

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

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

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

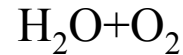
# Коррозия

10.5



самопроизвольное разрушение металлов при контакте с окружающей средой

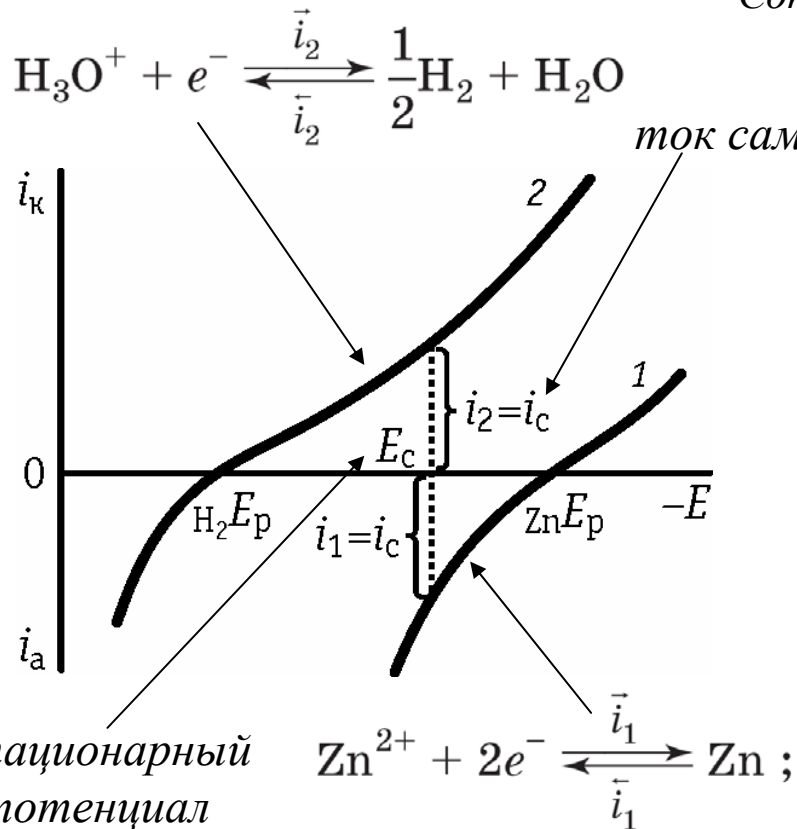
**Электрохимическая  
коррозия**



**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

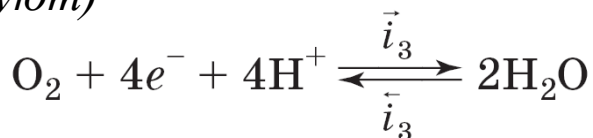
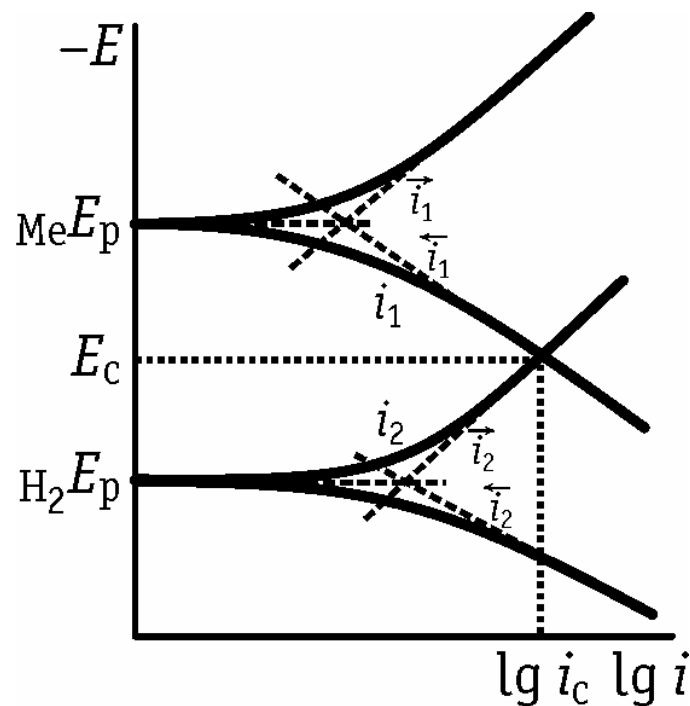
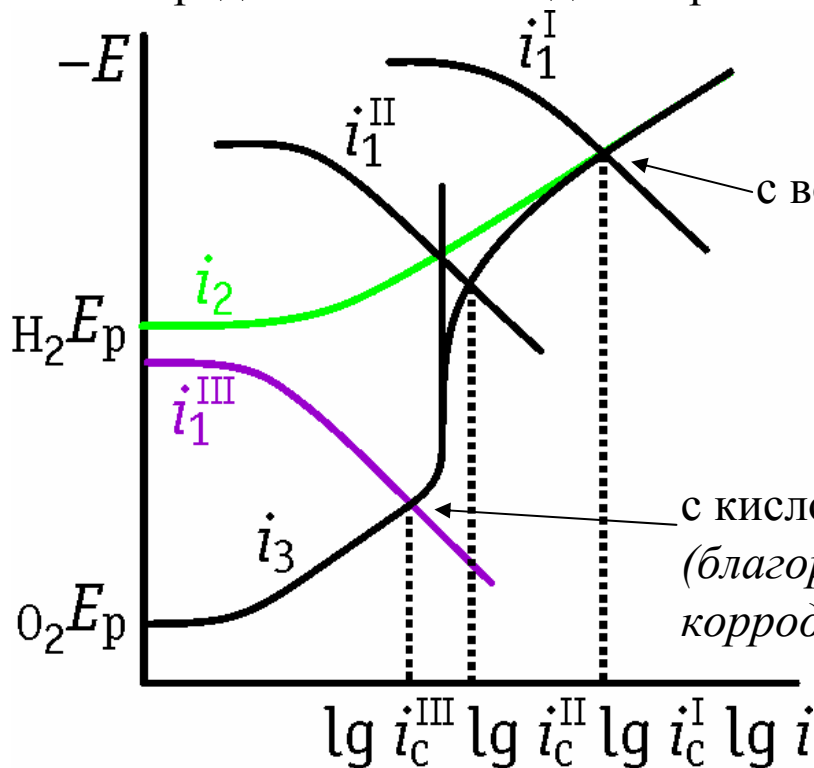
# Электрохимическая коррозия

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

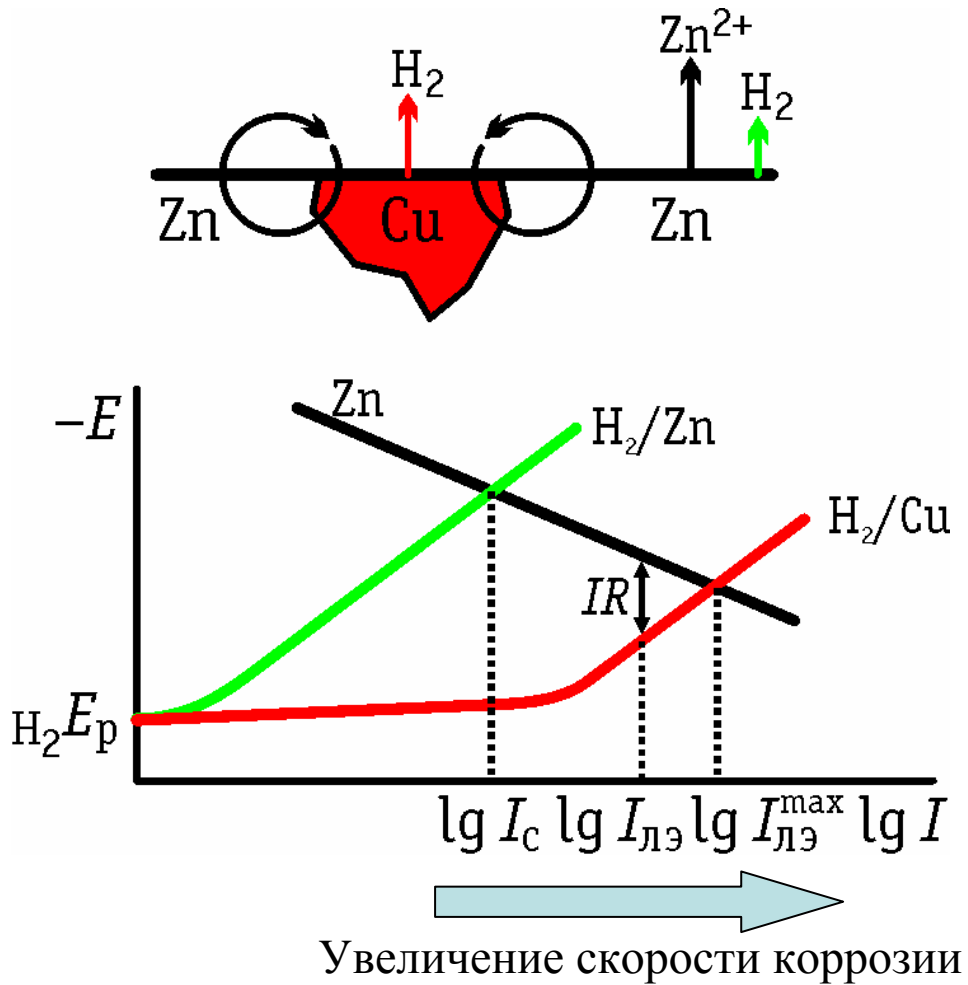
$i_c$  – ток саморастворения = скорость коррозии

## 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

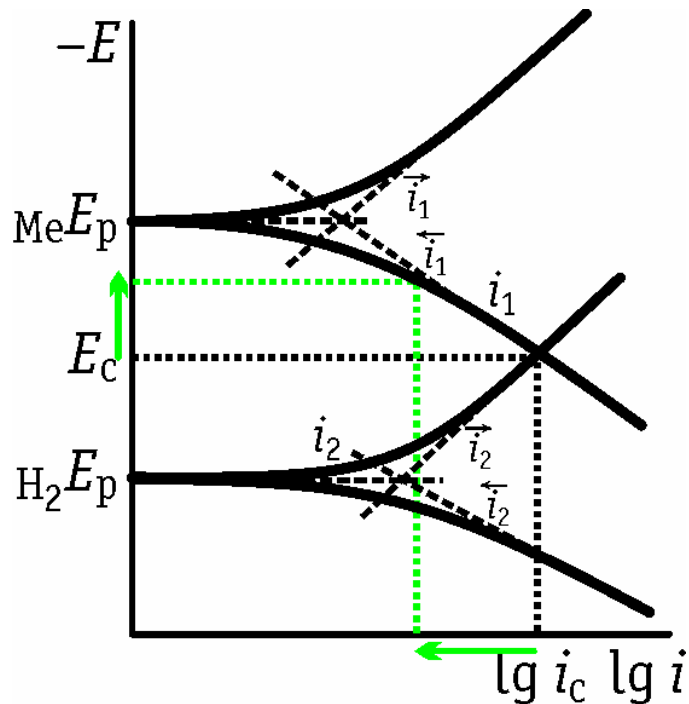
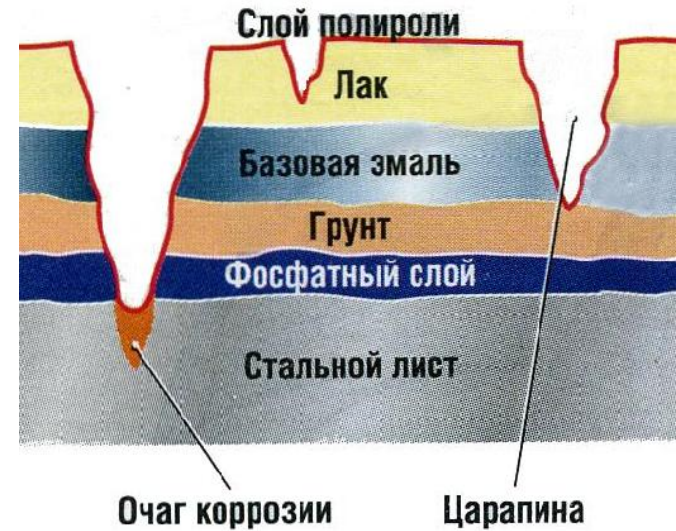
Диаметр: 48 см

Масса: 7 тонн

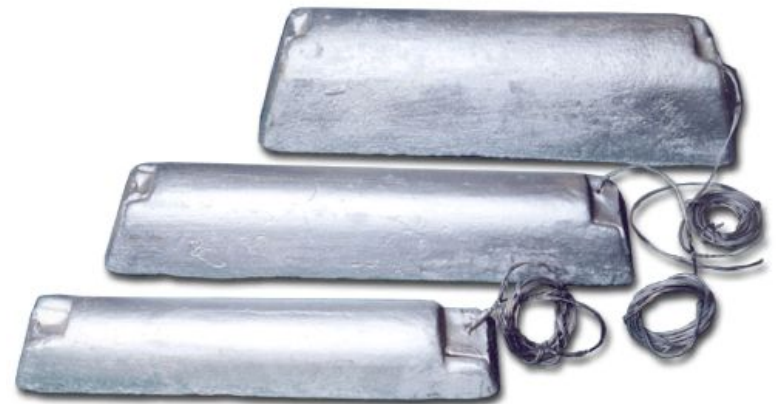
Возраст: более 1500 лет

# Защита от коррозии

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



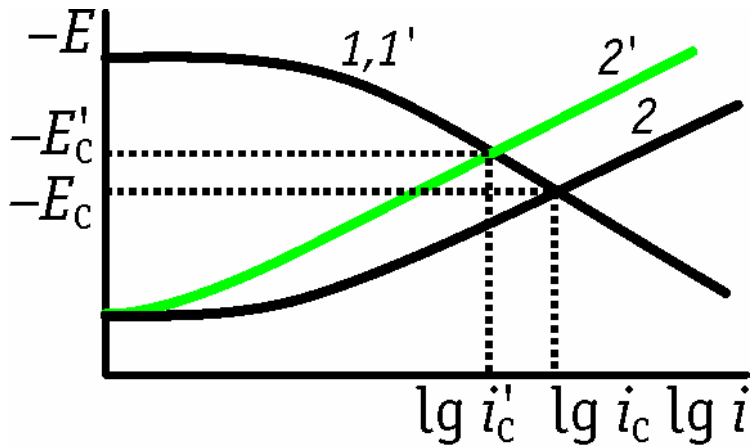
- Протекторная защита (катодная поляризация металла при подключении менее благородного металла)



