



МИНИСТЕРСТВО И НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ  
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«ДОНСКОЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»  
ФАКУЛЬТЕТ «МАШИНОСТРОИТЕЛЬНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ И  
ОБОРУДОВАНИЕ»  
КАФЕДРА «ФИЗИЧЕСКОЕ И ПРИКЛАДНОЕ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ»

# **КОРРОЗИЯ И КОРРОЗИОННО-СТОЙКИЕ ПОКРЫТИЯ**

Конспект лекций

Ростов-на-Дону. 2020

# СОДЕРЖАНИЕ

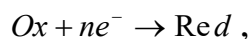
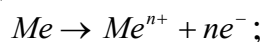
	<u>С.</u>
1. Введение. Основные понятия и определения .....	3
2. Классификация коррозионных потерь и масштабы убытков, причиняемых коррозией .....	3
3. Классификация коррозионных процессов .....	4
4. Химическая коррозия .....	6
4.1. Определение явления .....	6
4.2. Термодинамика процесса химической коррозии .....	6
4.3. Кинетика процесса химической коррозии .....	7
5. Влияние внешних и внутренних факторов на химическую коррозию металлов .....	11
5.1. Влияние внешних факторов .....	11
5.2. Влияние внутренних факторов на скорость процесса химической коррозии .....	13
6. Защита от газовой коррозии .....	14
6.1. Контролируемые и защитные атмосферы .....	14
6.2. Жаростойкое легирование .....	15
6.3. Жаропрочные и жаростойкие стали .....	16
6.4. Поверхностное легирование .....	17
6.5. Неорганические неметаллические покрытия .....	18
7. Электрохимическая коррозия .....	18
7.1. Общие положения .....	18
7.2. Электродный потенциал металла .....	19
7.4. Причины образования коррозионных гальванических элементов ....	20
7.6. Схема процесса электрохимической коррозии .....	21
7.7. Поляризация электродных процессов .....	21
7.8. Причины анодной поляризации .....	22
7.9. Пассивность металлов .....	22
7.10. Коррозионные процессы с кислородной деполяризацией .....	24
7.11. Защита металлических материалов от коррозии в нейтральных аэрируемых средах .....	25
7.12. Коррозионные процессы с водородной деполяризацией .....	28
7.13. Защита металлических материалов от коррозии в растворах кислот .....	29

## 1. Введение. Основные понятия и определения.

Металлы и сплавы на металлической основе - основные конструкционные материалы. К сожалению, в условиях их эксплуатации окисленное их состояние является более устойчивым. В это состояние металлы и сплавы переходят в результате коррозии.

Коррозия - самопроизвольное разрушение металлических материалов вследствие их химического или электрохимического взаимодействия с окружающей средой (чаще жидкой или газообразной). Коррозия в переводе с латинского - разъедание, в отличие от эрозии - разрушения, вызванного истиранием (механическим износом).

Любой коррозионный процесс сводится к окислительно-восстановительной реакции вида:



где Me - металл; Ox, Red - окисленная и восстановленная форма имеющего в коррозионной среде вещества.

## 2. Классификация коррозионных потерь и масштабы убытков, причиняемых коррозией.

Коррозионные потери классифицируют как прямые и косвенные.

Прямые потери - стоимость замены конструкций, механизмов и их частей, пришедших в негодность вследствие коррозии. Величина прямых коррозионных потерь оценивается примерно в 5.5 миллиардов долларов в год (по данным Национального Бюро Стандартов США).

Косвенные потери делятся:

1. Простой оборудования.
2. Потеря полезного продукта (течь продуктопроводов).
3. Потеря производительности оборудования (ежегодно в США по причине коррозии - засорения труб ржавчиной, происходит повышение мощности нагнетательных машин. Это затраты - 40 млн. долларов в год.
4. Загрязнение полезного продукта.
5. Завышенные припуски при проектировании деталей (увеличение толщины изделия с припуском на коррозию).

Косвенные потери оцениваются как превышающие прямые в два- три раза. По международным, оценкам затраты на восполнение потерь от коррозии сравнимы с затратами на медицинское обслуживание в развитых странах (от трех до десяти процентов годового национального продукта). Примерно 40% ежегодно производимых металлов и металлических материалов расходуется на восполнение коррозионных потерь, поэтому без принятия решительных мер по

снижению коррозионных потерь, увеличение производственных фондов становится бессмысленным.

