

Кафедра прикладной механики и материаловедения

Программа профессиональной переподготовки «Эксплуатация и обслуживание объектов нефтегазового производства»

**Реферат на тему:
«Химическая коррозия металлов и сплавов. Процессы химической
коррозии»**

По дисциплине: Защита трубопроводов от коррозии

Томск 2023

Введение

Коррозия (разъедание, разрушение) – это самопроизвольный процесс разрушения металлического изделия в результате его взаимодействия с веществами окружающей среды на границе раздела фаз, приводящий к потере функциональных свойств изделия. При этом металлы окисляются и образуются продукты, состав которых зависит от условий коррозии.

Коррозия приводит к большим потерям в результате разрушения трубопроводов, цистерн, металлических частей машин, корпусов судов, морских сооружений и т.п. Экономические потери от коррозии металлов огромны. В США ущерб от коррозии и затраты на борьбу с ней составили 3,1 % от ВВП (276 млрд долл.). В Германии этот ущерб составил 2,8 % от ВВП [1].

Потери от коррозии условно можно разделить на две категории: первичные и вторичные [2, 3]. Первичные потери связаны с безвозвратными потерями металлов, которые составляют от 10 до 20 % годового производства стали. В настоящее время ежегодные потери металлов в результате их коррозии в России составляют до 12 % общей массы металлофонда, что соответствует утрате до 30 % ежегодно производимого металла. По оценкам специалистов различных стран, эти потери в промышленно развитых странах составляют от 2 до 6 % валового национального продукта [2].

Во многих случаях косвенные убытки (вторичные) от коррозии могут значительно превышать прямые потери за счет растворения металла. Замена прокорродировавшего котла или конденсатора на большой теплоэлектростанции может нанести энергосистеме существенный ущерб. Кроме того, к убыткам от коррозии можно отнести также стоимость потерянного продукта, например, масла, газа, воды из системы с прокорродированными трубами или антифриза через прокорродировавший радиатор. Выброс природного газа и других пожаро- и взрывоопасных веществ через отверстия, образованные вследствие коррозии, может привести к пожарам и даже к мощным взрывам с огромными материальными потерями и человеческими жертвами. В целом потери народного хозяйства от коррозии исчисляются миллиардами рублей ежегодно [1].

Цель борьбы с коррозией – это сохранение ресурсов металлов, мировые запасы которых ограничены. Изучение коррозии и разработка методов защиты металлов от нее представляют теоретический интерес и имеют большое народнохозяйственное значение.

Коррозии подвергаются не только металлы, но и изделия, изготовленные из неметаллических материалов [4].

Виды химической коррозии

Химическая коррозия – это разрушение металлов и сплавов при соприкосновении с растворами не электролитов и сухими газами.

По условиям протекания коррозионного процесса различают:

- коррозию в растворах не электролитов;
- высокотемпературную (газовую) коррозию.

При протекании химической коррозии взаимодействие металла с коррозионной средой (процесс окисления металла и восстановление окислителя) протекает в одном акте. При этом большинство реакций при химической коррозии металлов протекают до установления состояния равновесия, поэтому на целенаправленности смещения равновесия коррозионного процесса основан один из методов защиты металлов от газовой коррозии (создание защитных атмосфер).

Газовая коррозия металлов – это коррозия металлов в газах при высоких температурах.

Газовая коррозия металлов протекает в газовой среде при минимальном содержании влаги (не более 0,1%) или высокой температуре. Она возможна при работе многих металлических деталей и аппаратов, например, при протекании металлургических процессов, процессах обработки металлов при высоких температурах (прокатка, штамповка, ковка и т.п.).

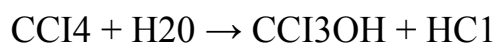
Газовая коррозия начинается при температуре, превышающей «точку росы». Под «точкой росы» понимается температура, при которой происходит конденсация пара на поверхности металла.

Движущей силой любого химического процесса, идущего при постоянном давлении, является изобарный потенциал. По международному соглашению его стали называть свободной энергией Гиббса ΔG . Термодинамически коррозия возможна, когда изменение энергии Гиббса реакции будет меньше нуля, т.е. $\Delta G < 0$. [5].

Химическая коррозия в жидкостях - неэлектролитах

К жидкостям-неэлектролитам, т. е. к неэлектропроводным жидким средам, относятся жидкости органического происхождения - спирты, бензол, фенол, хлороформ, тетрахлорид углерода, нефть, керосин, бензин и т. д., а также ряд жидкостей неорганического происхождения - расплавленная сера, жидкий бром и др. В чистом виде органические растворители и входящие в состав нефти и жидких топлив углеводороды не реагируют с металлами, но в присутствии даже незначительного количества примесей процессы взаимодействия резко интенсифицируются. Ускоряют коррозионные процессы, содержащиеся в нефти серусодержащие соединения (сероводород, меркаптаны, а также элементарная сера). Подобное действие оказывают на металлы серусодержащие соединения, растворенные в фенолах.