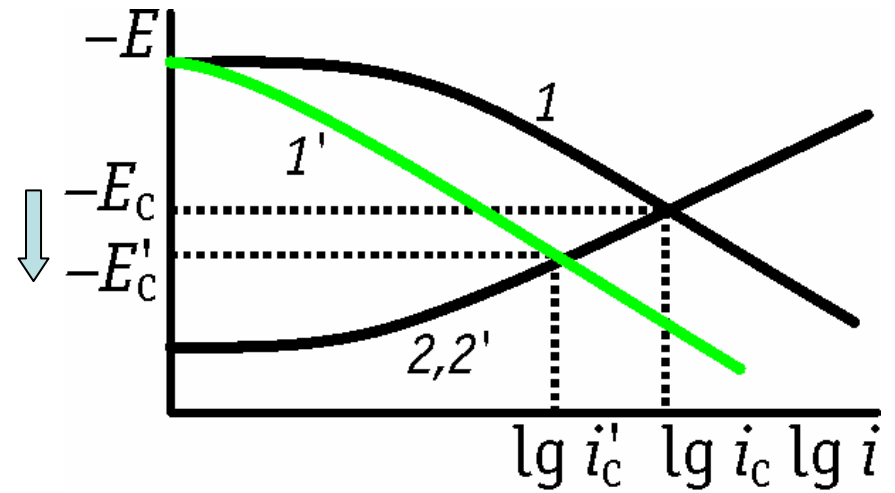
*Протекторы из магниевых сплавов*

# Ингибиторы коррозии

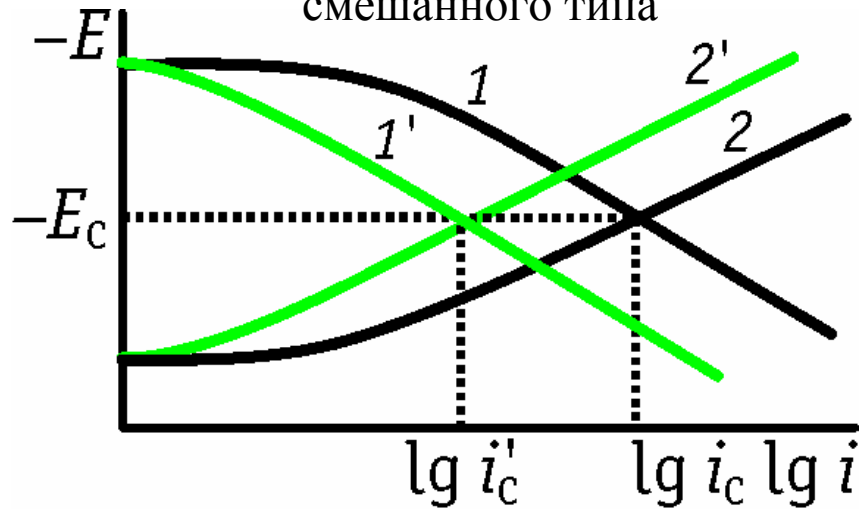
катодного типа



анодного типа



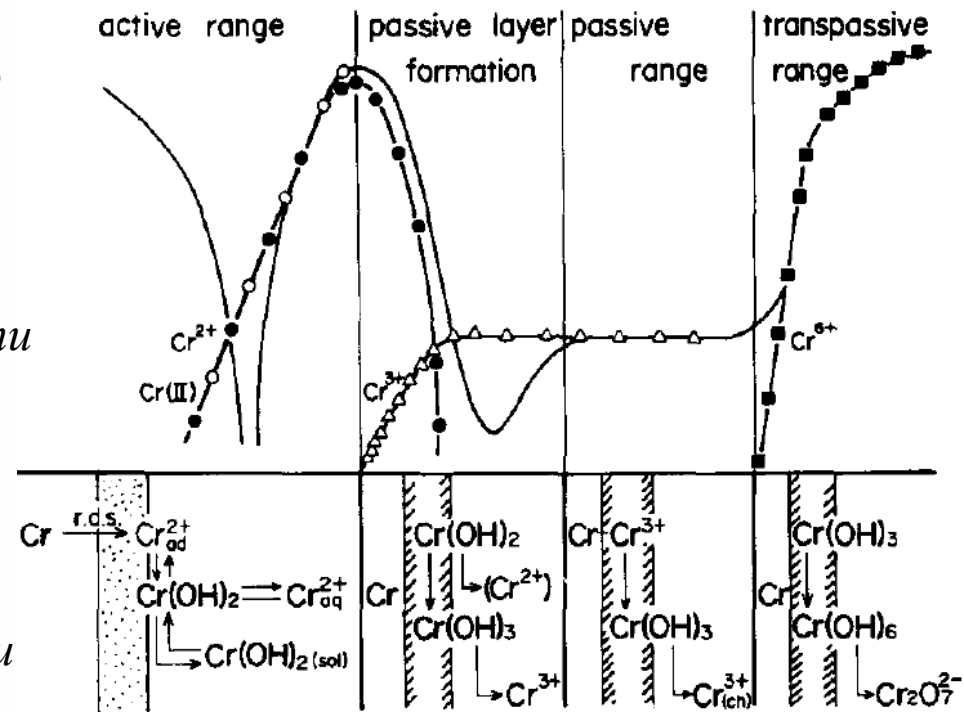
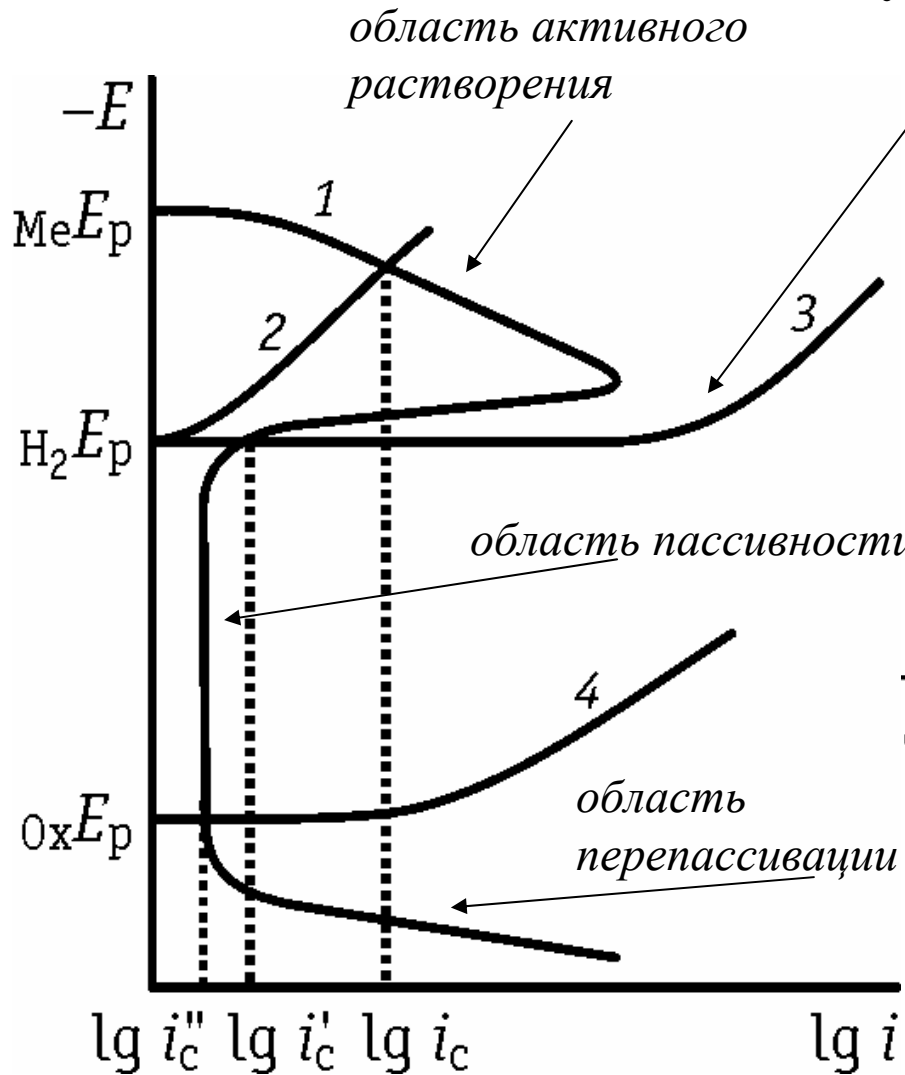
смешанного типа



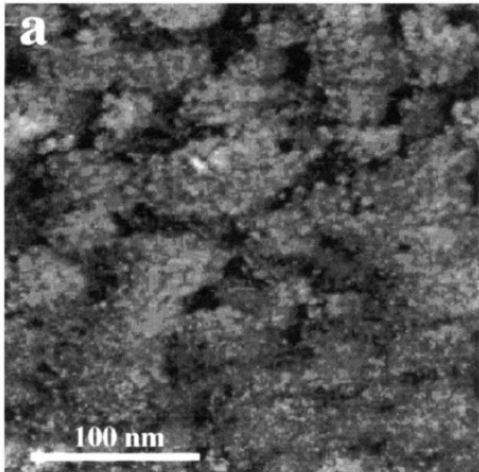
# Пассивация

(хемосорбированные или фазовые слои)

- Анодная защита (сдвиг потенциала в область пассивности)



a



# Пассивация

Fe-18Cr-13Ni (100) / 0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

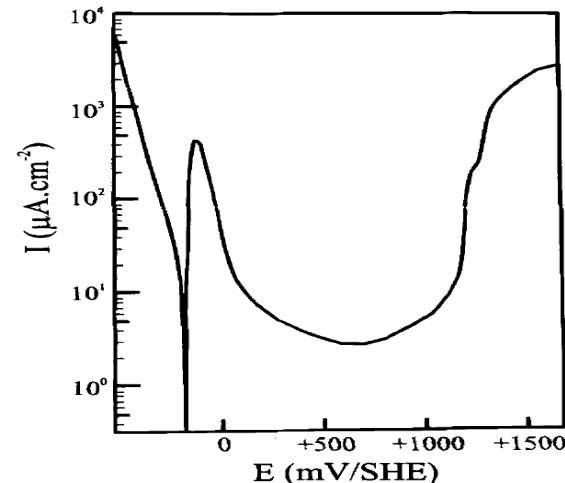
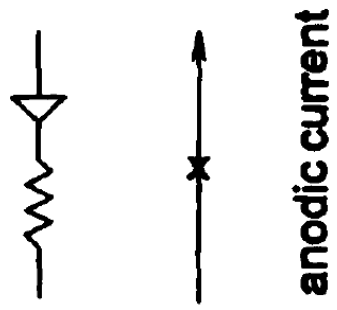
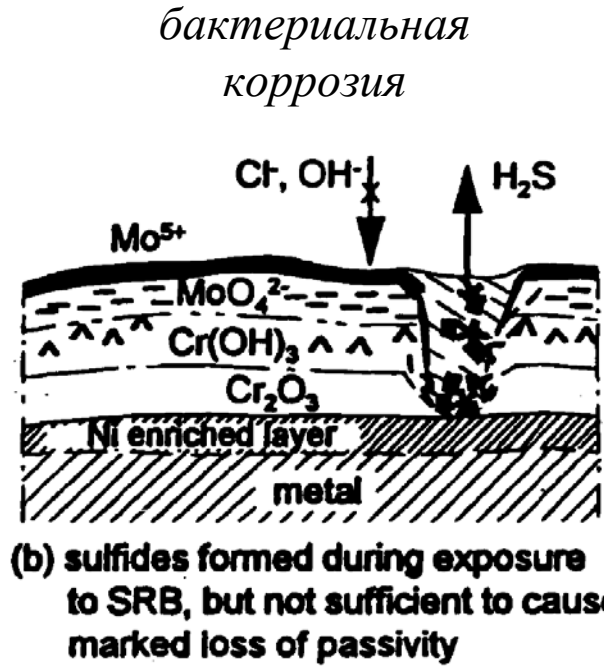
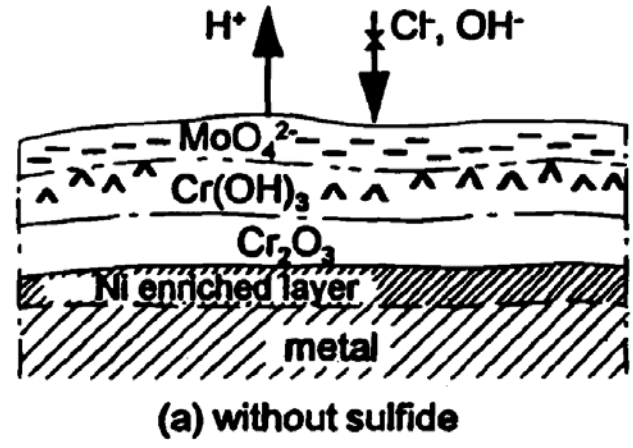
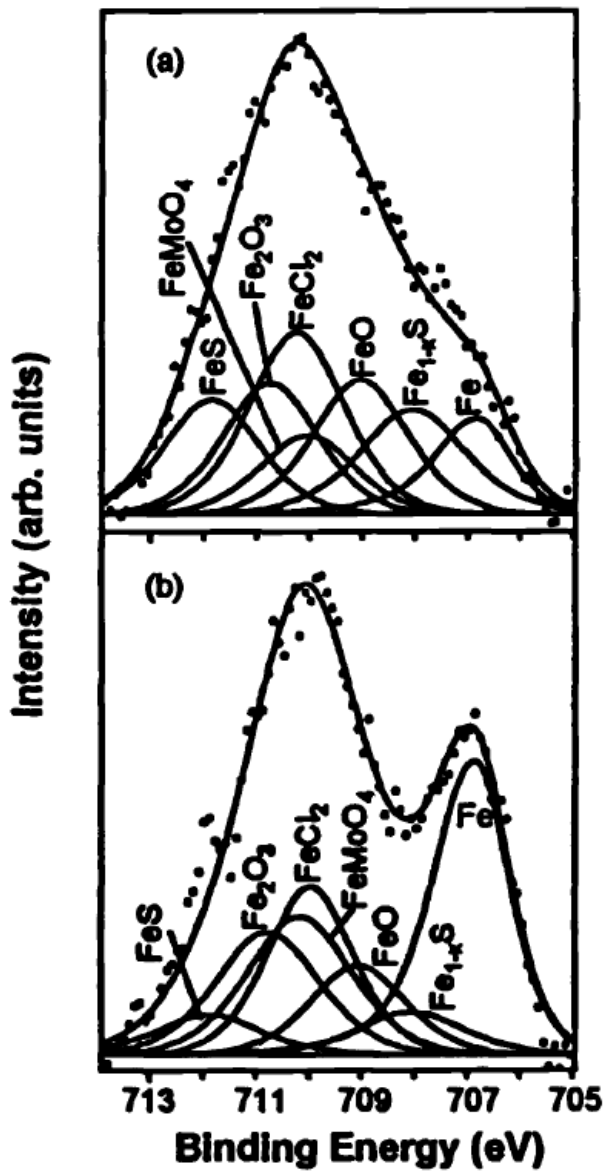


Table III. Thickness and chemical composition (given in atomic concentration and in mol cm<sup>-2</sup>) of the passive films formed on (100) Fe-18Cr-13Ni at +500 mV/SHE in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and variation upon air exposure as calculated from the iron, chromium, and nickel XPS spectra recorded at 90° take-off angle.

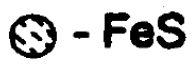
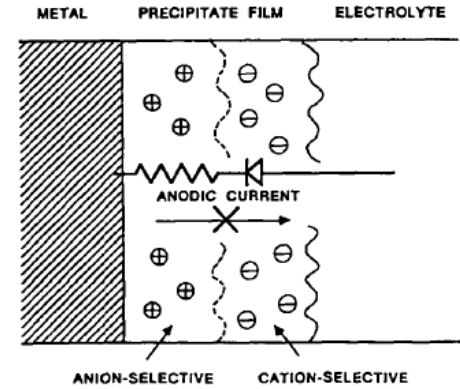
Passivation time	Layer distribution		Without air exposure		3 h air exposure		18 h air exposure	
20 min	Outer layer	Cr(OH) <sub>3</sub> Ni(OH) <sub>2</sub>	18 ± 1 Å	99% (5.0 × 10 <sup>-9</sup> ) 1% (0.1 × 10 <sup>-9</sup> )	5 ± 2 Å	96% (1.3 × 10 <sup>-9</sup> ) 4% (0.1 × 10 <sup>-9</sup> )	7 ± 2 Å	95%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

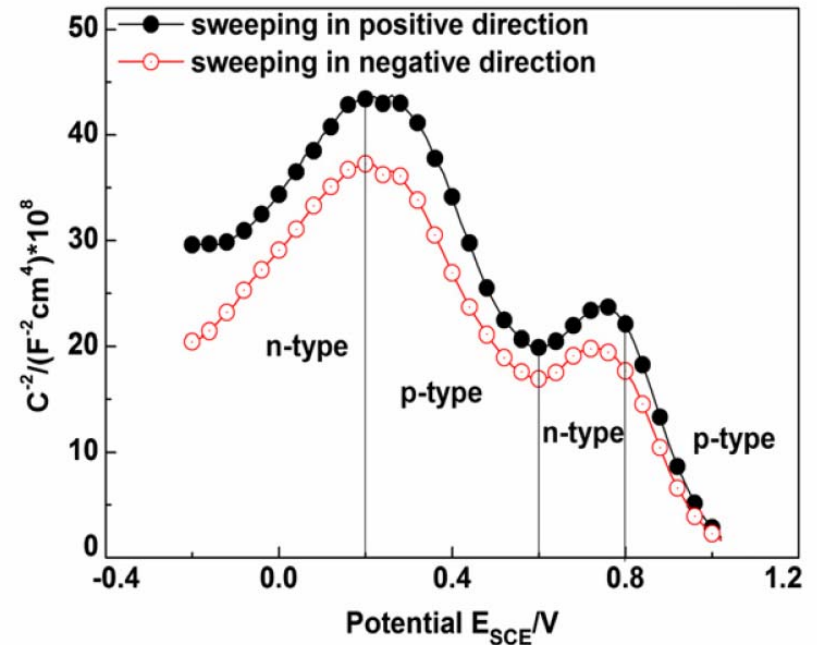
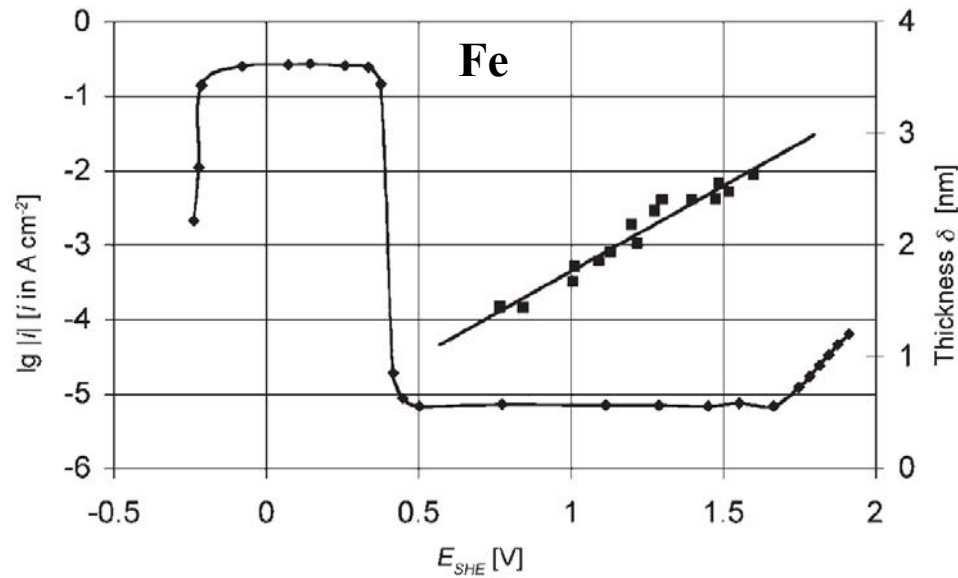
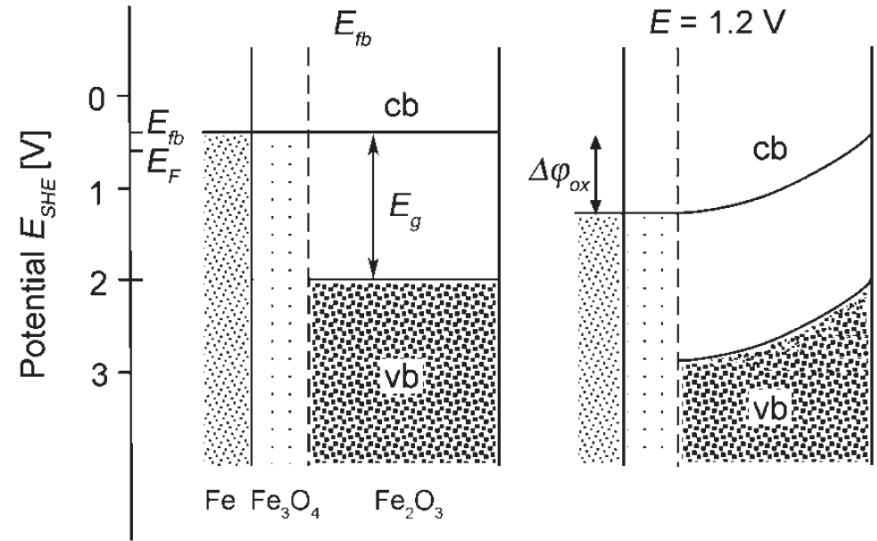
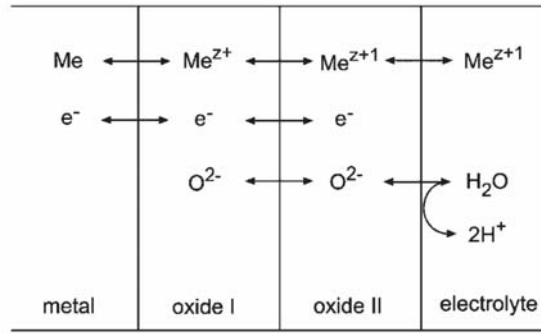