Таким образом, цель курса коррозии и защиты металлов - разработка способов защиты металлических материалов от коррозионного разрушения на основе знания механизма взаимодействия металлических материалов с коррозионной средой.

Научная база курса - физическая химия, теория металлургических процессов, а также металловедение и термическая обработка.

### 3. Классификация коррозионных процессов.

Все многообразие коррозионных процессов принято классифицировать по признаку их механизма, условий протекания и характеру получаемого разрушения (рис. 3.1).

По механизму протекания различают химическую и электрохимическую коррозию.

По условиям протекания процессов, которые весьма разнообразны, различают следующие виды коррозии (основные виды):

- Газовую коррозию - коррозию металлических материалов в атмосфере раскаленных газов;
- Атмосферную коррозию - коррозию металлических материалов в атмосфере влажосодержащих газов;
- Жидкостная коррозия - коррозию металлов в жидкостях (электролитах и не электролитах);
- Подземную коррозию - коррозию в почвах и грунтах;
- Структурную коррозию - коррозию металлических материалов в связи с неоднородностью их структуры;
- Биокоррозию - коррозию под влиянием микроорганизмов;
- Коррозию блуждающим и внешним током.

По характеру коррозионного разрушения различают:

- Общую коррозию (сплошную);
- Местную коррозию (коррозию отдельных участков металлических поверхностей).

Общая коррозия бывает равномерной (протекает с одинаковой скоростью на всей поверхности металла), например, коррозия углеродистой стали в  $H_2SO_4$ ; неравномерной протекающей с неодинаковой скоростью на различных участках поверхности металла (например, коррозия углеродистой стали в морской воде); избирательной (разрушается лишь одна структурная составляющая сплава, например, ферритная структурная составляющая чугуна).

Местная коррозия, бывает: пятнами (коррозия латуни в морской воде), язвами (коррозия стали в грунте), точечной (коррозия нержавеющей стали в морской воде), межкристаллитной (коррозия нержавеющей стали в кислых средах), ножевой (коррозия сварных швов).

Некоторые виды коррозионных разрушений представлены на рис. 3.2.



Рисунок 3.1. Общая классификация коррозионных процессов

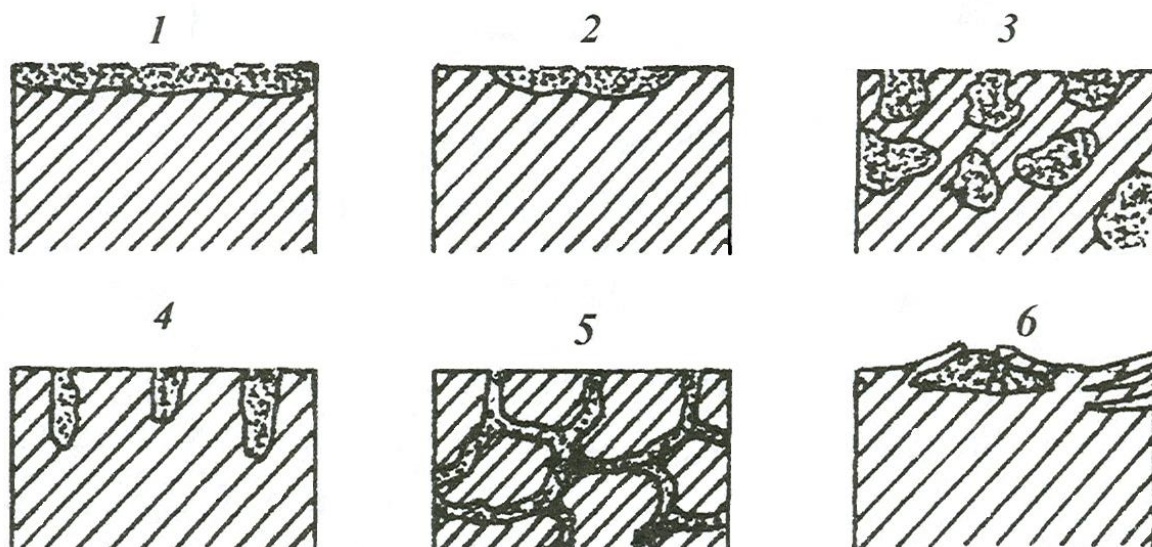


Рисунок 3.2. Основные виды коррозионных разрушений: 1 – равномерная (сплошная); 2 – местная (пятнами); 3 – избирательная; 4 – точечная (питтинг); 5 – межкристаллитная; 6 – подповерхностная

#### 4. Химическая коррозия.

##### 4.1. Определение явления.

Химическая коррозия – самопроизвольное разрушение металлических материалов вследствие их взаимодействия с коррозионной средой, при котором окисление металла и восстановление окислителя – пространственно неразделенные процессы.

