

## ПРЕДИСЛОВИЕ

На протяжении нескольких столетий металлы и сплавы на их основе являются основными конструкционными материалами. Но практически все металлы конструкций подвержены коррозионному воздействию окружающей среды. В результате они теряют эксплуатационные свойства. Часто в результате коррозии отдельных элементов выходит из строя вся конструкция. Огромны потери от коррозии, в частности, в нефтяной, газовой, химической промышленности, железно-дорожном, морском и речном транспорте.

Поэтому необходима надежная защита металлических сооружений от коррозии. Но правильный выбор методов защиты невозможен без глубоких знаний теоретических основ коррозионных процессов и в первую очередь термодинамики, кинетики и механизма этих процессов.

Отсутствие нового учебника по коррозии и недостаточное количество имеющейся литературы обусловило издание настоящего конспекта лекций.

В предлагаемом конспекте лекций изложены основы коррозии металлов и сплавов, дана коррозионная характеристика основных металлических и неметаллических материалов, рассмотрены методы защиты химического оборудования.

В части I приведены общие сведения о коррозии металлов и дано системное изложение основ теории химической коррозии.

Конспект лекций поможет студентам освоить теорию коррозионных процессов и методы защиты от коррозии, что несомненно будет способствовать развитию умения осуществлять оптимальный выбор

конструкционных материалов при создании химического оборудования в коррозионностойком исполнении.

# ГЛАВА I

## ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О КОРРОЗИИ МЕТАЛЛОВ

### 1 Проблема коррозии

Термин “коррозия” от латинского *corrosio* – разъедать, разрушать, применимый к металлическим и неметаллическим материалам – бетону, пластмассам, характеризует как процесс разрушения, так и результат этого разрушения.

**Коррозия** – разрушение металлов вследствие химического или электрохимического взаимодействия их с коррозионной средой.

Среда, в которой металл корродирует, называется **коррозионной средой** (иногда используют термин «агрессивная среда»).

Коррозия приводит к значительным убыткам во всех промышленно развитых странах. Потери от коррозии подразделяются на прямые и косвенные. Прямые потери складываются из стоимости изготовления металлических изделий (конструкций), вышедших из производства в результате коррозии, и безвозвратных потерь металла в виде продуктов коррозии.

Большая часть вышедших из строя металлоконструкций (амортизационный лом) переплавляется, и поэтому значительная доля металла вновь возвращается в производство (конечно, с затратой определенных средств). Однако расходы на изготовление конструкций, в большинстве случаев значительно превосходящие стоимость самого металла, не компенсируются.

Косвенные потери определяются весьма разнообразными причинами: выходом из строя оборудования и стоимостью его ремонта, понижением

качества продукции, например, в металлургической, металлообрабатывающей, пищевой или химической промышленности, загрязнением окружающей среды (при авариях по причине коррозии на нефте- и газопроводах, повышением допусков металлических конструкций в расчете на коррозию и рядом других причин.

Косвенные убытки от коррозии в бывшем СССР в 1978 г. составили около 45, а в 1988 г. – около 60 млрд. руб.

Кризис после первой мировой войны привел к тому, что в целом в капиталистических странах в 1924 г. было произведено 35 млн.т сплавов железа, а потери от коррозии составили 31 млн.т, т.е. металлофонд практически не увеличился.

В США, по данным Научного бюро стандартов, в последний период прямые и косвенные потери от коррозии соответствовали примерно 70 млрд. долл. На возмещение ущерба от коррозии в этой стране расходуется около 2 % государственного бюджета.

С развитием промышленного потенциала во всех странах темп роста коррозионных потерь стал превышать темп роста металлофонда. Это обусловлено, по крайней мере, двумя основными причинами.

*1 Изменением структуры использования металла.*  
Если в довоенный период основная часть металла потреблялась железнодорожным транспортом, коммунальным хозяйством и станкостроением, то за последние десятилетия возрос удельный вес металлов в отраслях, которые используют металлоизделия в агрессивных средах (химическая, нефтехимическая и бумажно-целлюлозная отрасли промышленности, энергетика, автомобилестроение, авиация, морской флот).

*2* *Значительным повышением агрессивности атмосферы и естественных вод* вследствие загрязнения их промышленными выбросами.

Проблема коррозии – это проблема повышения эксплуатационно–технической надежности и долговечности металлоконструкций, экономически выгодного использования земных ресурсов и материальных средств. Запасы полезных ископаемых недр Земли ограничены, поэтому наряду с совершенствованием технологии добычи и переработки металлов не менее важное значение приобретает сохранение уже добытого металла. Важность сохранения металла можно с полным основанием сравнить с необходимостью охраны окружающей среды.

## **2 Влияние коррозии на окружающую среду**

Ежегодно мировая промышленность в целях удовлетворения материальных потребностей общества извлекает из недр Земли 10–11 млрд. т топлива, руды и других необходимых веществ. Конечная продукция – металлы, пластмассы, текстиль, стройматериалы и т.д. – составляет примерно 2 млрд. т. Таким образом, ежегодные отходы, загрязняющие окружающую среду, составляют 8–9 млрд. т. Анализ последствий, вызванных этими отходами показывает, что те же самые вредные вещества, которые опасно влияют на экологическое равновесие в природе, вызывают и коррозию металлов. Наиболее опасными веществами в отношении коррозии металлов являются оксид серы (IV), сероводород, оксиды азота, а также пыль, содержащая примеси металлов (медь, ртуть и др.)

С другой стороны, коррозия металлов имеет немаловажное значение в ряду причин, усугубляющих решение экологических проблем. Так, коррозионное разрушение трубопроводов, резервуаров, реакторов,

цистерн и т.д. может вызвать непредвиденный излив агрессивных и биологически опасных жидкостей и выделение в атмосферу соответствующих газов. Это приводит к местному усилению загрязнения окружающей среды. При этом локальная концентрация опасного вещества может значительно превысить допустимые значения.

Немалую экологическую опасность представляет применение некоторых современных методов защиты от коррозии. Например, при использовании лакокрасочных покрытий широко применяют растворители, являющиеся биологически опасными веществами. Или другой пример, сточные воды гальванических цехов, не говоря уже о содержании в них ряда биологически активных анионов, содержат обычно определенное количество тяжелых металлов (медь, ртуть, свинец), которые высокотоксичны и способны скапливаться в растениях и рыбах. При этом применение новых эффективных комплексообразователей при использовании нецианистых электролитов усугубляет биологическую опасность сточных вод. Данные комплексообразователи опасны не столько своей токсичностью, сколько трудностью отделения тяжелых металлов при очистке стоков.

Таким образом, применяя различные меры борьбы с коррозией и разрабатывая новые способы защиты, необходимо учитывать возможные экологические последствия борьбы с коррозией металлов.

### **3 Термодинамика и кинетика коррозии**

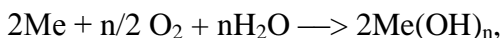
Причина коррозии заключается в термодинамической неустойчивости металлов, вследствие чего в природе они всегда находятся в окисленном состоянии в виде руд — оксидов, солей и прочих соединений. Задача металлургии — затрачивая определенную энергию

восстановить металлы из природных соединений. Коррозия – процесс, прямо противоположный металлургическим процессам, не нуждающийся в каких-либо энергетических затратах. Обычно для его протекания не требуется создания специальных условий. Наоборот, требуется создавать специальные условия (наносить смазки и покрытия, применять ингибиторы, т.е. замедлители коррозии и т.д.) для того, чтобы коррозия не протекала.

Определить возможность протекания коррозии, как и любого химического или электрохимического процесса, можно по изменению изобарно–изотермического потенциала (свободной энергии Гиббса).

Самопроизвольно протекают лишь те процессы, в результате которых происходит уменьшение энергии Гиббса, т.е.  $\Delta G < 0$ .

Например, типичная реакция окисления для металлов



тогда  $\Delta G^0$  (для стандартных условий) для реакций превращения в гидроксиды магния, меди и золота соответственно составит на 1 моль:  $-598$ ,  $-120$  и  $+66$  кДж. Из этих данных следует, что магний более склонен к окислению, чем медь; окисление же золота невозможно.

Термодинамический расчет позволяет лишь определить возможность или невозможность протекания коррозии. Однако он не дает реальных представлений о скорости коррозии, что имеет первостепенное практическое значение.

Следовательно, для оценки опасности коррозии важнейшее значение имеет кинетика этого процесса. Коррозия – гетерогенный процесс, т.е. протекает на границе раздела металл – газ или металл – жидкость.

Реальная скорость коррозии определяется многими факторами – состоянием поверхности металла и особенностями его структуры, температурой, составом и скоростью движения коррозионной среды, механическими напряжениями и др. Поэтому нет абсолютных показателей коррозионной стойкости металлов. Существуют лишь сравнительные данные, отвечающие строго конкретным условиям коррозии.