bipolarrectifier effect of MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>



# Полупроводниковые свойства пассивационных слоев

*твёрдофазный  
транспорт ионов*



# Скорость коррозии

## Влияют:

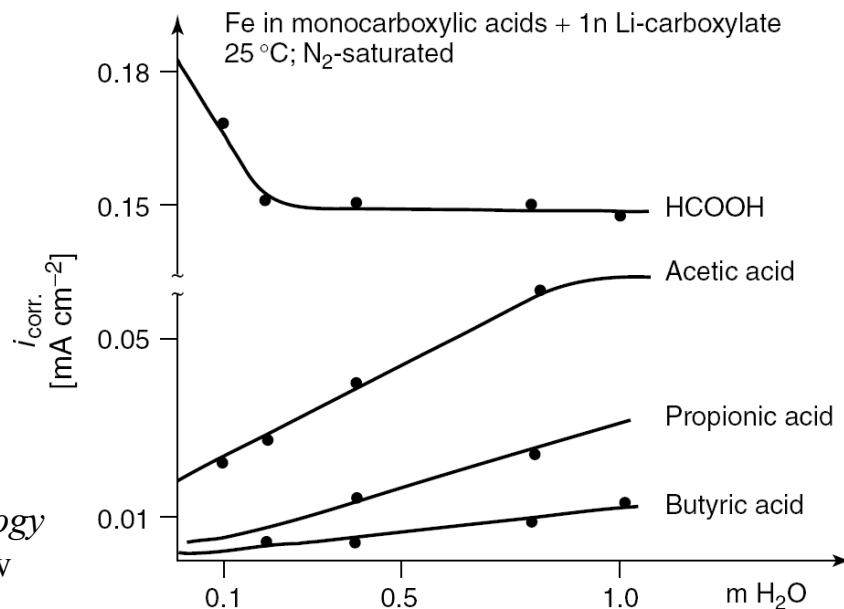
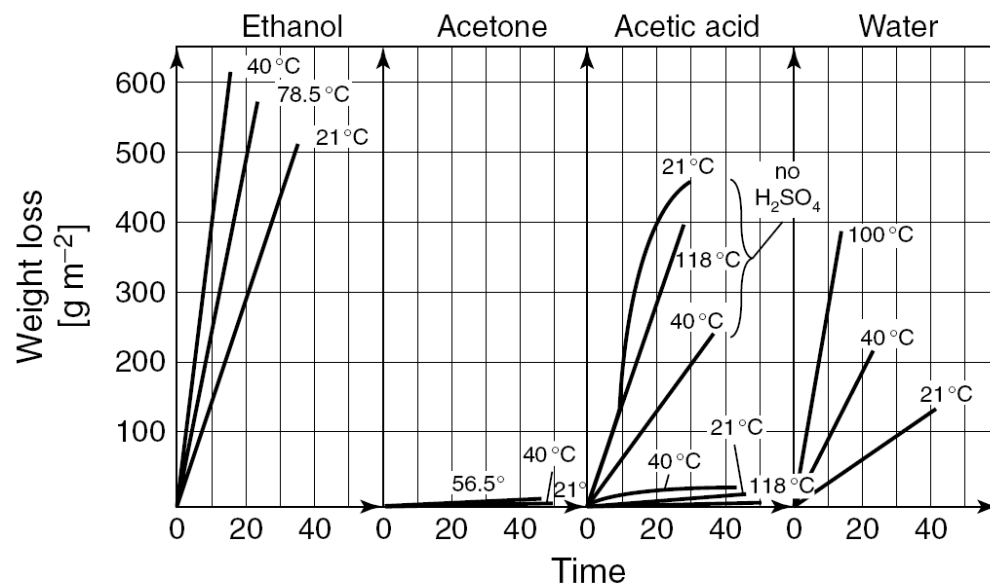
- температура
- состав растворителя
- природа электролита

## На морфологию и свойства образующейся пленки

## влияют:

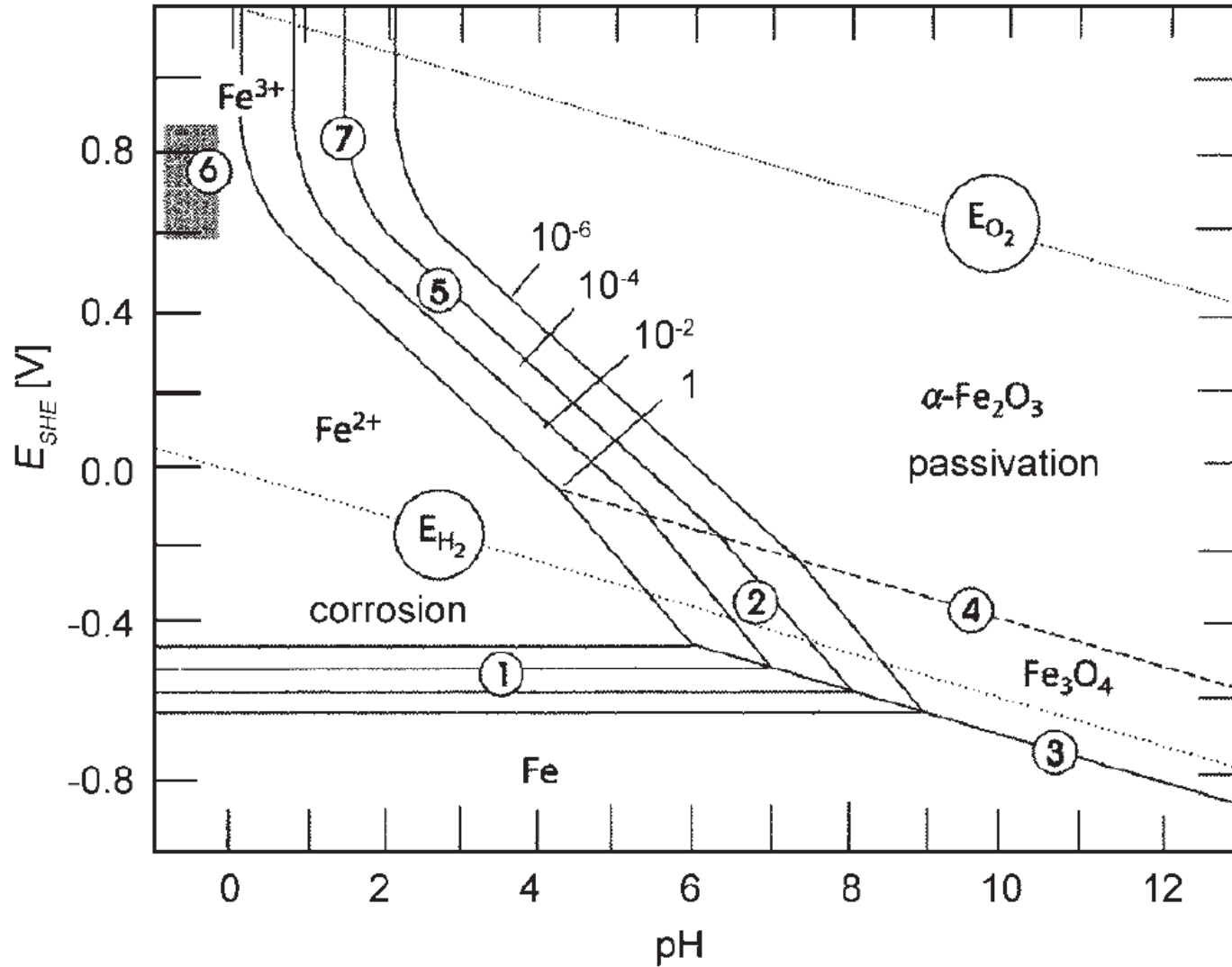
- текстура
- точечные и протяженные дефекты
- включения

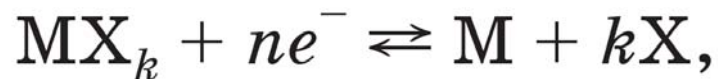
Ni, 0.05M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>



# Влияние рН

Pourbaix diagram: Fe – H<sub>2</sub>O





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

При избытке лиганда X:  
только комплексы  $MX_m$

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

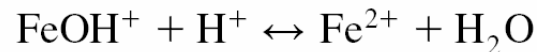
$$\left( \frac{\partial \ln i_0}{\partial \ln c_X} \right)_{c_M} = k - (1 - \alpha)m$$



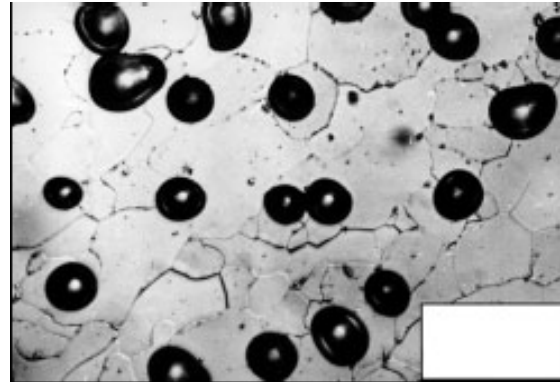
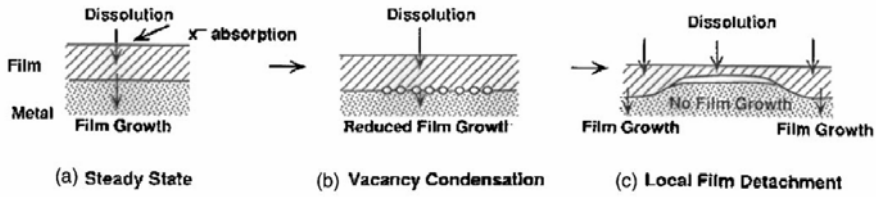
$$i_0 = nFkc_O^{p(1-\alpha)}c_R^{s\alpha}$$

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

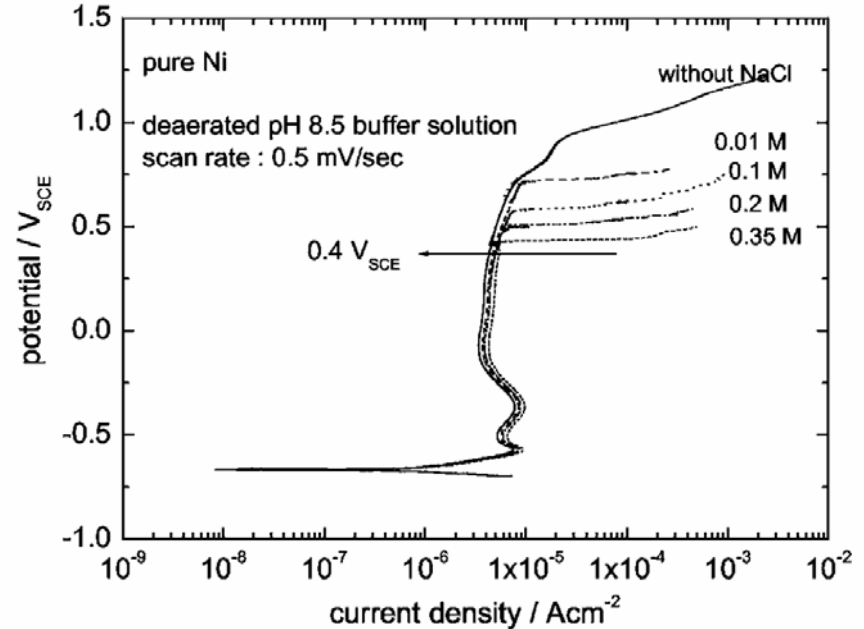
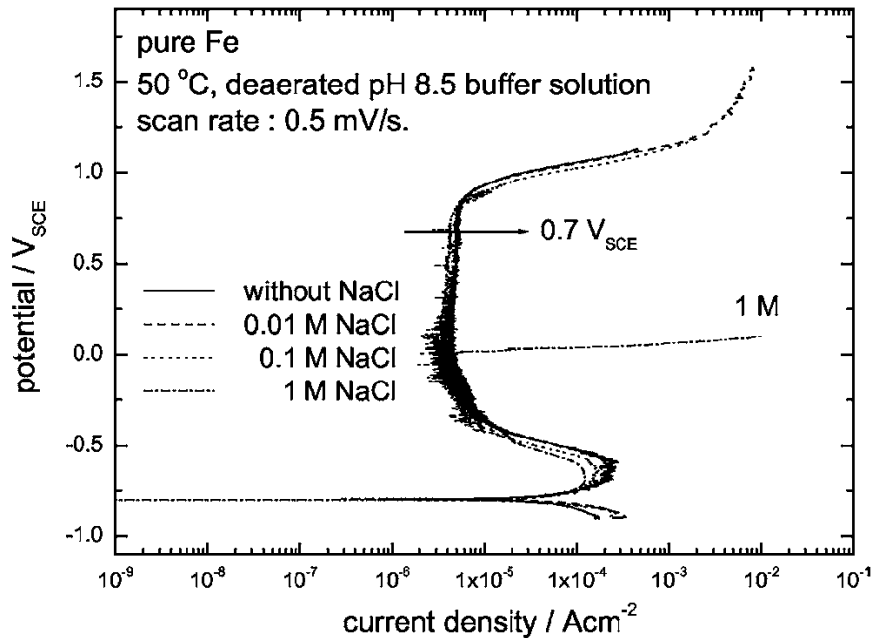
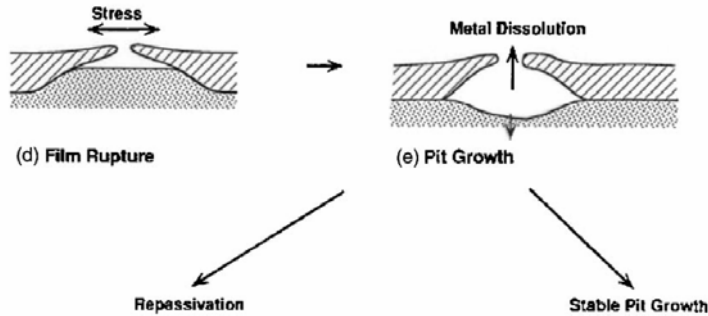
$$\left( \frac{\partial \ln i_0}{\partial \ln c_R} \right)_{c_O} = s\alpha$$