Процесс химической коррозии можно описать реакцией вида:



Химическая коррозия наблюдается при помещении металлических материалов в атмосферу раскаленных газов или в жидкость, не являющуюся электролитом (нефть, бензин и т.д.). Наиболее распространенный вид химической коррозии – газовая коррозия.

##### 4.2. Термодинамика процесса химической коррозии.

В качестве примера рассмотрим процесс окисления металла в атмосфере кислорода. Процесс окисления металла может быть представлен реакцией вида:



Возможность протекания такой реакции определяется соответствующим изменением энергии Гиббса:

$$-\Delta G_T = RT(\ln K - \Delta \ln a), \quad (4.3)$$

где  $K$  – константа равновесия химической реакции;

$\Delta \ln a$  – алгебраическая сумма логарифмов начальных активностей веществ – продуктов химической реакции.

$$-\Delta G_T = RT \left( \ln \frac{a^{y_{(Me_xO_y)}}}{a^{x_{Me}} * P_{O_2}} - \ln \frac{a^{y_{(Me_xO_y)}}}{a^{x_{Me}} * p_{o_2}} \right). \quad (4.4)$$

Если металл и оксид металла чистые вещества – то имеем:

$$-\Delta G_T = RT \left( \ln \frac{1}{P_{O_2}} - \ln \frac{1}{p_{O_2}} \right). \quad (4.5)$$

где  $P_{O_2}$  - Равновесное давление кислорода в системе;

$p_{O_2}$  - Начальное давление кислорода в газовой фазе.

Окончательно:

$$-\Delta G_T = RT (\ln p_{O_2} - \ln P_{O_2}). \quad (4.6)$$

Таким образом процесс окисления металлов возможен, если  $p_{O_2} > P_{O_2}$  ( $\Delta G_T < 0$ ) и не возможен если  $p_{O_2} < P_{O_2}$ ; при  $p_{O_2} = P_{O_2}$  коррозионная система находится в состоянии термодинамического равновесия.

Для случая стандартных условий в коррозионной системе возможность протекания коррозионного процесса при любой температуре определяется из уравнения

$$-\Delta G^0_T = RT \ln Kp \quad (4.7)$$

или может быть оценена с помощью таблиц термодинамических функций веществ в стандартном состоянии с использованием соотношения:

$$-\Delta G^0_T = \Delta H^0_T - T \Delta S^0_T.$$

Весьма удобной характеристикой возможности течения реакции окисления особенно для сложных коррозионных систем является величина кислородного потенциала. Термодинамическим условием окисления является неравенство вида:

$$\pi_{0(z, \phi)} > \pi_{0(Me_xO_y)}, \quad (4.8)$$

где  $\pi_{0(z, \phi)}$  - кислородный потенциал газовой фазы;

$\pi_{0(Me_xO_y)}$  - кислородный потенциал системы ( $Me - Me_xO_y$ ).

Расчет кислородных потенциалов газовой фазы и оксида металла производится из соотношений:

$$\pi_{0(z, \phi)} = RT \ln p_{O_2}, \quad (4.9)$$

$$\pi_{0(Me_xO_y)} = RT \ln P_{O_2}, \quad (4.10)$$

где  $p_{O_2}$  - давление кислорода в газовой фазе;

$P_{O_2}$  - равновесное давление кислорода в системе ( $Me - Me_xO_y$ ).

#### 4.3. Кинетика процесса химической коррозии.

Хотя термодинамика и дает ответ на вопрос о том, на сколько изучаемая система отдалена от состояния равновесия, но ответ на весьма важный практический вопрос о скорости протекания коррозионного разрушения в рамках термодинамики получен быть не может.

Рассмотрением этого вопроса и занимается кинетика коррозионных процессов.

#### 4.3.1 Скорость процесса коррозии. Показатели химической коррозии.

Скорость химической коррозии определяют количественно по наблюдениям во времени за изменением какой-либо подходящей для этих целей величины, изменяющейся в процессе коррозии.