Так как коррозионный процесс является гетерогенным, то его скорость определяется протеканием следующих основных стадий:

- 1 Доставка к поверхности металла коррозионно-активных частиц (ионов, молекул), осуществляемой диффузией или конвекцией. В соответствии с законом Фика скорость диффузии (количество вещества, перенесенное в единицу времени) определяется следующим уравнением:

$$V_D = K_D S \frac{dc}{dx}, \quad (1)$$

где  $K_D$  – коэффициент диффузии (площадь/время);

$S$  – площадь сечения, через которое протекает диффузия;

$dc/dx$  – градиент концентрации.

Коэффициент диффузии возрастает с увеличением температуры.

- 2 Взаимодействием частицы с металлом (сама реакция), протекающим во многих случаях многостадийно. Скорость реакции (количество вещества, реагирующего в единицу времени) определяют уравнением

$$V_p = k_p C \exp \left[ - \frac{W}{RT} \right], \quad (2)$$

где  $K_p$  – константа скорости реакции;



- $C$  – концентрация частиц;  
 $W$  – энергия активации, представляющая собой тот избыток энергии, по сравнению со средней, обладание которым делает частицу реакционноактивной;  
 $R$  – универсальная газовая постоянная;  
 $T$  – абсолютная температура;  
 $\exp[-W/RT]$  – член уравнения, характеризующий долю частиц, обладающих необходимой энергией активации, т.е. долю активных частиц.

Из уравнения (2) следует, что скорость реакции выше при низкой энергии активации и что она возрастает с увеличением концентрации и температуры.

3 Отводом продуктов коррозии от поверхности металла, осуществляемым в соответствии с законом диффузии. Следует отметить, что продукты коррозии во многих случаях играют решающую роль в торможении коррозионного процесса, в частности, при образовании на поверхности металлов соответствующих пленок, тормозящих проникновение коррозионноактивных частиц.

#### 4 Классификация коррозионных процессов

Коррозию классифицируют:

- 1 по механизму протекания;
- 2 по условиям протекания;
- 3 по характеру коррозионных поражений.
  - 1 **По механизму протекания** различают химическую и электрохимическую коррозию металлов.
  - 2 **По условиям протекания процесса** наибольшее распространение получили следующие виды коррозии:  
**газовая коррозия** – в газовых средах при высоких температурах;

**жидкостная коррозия:** а) в электролитах (солевая, кислотная, щелочная и т.д.); б) в неэлектролитах (жидком бrome, расплаве серы, жидком топливе и др.);

**коррозия в естественных природных условиях:**

а) атмосферная коррозия – в естественной атмосфере или в атмосфере цеха, завода с повышенным содержанием каких-либо газов; б) подземная коррозия – в почвах, грунтах; в) морская коррозия;

**микробиологическая коррозия (биокоррозия)** – за счет продуктов жизнедеятельности бактерий, плесени или грибов (выделение кислот, сероводорода, аммиака); наблюдается на металлических конструкциях во влажных почвах, в морской воде, во влажной атмосфере;

**структурная коррозия** – следствие структурной неоднородности металла. Например, графит в чугуне, карбиды в сталях способствуют развитию этого вида коррозии в кислотах;

**коррозия внешним током (электрокоррозия)** – под действием внешнего источника тока;

**коррозия блуждающим током** – при прохождении блуждающего тока по путям, не предусмотренным проектом. Блуждающие токи обусловлены пробоем изоляции электрических кабелей, плохим заземлением электрических машин и т.д.;

**контактная коррозия** – при контакте металлов, имеющих различные потенциалы. Корродирует более электроотрицательный металл;

**термоконтактная коррозия** – возникает вследствие работы гальванического элемента при разнице температур на концах металла или конструкции, находящейся в электролитически проводящей среде;

**щелевая коррозия** – в щелях и зазорах между металлами (резьбовые и фланцевые соединения), а также между

металлом и неметаллом вследствие неодинакового доступа кислорода к разным зонам щели (или зазора);

**коррозия при кавитации** – при одновременном воздействии на поверхность металла жидкой коррозионной среды и ударного воздействия схлопывающихся микропустот в жидкости;

**фреттинг–коррозия (коррозионная эрозия)** – разрушение металла, обусловленное одновременным воздействием коррозионной среды и сил трения;

**коррозия под напряжением** – результат одновременного воздействия коррозионной среды и механических напряжений, как постоянных, так и переменных;

**коррозионная усталость** – локализованное в виде трещин разрушение металла при одновременном воздействии коррозионной среды и знакопеременных (или циклических) механических нагрузок;

**коррозионное растрескивание** – локализованное в виде трещин разрушение металла при одновременном воздействии коррозионной среды и постоянного растягивающего напряжения.

3 По характеру коррозионных поражений различают общую (сплошную) и местную коррозии.

Общая, или сплошная, коррозия (рис. 1, а–в) поражает всю поверхность металла.

Сплошная коррозия бывает равномерная (рис. 1, а), неравномерная (рис. 1, б) и избирательная (рис. 1, в), при которой коррозионный процесс распространяется преимущественно по какой–либо структурной составляющей сплава, например, обесцинкование латуней.

Местная коррозия поражает отдельные участки металла. Различают следующие ее разновидности:

**коррозия пятнами** (рис. 1, г) – коррозионное разрушение в виде отдельных сравнительно больших пятен, например, коррозия латуней в морской воде;

**коррозия язвами** (рис. 1, д) – коррозионное разрушение в виде отдельных язв (раковин), характерное для стальных конструкций в земле;

**точечная** (питтинговая коррозия, от англ. *pitt* – точка) – коррозионное разрушение в виде отдельных точек. Основная часть поверхности при этом не корродирует (рис. 1, е). Так ведут себя аустенитные нержавеющие стали в морской воде;

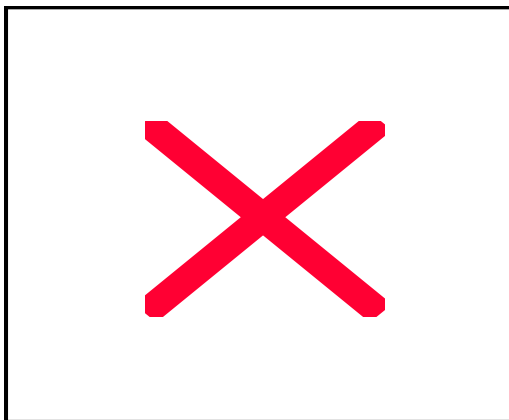


Рисунок 1 – Основные типы разрушения металлов

**сквозная коррозия** – язвенная или точечная коррозия разрушает, например, листовый материал насквозь (рис. 1, ж);

**нитевидная коррозия** (рис. 1, з) – коррозионное разрушение распространяется в виде нитей, что наиболее характерно для коррозии металлов под пленками лакокрасочных покрытий;

**подповерхностная коррозия** (рис. 1, и) – коррозионный процесс начинается в поверхности, а затем распространяется под поверхностью металла.

**Межкристаллитная коррозия** (рис. 1, к) – коррозионный процесс распространяется по границам зерен кристаллов металла, что сопровождается потерей его

прочности и пластичности (часто без изменения внешнего вида металла). Межкристаллитной коррозии подвержены многие сплавы: алюминиевые, никелевые сплавы, хромо– никелевые, нержавеющие и углеродистые стали и др.

**Ножевая коррозия** (рис. 1, л) – коррозионное напряжение возникает в отдельных местах в виде фигуры, напоминающей овальную полосу надреза ножом. Ножевая коррозия является разновидностью межкристаллитной коррозии. Этот вид коррозии возникает в сварных конструкциях в очень узкой зоне на границе сварного шва – основной металл, например, при сварке хромоникелевых сталей с повышенным содержанием углерода.

**Коррозионное растрескивание** (рис. 1, м) – особый вид коррозии, наблюдающейся при одновременном воздействии коррозионной среды и растягивающих напряжений (внешних и внутренних). При этом коррозионный процесс локализуется в виде узкой трещины, распространяющейся либо межкристаллитно, либо транскристаллитно. Высокую склонность к коррозионному растрескиванию проявляют алюминиевые, магниевые и медные сплавы в ряде сред.

**Водородная коррозия или коррозионная хрупкость** – потеря металлом прочности и пластичности в результате наводороживания металла. Водородной коррозии подвержена, например, сталь в сырой нефти.

На вопрос о том, какой вид коррозии наиболее опасен, невозможно дать ответ. Конкретный ответ можно дать в каждом отдельном случае для строго определенных условий эксплуатации изделий. Например, для резервуара, трубопровода или реактора наиболее опасна точечная или язвенная коррозия, так как в этом случае герметичность нарушается при появлении хотя бы одного сквозного отверстия.