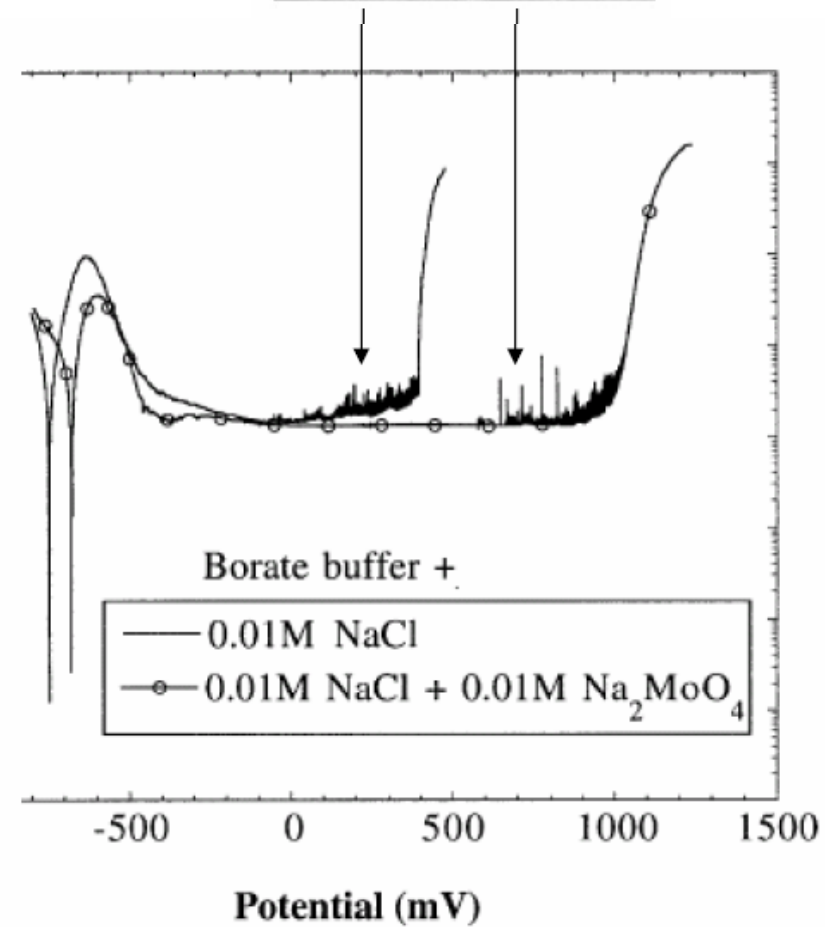
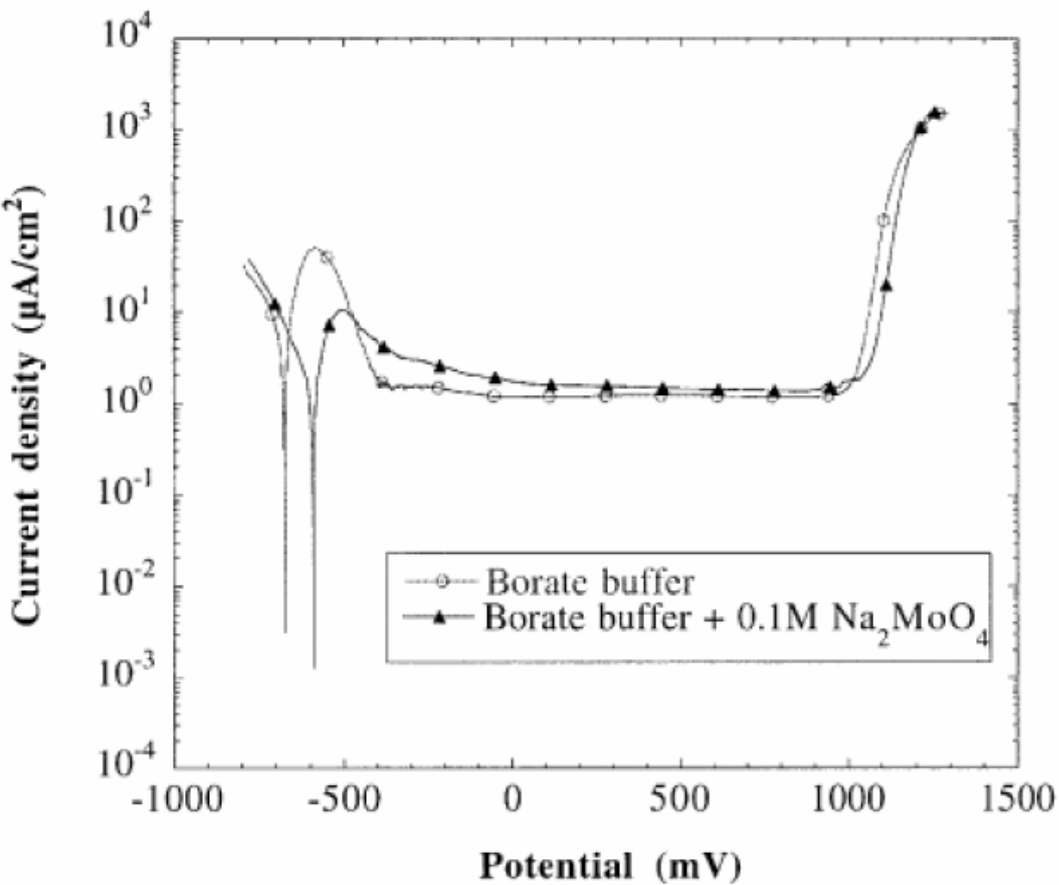
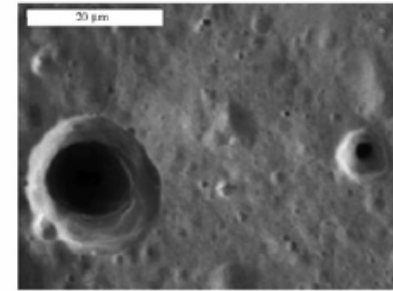
# Состав электролита



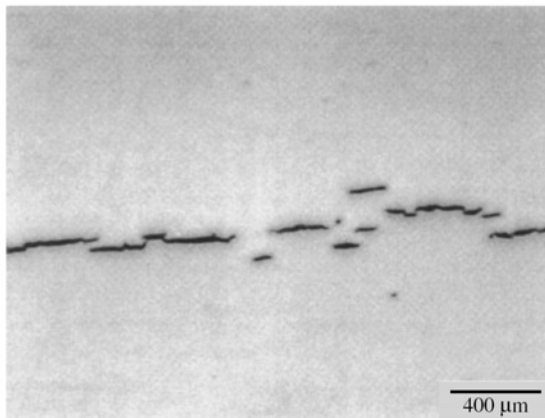
*локальная коррозия (питтинг)*



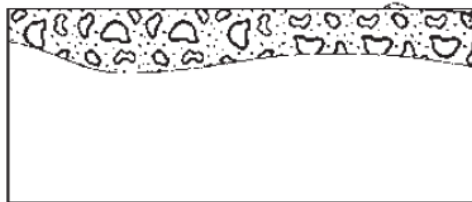
# Состав электролита



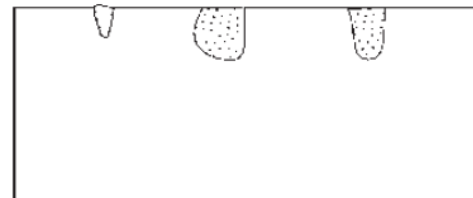
# Локальная коррозия



*равномерная*



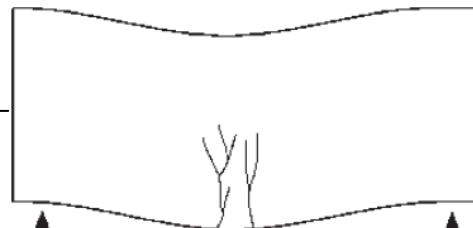
*питтинг*



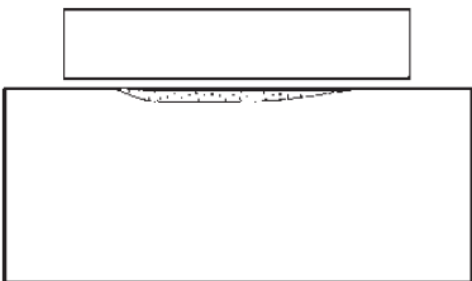
*межзеренная*



*коррозионное растрескивание*

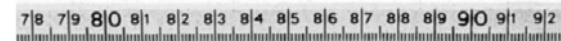
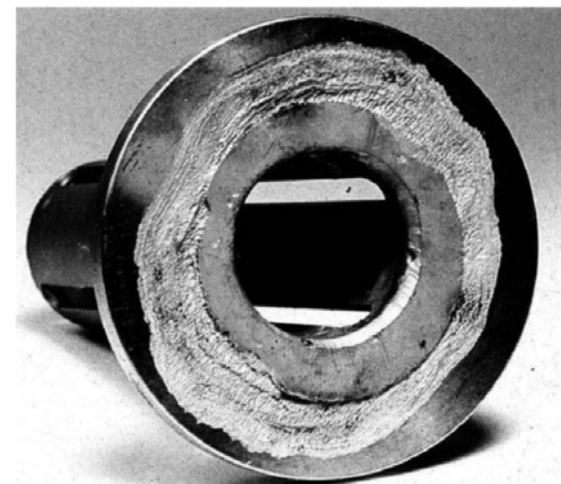
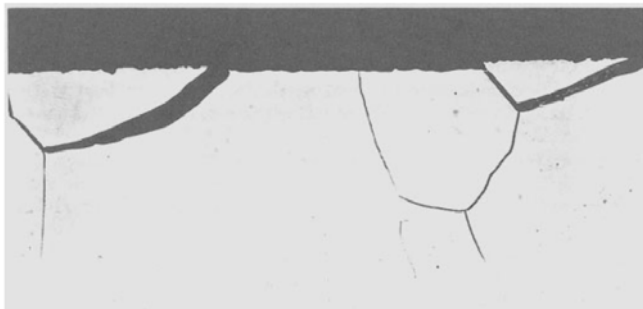
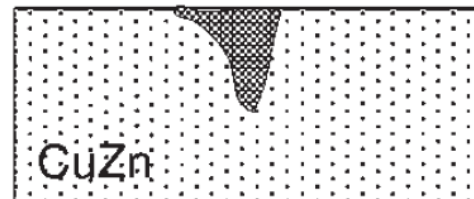


*щелевая*



*селективная коррозия*

Cu

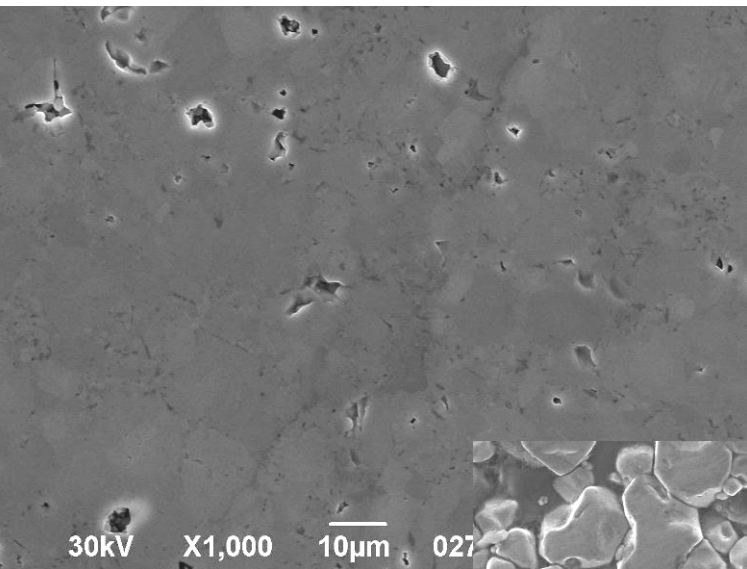




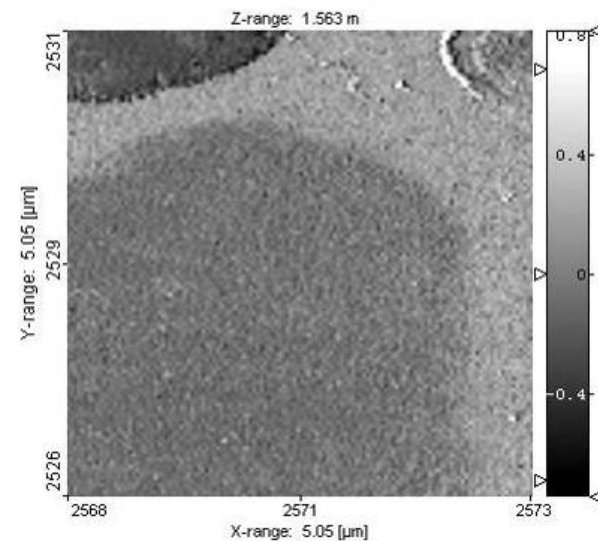
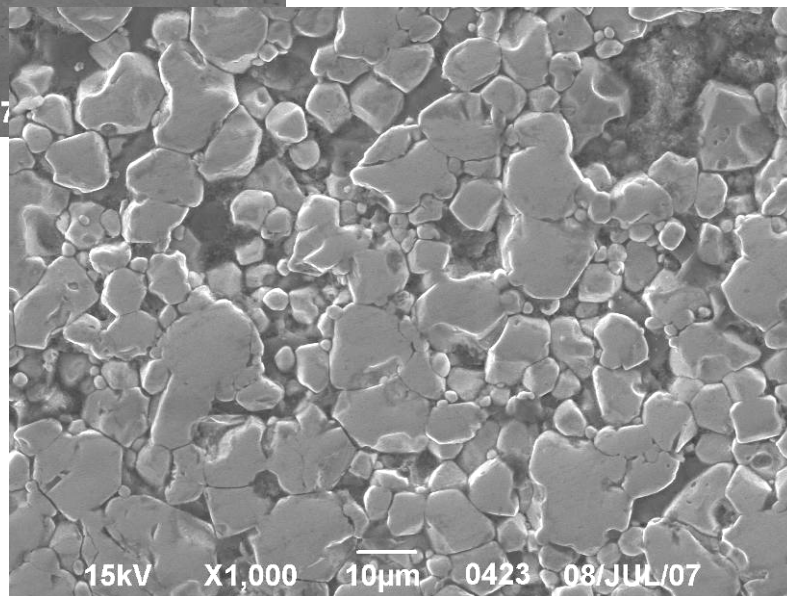
# Керамические материалы: межзеренная коррозия

Керамика  $\text{SnO}_2$

До электролиза



После электролиза

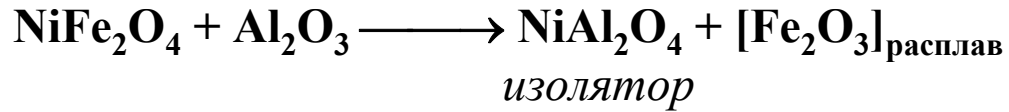


5 мкм

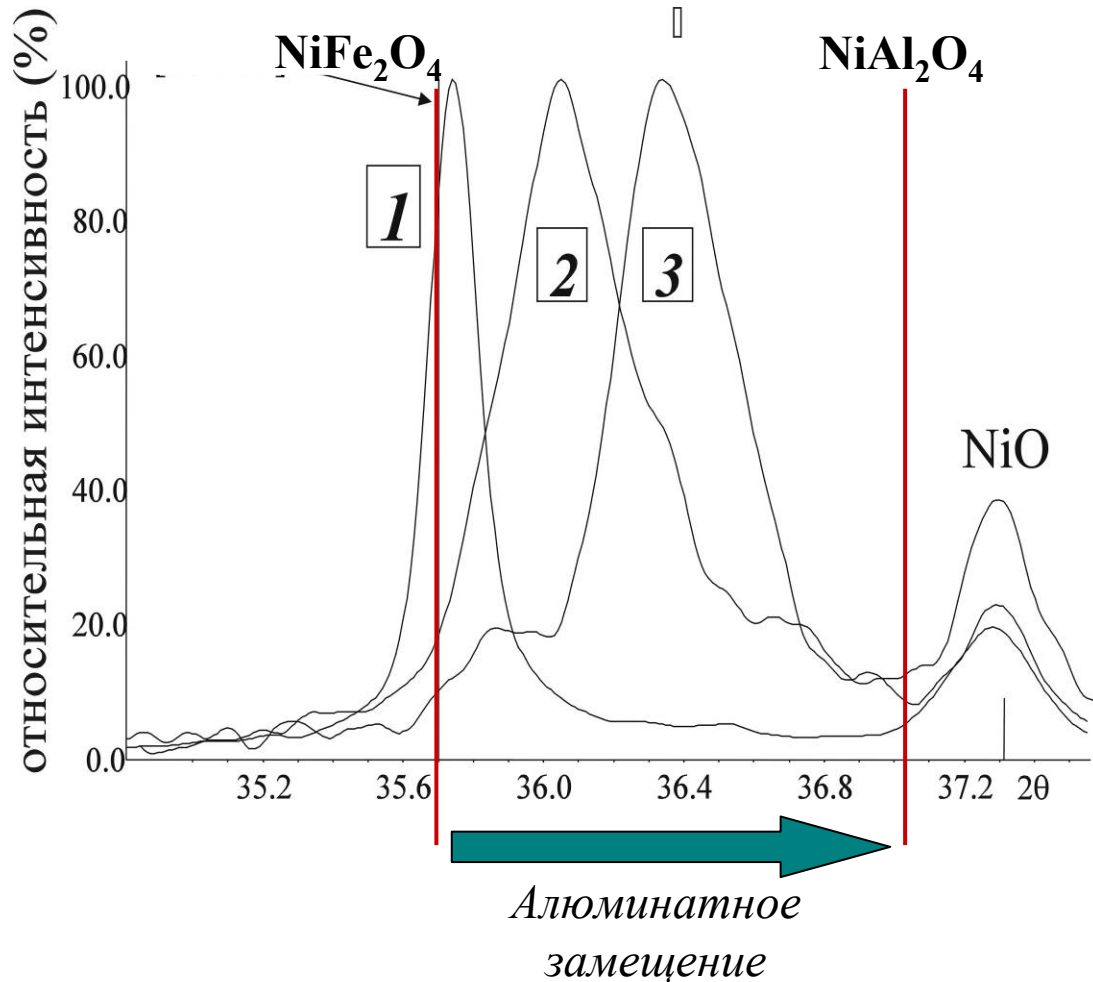
Картирование  
локальной  
проводимости в  
СТМ-конфигурации