Тогда истинная скорость коррозии металлического материала определяется из выражения:

$$V = dy/dt, \quad (4.11)$$

где  $y$  - изменяющаяся в процессе коррозии характеристика свойства материала;  
 $t$  - время коррозии.

Для количественного выражения скорости коррозионных разрушений на практике пользуются показателями коррозии, являющимися, по сути, отражением средней скорости коррозионного разрушения материала:

$$V_{cp} = \Delta y / \Delta t. \quad (4.12)$$

Используется ряд показателей коррозии.

##### 1. Глубинный показатель коррозии:

$$K_n = \Delta l / \Delta t, \quad (4.13)$$

где  $\Delta l$  - глубина (средняя или максимальная) коррозионного разрушения;  
 $t$  - время коррозии.

##### 2. Показатель изменения толщины образующейся на металле пленки продуктов коррозии:

$$K_n = \Delta h / \Delta t, \quad (4.14)$$

где  $\Delta h$  - изменение толщины образующейся на металле пленки продуктов коррозии;  
 $\Delta t$  - время коррозии.

##### 3. Показатель изменения массы

$$K_m = \Delta m / S * \Delta t, \quad (4.15)$$

где  $\Delta m$  - изменение массы корродирующего металла;  
 $S$  - поверхность коррозии;  
 $\Delta t$  - время коррозии.

##### 4. Объемный показатель коррозии

$$K_v = \Delta V / S * \Delta t, \quad (4.16)$$

где  $\Delta V$  - объем газа, выделившегося или поглощенного в процессе коррозии и приведенный к нормальным условиям;  
 $\Delta t$  - время коррозии;  
 $S$  - поверхность коррозии.

##### 5. Механический показатель коррозии.

$$K_\sigma = (\Delta \sigma / \Delta t) * 100\%, \quad (4.17)$$

где  $\Delta \sigma$  - относительное изменение характеристики механического свойства;  
 $\Delta t$  - время коррозии.



## 6. Показатель изменения электрического сопротивления.

$$K_R = (\Delta R / \Delta t) * 100\%, \quad (4.18)$$

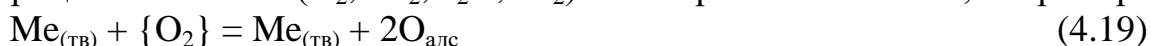
где  $\Delta R$  - относительное изменение электросопротивления образца;

$\Delta t$  - время коррозии.

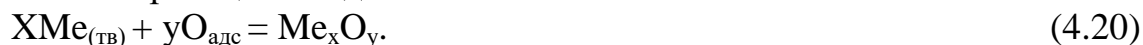
### 4.3.2 Пленки на металлах.

Большинство металлов и металлических материалов при взаимодействии с кислородом воздуха или другими окислителями покрываются пленкой оксида или другого соединения.

Первая стадия процесса взаимодействия металла с коррозионной средой – хемосорбция окислителя ( $O_2, CO_2, H_2O, SO_2$ ) на поверхности металла, например:



При наличии химического сродства между металлом и окислителем реализуется вторая стадия взаимодействия металла с коррозионной средой – переход хемосорбированной пленки в оксидную. Этот процесс может быть условно описан реакцией вида:



Образующаяся на поверхности металла оксидная пленка может замедлять процесс коррозии, вследствие торможения подвода окислителя к поверхности окисляющегося металла. В этом случае пленка обладает защитными свойствами.

### 4.3.3 Условие сплошности пленок на металлах.

Защитными свойствами могут обладать только сплошные пленки. Возможность образования такой пленки определяется условием сплошности Пиллинга – Бедворса: молярный объем соединения, возникающего на поверхности металла ( $V_{ок}$ ) должен быть больше объема металла ( $V_{Me}$ ), израсходованного на образование одного моля соединения:

$$V_{ок} / V_{Me} > 1. \quad (4.21)$$

Если  $V_{ок} / V_{Me} < 1$ , то пленка не может быть сплошной.

Отношение  $V_{ок} / V_{Me}$  можно рассчитать по формуле:

$$\frac{V_{ок}}{V_{Me}} = \frac{\mu_{ок} * \rho_{Me}}{\rho_{ок} * \mu_{Me} * m}, \quad (4.22)$$

где  $\mu_{ок}$  - молярная масса оксида;

$\mu_{Me}$  - молярная масса металла;

$\rho_{ок}$  - плотность оксида;

$\rho_{Me}$  - плотность металла;

$m$  - число атомов металла в молекуле оксида.