## 5 Показатели скорости коррозии металлов

Для установления скорости коррозии металла в данной среде обычно наблюдают за изменением какой-либо характеристики, объективно отражающей изменение свойства металла. Такой характеристикой (показателем) может быть, например, изменение массы металла, объем выделяющегося газа, изменение механических и электрических свойств металла и др. Выбор показателя скорости коррозии определяется как целями коррозионных исследований, так и наиболее рациональными, а иногда и более доступными методами измерения. В настоящее время используют достаточно большое число таких показателей, поэтому укажем лишь наиболее часто применяемые на практике.

Различают прямые и косвенные показатели скорости коррозии.

### Прямые показатели

**Показатель изменения массы** – изменение массы образца металла в результате коррозии, отнесенное к поверхности металла  $S$  и времени  $\tau$ .

В зависимости от условий коррозии различают:

а) отрицательный показатель изменения массы

$$K^- = \frac{\Delta m}{S \cdot \tau}, \quad (3)$$

где  $\Delta m$  – убыль массы металла за время коррозии  $\tau$  после удаления продуктов коррозии;

б) положительный показатель изменения массы

$$K^+ = \frac{\Delta m^+}{S \cdot \tau}, \quad (4)$$

где  $\Delta m^+$  – увеличение массы металла за время коррозии  $\tau$  вследствие роста пленки продуктов коррозии.

**Объемный показатель коррозии** – объем поглощенного или выделившегося в процессе коррозии металла газа  $V_0$ , отнесенный к единице поверхности металла и к единице времени:

$$K_{об} = \frac{V_0}{S \cdot \tau}. \quad (5)$$

Объем газа обычно приводят к нормальным условиям ( $T = 273 \text{ K}$ ;  $P = 1,033 \cdot 10^5 \text{ Па}$ ).

**Токовый показатель.** Для исследования электрохимической коррозии металлов удобно пользоваться токовым показателем  $i$  – анодной плотностью тока, отвечающей скорости данного коррозионного процесса.

На основании закона Фарадея можно установить связь между токовым показателем  $i$ ,  $\text{A}/\text{cm}^2$  и отрицательным показателем изменения массы  $K_m^-$ ,  $\text{г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$ :

$$i = \frac{K_m^- \cdot n \cdot F}{A \cdot 10000} = K_m^- \frac{n}{A} \cdot 2,68 \cdot 10^{-3}, \quad (6)$$

где  $n$  – число электронов, принимающих участие в анодном процессе ионизации металла;  $F$  – постоянная Фарадея, равная  $26,8 \text{ A} \cdot \text{ч}/\text{моль}$ ;  $A$  – атомная масса металла,  $\text{г}/\text{моль}$ .

**Глубинный показатель коррозии  $K_{\Pi}$**  – глубина коррозионного разрушения металла  $\Pi$  в единицу времени  $\tau$  (например, мм/год):

$$K_{\Pi} = \frac{\Pi}{\tau}. \quad (7)$$

Глубина коррозионного разрушения может быть средней или максимальной. Глубинный показатель коррозии можно использовать для характеристики равномерной и неравномерной коррозии металлов. Он удобен для сравнения скорости коррозии металлов с разными скоростями.

На основе глубинного показателя скорости коррозии построена десятибалльная шкала коррозионной стойкости металлов (табл. 1).

Таблица 1 – Десятибалльная шкала коррозионной стойкости металлов

Группа стойкости	Скорость коррозии, мм/год	Балл
1 Совершенно стойкие	< 0,001	1
2 Весьма стойкие	0,001–0,005	2
	0,005–0,010	3
3 Стойкие	0,010–0,050	4
	0,050–0,100	5
4 Пониженно–стойкие	0,100–0,500	6
	0,500–1,0	7
5 Малостойкие	1,0–5,0	8
	5,0–10,0	9
6 Нестойкие	>10,0	10



## Косвенные показатели

**Изменение электрического сопротивления образца металла за определенное время испытаний  $\tau$  ( $K_R$ )**

$$K_R = \frac{R_1 - R_0}{R_0}, \quad ( 8 )$$

где  $R_0$  и  $R_1$  – электрическое сопротивление образца соответственно до и после коррозии.

При измерении электрического сопротивления площадь сечения образцов металлов должна быть одинаковой во всем цикле испытаний. Это условие соблюдается далеко не всегда, поэтому чаще определяют изменение удельного сопротивления, т.е. изменение электрического сопротивления на единицу площади сечения образца ( $\text{см}^2$ ,  $\text{мм}^2$ ) при длине, равной единице (см, м).

Определение изменения электрического сопротивления (или удельного сопротивления) имеет ограниченное применение. Для листового металла этот метод пригоден при толщине листа не более 3 мм. Наиболее надежные данные получаются для проволочных образцов. Этот метод практически не пригоден для сварных образцов.

**Механический показатель коррозии  $K_M$**  – изменение какого-либо показателя механических свойств металла за время коррозии  $\tau$ .

Сравнительно часто пользуются изменением предела прочности. Прочностной показатель  $K_\sigma$  за время  $\tau$  выражается формулой

$$K_{\sigma} = \frac{\Delta\sigma_B}{\sigma_{B_0}} \cdot 100\%, \quad ( 9 )$$

где  $\Delta\sigma_B$  – изменение предела прочности при растяжении после коррозии образца в течение времени  $\tau$  ;

$\sigma_{B_0}$  – предел прочности при растяжении образца до коррозии.

## ГЛАВА II ХИМИЧЕСКАЯ КОРРОЗИЯ

### 1 Химический механизм коррозии и окисления металлов

Химической коррозией называется самопроизвольное взаимодействие металла с коррозионной средой, при котором окисление металла и восстановление окислительного компонента коррозионной среды протекают в одном акте.

По условиям протекания процесса различают два вида химической коррозии:

- 1) газовую;
- 2) коррозию в неэлектролитах.

1 **Газовая коррозия** – коррозия металлов, вызываемая действием паров и газов обычно при высоких температурах, когда конденсация влаги на поверхности металлов невозможна.

2 **Коррозия в неэлектролитах** – коррозия металлов в жидкостях, не проводящих электрический ток.

Возможно протекание коррозии по химическому механизму и в растворах электролитов. Такие случаи, в частности, установлены Я.М. Колотыркиным и Г.М. Флорианович. Они показали, что растворение железа, хрома и их сплавов в растворе 0,1 н  $H_2SO_4$  не зависит от величины электродного потенциала.

Большое число металлических конструкций подвергается разрушению вследствие газовой коррозии и коррозии в неэлектролитах.

Наиболее распространенным и практически важным видом химической коррозии металлов является газовая коррозия. Она имеет место при работе многих

металлических деталей и аппаратов. Особенно часто реакторы, арматура печей, детали двигателей внутреннего сгорания, изделия, получаемые из металлов и сплавов методами литья под давлением, подвергаются воздействию высоких температур и таких газов, как кислород, соединения хлора и серы, оксиды азота, сероводорода.

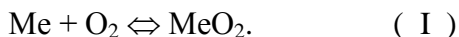
Поведение металлов при высоких температурах имеет большое практическое значение и может быть описано с помощью двух важных характеристик – жаростойкости и жаропрочности. **Жаростойкостью** называется способность металлов сопротивляться коррозионному воздействию газов при высоких температурах, а **жаропрочностью** – способность металлов сохранять при высоких температурах высокие механические свойства. Металл может быть жаростоек, но не жаропрочен, и наоборот, жаропрочен, но не жаростоек. Так, например, алюминиевые сплавы жаростойки, но не жаропрочны при температуре 400–450<sup>0</sup>С. Быстрорежущая вольфрамовая сталь при 600–700<sup>0</sup>С жаропрочна, но не жаростойка. Металлы, эксплуатируемые при высоких температурах, должны сочетать хорошую жаростойкость с высокой жаропрочностью. Достаточно эффективное сочетание жаростойкости и жаропрочности достигается в сплавах системы никель–хром.

## 2 Термодинамика газовой коррозии металлов

Обычно теорию химической коррозии излагают на примере газовой коррозии.

Наиболее распространенным процессом газовой коррозии является реакция окисления металла кислородом.

Допустим, взаимодействие металла с кислородом (окисление металла) протекает по уравнению



Константу равновесия этой реакции можно выразить через равновесное значение активности  $a_{\text{O}_2}$  или равновесное значение давления кислорода  $p_{\text{O}_2}$ , которое называют **упругостью диссоциации оксида**:

$$K_{\text{равн}} = \frac{1}{a_{\text{O}_2}} = \frac{1}{p_{\text{O}_2}}. \quad ( 10 )$$

При протекании реакции ( I ) массы металла и кислорода будут убывать, а масса оксида возрастать.

Изменение свободной энергии Гиббса любой реакции определяется формулой

$$\Delta G = \sum \Delta G_{\text{прод.р}} - \sum \Delta G_{\text{исх.в}}. \quad ( 11 )$$

Поэтому, используя уравнение (11), следует учесть, что свободная энергия вещества пропорциональна числу его молей. Зависимость величины свободной энергии вещества от количества его молей определяется величиной химического потенциала и выражается уравнением

$$\mu = \mu^0 + RT \ln a, \quad ( 12 )$$

где  $\mu^0$  – химический потенциал 1 моля при активности  $a = 1$ .

