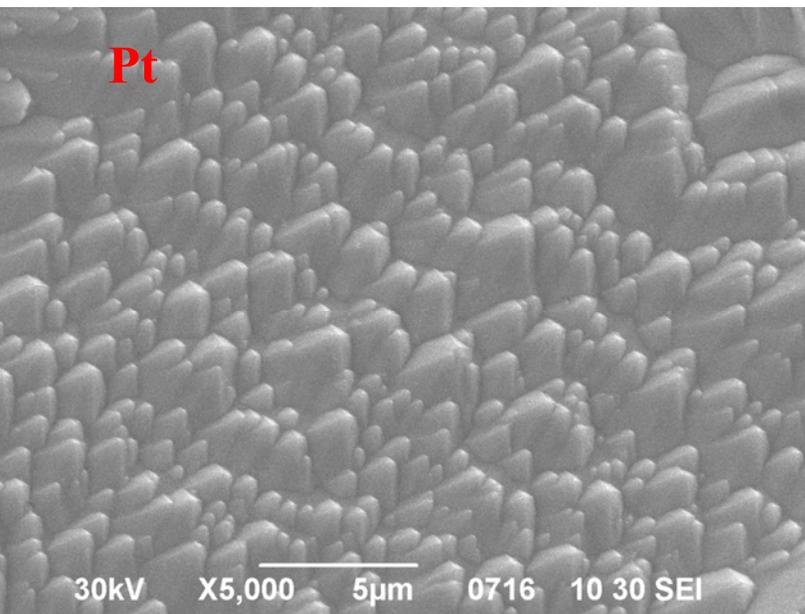


SECM

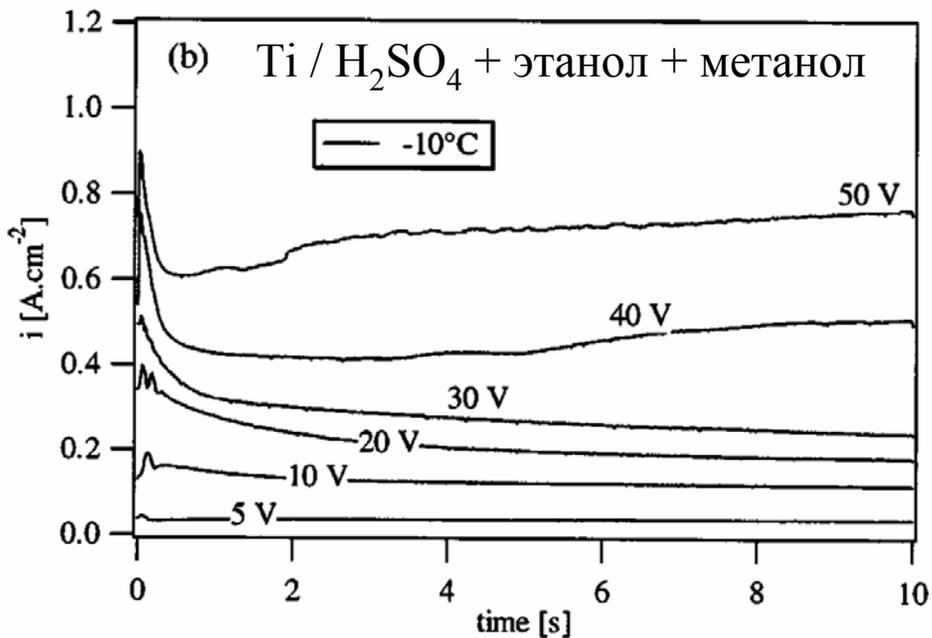
Fe (3%Si) коррозия в
0.01M HCl
(реакция выделения H_2)