К металлам, не удовлетворяющим условию сплошности при окислении их кислородом, относятся щелочные и щелочно-земельные металлы (за исключением Be).

Сплошность пленок – необходимый, но недостаточный фактор, определяющий ее защитные свойства. Как показал Францевич И.Н., у пленок с  $V_{ок} / V_{Me} \gg 1$  не может быть высоких защитных свойств, ввиду возникновения в

них больших внутренних напряжений (например,  $\text{MoO}_3$  или  $\text{WO}_3$ ). В качестве верхней границы отношения объемов принимают величину 2,5. Тогда уточненное условие сплошности выглядит:

$$1 < V_{\text{ок}}/V_{\text{Me}} < 2,5. \quad (4.23)$$

#### 4.3.4 Законы роста оксидных пленок на металлах.

Процесс роста пористой пленки не осложняется процессом подвода окислителя к поверхности металла, а контролируется скоростью химической реакции образования оксида. Скорость коррозии в этом случае выражается уравнением:

$$V = dx/dt = KC, \quad (4.24)$$

где  $x$  - толщина пленки;

$t$  – время;

$K$  - константа скорости химической реакции образования оксида;

$C$  - концентрация окислителя на поверхности метала.

Разделим переменные и получим закон роста пористой пленки:

$$dx/dt = KC \Rightarrow \int dx = \int KC dt \Rightarrow x = K Ct \Rightarrow x = K' t, \quad (4.25)$$

т.е. рост пористой пленки, контролируемый скоростью химической реакции окисления металла, протекает во времени по линейному закону.

Линейный закон роста имеет место:

а) при высокотемпературном окислении в воздухе и кислороде металлов при  $V_{\text{ок}}/V_{\text{Me}} < 1$ ;

б) в случае образовании летучих оксидов.

Сплошные пленки, затрудняют проникновение реагентов друг к другу и их рост сопровождается самоторможением процесса. Результирующая скорость этого сложного процесса определяется скоростью самой медленной стадии, т.е. возможны различные варианты контроля течения процесса.

#### Первый вариант.

Скорость коррозии контролируется стадией массопереноса (диффузионный контроль процесса). В этом случае имеем следующее уравнение:

$$V = dx/dt = D (C_0)/x, \quad (4.26)$$

где  $D$  - коэффициент диффузии реагента;

$C_0$  - концентрация реагента (окислителя) в газовой фазе.

Следует особо подчеркнуть, что концентрация окислителя на границе раздела  $\text{Me}$  – оксидная пленка ( $C_x$ ) равна нулю, т.к. скорость химической реакции весьма велика.

Решая уравнение, (4.26) получаем уравнение параболического закона роста оксидной пленки:

$$dx/dt = D(C_0/x) \Rightarrow \int x dx = \int D C_0 dt \Rightarrow x^2/2 = D C_0 t$$

и окончательно:

$$x^2 = 2 D C_0 t \text{ или } x^2 = K'' * t. \quad (4.27)$$

Параболический закон роста реализуется, в частности, при окислении железа на воздухе при различных температурах.

### Второй вариант.

В предыдущем случае  $C_x = 0$ , т.е. накопление окислителя на внутренней поверхности оксидной пленки не происходит. Учет возможность кинетического торможения процесса роста оксидной пленки наряду с торможением на стадии массопереноса (диффузионно-кинетический контроль процесса). В этом случае справедливо соотношение:

$$V = dx/dt = D (C_0 - C_x)/x = KC_x. \quad (4.28)$$

Решая (4.28) приходим к сложно-параболическому закону роста оксидной пленки:

$$X^2/D + 2X/K = K''' * t. \quad (4.29)$$

Рост оксидных пленок по сложно-параболическому закону выполняется:

- а) при окислении железа в парах воды или в атмосфере  $\text{CO}_2$ ;
- б) при окислении  $\text{Co}$ ,  $\text{Cu}$  в атмосфере чистого кислорода;
- в) при частичном разрушении оксидной пленки.

Рост оксидных пленок при диффузионно-кинетическом контроле может быть выражен также степенным законом:

$$X^n = K_n * t, \quad (4.30)$$

где  $n$  – не равно 2.