С учетом уравнений (11) и (12) для реакции ( I ) можем записать

$$\Delta G = \mu_{\text{MeO}_2} - \mu_{\text{Me}} - \mu_{\text{O}_2} = \mu_{\text{MeO}_2}^0 + RT \ln a_{\text{MeO}_2} - \mu_{\text{Me}}^0 - RT \ln a_{\text{Me}} - \mu_{\text{O}_2}^0 - RT \ln a_{\text{O}_2}. \quad ( 13 )$$

Для данной реакции  $\mu^0_{\text{MeO}_2} - \mu^0_{\text{Me}} - \mu^0_{\text{O}_2}$  есть не что иное, как стандартное изменение свободной энергии Гиббса  $\Delta G^0$ , которое связано с константой равновесия реакции уравнением:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_{\text{равн}}. \quad (14)$$

Учитывая равенство (14) и то, что активность твердой фазы (металла и оксида) принято считать равной единице, получаем уравнение (13) в следующем виде:

$$\Delta G = -RT \ln K_{\text{равн}} - RT \ln a_{\text{O}_2}.$$

Используя уравнение (10) и выражая изменение свободной энергии Гиббса через величины равновесного и парциального давлений кислорода, окончательно получаем

$$\Delta G = -RT \ln \frac{1}{p_{\text{O}_2}} - RT \ln p_{\text{O}_2} = -RT \ln \frac{p_{\text{O}_2}}{p'_{\text{O}_2}}. \quad (15)$$

Уравнение (15) позволяет оценить возможность протекания процесса окисления металла кислородом. Если  $p_{\text{O}_2} > p'_{\text{O}_2}$ , то  $\Delta G < 0$ , значит, процесс окисления возможен. Если  $p_{\text{O}_2} < p'_{\text{O}_2}$ , то окисление невозможно, так как при этом  $\Delta G > 0$ .

Упругость диссоциации оксида  $p'_{\text{O}_2}$  (или равновесное давление кислорода) растет с повышением температуры. Поэтому, несмотря на то, что повышение температуры ускоряет химическую реакцию окисления, термодинамическая вероятность этого процесса снижается. В связи с этим в обычной атмосфере, когда парциальное давление кислорода примерно 20 кПа, при температуре

400 К серебро становится неокисляемым металлом. То же самое происходит с медью при температуре выше 2000 К. Если же снизить парциальное давление кислорода или применить обескислороженную атмосферу, то не будут окисляться и такие металлы, как железо, никель, цинк.

### 3 Оксидные пленки на металлах

При взаимодействии металла с кислородом продуктами коррозии являются оксидные пленки различной толщины, от свойств которых зависит дальнейший процесс коррозии. Образующаяся оксидная пленка может защитить металл от дальнейшего окисления. Пленка продуктов коррозии будет защищать металл от дальнейшей коррозии при следующих условиях:

- 1) сплошность пленки;
- 2) коэффициент теплопроводности пленки должен быть близок к коэффициенту теплопроводности металла;
- 3) пленка должна обладать хорошей адгезией, т.е. хорошей сцепляемостью с металлом;
- 4) пленка должна быть устойчивой в газовой среде;
- 5) соответствие кристаллической решетки пленки и металла.

Толщина образовавшихся пленок зависит от свойств металла, среды и других факторов.

В зависимости от толщины пленки на металлах принято подразделять на:

- а) тонкие (невидимые) толщиной от мономолекулярного слоя до 40 нм;
- б) средние (видимые как цвета побежалости), имеющие толщину 40–50 нм;
- в) толстые (видимые) толщиной более 500 нм.

При изучении газовой коррозии необходимо определить характер изменения толщины пленки во

времени, а также изменение структуры образующейся пленки.

Для определения толщины, структуры и свойств оксидных пленок используют различные современные методы: интерференционные, электронную микроскопию, рентгенографию, электронографию и др.

Оксидные пленки могут быть сплошными и несплошными. Пиллинг и Бедворте сформулировали условие, при котором образуются сплошные пленки, способные препятствовать дальнейшему окислению металла.

Условие сплошности состоит в следующем: *молекулярный объем оксида  $V_{ок}$  должен быть больше объема металла  $V_{Me}$ , израсходованного на образование молекулы оксида, иначе оксида не хватит, чтобы покрыть металл сплошным слоем.* Поэтому сплошная пленка образуется при выполнении неравенства

$$\frac{V_{ок}}{V_{Me}} > 1.$$

Если  $\frac{V_{ок}}{V_{Me}} < 1$ , то пленка не получается сплошной.

Так на кальции образуется пористая пленка, так как  $V_{CaO} / V_{Ca} = 0,63$ , а на алюминии – сплошная ( $V_{Al_2O_3} / V_{Al} = 1,31$ ). В реальных условиях, когда  $V_{ок} / V_{Me} \gg 1$ , может происходить такое возрастание внутренних напряжений, которое приводит к вспучиванию и отслаиванию пленки, что обуславливает снижение ее защитных свойств. Так вольфрам, имеющий  $V_{ок} / V_{Me} = 3,36$ , образует оксидные пленки со слабыми защитными свойствами. Оптимальное соотношение  $V_{ок} / V_{Me}$  должно быть в определенных пределах:  $2,5 > V_{ок} / V_{Me} > 1$ .



#### 4 Кинетика газовой коррозии

Для оценки реального поведения металла в условиях окисления недостаточно термодинамических данных. Необходимы конкретные данные о скорости процесса и влиянии на нее различных внутренних и внешних факторов. Скорость газовой коррозии зависит от : природы металла и состава сплава, характера газовой среды, температуры, свойств образующихся продуктов коррозии, длительности воздействия.

Скорость газовой коррозии  $V_{\text{газ}}$  обычно принято выражать через скорость роста оксидной пленки:

$$V_{\text{газ}} = \frac{dx}{d\tau} .$$

Рассмотрим условия роста пленки при кинетическом и диффузионном контроле.

##### 1 *Кинетика образования пористой оксидной пленки*

Непосредственное взаимодействие кислорода с поверхностью металла возможно не только при полном отсутствии пленки, но и при очень тонкой или пористой (неплотной) пленке (рис. 2 а).

Процесс газовой коррозии в этом случае состоит из следующих стадий:

- а) транспортировка  $O_2$  (в общем случае газообразного вещества) к поверхности металла;
- б) адсорбция газа на поверхности металла;
- в) химическое взаимодействие;
- г) отвод образующихся продуктов.

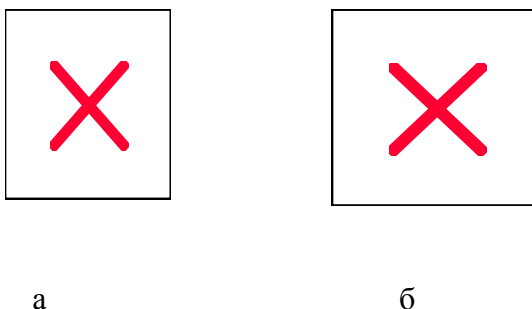


Рисунок 2 – Схема взаимодействия кислорода с металлом: а – при тонкой или пористой пленке; б – при сплошной пленке

В соответствии с законом действия масс скорость коррозии пропорциональна концентрации кислорода  $C_0$ :

$$\frac{dx}{d\tau} = k_p \cdot C_0, \quad (16)$$

где  $k_p$  – константа скорости реакции.

После разделения переменных и интегрирования получаем

$$x = k \tau + A.$$

В этом уравнении  $k = k_p \cdot C_0$  – величина постоянная для данной концентрации кислорода. Физический смысл постоянной интегрирования  $A$  состоит в том, что окисление начинается на металле, уже покрытом тонкой

оксидной пленкой. Считая величину  $A$  близкой к нулю, окончательно записываем уравнение линейного роста оксидной пленки

$$x = k \cdot \tau. \quad (17)$$

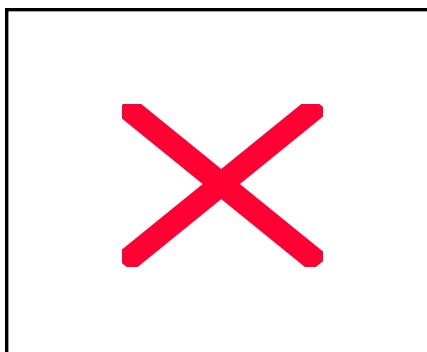


Рисунок 3 – Коррозия магния в среде кислорода при различных температурах

Линейный закон окисления характерен для щелочных и щелочноземельных металлов (рис. 3), когда образуются несплошные пленки.