# Керамические материалы

## Формирование диэлектрических пленок

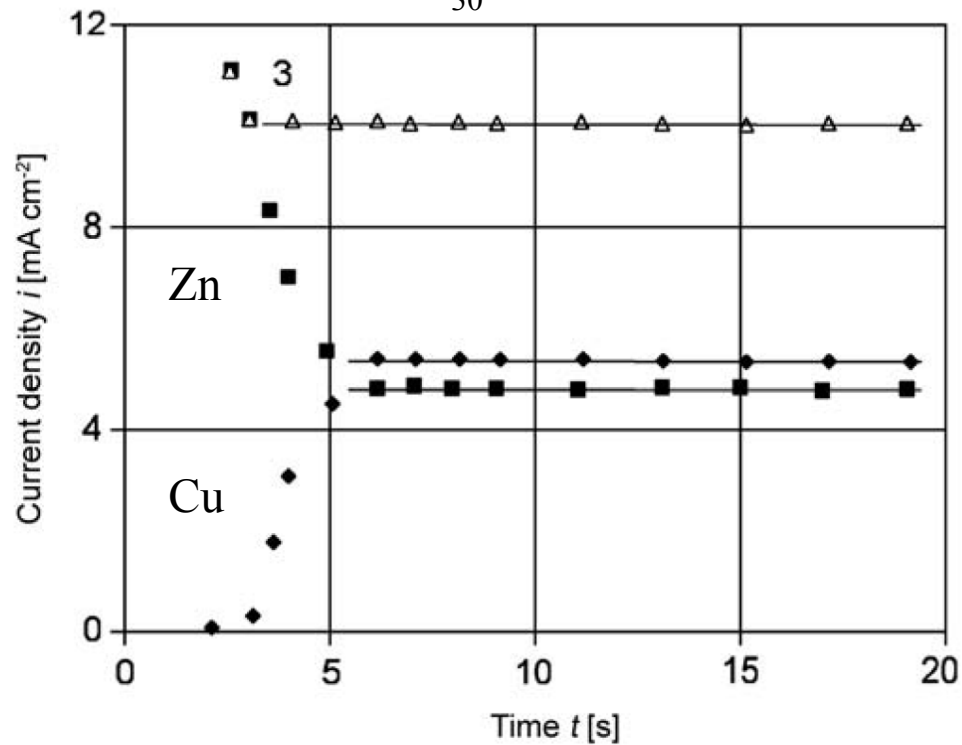


Восстановительная  
коррозия оксидов

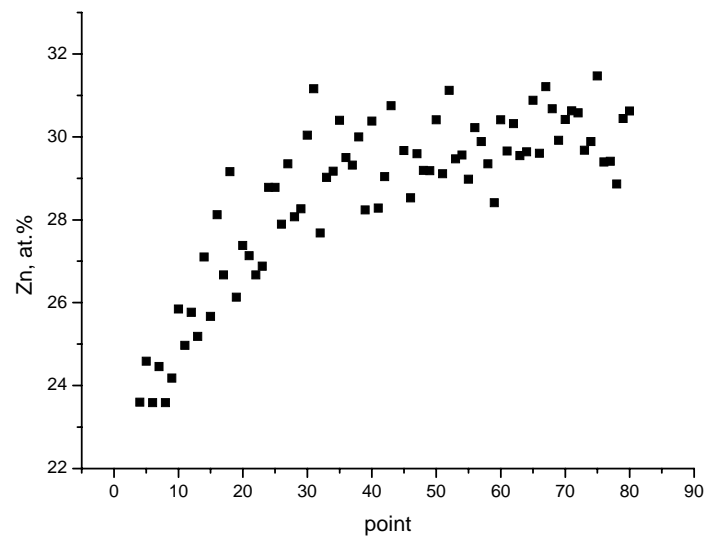
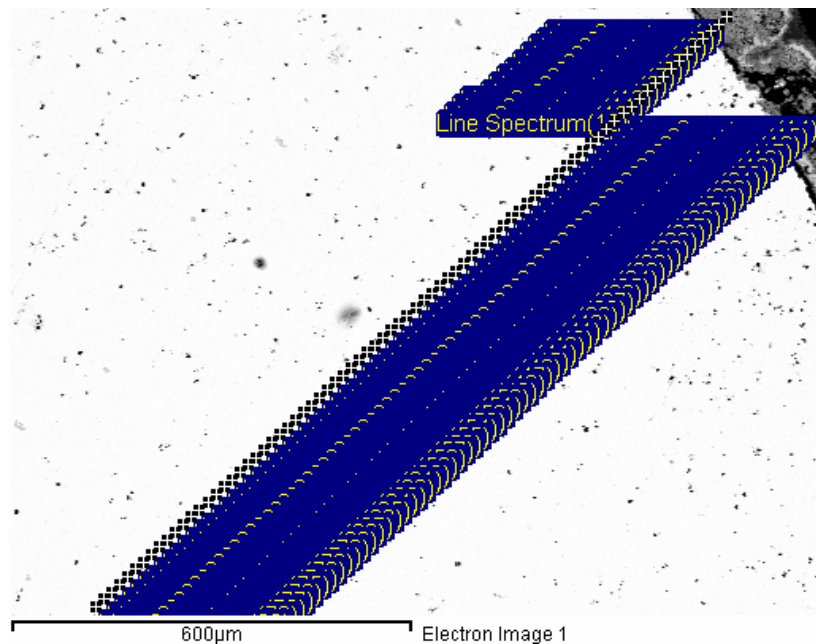


# Сплавы: селективное растворение

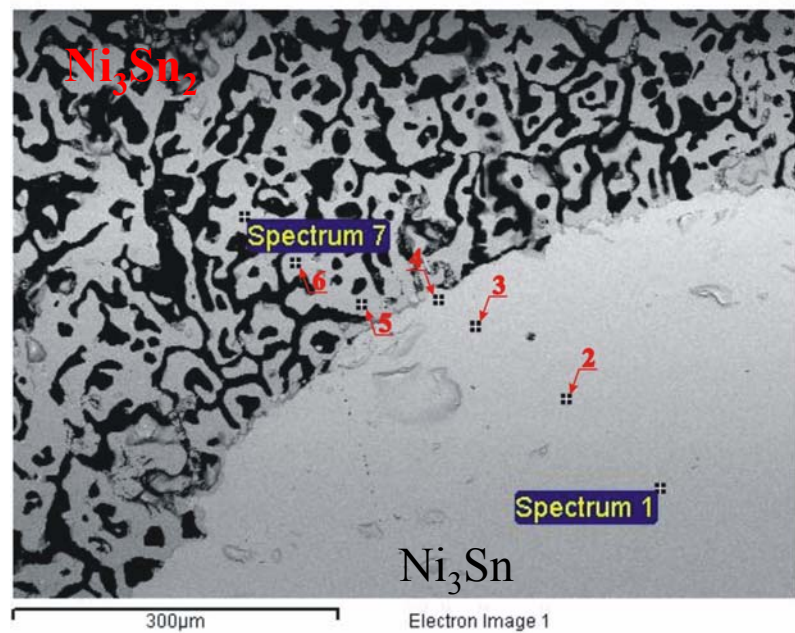
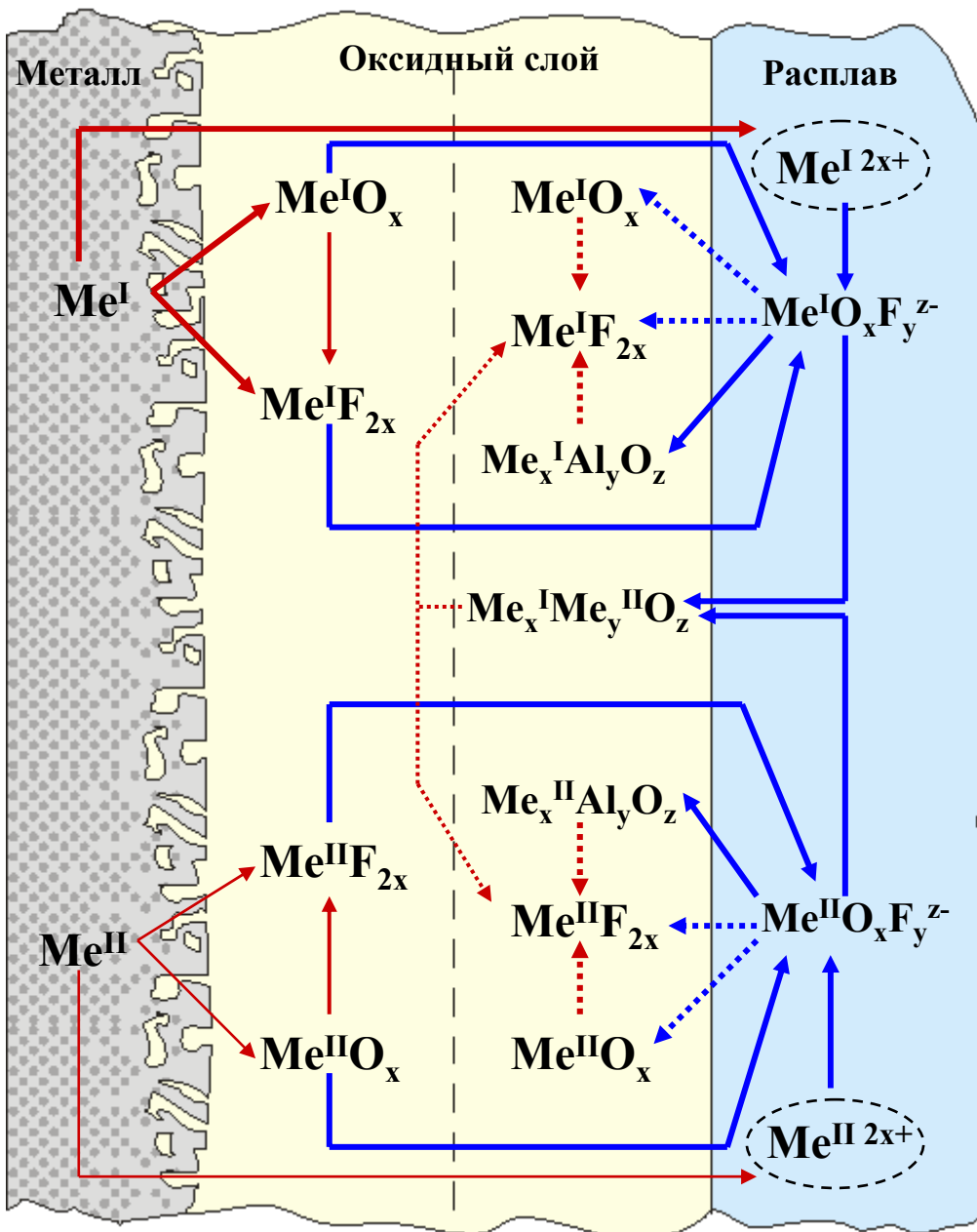
CuZn<sub>30</sub> / Cl<sup>-</sup>



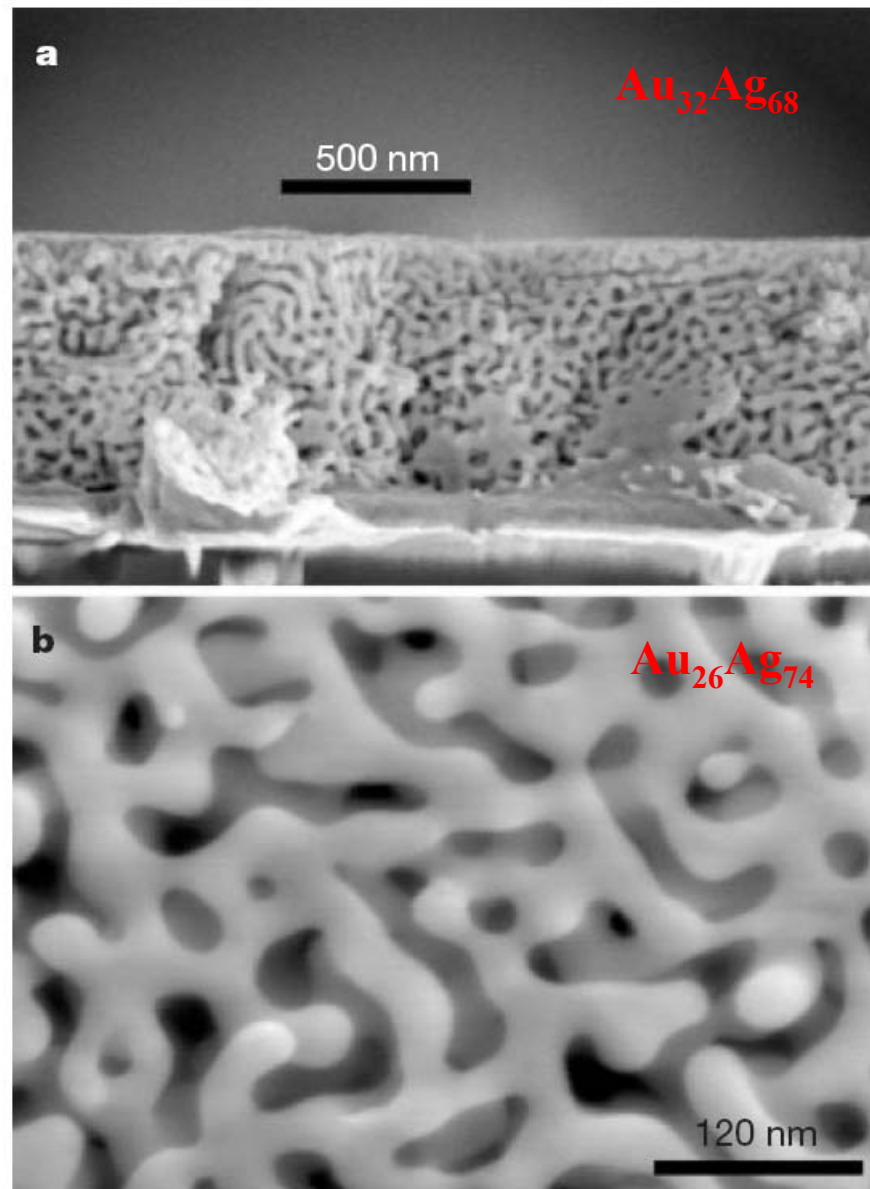
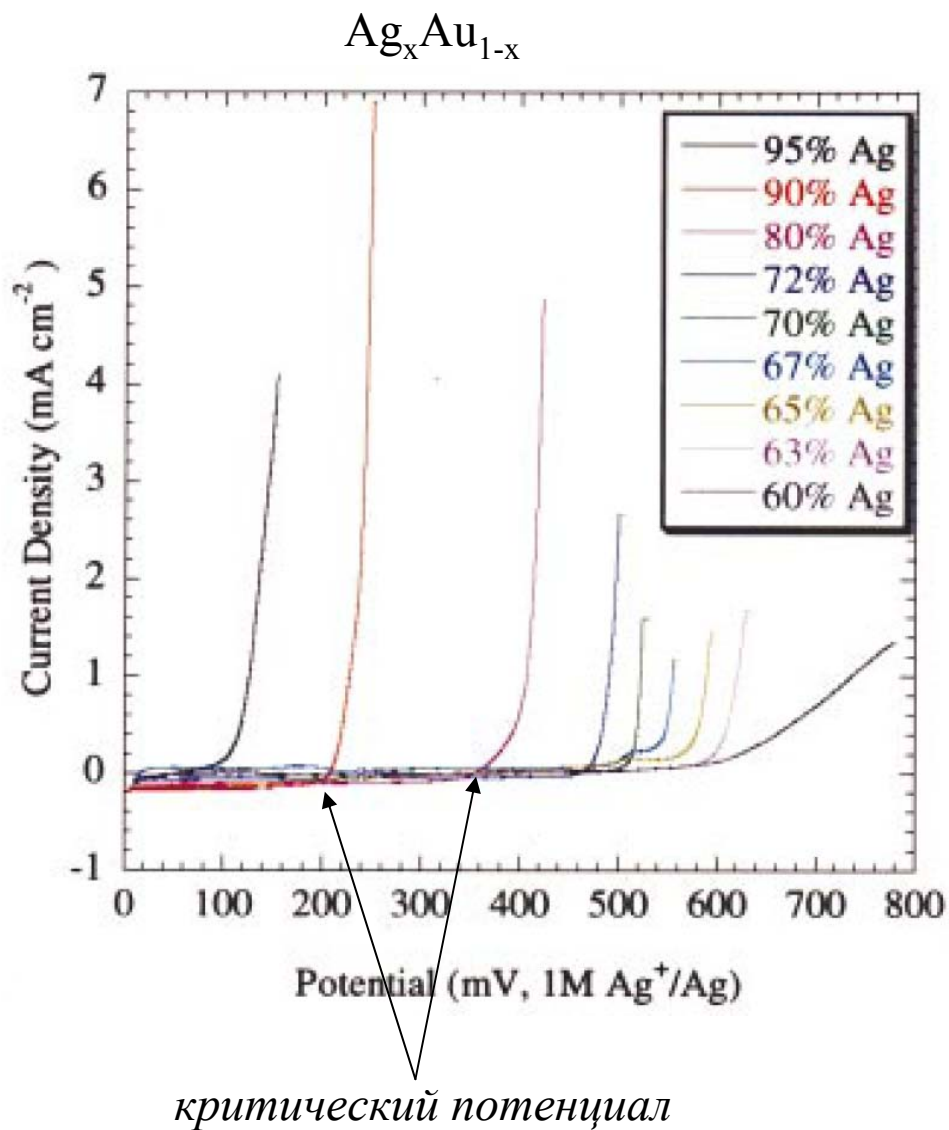
CuZn<sub>30</sub> / расплав



