

Локальная депассивация

Лекция 8

Питтинговое растворение

Питтинг (точка) – углубление на участке поверхности, образовавшееся при растворении М со скоростью существенно выше, чем на остальной поверхности. При этом под отверстием образуется значительная полость. Питтинговое растворение может протекать на активных, пассивных и транспассивных металлах, в том числе под повреждёнными защитными плёнками

Локальная депассивация

Условия:

- неоднородность пассивного состояния с активными центрами преимущественно на границах неметаллических включений,
- наличие анионов-активаторов, например Cl^- , их миграционное накопление у активных центров
- достижение $E_{\text{по}}$.

Питтинговое растворение протекает через последовательные стадии зарождения, развития и репассивации питтингов (часто в результате образования сквозного отверстия в металле или при переходе питтинга в язву).

Механизмы инициирования ПИТТИНГОВ

- Адсорбционный механизм (адсорбционное вытеснение кислорода анионами-активаторами).
- Островковая адсорбция кластерного типа с последующим образованием в глубину двумерных зародышей (концепция фазового оксида)

- Пенетрационный механизм - внедрение анионов в дефектную структуру пассивирующего окисла и не применим к крупным анионам: SO_4^{2-} , ClO_4^- и др.
- Механизм растрескивания пассивирующего оксида за счёт напряжения, дегидратации, загрязнений и пр. (большую роль отводит поверхностному напряжению, электрострикции, поскольку мала толщина слоя и велика напряжённость электрического поля (до 108В/м)).

Наиболее фундаментальной характеристикой процесса является $E_{\text{по}}$, который отвечает существенному росту тока при увеличении E в условиях потенциодинамических измерений или во времени при потенциостатических измерениях. При потенциодинамической поляризации перед $E_{\text{по}}$ наблюдается осцилляция тока, отвечающие зарождению - репассивации питтингов. При $E_{\text{по}}$ электрод ведёт себя как практически неполяризуемый, т.к. истинная скорость процесса не меняется, а рост тока обусловлен увеличением площади, т.е. числа и размеров питтингов.

При гальваностатической поляризации рост E обусловлен омическим падением напряжения между дном и устьем питтинга.

Определённую роль играет также диффузионный потенциал в устье питтинга.

При катодной поляризации питтинг репассивируется. Потенциал репассивации питтингов $E_{rp} < E_{po}$, а поляризационные кривые прямого и обратного хода характеризуются петлей гистерезиса. E_{po} уменьшается с ростом t выдержки электрода.

$E_{\text{по}}$ чувствителен к природе неметаллических включений.

Их действие связывается с повышенной дефектностью решётки М вблизи них, обеднением этого слоя коррозионностойкими легирующими компонентами сплава, активирующим влиянием продуктов растворения включения и наличием зазора между включением и основным М.

С увеличением $[A^-]$ нередко меняются центры питтингообразования, что приводит к резкому уменьшению $E_{\text{по}}$

Существенным моментом питтинговой коррозии в нейтральных и щелочных растворах является понижение рН в питтинге за счёт гидролиза продуктов растворения, в результате чего повышается растворимость пассивирующего оксида (кислотная теория питтинга). Начальные стадии питтингообразования протекают с активационным контролем, а развитие – с диффузионным. При “раскрытии” питтинг обычно репассивируется за счёт изменения состава раствора и уменьшения роли омического фактора, что приводит к росту E в питтинге и к приближению его к E_p .

Первая стадия развития питтинга - образование ямок травления. За счёт скачка потенциала в обезвоженном слое продуктов растворения (электрополировочной плёнке) потенциал дна питтинга оказывается существенно отрицательнее, чем в его устье.

На следующей стадии за счёт кристаллизации плёнки растёт роль омического фактора и растворение М переходит в активную область.

Питтингообразование – локальная автокаталитическая самоактивация растворения М.

Мера устойчивости М к питтинговому поражению - противопиттинговый базис:

$$\Delta E_{\text{по}} = E_{\text{по}} - E(E_{\text{кор}})$$

Чем больше $\Delta E_{\text{по}}$, тем медленнее образуется питтинг, а при $E(E_{\text{кор}}) < E_{\text{рп}}$ локальная депассивация отсутствует.

Локальные коррозионные процессы

Без механической нагрузки: питтинговая, язвенная, щелевая, ножевая, межкристаллитная коррозия.

С нагрузкой: коррозионное растрескивание, коррозионная усталость и коррозионно - эрозионный износ.

Под действием ряда факторов: структурных особенностей металлов и сплавов, неоднородности объемных свойств электролитов, конструктивных особенностей и условий эксплуатации изделий и аппаратов, местных нарушений защитных покрытий и пассивного состояния - происходит локализация анодных реакций на отдельных участках и развитие местных поражений поверхности.