## **2 Кинетика образования сплошной оксидной пленки**

Если пленка сплошная, то она оказывает торможение проникновению кислорода к металлу (рис. 2 б). В случае образования сплошной пленки процесс газовой коррозии складывается из следующих стадий:

- а) стадия перехода металла в виде ионов и электронов в оксидный слой;
- б) транспортировка ионов металла и электронов в оксидном слое;
- в) стадия переноса кислорода к поверхности раздела фаз оксидная пленка–газ;
- г) адсорбция кислорода на поверхности оксидной пленки;

- д) ионизация адсорбированного кислорода на поверхности оксида;  
 е) транспортировка ионизированного кислорода через оксидную пленку;  
 ж) стадия химического взаимодействия.

В данном случае, воспользовавшись уравнением Фика ( 1 ), можно записать

$$\frac{dx}{d\tau} = K_D S \frac{dc}{dx}.$$

При коэффициенте диффузии  $K_D$ , принимая сечение, через которое идет диффузия, равным единице ( $S = 1$ ) и выражая градиент концентрации через  $C_0 - C_x$

$\frac{C_0 - C_x}{x}$ , где  $C_x$  – концентрация кислорода у поверхнос-

ти металла, а  $x$  – толщина пленки, находим

$$\frac{dx}{d\tau} = K_D \frac{C_0 - C_x}{x}. \quad ( 18 )$$

Если диффузия – лимитирующий фактор, то весь кислород, достигший металла, успевает вступить в реакцию и  $C_x \rightarrow 0$ . Тогда имеют место предельные условия диффузии

$$\frac{dx}{d\tau} = K_D \frac{C_0}{x}.$$

Окончательно после разделения переменных и интегрирования получаем уравнение параболического роста оксидной пленки

$$x^2 = k'' \cdot \tau. \quad (19)$$

В этом уравнении  $k'' = 2K_D C_0$ .

Большинство применяемых в технике металлов окисляются в основном по параболическому закону (рис. 4). Часто рост пленки протекает медленнее, чем это следует из параболического закона. Затухание процесса коррозии в таких случаях объясняют либо уплотнением пленок, либо появлением дефектов в виде пузырей или расслоений, что тормозит диффузию. В этих случаях рост пленки протекает в соответствии с логарифмическим законом

$$x = \ln(k \cdot \tau). \quad (20)$$

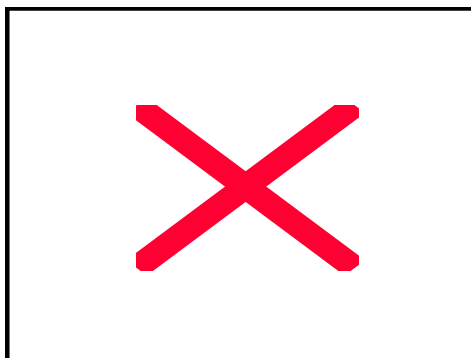


Рисунок 4 – Окисление меди на воздухе при 800<sup>0</sup>С

Различные металлы в различных температурных интервалах окисляются по-разному. Линейный закон окисления характерен для натрия, кальция, магния; параболический – для меди, железа, никеля; логарифмический – для алюминия, цинка, хрома.

Медь при температурах до  $100^{\circ}\text{C}$ , тантал – до  $150^{\circ}\text{C}$ , никель – до  $650^{\circ}\text{C}$ , железо – до  $400^{\circ}\text{C}$  окисляются по логарифмическому закону. При увеличении температуры закон окисления может измениться. Так железо в интервале  $500\text{--}1100^{\circ}\text{C}$ , медь – от  $300$  до  $1000^{\circ}\text{C}$  окисляются по параболическому закону.

## 5 Механизм высокотемпературного окисления

Образование оксида может происходить:

- а) на поверхности металла;
- б) внутри оксидной пленки;
- в) на поверхности оксидной пленки.

Первый случай имеет место, если скорость диффузии кислорода велика.

На поверхности оксидной пленки образуется оксид в том случае, если превалирует скорость диффузии ионов или атомов металла. Чаще всего скорости диффузии кислорода и металла соизмеримы и зона роста оксидной пленки находится внутри, причем несколько ближе к ее внешней поверхности, так как радиусы ионов металла значительно меньше радиуса иона кислорода, поэтому скорость диффузии первых немного выше.

Механизм газовой коррозии объясняет ионно–электронная теория Вагнера. Согласно этой теории в оксидной пленке протекает встречная диффузия ионов металла и кислорода. При этом поверхность металла является анодной и на ней протекает реакция ионизации атомов металла. Образовавшиеся положительные ионы металла и освободившиеся электроны перемещаются в пленке раздельно (рис. 5). Электроны перемещаются с

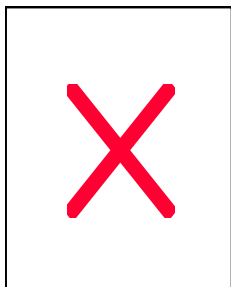


Рисунок 5 – Схема ионно–электронного механизма высокотемпературного окисления

большой скоростью; диффузия же ионов металла протекает в результате перемещения либо по дефектным местам кристаллической решетки оксида, либо по ее междоузлиям.

Адсорбировавшиеся из газовой фазы молекулы кислорода диссоциируют на внешней поверхности оксида. Атомы кислорода, принимая электроны, движущиеся от поверхности металла, превращаются в ионы  $O^{2-}$ , которые начинают диффундировать навстречу ионам металла. Внешняя поверхность оксидной пленки, на которой атомы кислорода принимают электроны, является катодной.

Таким образом, внутри оксидной пленки протекает встречная диффузия ионов металла и ионов кислорода, которая приводит к образованию оксида.

## 6 Теории жаростойкого легирования

Среди многочисленных теорий жаростойкого легирования следует выделить три наиболее обоснованные теории:

- 1 Теория уменьшения дефектности образующейся окалины.
- 2 Теория образования защитного оксида легирующего элемента.
- 3 Теория образования высокозащитных двойных оксидов.

Согласно теории уменьшения дефектности образующейся окалины (Вагнер, Хауффе и др.) необходимо стремиться к тому, чтобы в оксидной пленке, образованной атомами основного металла, была малая концентрация дефектов, ибо диффузия в оксиде протекает по дефектным местам. Уменьшение количества дефектов возможно, если атомы легирующего элемента имеют иную валентность, чем атомы основного металла. При этом, если образуются оксиды с избытком атомов металла (например, ZnO), легирование целесообразно осуществлять металлом, имеющим большую валентность; в случае образования оксидов с недостатком атомов металла (например, NiO) легируют металлом, имеющим меньшую валентность. Оксид легирующего элемента должен быть растворим в оксиде основного металла.

А.А.Смирнов и Н.Д.Томашов исходят из необходимости создания на поверхности оксида легирующего элемента, способного предохранить основной металл от окисления. Теория создания защитного оксида включает следующие требования к легирующему элементу:

1 Оксид легирующего элемента должен быть сплошным, т.е. должно выполняться условие сплошности

$$\frac{V_{\text{ок}}}{V_{\text{Me}}} > 1.$$

2 Оксид легирующего элемента должен иметь высокое электрическое сопротивление для того, чтобы препятствовать встречной диффузии ионов металла, электронов и ионов кислорода. Наиболее высокое электросопротивление имеют оксиды алюминия и кремния.



3 Радиус атома легирующего элемента должен быть меньше радиуса атома основного металла. Это необходимо по двум причинам. Во-первых, атомы меньшего размера легче диффундируют к поверхности металла. Во-вторых, параметры решетки оксида легирующего элемента с меньшим радиусом таковы, что диффузия через этот оксид атомов основного элемента предельно затруднена.

4 Теплота образования оксида легирующего элемента должна быть больше, чем оксида основного металла. Так теплота образования оксида алюминия составляет 1678 кДж/моль, а оксида железа (FeO) – 272 кДж/моль.

5 Оксид легирующего элемента должен иметь высокие температуры плавления и возгонки, а также не образовывать низкоплавких эвтектик в смеси с другими оксидами.

6 Легирующий элемент должен при данном проценте легирования образовывать с основным металлом твердый раствор, что необходимо для равномерного распределения его в металле и образования оксидной пленки на всей поверхности сплава.

Согласно теории образования высокозащитных двойных оксидов (П.Д. Данков, В.И. Архаров, И.И. Корнилов, Гульбрансен и др.), наиболее полно сформулированной В.И. Архаровым для сплавов на железной основе, повышение жаростойкости достигается в том случае, если легирующий элемент образует с основным металлом двойные оксиды типа шпинели

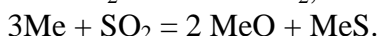
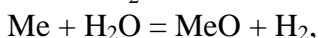
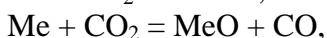
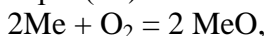
$Me\text{-}O \cdot Me\text{-}\text{O}_3$  ( $Me\text{-}Me\text{-}\text{O}_4$ ). Эти оксиды обладают значительно более высокой защитной способностью, чем оксиды каждого металла в отдельности. По этой теории легирующие элементы должны предотвратить образование на поверхности сплавов на железной основе вуститной фазы (FeO), являющейся наиболее проницаемой при

диффузии ионов железа. Высокими защитными свойствами обладают оксиды  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ ,  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ .