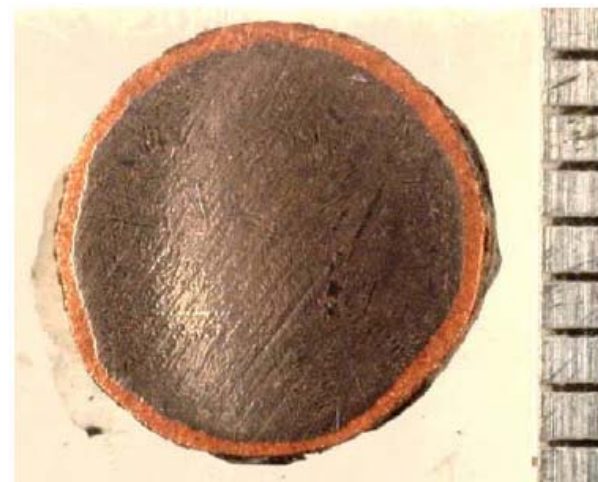
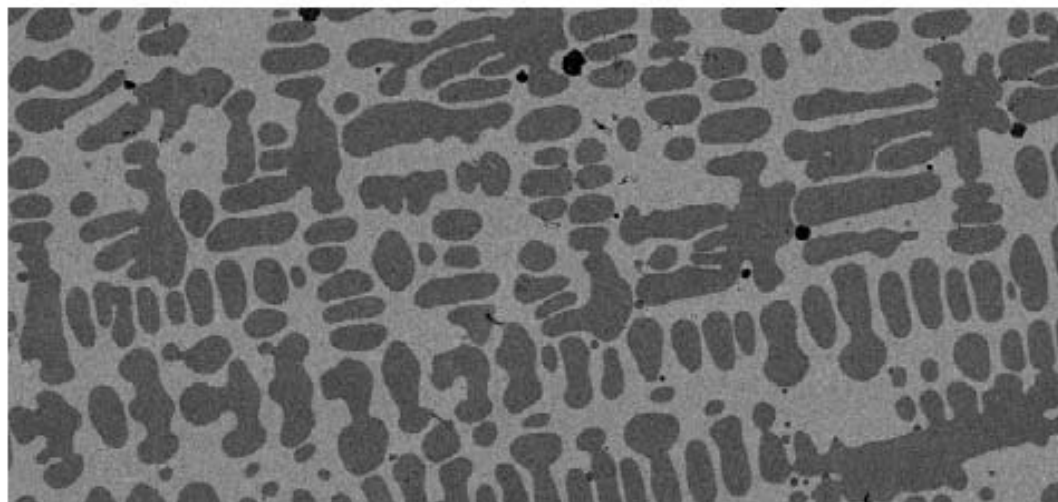
# Сплавы: селективное растворение (dealloying)



# Сплавы: селективное растворение (dealloying)



# Двухфазные сплавы: селективное растворение фаз

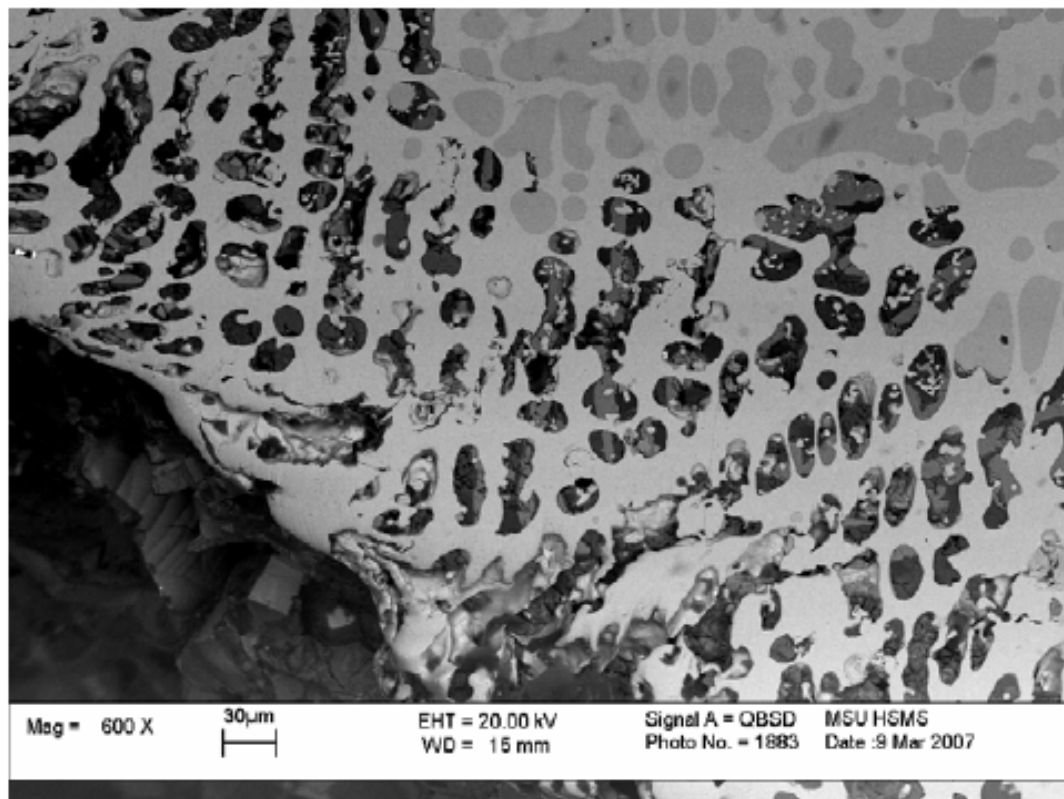


Mag = 500 X    100µm    EHT = 20.00 kV    Signal A = QBSD  
WD = 15 mm    Photo No. = 1881

Fe<sub>90</sub>Cu<sub>10</sub>

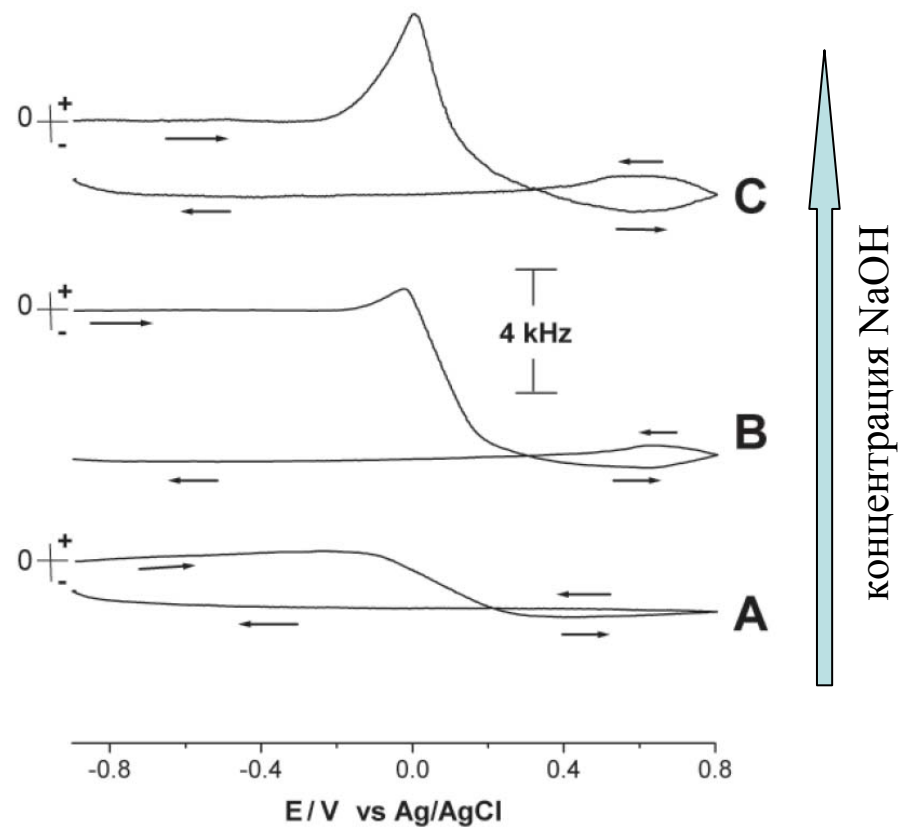
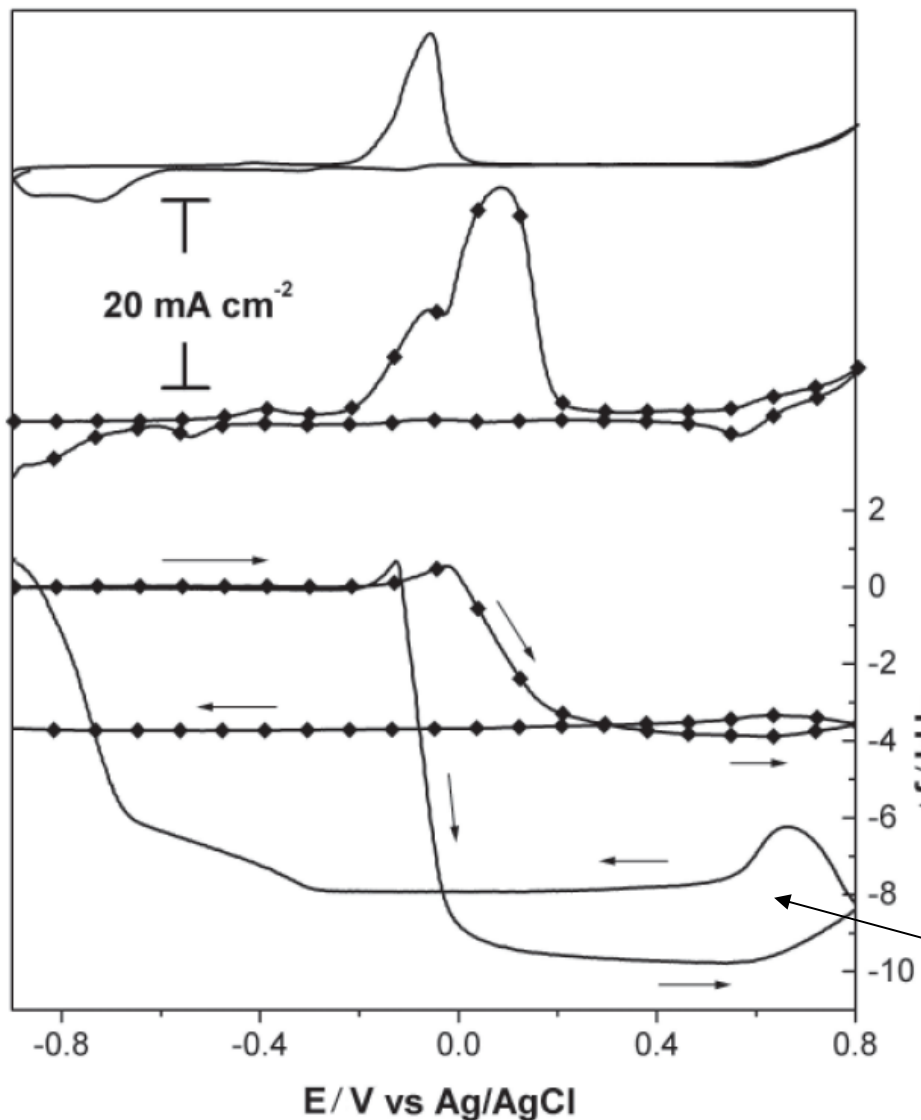
Cu<sub>90</sub>Fe<sub>10</sub>

Fe<sub>50</sub>Cu<sub>50</sub>



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

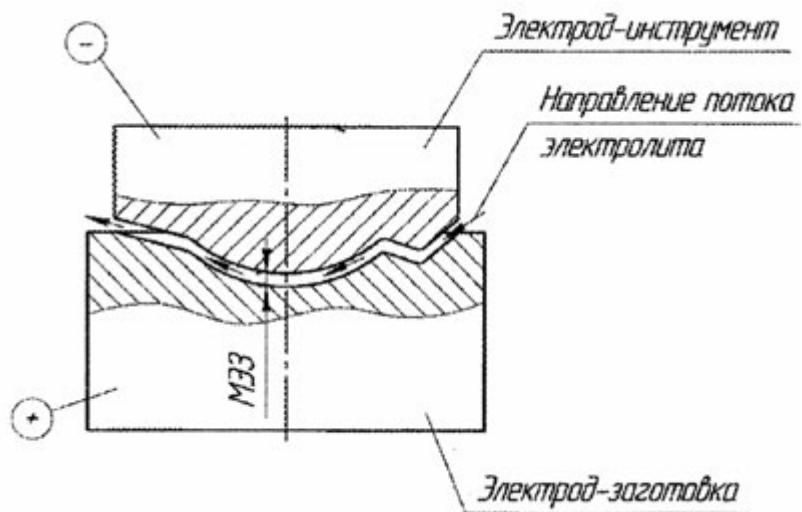


- Полирование
- Фрезерование и размерная обработка
- Травление
- Оксидирование
- Фосфатирование
- и т.д.