Повышение температуры среды, наличие растворенного в жидкости кислорода приводят к усилению процесса коррозии. Присутствие в жидких неэлектролитах влаги обеспечивает интенсивное протекание процесса коррозии по электрохимическому механизму. Например, при содержании в тетрахлориде углерода, следов воды скорость коррозии резко возрастает



что связано с образованием агрессивных продуктов при гидролизе.

Жидкий бром уже при обычных температурах энергично реагирует с металлами, вызывая их коррозию. Он заметно разрушает алюминий, углеродистые стали, титан, в меньшей степени - никель и незначительно - железо. Наиболее устойчивы к бромов серебро, платина, свинец, тантал. Сера в расплавленном состоянии реагирует практически со всеми металлами, заметно разрушая олово, свинец, медь, меньше - углеродистые стали и титан и незначительно - алюминий.

Защиту металлических конструкций, работающих в среде жидкостей-неэлектролитов, ведут либо подбором устойчивых в данной среде металлических конструкционных материалов (например, применение высокохромистых сталей для оформления процессов каталитического и термического крекинга нефти), либо нанесением специальных защитных

покрытий (в частности, покрытия алюминием для работы в среде неэлектролитов, содержащих соединения серы) [6]

Химическая газовая коррозия

Газовая коррозия - наиболее распространенный вид химической коррозии. При высоких температурах поверхность металла под воздействием газов разрушается. Это явление наблюдается в основном в металлургии (оборудование для горячей прокатки,ковки,штамповки,детали двигателей внутреннего сгорания и др.)

Самый распространенный случай химической коррозии - взаимодействие металла с кислородом. Процесс протекает по реакции:



Направление этой реакции (окисления) определяется парциальным давлением кислорода в смеси газов (p_{O_2}) и давлением диссоциации паров оксида при определенной температуре (p_{MeO}).

Эта химическая реакция может протекать тремя путями:

$p_{\text{O}_2} = p_{\text{MeO}}$, реакция равновесная;

$p_{\text{O}_2} > p_{\text{MeO}}$, реакция сдвинута в сторону образования оксида;

$p_{\text{O}_2} < p_{\text{MeO}}$, оксид диссоциирует на чистый металл и оксид, реакция протекает в обратном направлении.

Зная парциальное давление кислорода газовой смеси и давление диссоциации оксида можно определить интервал температур, при которых термодинамически возможно протекание данной реакции.

Скорость протекания газовой коррозии определяется несколькими факторами: температуры окружающей среды, природы металла или состава сплава, характера газовой среды, времени контакта с газовой средой, от свойств продуктов коррозии.

Процесс химической коррозии во многом зависит от характера и свойств образовавшейся на поверхности оксидной пленки. Процесс появления на поверхности оксидной пленки можно условно разделить на две стадии:

– на поверхности металла, которая непосредственно контактирует с атмосферой, адсорбируются молекулы кислорода;

– металл взаимодействует с газом с образованием химического соединения.

На первой стадии между поверхностными атомами и кислородом возникает ионная связь: атом кислорода забирает у металла два электрона. При этом возникает очень сильная связь, намного сильнее, чем связь кислорода с металлом в окисле. Возможно, это явление наблюдается из-за действия на кислород поля, создаваемого атомами металла. После полного насыщения поверхности окислителем, что происходит почти мгновенно, при низких температурах за счет ванн-дер-вальсовых сил может наблюдаться и физическая адсорбция молекул окислителя. В результате образуется очень тонкая мономолекулярная защитная пленка, которая со временем утолщается, затрудняя подход кислорода.

На второй стадии, из-за химического взаимодействия, окислительный компонент среды отнимает у металла валентные электроны и с ним же реагирует, образуя продукт коррозии.

Если образовавшаяся оксидная пленка будет обладать хорошими защитными свойствами - она будет тормозить дальнейшее развитие процесса химической коррозии. Кроме того, оксидная пленка очень сильно влияет на жаростойкость металла.

Существует три вида пленок, которые могут образоваться:

- тонкие (невидимые невооруженным глазом);
- средние (дают цвета побежалости);
- толстые (хорошо видны).

Чтобы оксидная пленка была защитной, она должна отвечать некоторым требованиям: не иметь пор, быть сплошной, хорошо сцепляться с поверхностью, быть химически инертной по отношению к окружающей ее среде, иметь высокую твердость, быть износостойкой.

Если пленка рыхлая и пористая, кроме того, имеет еще плохое сцепление с поверхностью - она не будет обладать защитными свойствами.

Существует условие сплошности, которое формулируется так: молекулярный объем оксидной пленки должен быть больше атомного объема металла.

Сплошность - способность окисла покрывать сплошным слоем всю поверхность металла. Если это условие соблюдается, то пленка сплошная и, соответственно, защитная. Но есть металлы, для которых условие сплошности не является показателем. К ним относятся все щелочные, щелочно-земельные (кроме бериллия), даже магний, который важен в техническом плане.