### Третий вариант .

Часто рост пленки протекает медленнее, чем это следует из параболического закона роста. Это наблюдается при возникновении оксидных пленок при низких температурах (на  $\text{Cu}$  в  $\text{O}_2$  при  $T \leq 100^\circ\text{C}$ ; на  $\text{Al}$ ,  $\text{Ti}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Zn}$  в  $\text{O}_2$  при  $T \leq 300\text{--}400^\circ\text{C}$ .)

Затухание объясняется либо уплотнением пленок, либо появлением дефектов (пузырей, расслоений). В этих случаях рост пленки протекает в соответствии с логарифмическим законом роста:

$$X = \ln(K * t). \quad (4.31)$$

В заключение, можно отметить общую для большинства металлов тенденцию к снижению самоторможения процесса окисления во времени с ростом температуры:

логарифмический закон  $\Rightarrow$  обратный логарифмический закон  $\Rightarrow$   
 степенной ( $n > 2$ ) закон  $\Rightarrow$  параболический закон  $\Rightarrow$  сложно-параболический  
 закон  $\Rightarrow$  линейный закон.

## 5. Влияние внешних и внутренних факторов на химическую коррозию металлов

Скорость и характер процесса химической коррозии металлов зависит от ряда факторов.

Внешними называют факторы, связанные с составом коррозионной среды и условиями коррозии (температура, давление, скорость перемещения коррозионной среды и т.д.).

Внутренними называют факторы, связанные с составом, структурой, внутренними напряжениями в металле, качеством обработки поверхности металла и др.

### 5.1. Влияние внешних факторов.

### Температура.

Температура - это мощный внешний фактор. Характер влияния температуры на скорость окисления металла определяется зависимостью константы скорости реакции окисления (K) и коэффициента диффузии (D) от температуры. И  $K=f(T)$  и  $D=f(T)$  описываются одним и тем же уравнением (уравнение Аррениуса):

$$K = K_0 * \exp (-E/RT), \quad (5.1)$$

где  $K_0$  - константа;

E - энергия активации химической реакции.

$$D = D_0 * \exp (-E'/RT), \quad (5.2)$$

где  $D_0$  – константа;

E - энергия активации диффузии.

Таким образом, вне зависимости от вида контролирующей стадии процесса окисления, с повышением температуры скорость окисления резко возрастает.

Колебания температуры, особенно переменный нагрев и охлаждение, увеличивают скорость окисления металла, т.к. в защитной пленке образуются трещины.

### Состав газовой фазы.

Влияние состава газовой фазы на скорость коррозии металла велико, специфично и изменяется с температурой. В частности, на скорость окисления железа и стали, особенно сильно влияют кислород, соединения серы, водяные пары.

Приведенные ниже данные свидетельствуют о зависимости относительной скорости коррозии стали с 0,17%С от состава газовой фазы при 900 °С:

чистый воздух-----	100%
чистый воздух+2%SO <sub>2</sub> -----	118%
чистый воздух+5%H <sub>2</sub> O-----	134%
кислород -----	200%
чистый воздух+5%SO <sub>2</sub> +5%H <sub>2</sub> O--	276%

Значительное влияние на коррозию сталей и сплавов оказывают продукты горения топлива, содержащие ванадий (например V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>).

Это соединение находится в золе от сжигания дешевого топлива-мазута, нефтепродуктов. Зола, налипая на металл, увеличивает скорость его коррозии в десятки раз. Причина этому - “ванадиевая коррозия”, обусловленная легкоплавкостью V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, и его способностью офлюсовывать (переводить в жидкое состояние) химические соединения золы и окалины, что снижает защитные свойства последней, а также участвовать в процессе окисления:



Повышение содержания СО в газовой фазе понижает скорость коррозии углеродистых и низколегированных сталей, но при больших количествах СО в

газовой фазе может произойти науглероживание поверхности стали. При этом возможны следующие химические реакции:



#### Давление окислителя.

Если бы поверхность металла не была бы покрыта оксидной пленкой, то скорость окисления была бы пропорциональна парциальному давлению окислителя (для двухатомных газов  $\propto \sqrt{P}$ ).

Но так как поверхность металла покрыта слоем оксида, то зависимость скорости окисления от величины парциального давления окисляющей газа может быть различной в зависимости от строения защитной пленки.

Например, при окислении железа при 700-950°C скорость окисления не зависит от  $P_{\text{O}_2}$ .