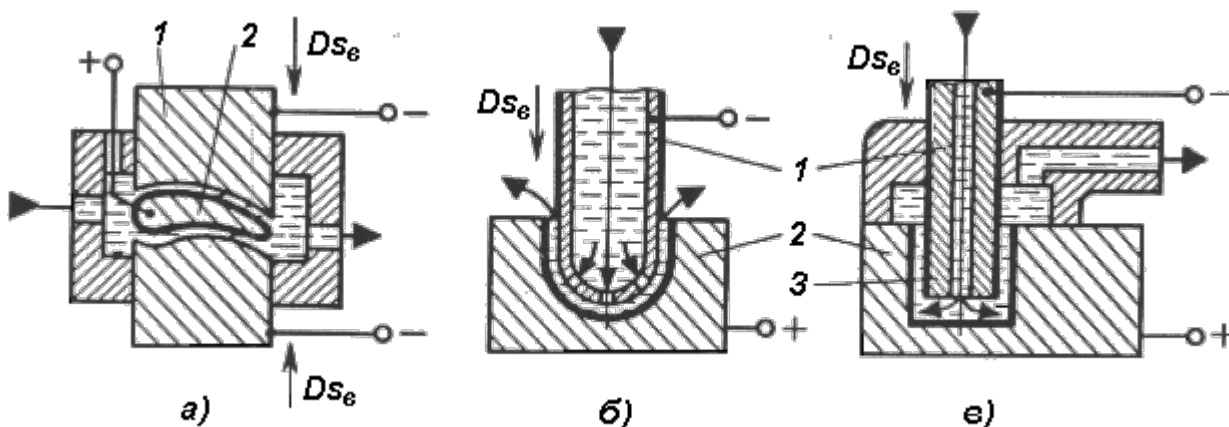




# Электрохимическая размерная обработка

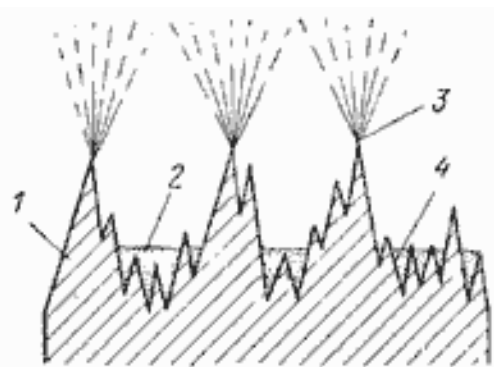
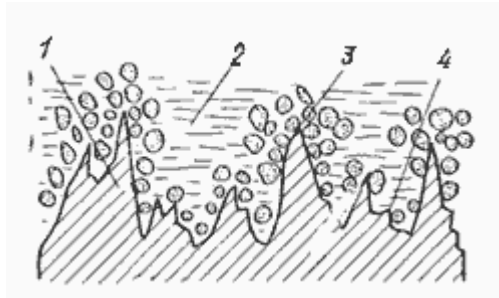


- Твердые, плохо обрабатываемые материалы
- Сложнопрофильные изделия

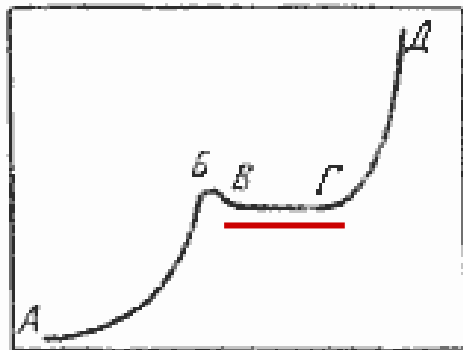


# Электрохимическое полирование

химическое

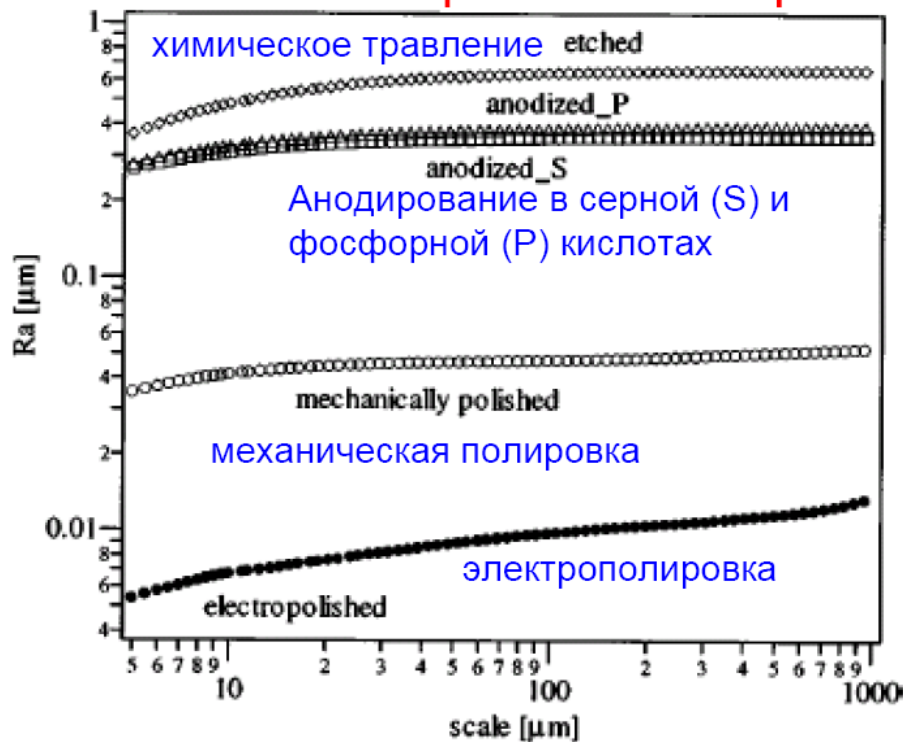


электрохимическое

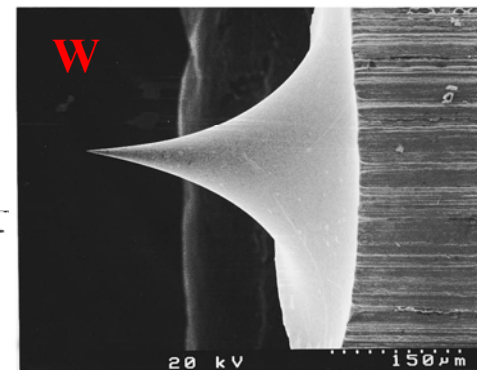
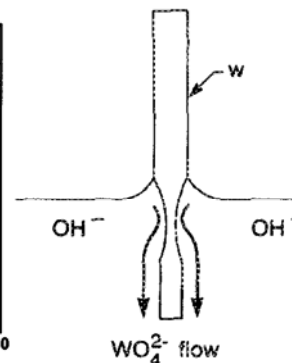
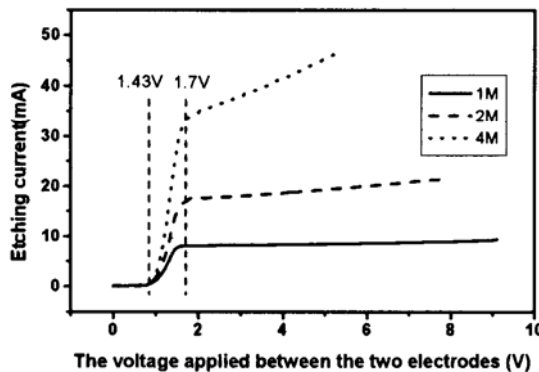


напряжение

Шероховатость поверхности

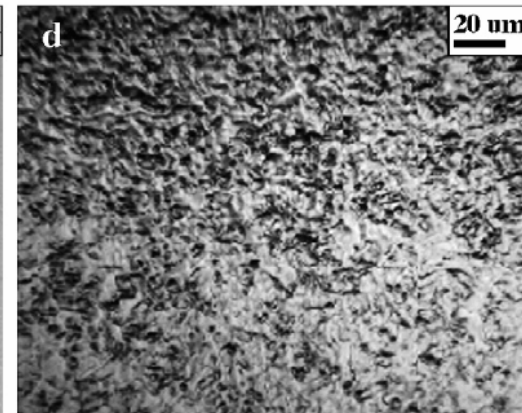
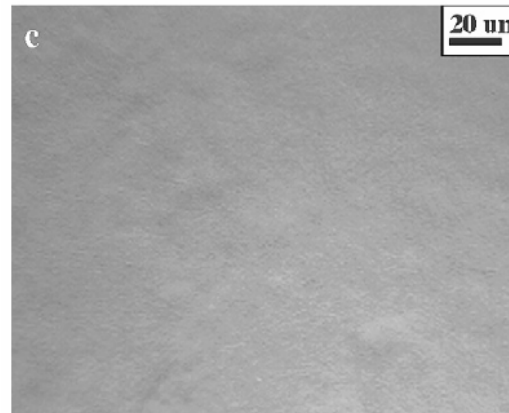
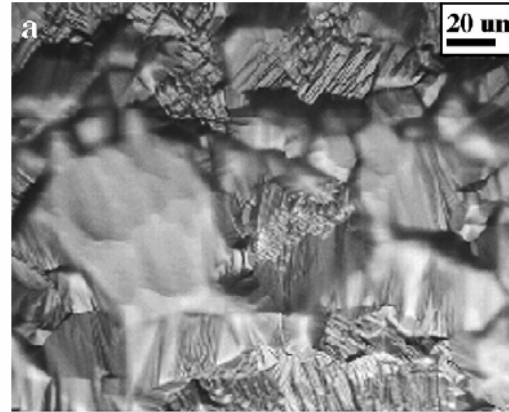
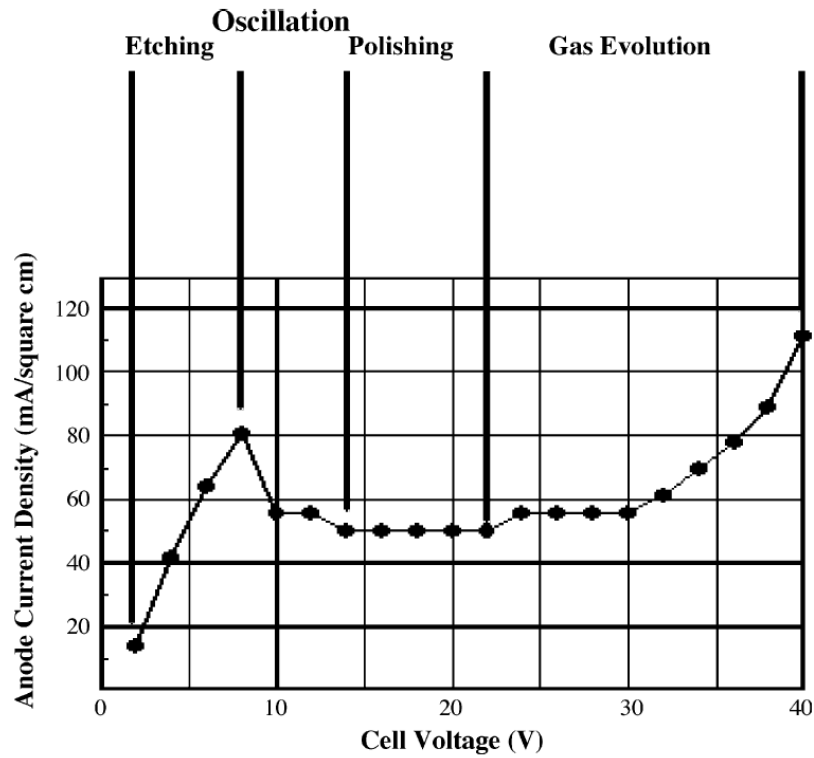


Ti

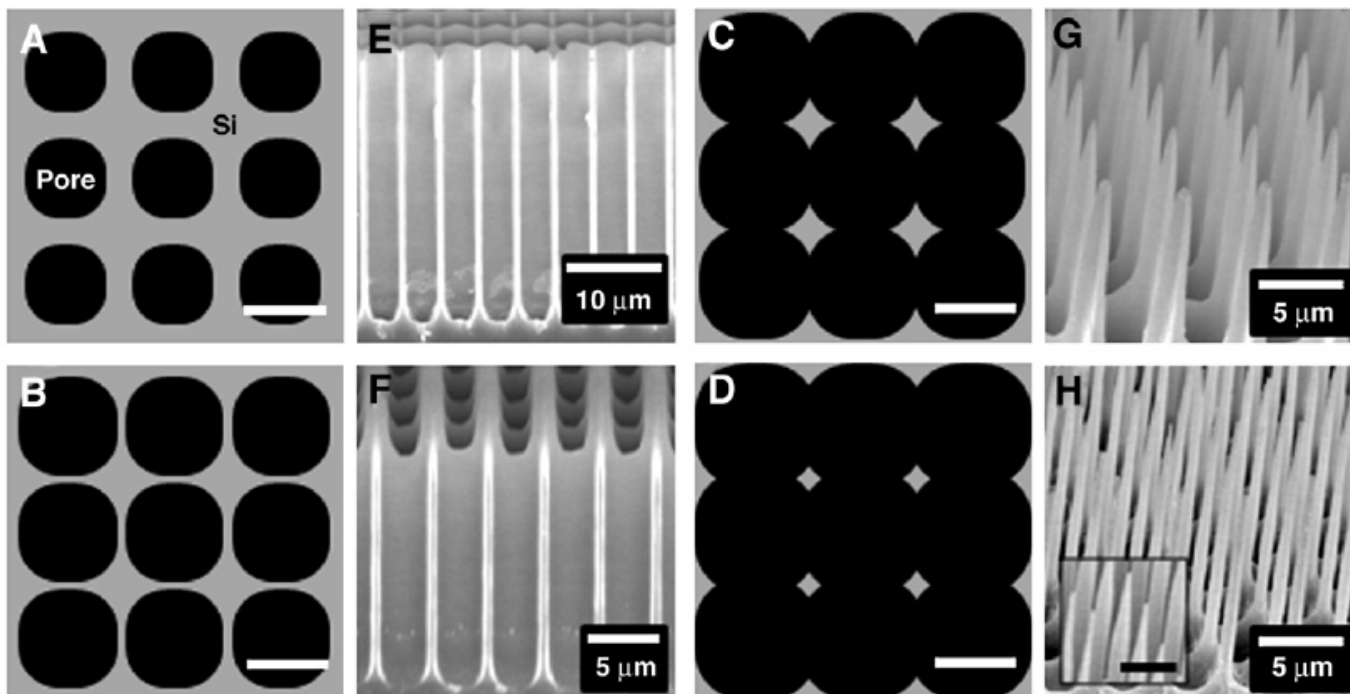


# Электрохимическое полирование: Nb

HF + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + молочная кислота

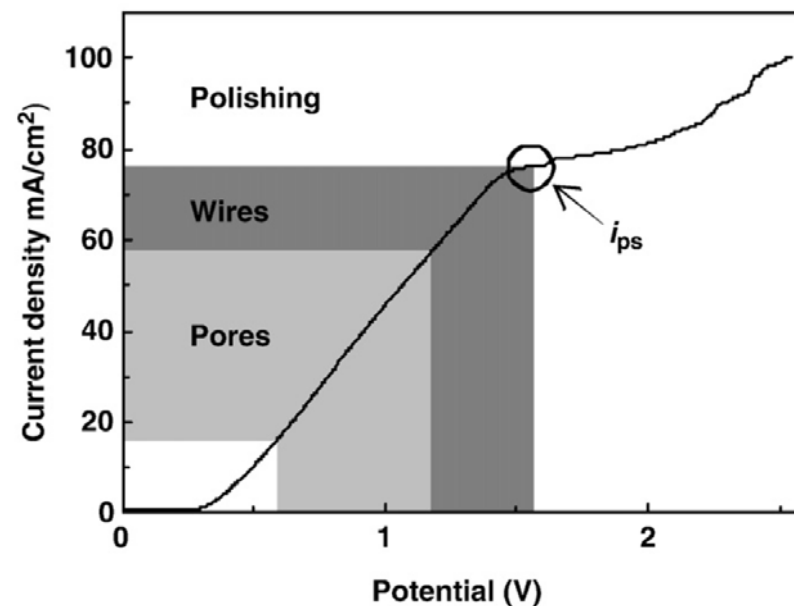
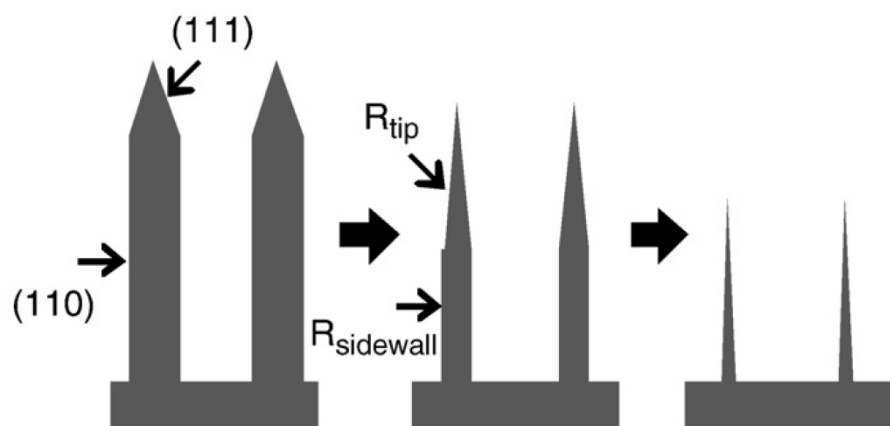