Кратко изложенные выше три теории жаростойкого легирования не противоречат, а дополняют и развивают одна другую и дают возможность не только теоретически обосновать существующие сплавы, но и более рационально подойти к разработке рецептуры новых жаростойких сплавов.

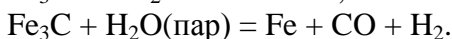
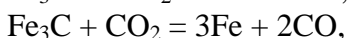
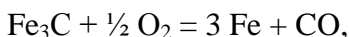
## 7 Некоторые виды газовой коррозии

Металлы при высоких температурах могут окисляться кислородом, парами воды, оксидом углерода (IV), оксидом серы (IV):



В технике аппаратура, изготовленная из железа, стали и чугуна также часто подвергается воздействию температуры и газов: кислорода воздуха, водорода, соединений, содержащих серу и углерод и др.

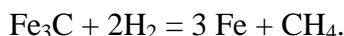
Помимо окисления при температуре выше  $700^\circ\text{C}$  кислород, пары воды, оксид углерода (IV) и другие кислородсодержащие вещества могут обезуглероживать сталь и чугун. **Обезуглероживание** (декарбюризация) протекает по схеме:



Окисление углерода происходит на поверхности стали: из прилегающего слоя он диффундирует на

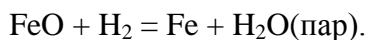
поверхность стали и окисляется. Снижение концентрации углерода в поверхностном слое стали приводит к изменению структуры сплава и ухудшает механические свойства, особенно предел усталости и предел прочности при растяжении.

При повышенных температурах и давлениях стали, медь и ее сплавы, а также другие металлы разрушаются под действием водорода. Такой процесс разрушения называется **водородной коррозией**. Водородная коррозия обуславливается способностью водорода к адсорбции, диффузии и растворению в металле. Растворенный водород обезуглероживает сталь:



Образовавшийся метан не выделяется из металла, а скапливается на границе зерен, и в результате возникающего высокого давления происходит внутрикристаллитное растрескивание. Обезуглероживание стали зависит от температуры, давления водорода и времени соприкосновения с ним изделия.

Растворенный в железе водород реагирует с оксидами, восстанавливая их:



Образовавшиеся пары воды ослабляют связь между кристаллитами, что приводит к хрупкости, созданию внутреннего давления и к дальнейшему растрескиванию металла.

Проникновение водорода в сталь – наводороживание – происходит только при наличии на ее поверхности адсорбированных атомов водорода. Проникать вглубь стали могут только атомы водорода.

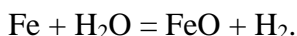
При комнатной температуре молекулы водорода не диссоциируют, поэтому наводороживания стали не происходит. При повышенных температурах в атмосфере молекулярного водорода устанавливается равновесие с образованием на поверхности стали адсорбированных атомов водорода, которые затем проникают вглубь ее.

С повышением парциального давления молекулярного водорода увеличивается концентрация адсорбированного водорода, в результате чего наблюдается наводороживание стали, причем

$$C_H = k \sqrt{p},$$

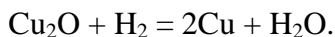
где  $C_H$  – концентрация водорода в стали;  $p$  – парциальное давление молекулярного водорода;  $k$  – коэффициент пропорциональности.

Наводороживание стали при повышенных температурах может происходить при выплавке, сварке, термической обработке:



Титан при высоких температурах также взаимодействует с водой с образованием водорода, являющегося источником его наводороживания.

Медь и ее сплавы также подвержены водородной коррозии или так называемой водородной хрупкости. При температуре выше  $400^\circ\text{C}$  содержащиеся в меди и распределенные по границам зерен включения оксида меди ( I ) при взаимодействии с водородом восстанавливаются:



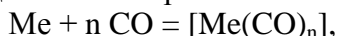
Образующиеся при этом пары воды нарушают связь между кристаллитами, и в металле возникают трещины.

При содержании в меди более 0,01 %  $\text{Cu}_2\text{O}$  медь становится хрупкой («водородная болезнь»), поэтому ее не применяют для изготовления аппаратуры, работающей под давлением при повышенной температуре.

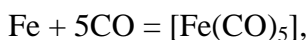
Водород растворяется в большинстве переходных металлов (d-элементах), а s-элементы с водородом образуют солеобразные гидриды, которые легко разлагаются водой.

Наводороживание металлов резко уменьшает пластичность, длительную прочность.

Одним из видов газовой коррозии является **карбонильная коррозия**, под которой понимают разрушение металлов и сплавов при воздействии на них в особых условиях оксида углерода (II). Она имеет место при получении синтетических спиртов (метилового, бутилового и др.) при высоких давлениях и повышенных температурах. В этих условиях получают легко возгоняющиеся соединения – карбонилы:



которые затем разлагаются на металл и CO. Так, железо начинает реагировать с оксидом углерода (II) при температуре выше  $120^\circ\text{C}$  с образованием пентакарбонила железа:



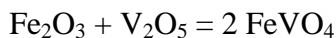
а никель – при  $200^\circ\text{C}$  с образованием тетракарбонила никеля  $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ .

Разрушение металла происходит при распаде карбонила на металл и оксид углерода (II). Разложение пентакарбонила железа сопровождается увеличением объема в 5 раз. При действии CO корродирует поверхностный слой металла, происходит его разрыхление

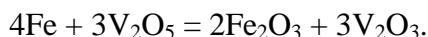
на глубину до 5 мм. Изменение структуры металла на некотором расстоянии от поверхности не происходит.

Карбонильной коррозии не подвержены высоколегированные хромистые и хромоникелевые стали, марганцовистые бронзы.

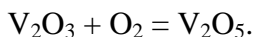
Если газовой средой являются продукты горения топлива, содержащие ванадий, то в этом случае протекает **ванадиевая коррозия**. При сжигании такого топлива, например мазута, образуется большое количество золы, содержащей оксид ванадия (V). Зола с  $V_2O_5$  попадает на поверхность стальных деталей и способствует повышению скорости коррозии. Причина ванадиевой коррозии – способность  $V_2O_5$  растворять оксидные пленки на железе с образованием ванадата



и окислять железо



Образующийся при этом оксид ванадия (III) окисляется кислородом воздуха до оксида ванадия (V) :



Таким образом,  $V_2O_5$ , участвуя в процессе окисления металлов, на образование их оксидов почти не расходуется. Оксид ванадия (V) разрушает также оксиды никеля и хрома. Разрушая защитную пленку,  $V_2O_5$  образует в ней поры, по которым относительно легко проникают кислород газовой фазы и жидкая  $V_2O_5$ , окисляющие металл.

**Коррозию, вызываемую сернистыми соединениями,** также можно выделить в отдельный вид газовой коррозии. Газообразные продукты, содержащие серу, образуются в условиях переработки сернистых нефтей при высоких температурах крекинг – процесса. Они разрушают железо, стали, чугун и цветные металлы при нагревании, особенно в присутствии паров воды. Газы, содержащие  $\text{SO}_2$  и  $\text{H}_2\text{S}$ , интенсивно разрушают углеродистые стали при  $300^\circ\text{C}$ , а медь – при комнатной температуре. Никель подвергается коррозии в среде этих газов при температуре  $300^\circ\text{C}$ . Хром устойчив к сернистым газам, так как на его поверхности образуется сульфид хрома  $\text{Cr}_2\text{S}_3$ , обладающий защитными свойствами. Поэтому хромистые стали с повышенным содержанием хрома (больше 12%) более стойки, чем хромоникелевые. Особенно устойчивы высокохромистые стали.

Алюминий устойчив к воздействию сероводорода до  $500^\circ\text{C}$ . Повысить устойчивость хромистых сталей, содержащих 20–30 % (масс.) Cr, к воздействию газов и температуры до  $1000^\circ\text{C}$  можно введением в их состав 4–5 % (масс.) алюминия.

И еще один вид газовой коррозии – **коррозия газообразным хлором и хлористым водородом.**

При высоких температурах все металлы разрушаются под действием сухого хлора и хлороводорода  $\text{HCl}$  (табл. 3).

Таблица 3 – Верхние допустимые температуры применения металлов и сплавов в сухом хлоре и хлороводороде

Материал	Т, °С, в атмосфере	
	хлора	Хлороводорода
Алюминий	100	150
Медь	100	120
Никель	550	600
Углеродистая сталь Ст.3	150	350
Нержавеющая сталь	300	500

Наиболее стойкими материалами в атмосфере хлора и хлористого водорода при повышенных температурах являются никель и его сплавы, а также нержавеющие стали. Объясняется это тем, что продукты коррозии, в основном хлориды никеля и хрома, благодаря низкому давлению насыщенных паров, обладают защитными свойствами.