Для определения толщины образовавшейся на поверхности оксидной пленки, изучения ее защитных свойств применяют множество методов. Защитную способность пленки могут определять во время ее формирования, по скорости окисления металла и характеру изменения скорости во времени. Если окисел уже сформировался, целесообразно исследовать толщину и защитные его свойства, нанося на поверхность какой-нибудь подходящий для этого случая реагент (например раствор $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, который применяется для железа). По времени проникновения реагента к поверхности можно определить толщину пленки. Даже уже образовавшаяся сплошная пленка не прекращает своего взаимодействия с металлом и окислительной средой.

Влияние внешних и внутренних факторов на скорость протекания химической коррозии.

На скорость химической коррозии очень сильное влияние оказывает температура. При ее повышении процессы окисления идут намного быстрее. При этом уменьшение термодинамической возможности протекания реакции не имеет никакого значения.

Особенно сильно влияет переменный нагрев и охлаждение. В защитной пленке вследствие появления термических напряжений образуются трещины. Сквозь трещины окислительный компонент среды имеет непосредственный доступ к поверхности. Формируется новая оксидная пленка, а старая - постепенно отслаивается.

Большую роль в процессе коррозии играет состав газовой среды. Но это индивидуально для каждого металла и изменяется с колебанием температур. Например, медь очень быстро корродирует в атмосфере кислорода, но устойчива в среде, содержащей SO_2 . Никель же наоборот, интенсивно

корродирует при контакте с атмосферой SO_2 , но устойчив в средах O_2 , CO_2 и H_2O . Хром относительно устойчив во всех четырех средах.

Если давление диссоциации окисла выше давления окисляющего компонента - окисление металла прекращается, он становится термодинамически устойчивым.

Скорость окисления зависит от состава сплава. Возьмем, к примеру, железо. Добавки серы, марганца, фосфора и никеля не влияют на его окисление. Кремний, хром, алюминий - замедляют процесс. А бериллий, кобальт, титан и медь очень сильно тормозят окисление. При высоких температурах интенсифицировать процесс могут вольфрам, молибден, а также ванадий. Это объясняется летучестью или легкоплавкостью их окислов.

Наблюдая за скоростью окисления железа при различных температурах, отметим, что с увеличением температуры самое медленное окисление наблюдается при аустенитной структуре. Она является наиболее жаростойкой, по сравнению с другими.

На скорость протекания химической коррозии влияет и характер обработки поверхности. Если поверхность гладкая, то она окисляется немного медленнее, чем бугристая поверхность с дефектами [7].

Заключение

Коррозия приводит ежегодно к миллиардным убыткам, и решение этой проблемы является важной задачей. Основной ущерб, причиняемый коррозией, заключается не в потере металла как такового, а в огромной стоимости изделий, разрушаемых коррозией. Вот почему ежегодные потери от неё в промышленно развитых странах столь велики. Истинные убытки от неё нельзя определить, оценив только прямые потери, к которым относятся стоимость разрушившейся конструкции, стоимость замены оборудования, затраты на мероприятия по защите от коррозии. Ещё больший ущерб составляют косвенные потери. Это простой оборудования при замене прокорродировавших деталей и узлов, утечка продуктов, нарушение технологических процессов.

Идеальная защита от коррозии на 80 % обеспечивается правильной подготовкой поверхности, и только на 20 % качеством используемых лакокрасочных материалов и способом их нанесения.

Список литературы

1. Перельгин, Ю. П. Коррозия и защита металлов от коррозии: учеб. пособие для студентов технических специальностей / Ю. П. Перельгин, И. С. Лось, С. Ю. Киреев. – 2-е изд., доп. – Пенза: Изд-во ПГУ, 2015. – 88 с.
2. Семёнова, И. В. Коррозия и защита от коррозии / И. В. Семёнова, А. В. Хорошилов, Г. М. Флорианович. – М. : Физматлит, 2006. – 376 с.
3. Шевченко А. А. Химическое сопротивление неметаллических материалов и защита от коррозии / А. А. Шевченко. – М. : Химия, КолосС, 2006. – 248 с.
4. Коррозионная стойкость оборудования химических производств. Нефтеперерабатывающая промышленность : справ. руководство / под ред. А. М. Сухотина, Ю. И. Арчакова. – Л. : Химия, 1990. – 400 с.
5. Рогова, Л. И. Коррозия металлов : учебное пособие / Л. И. Рогова, Л. В. Крупнов. — Норильск : НГИИ, 2019. — ISBN 978-5-89009-704-0. — Текст : электронный // Лань : электронно-библиотечная система. — URL: <https://e.lanbook.com/book/155896>.
6. Малахов А.И., Жуков А.П. Основы металловедения и теории коррозии: Учебник для машиностроительных техникумов. - М.: Высш. школа, 1978. - 192 с., ил.
7. <http://www.okorrozii.com/ximichiskakorrozia.html> [электронный ресурс]