# Электрохимическое травление: p-Si(100)

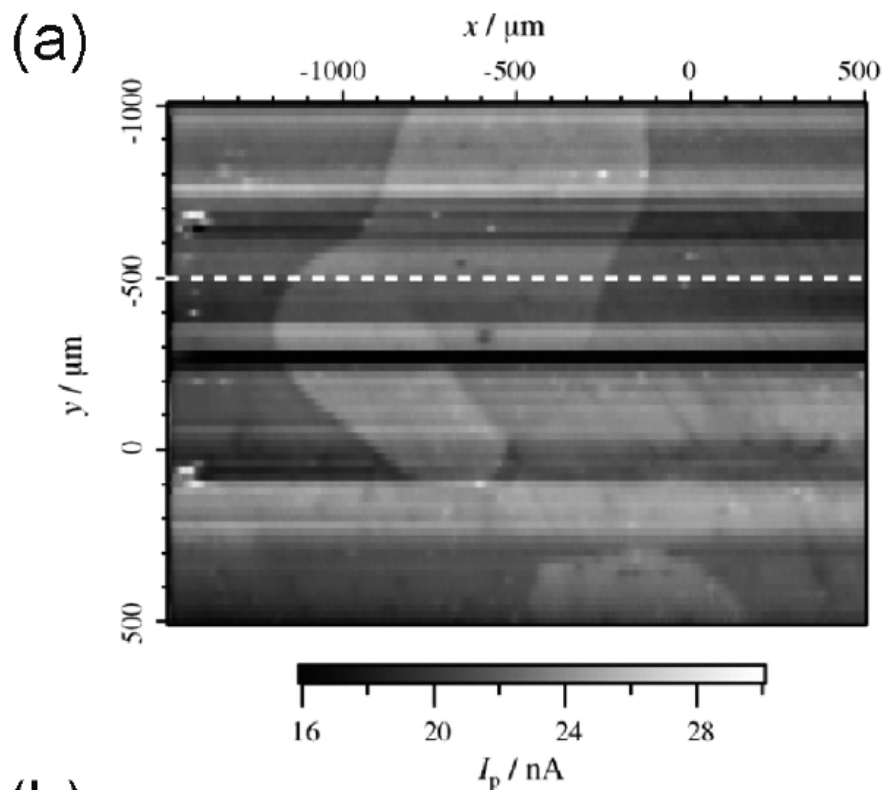


предварительное  
нанесение  
искусственных  
дефектов

NF + этанол + ПАВ

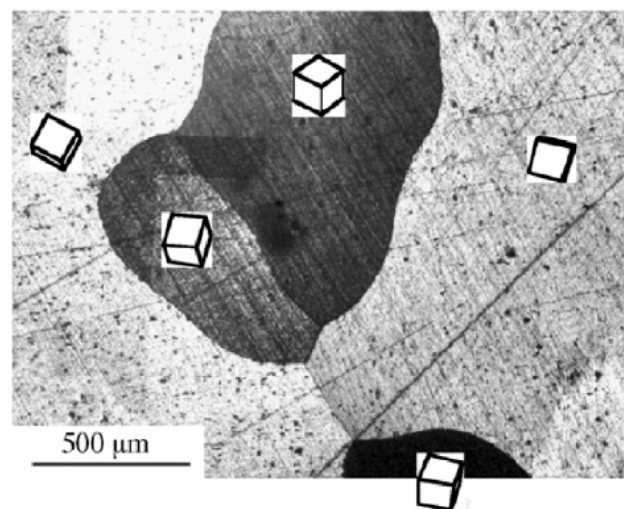
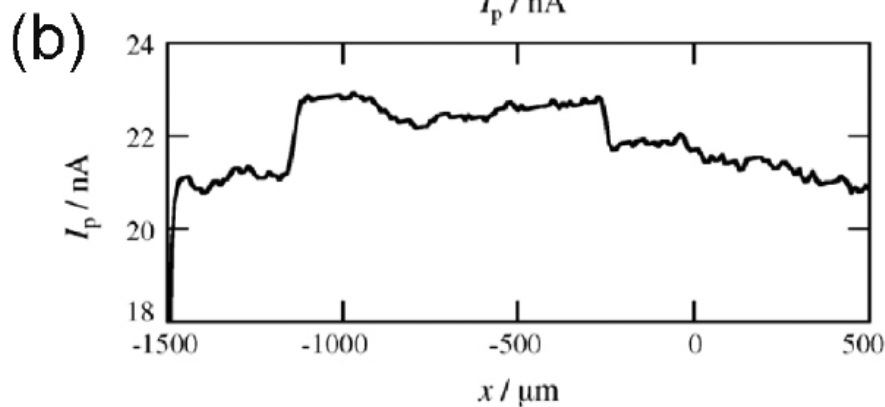


# Кристаллографическая ориентация

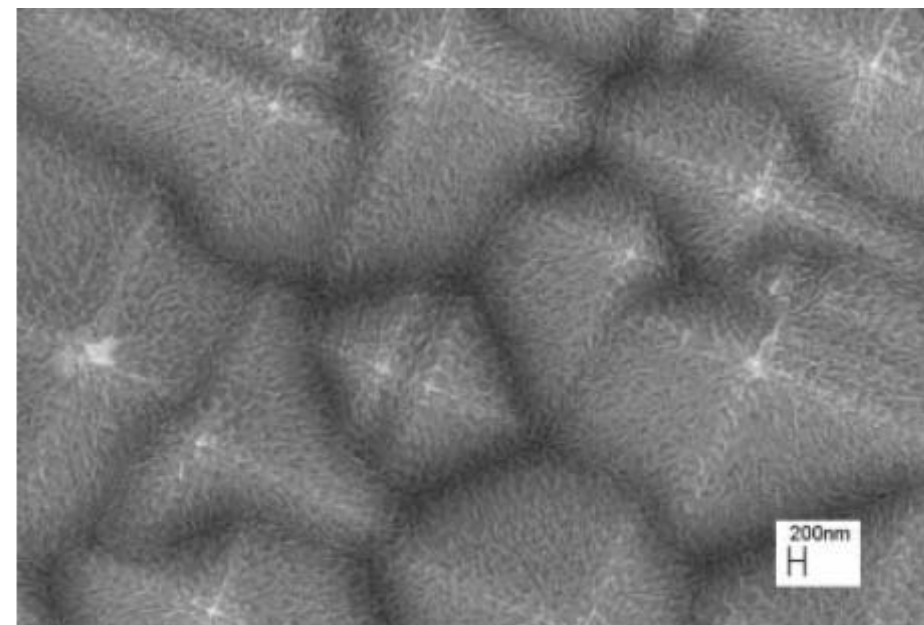
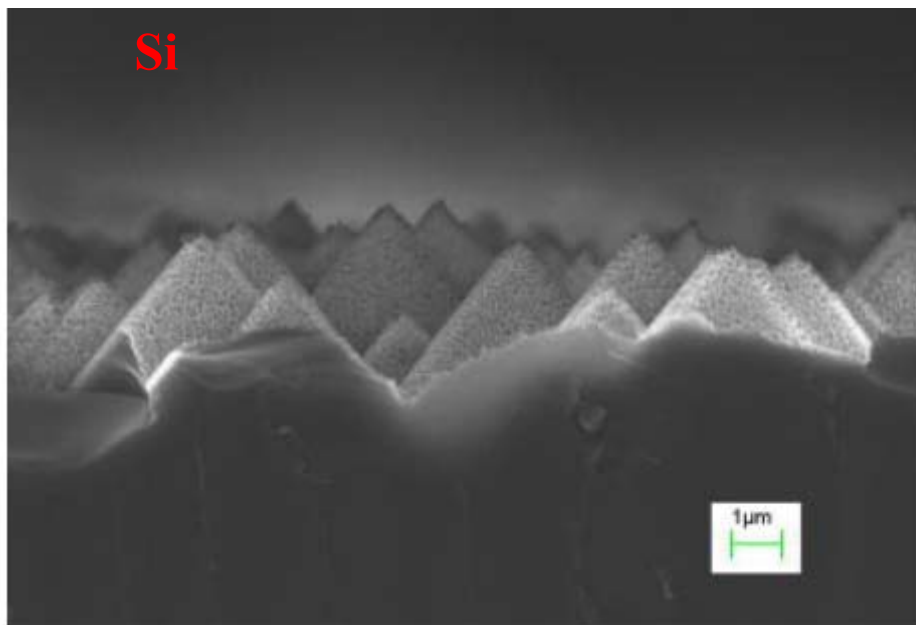
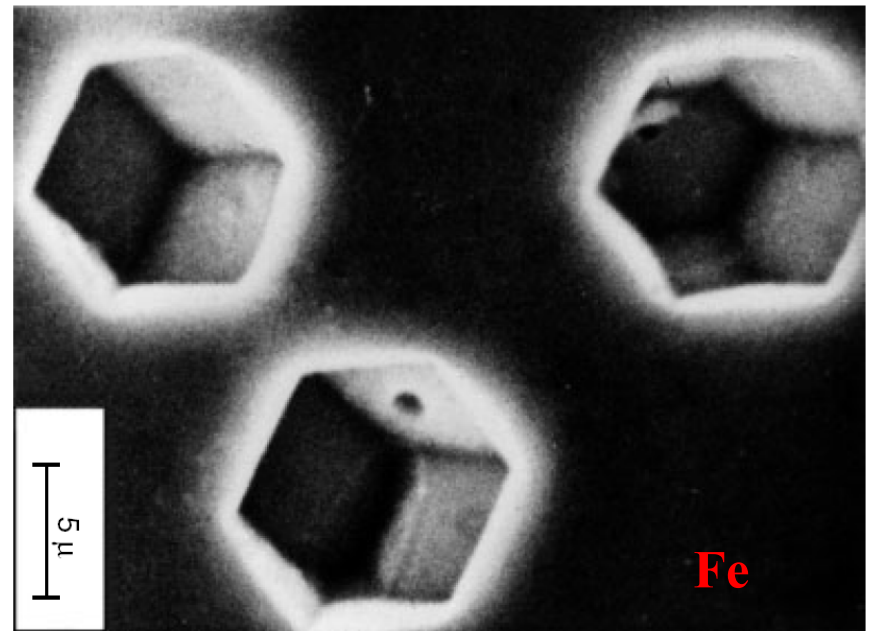
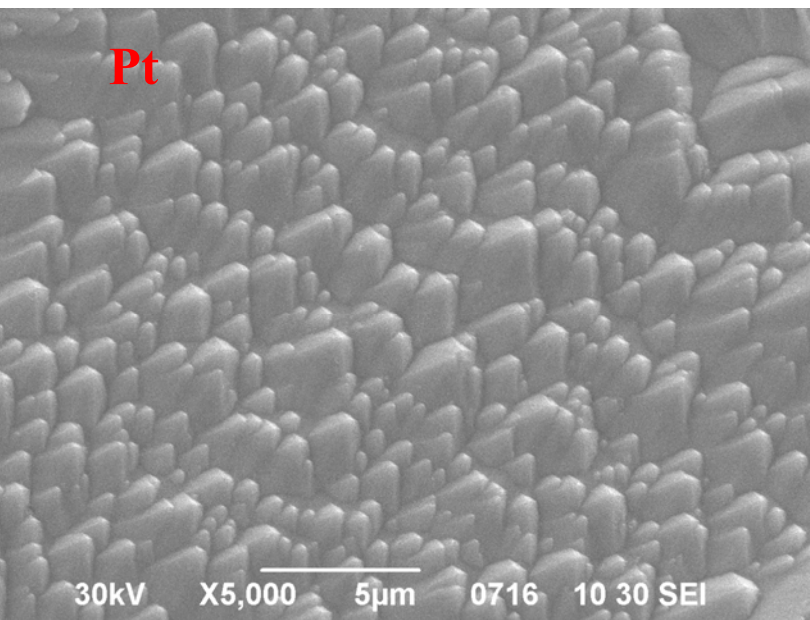


SECM

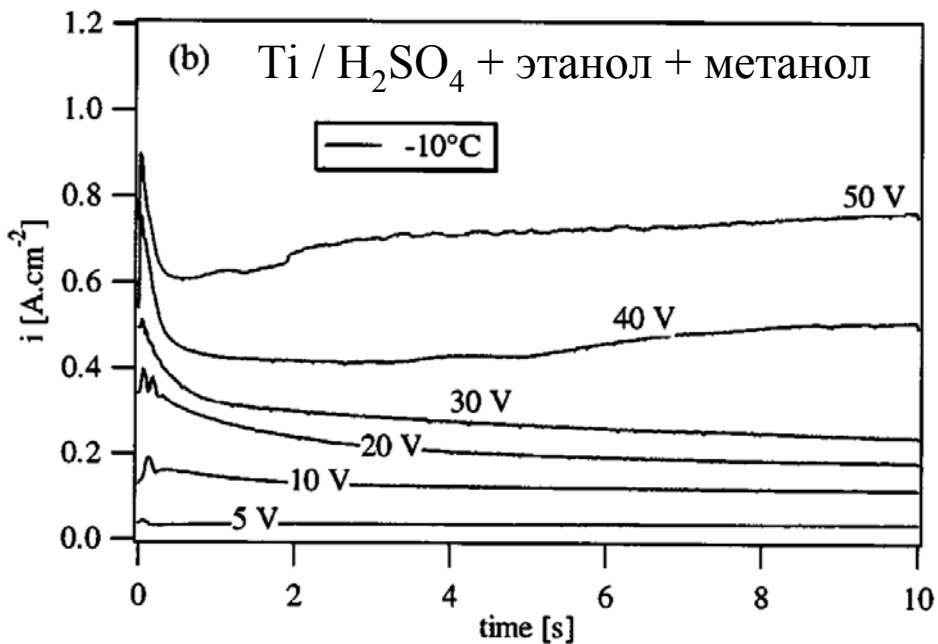
Fe (3%Si) коррозия в  
0.01M HCl  
(реакция выделения  $\text{H}_2$ )



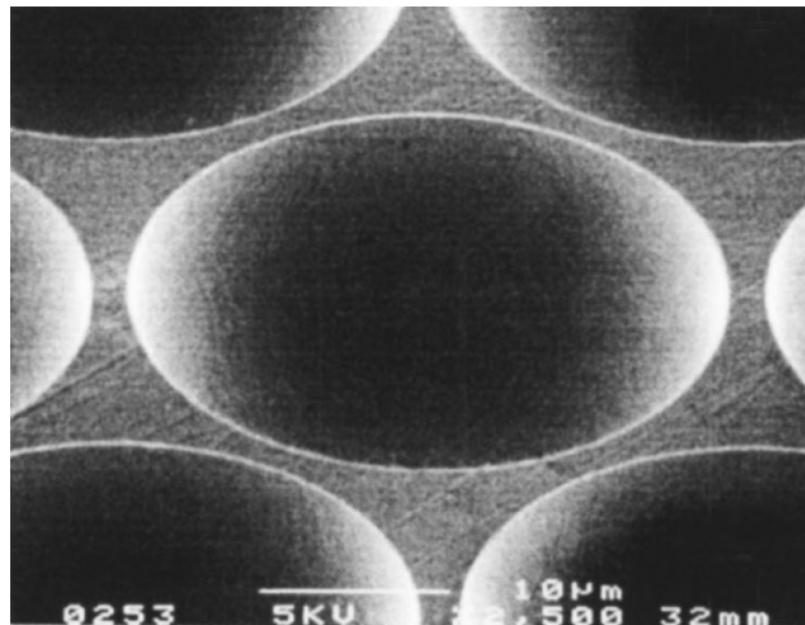
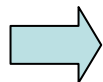
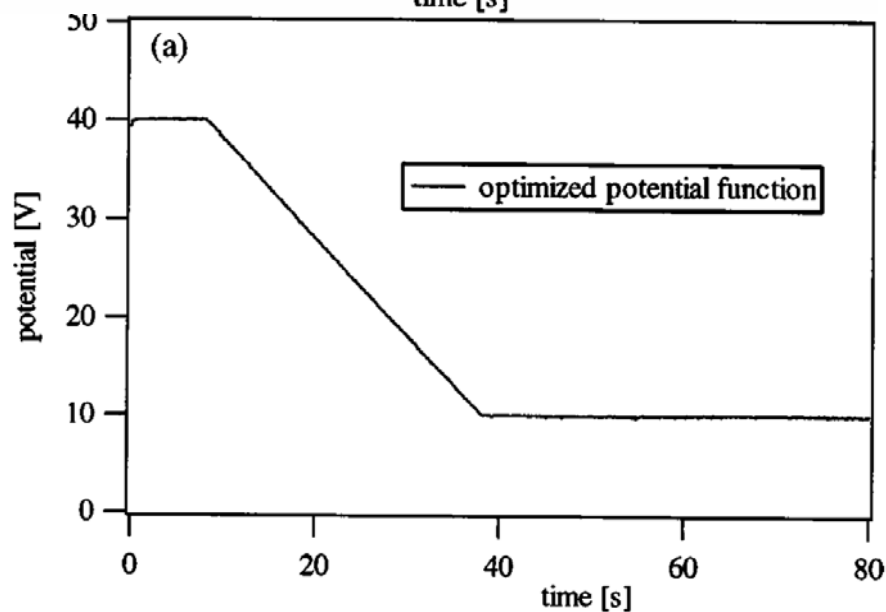
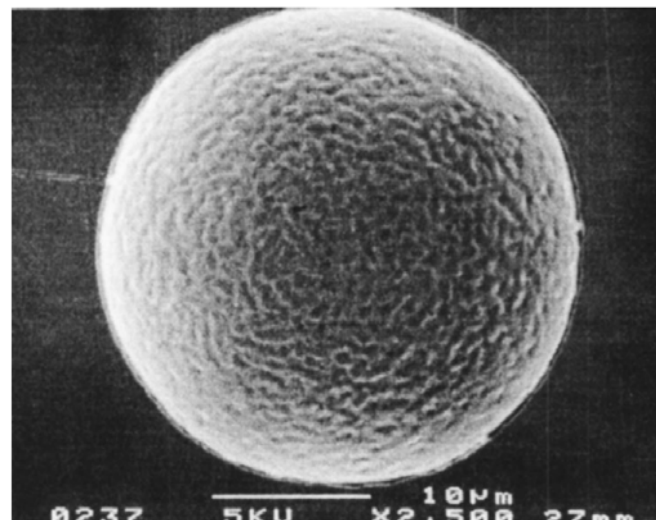
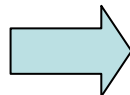
# Химическое травление



# Образование оксидов с низкой проводимостью



*перегрев*



# Состав раствора

NiTi / H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + метанол