## 8 Методы защиты металлов и сплавов от газовой коррозии

Для защиты от газовой коррозии используют различные методы. Основными из них являются:

- а) жаростойкое легирование; б) защитные покрытия;
- в) создание защитных атмосфер.

**1** Наиболее эффективным методом защиты от окисления при высоких температурах является **жаростойкое легирование**, то есть введение в состав сплавов компонентов, повышающих его жаростойкость. К таким компонентам в основном относятся хром, алюминий, кремний. Эти элементы окисляются на воздухе легче, чем



легируемый металл, и образуют хорошую защитную пленку. Хром, алюминий и кремний используют для легирования обычных железоуглеродистых, никелевых и других сплавов.

Хром, алюминий и кремний (см. рис. 6) сильно замедляют окисление стали, что связано с образованием пленок с высокими защитными свойствами. При содержании ~ 30 % Cr, до 10 % Al, до 5 % Si стали имеют высокую жаростойкость. Но высокохромистые стали являются ферритными и трудно поддаются термообработке в отличие от мартенситных и полужерритных низкохромистых сталей, также стали с высоким содержанием алюминия и кремния неудобны в техническом отношении – они хрупки и очень тверды, что затрудняет их обработку. Поэтому эти сплавы не имеют широкого распространения. Основой жаростойкого легирования стали является хром, а для дополнительного повышения жаростойкости вводят кремний или алюминий, либо оба элемента в количествах до 4–5 %. Например, для уменьшения скорости газовой коррозии железа при 900 °С в два раза, достаточно его легировать 3,5 % Al, а в четыре раза – примерно 5,5 % Al. Легирование стали титаном, медью, кобальтом и бериллием вызывает гораздо меньшее повышение жаростойкости. Элементы, образующие легкоплавкие или летучие оксиды, например, ванадий, молибден, вольфрам, ускоряют процесс окисления стали.

Скорость окисления меди понижается при ее легировании алюминием, бериллием, оловом и цинком.

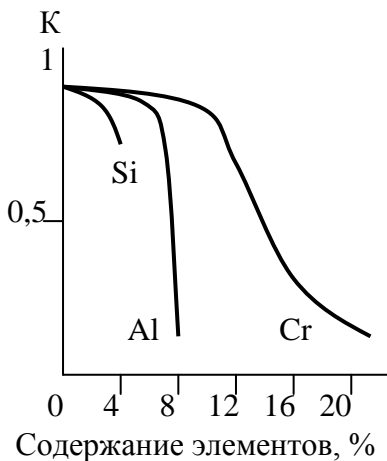


Рисунок 6 – Влияние легирующих элементов на относительную скорость газовой коррозии стали

**2 В качестве защитных покрытий** в практике находят применение металлические и неметаллические покрытия. Из металлических покрытий для этих целей используют главным образом термодиффузионные покрытия алюминием (термоалитирование), хромом (термохромирование) и кремнием (силицирование).

В качестве неметаллических покрытий применяют жаростойкие эмали.

Термодиффузионные покрытия образуются в результате диффузии из твердой фазы алюминия, хрома, кремния в основной металл, например, сталь. Процесс проводят при высокой температуре, в вакууме, в нейтральной или восстановительной среде, в атмосфере газообразного хлора. Изделия помещают в порошок наносимого элемента либо в порошкообразное соединение этого металла, термически разлагающееся при температуре ниже температуры диффузии, либо в расплав.

Необходимое условие диффузии — нарушение структуры металлической решетки основного металла. При высокой температуре, приближающейся к температуре плавления, подвижность металлических ионов настолько велика, что происходит обмен металлов. Толщина покрытия определяется температурой и временем проведения процесса.

В результате диффузии в поверхностном слое стали образуются сплавы оксидов  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  или двойных сплавов  $\text{FeAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ , обладающих повышенными защитными свойствами и обуславливающих значительную жаростойкость термодиффузионных покрытий.

**Алитирование** стальных изделий осуществляют в собранном виде, так как образующийся при этом защитный слой хрупок и не допускает механической обработки (за исключением сварки).

Детали, очищенные от окалины, ржавчины и грязи загружают в герметически закрывающийся ящик (реактор), тщательно засыпают реакционной смесью, состоящей из алюминиевого порошка (или ферроалюминия) – 50 %, оксида алюминия – 45–48 % и нашатыря ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) – 2–5 %. Нагрев ведут в течение 3–4 часов при температуре 950–1000<sup>0</sup>С.

Оксиды алюминия необходимы для предотвращения спекания металлического порошка. Нашатырь создает в реакторе защитную неокислительную атмосферу: при нагревании он разлагается на аммиак и хлористый водород, которые вытесняют из реактора воздух. Алюминиевый порошок должен быть очень тонким, чтобы он смог проникнуть ко всем участкам поверхности обрабатываемой стали.

Алитированию подвергают изделия из стали, чугуна, меди. Алитированное железо стойко в парах серы и сернистом газе и применяется для защиты от окисления котельной аппаратуры, деталей газогенераторов, муфтелей, муфт, проката, поковок и др. Диффузионное насыщение стали алюминием – один из самых надежных способов защиты аппаратуры от окисляющего действия кислорода воздуха при повышенных температурах.

Термохромирование проводят при температуре 1000–1150<sup>0</sup>С в течение 20–25 часов в жидкой, газообразной или твердой (порошок) средах. Наиболее часто используется порошковый метод, при котором применяют порошки, состоящие из хрома или феррохрома, каолина (тонкодисперсной глинистой породы, состоящей в основном из каолинита  $Al_2Si_2O_5(OH)_4$  – для борьбы со спеканием) и нашатыря (для создания неокислительной атмосферы). Образующийся в результате диффузии хрома в сталь поверхностный слой представляет собой твердый раствор Fe–Cr. Он обладает высокой жаростойкостью и твердостью.

Термохромирование в газовой фазе проводят в парах хлористых солей хрома.

**Силицирование** осуществляют в порошкообразной (смесь измельченного кремния или ферросилиция, шамота и хлорида аммония) и газовой (пары четыреххлористого кремния) средах при температуре 1000–1200<sup>0</sup>С в течение 10–24 часов. В зависимости от температуры и времени силицирования глубина проникновения выделяющегося кремния ( $4Fe + 3SiCl_4 = 3Si + 4FeCl_3$ ) различна и составляет от 0,8мм до 1,0 мм. Поверхность силицированных изделий тверда, износостойка и хорошо защищает углеродистую сталь, чугун от газовой коррозии.

**Жаростойкие эмали** представляют собой стекловидную массу, получаемую сплавлением шихты (песок, мел, глина, полево шпат и др.) и плавней (бура, сода, поташ, фтористые соли и др.). Кроме стеклообразующих веществ, в шихту вводят оксиды хрома, титана, цинка, повышающие жаростойкость, сцепляемость с металлом и придающие эмали нужную окраску.

Наиболее жаростойкие эмали (так называемые керамические) выдерживают температуру  $1100^{\circ}\text{C}$ , а в отдельных случаях – до  $1400^{\circ}$ .

Эмалевую суспензию наносят на очищенную поверхность изделий погружением в расплав или пульверизацией из специального пистолета, после чего обжигают до спекания в пламенной или муфельной печи при температуре  $880\text{--}1050^{\circ}\text{C}$ .

К специальным термостойким покрытиям, кроме термодиффузионных и жаростойких эмалей, используемых для защиты от газовой коррозии, относятся также металлокерамические покрытия или керметы и металлооксидные покрытия, для получения которых в качестве неметаллических компонентов применяют тугоплавкие оксиды, например,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ , и соединения типа нитридов и карбидов. Металлическими компонентами служат металлы группы железа, хром, вольфрам и молибден.

**3 Создание защитных атмосфер** является эффективным методом борьбы с газовой коррозией.

Защитная атмосфера исключает термодинамическую возможность протекания химической реакции взаимодействия металлов с компонентами газовой среды.

Для стальных деталей защитной атмосферой является такая, которая не вызывает окисления, обезуглероживания, науглероживания и наводороживания. Расчет состава защитной атмосферы для данного металла и сплава производят с использованием констант равновесия, устанавливающихся в системе металл–газ.

При взаимодействии железа с оксидом углерода (IV) устанавливается равновесие

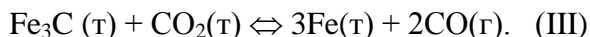


Константа равновесия этой реакции при температуре  $900^{\circ}\text{C}$  равна

$$K = p_{\text{CO}} / p_{\text{CO}_2} = 2,2.$$

Отсюда следует, что при соотношении исходных концентраций  $p_{\text{CO}}/p_{\text{CO}_2} > 2,2$  равновесие в системе смещается влево и происходит восстановление оксида железа (II), а не окисление железа. При соотношении исходных концентраций CO и CO<sub>2</sub>  $p_{\text{CO}} / p_{\text{CO}_2} < 2,2$  равновесие реакции смещается вправо – происходит окисление железа.