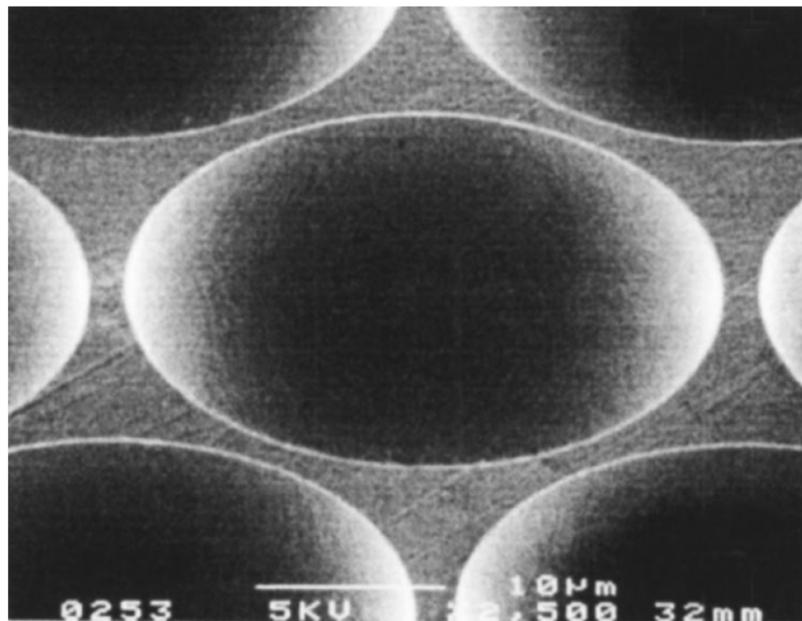
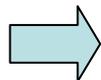
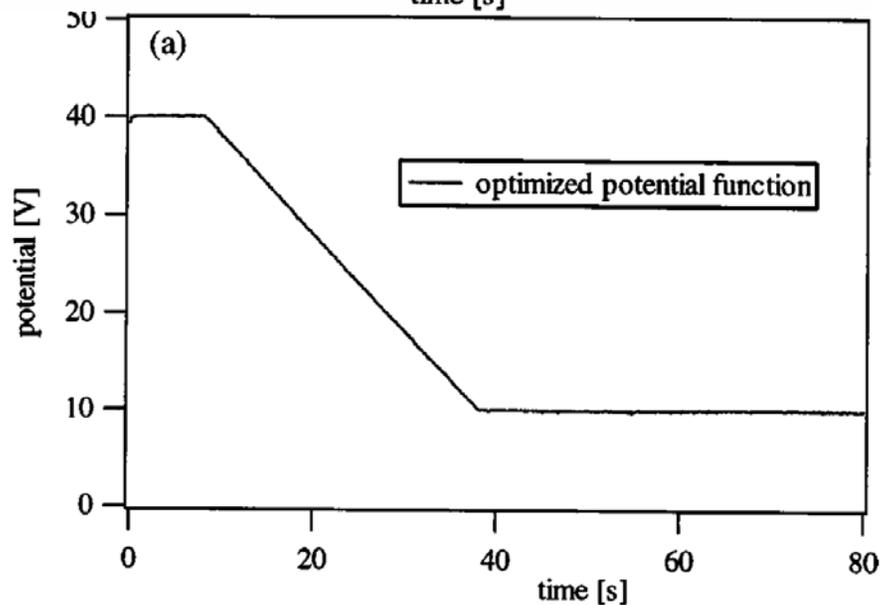
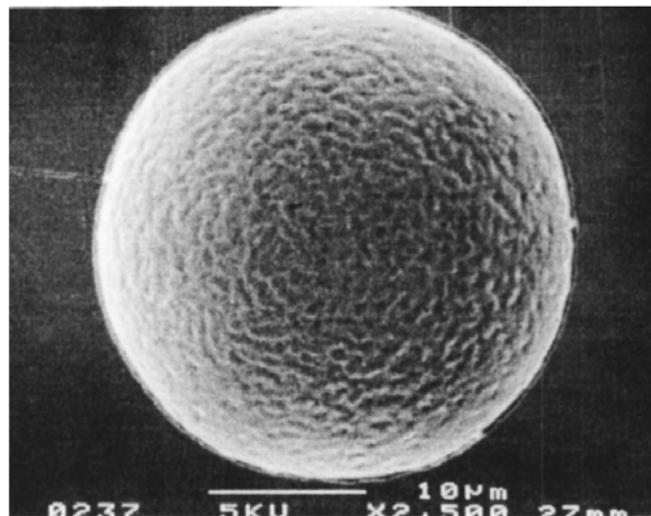
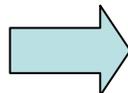
Химическое травление



Образование оксидов с низкой проводимостью



перегрев



Состав раствора

NiTi / H₂SO₄ + метанол