Язвенная коррозия

Сопровождается образованием неглубоких, но широких язв и в отличие от локальной депассивации характерна как для пассивного, так и для активного состояния металла. Причина - нарушение целостности защитного покрытия. В развитии язвы по автокаталитическому пути большую роль играет изменение в язве состава электролита. Язвенную коррозию в отличие от питтинговой, где все определяется $E_{по}$ независимо от способа его достижения, труднее моделировать.

Щелевая коррозия

Интенсивное локальное разрушение М в щелях конструкций, под слоем продуктов коррозии, по ватерлинии. Причина- образование застойных зон электролита. На первой стадии процесса анодная реакция ионизации М и катодная реакция растворения окислителя (O_2) протекают равномерно по всей поверхности вблизи щели. По мере снижения в щели содержания O_2 в ней локализуется анодная реакция, а катодная реакция перемещается за ее пределы. Это приводит к изменению состава электролита в щели и автокаталитическому развитию процесса. *Усиливающие факторы*- накопление электролита в щели при атмосферной коррозии и депассивация пассивных металлов.

Нитевидная коррозия

Специфическая форма щелевой коррозии протекает под защитным покрытием. Процесс может происходить в условиях атмосферной коррозии при относительной влажности воздуха более 65%. Нить – это самораспространяющаяся щель, в головке которой преобладает анодный процесс и образуется тёмный осадок $\text{Fe}(\text{OH})_2$, а в канале выше O_2 и $\text{Fe}(\text{OH})_2$ переходит в более светлый $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

Межкристаллитная коррозия

Избирательное разрушение границ зёрен сопровождается потерей прочности и пластичности сплава (часто без изменения внешнего вида) и разрушением конструкции путем распада на зёрна. *МКК протекает без механического напряжения*, чем отличается от коррозионного растрескивания. Причина склонности к МКК - структурные превращения или сегрегация примесей на границах зерен, приводящие к образованию активных анодов, и изменение состава электролита образующихся канавок.

Ножевая коррозия

НК – разновидность МКК, возникающая в сварных конструкциях в очень узкой зоне на границе между швом и основным металлом за счет снижения в ней содержания хрома. Может возникать в хромоникелевых сталях с повышенным содержанием углерода, даже легированных титаном или ниобием для связывания углерода, если сварное соединение при сварке повторного шва или при термообработке попадает в сенсibiliзирующую область температур 400 - 850°С.

КОРОЗИОННО – МЕХАНИЧЕСКОЕ РАЗРУШЕНИЕ

Реализуется при совместном действии агрессивной среды и механической нагрузки. Изменение механических свойств (прочности и пластичности) является результатом взаимодействия процессов адсорбции, коррозии и деформации. Равномерная коррозия улучшает механические свойства за счет выравнивания поверхности, а локальная ухудшает, что связано с работой концентраторов напряжений (дефектов поверхности).

Коррозионное растрескивание

Распространение трещин в материале при воздействии агрессивной среды и статического механического растягивающего напряжения.

Зарождению трещин способствуют разрыв поверхностной пленки, субмикроскопические трещины при обработке металла и уменьшение сил сцепления между зернами за счет адсорбции компонентов раствора.

Факторы, обуславливающие развитие трещины: наличие абсорбированного H, возникновение H-хрупкости и ускоренное растворение в вершине трещины за счет обнажения новых участков активного металла, образование коррозионных туннелей на ступенях сдвига и особого состава раствора, препятствующего репассивации.

Коррозионная усталость

Возникает при совместном действии на металл агрессивной среды и в отличие от КР переменных по величине или по знаку напряжений. При этом происходит постепенное накопление в материале повреждений и понижается усталостная прочность. Основным признаком является отсутствие предела выносливости, присущего М в воздухе.

КУ – наиболее распространенный вид коррозионно-механического разрушения. Анодная поляризация снижает усталостную прочность, а катодная до определенного критического цикла, определяемого эффектом наводороживания, повышает.

Коррозионно-эрозионный ИЗНОС

Кавитационная эрозия возникает при быстром относительном перемещении металла и раствора вследствие образования и «схлопывания» пузырьков пара вблизи поверхности, особенно при наличии на ней неровностей.

Образование пузырьков обусловлено закипанием жидкости при обычной температуре за счет снижения давления. Затем при повышении давления пузырьки «схлопываются» с возникновением пластической деформации металла и образованием язв.

Струйная эрозия возникает под действием потока жидкости, движущегося в турбулентном режиме и содержащего пузырьки воздуха и взвесь твердых частиц. Коррозионный фактор играет более существенную роль, так как поток разрушает защитную пленку, но при этом облегчается пассивация за счет увеличения доставки O_2 .

Фретинг-коррозия возникает при трении двух поверхностей. Образующиеся продукты коррозии вызывают дополнительное локальное напряжение, заклинивание и разрушение. Наряду с истиранием происходит скалывание частиц. Меняется прочность как металла, так и абразивных частиц.