При взаимодействии стали с оксидом углерода (IV), помимо реакции (II), может происходить также взаимодействие карбида железа Fe<sub>3</sub>C с CO<sub>2</sub>:

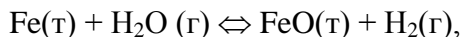


Константа равновесия реакции (III) при  $900^{\circ}\text{C}$

$$K = p^2_{\text{CO}} / p^2_{\text{CO}_2} = 9,2 .$$

Откуда следует, что при соотношении  $p^2_{\text{CO}} / p^2_{\text{CO}_2} < 9,2$  равновесие смещается вправо – происходит обезуглероживание стали, а при соотношении  $p^2_{\text{CO}} / p^2_{\text{CO}_2} > 9,2$ , равновесие смещается влево – в сторону образования Fe<sub>3</sub>C (происходит науглероживание).

При взаимодействии железа с водой устанавливается равновесие

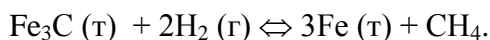


константа равновесия этой реакции при  $850^{\circ}\text{C}$  равна

$$K = p_{\text{H}_2}/p_{\text{H}_2\text{O}} = 2.$$

Поэтому при данной температуре при соотношении  $p_{\text{H}_2}/p_{\text{H}_2\text{O}} > 2$  равновесие смещается влево – окисление железа не происходит, а при  $p_{\text{H}_2}/p_{\text{H}_2\text{O}} < 2$  оно смещается вправо – железо окисляется.

В атмосфере водорода между сталью и газовой средой устанавливается равновесие



При температуре  $800^\circ\text{C}$  константа равновесия этой реакции равна

$$K = p_{\text{CH}_4} / p_{\text{H}_2}^2 = 20,$$

откуда следует, что при соотношении исходных концентраций  $p_{\text{CH}_4}/p_{\text{H}_2}^2 > 20$  равновесие смещается влево – происходит науглероживание, а при  $p_{\text{CH}_4}/p_{\text{H}_2}^2 < 20$  оно смещается вправо – происходит обезуглероживание.

В настоящее время для создания защитных атмосфер в промышленности применяют смеси четырех типов:

- а) водород – водяной пар – азот;
- б) водород – водяной пар – оксид углерода (II) – азот;
- в) оксид углерода (II) – оксид углерода (IV) – водород – водяной пар – азот;
- г) азот – оксид углерода (II) – водород.

В качестве защитной атмосферы при термообработке и сварке применяют инертные газы азот и аргон. Для ряда сплавов, например, жаропрочных на никелевой основе и титановых рекомендуется производить нагрев в вакууме, либо в атмосфере очищенного аргона или гелия.

Состав атмосферы может способствовать облегчению образования на металлах защитных пленок. На нержавеющей хромоникелевых сталях пленки с высокими защитными свойствами получают в атмосфере продуктов сгорания топлива с избытком воздуха (коэффициент расхода  $\alpha > 1$ ).

Окисление магния при температуре  $\sim 550^{\circ}\text{C}$  резко уменьшается в присутствии оксида углерода (IV) и оксида серы (IV), наличие которых приводит к возникновению защитных пленок карбоната и сульфата магния.

## 9 Коррозия в неэлектролитах

К неэлектролитам относятся большинство органических жидкостей: сернистая нефть и продукты ее переработки, безводные спирты, хлороформ, бензол, толуол, хлорированные углеводороды и др., а также некоторые неорганические жидкости, например, жидкий бром, расплавленная сера, жидкий фтористый водород. Как правило, коррозия металлов в указанных средах протекает по химическому механизму, т.е. окисление металла и восстановление окислительного компонента коррозионной среды протекают в одном акте.

Процесс химической коррозии металлов в неэлектролитах состоит из следующих стадий:

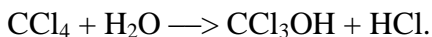
- 1 Диффузия окислительного компонента коррозионной среды к поверхности металла.
- 2 Хемосорбция реагирующих частиц на металле.
- 3 Химическая реакция окислителя с металлом.
- 4 Десорбция продуктов реакции с поверхности металла.
- 5 Диффузия продуктов реакции от металла в объем неэлектролита.

Если стадия 3 приводит к образованию пленки

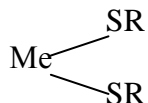


продуктов коррозии металла, то стадии 4 и 5 могут отсутствовать и происходит самоторможение процесса во времени из-за трудности осуществления стадии 1. В зависимости от растворимости и защитных свойств образующейся пленки продуктов коррозии может устанавливаться кинетический, диффузионный или смешанный диффузионно-кинетический контроль.

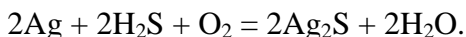
Коррозия металлов и сплавов в безводных растворах неэлектролитов протекает с меньшей скоростью, чем в растворах электролитов, однако происходит все же значительное разрушение металлических конструкций, особенно при нагревании. Чистые жидкие органические неэлектролиты типа бензола, хлороформа не вызывают коррозии металлов. Ряд примесей, которые могут содержаться в них, например, йод, вода, способствуют, коррозии металлов. Серебро с йодом, растворенным в хлороформе, взаимодействует при комнатной температуре с образованием пленки иодида серебра. Проведенные исследования показали, что скорость взаимодействия серебра с йодом контролируется скоростью диффузии йода через пленку иодида серебра, что и определяет параболическую зависимость толщины пленки от времени коррозии. Многие органические жидкости, не содержащие воды и других примесей при нормальных условиях, а иногда и при нагревании, инертны к таким материалам, как сталь, но присутствие следов воды вызывает процесс коррозии. Так, сталь в тетрахлориде углерода в присутствии воды подвергается коррозии, поскольку в результате гидролиза  $\text{CCl}_4$  образуется агрессивная электропроводная среда, и химическая коррозия переходит в электрохимическую:



Наибольшее практическое значение имеет коррозия металлов в нефти и ее производных. Коррозионная активность нефти определяется в основном содержанием в ней меркаптанов – тиоспиртов (R–SH), сероводорода и элементарной серы. Меркаптаны вызывают коррозию кобальта, никеля, свинца, олова, меди, серебра, кадмия с образованием меркаптидов металлов типа



Содержащийся в нефти сероводород вызывает коррозию железа, свинца, меди, серебра с образованием сульфидов. Следует иметь в виду, что взаимодействие сероводорода с серебром протекает только в присутствии кислорода:



Элементарная сера, содержащаяся в нефти, вызывает коррозию меди и серебра с образованием сульфидов. Присутствие воды увеличивает коррозионную активность нефти, содержащей меркаптаны и сероводород.

Такие же явления наблюдаются при действии на металлы фенолов, содержащих сернистые соединения. Например, скорость коррозии стали в чистом феноле при температуре 350<sup>0</sup>С одинакова со скоростью коррозии стали в феноле, содержащем 0,137% серы при температуре 300<sup>0</sup>С.

Сталь может корродировать при соприкосновении с бензинами, так как углеводороды бензинов под действием кислорода воздуха окисляются, образуя органические кислоты.

Расплавленная сера реагирует практически со всеми металлами с образованием сульфидов и полисульфидов. Исключение составляют золото и некоторые металлы платиновой группы. Расплавленная сера сильно разрушает

олово, свинец, медь, в меньшей степени – углеродистые стали, титан и алюминий.

Жидкий бром взаимодействует уже при комнатной температуре со многими металлами. К ним относятся: медь, серебро, вольфрам, железо, кобальт, никель, алюминий, олово, свинец, титан, ванадий, ниобий, хром, молибден. Жидкий бром сильно разрушает алюминий, углеродистые стали, титан, в меньшей степени – никель и незначительно – железо, свинец, платину и золото.

Металлические конструкции, работающие в растворах неэлектролитов, изготавливают из материалов, устойчивых в данной среде, например, из высокохромистых сталей, используемых для оформления каталитического и термического крекинга нефти, либо из сталей с нанесенными на их поверхность защитными покрытиями, например, покрытие стали алюминием для сероводородных сред. Таким образом, основными мерами борьбы против коррозии в неэлектролитах является использование коррозионностойких материалов и защитных покрытий.

### Список литературы

1. Жук Н.П. Курс теории коррозии и защиты металлов. – М.: Metallurgy, 1976.
2. Шлугер М.А., Ажогин Ф.Ф., Ефимов Е.А. Коррозия и защита металлов. – М.: Metallurgy, 1981.
3. Клинов И.Я. Коррозия химической аппаратуры и коррозионностойкие материалы. – М.: Машиностроение, 1967.
4. Исаев Н.И. Теория коррозионных процессов. – М.: Metallurgy, 1997.
5. Рачев Х., Стефанова С. Справочник по коррозии. М.: Мир, 1982.
6. Конспект лекций по курсу “Коррозия и защита от нее” для студентов специальности 7.090220 всех форм обучения. Часть 1,2, 2002 г.