#### Скорость движения газовой фазы.

Окисление, как гетерогенный процесс, определяется скоростью подвода и отвода реагентов в зону реакции. Поэтому, чем больше скорость движения потока газа, тем больше и скорость окисления металла.

#### Режим нагрева металла.

Влияние режима нагрева металла может быть рассмотрено в контексте влияния колебаний температуры. То есть переменные нагрев и охлаждение увеличивают скорость окисления ввиду нарушения сохранности защитной пленки.

### 5.2. Влияние внутренних факторов на скорость процесса химической коррозии.

#### Состав сплава.

Применительно к наиболее важным конструкционным сплавам – сплавам на основе железа, можно отметить следующее для случая газовой коррозии.

1. При высоких температурах (более 800°C) с увеличением содержания углерода в стали скорость ее окисления и обезуглероживания уменьшается вследствие более активного образования CO, что снижает окислительный потенциал газовой фазы.

2. Сера, фосфор, никель, марганец практически не влияют на скорость окисления железа.

3. Титан, медь, кобальт, бериллий заметно снижают скорость окисления железа.

4. Хром, алюминий, кремний сильно замедляют окисление железа.

5. Ванадий, вольфрам и молибден могут значительно ускорить окисление стали, которое иногда носит катастрофический характер.

#### Структура сплава.

Анализ экспериментальных данных свидетельствует о том, что чем меньше в сплаве структурных составляющих, тем выше его жаростойкость. Применительно к сплавам железо – углерод, наиболее устойчивой является аустенитная структура. Стали с двухфазной аустенитно – ферритной структурой менее устойчивы против окисления. Их меньшая жаростойкость связывается с

большей неоднородностью образующейся защитной пленки, что приводит к ее разрушению при росте (неоднородность возникающих внутренних напряжений).

Так хромо-никелевые стали с однофазной аустенитной структурой более устойчивы против окисления, чем двухфазные: X12H12M2T, X12H9T ведут себя лучше, чем 0X21H5MD2T, 1X21H5T.

На жаростойкость чугунов кроме их состава влияет и структура. Существенное влияние оказывает форма графитных включений: при шаровидной форме графита стойкость против окисления выше, чем при пластинчатой.

#### Состояние поверхности металла и наличие в нем напряжений.

Надежно установлено, что предварительная холодная пластичная деформация несколько ускоряет окисление металла вследствие повышения запаса его энергии. Чем тщательнее обработана поверхность металла, тем меньше скорость его окисления, что обусловлено лучшей сохранностью защитных пленок на гладкой поверхности.

### 6. Защита от газовой коррозии.

Способы защиты рассмотрим применительно к основному конструкционному материалу – сплавам на основе железа.

#### 6.1. Контролируемые и защитные атмосферы.

В качестве защитных атмосфер используются газовые среды из технически чистого азота, гелия, аргона и других инертных газов.

В ряде случаев для защиты металла от окисляющего действия газообразной среды используют вариант вакуумирования рабочего пространства промышленного агрегата, например нагревательной печи.

Кроме вышеуказанных приемов защиты металлических материалов от окисления при высоких температурах, используют так называемые контролируемые атмосферы – газообразные смеси с контролируемым значением окислительного потенциала.

Принцип выбора состава контролируемой атмосферы сводится к выполнению неравенства вида:

$$\pi_{0(g.f)} < \pi_{0(Me_xO_y)}, \quad (6.1)$$

где  $\pi_{0(g.f)}$  - кислородный потенциал газовой фазы;

$\pi_{0(Me_xO_y)}$  - кислородный потенциал оксида металла.

В промышленных условиях в качестве контролируемых атмосфер используются:

а) азот и влажный водород ( $N_2 + H_2/H_2O$ ); эту газовую смесь получают диссоциацией аммиака и дожиганием образовавшегося при диссоциации водорода;

б) азот, моно- и диоксид углерода ( $N_2 + CO/CO_2$ ); данную газовую смесь получают в древесноугольных генераторах;

в) азот, влажный водород, моно – и диоксид углерода ( $N_2+H_2/H_2O+CO/CO_2$ ):эта атмосфера - продукт неполного сгорания углеводородов;

г) азот, моно- и диоксид углерода, метан, водород ( $N_2,CO/CO_2,CH_4/H_2$ );эта науглероживающая атмосфера, выполняющая кроме защитных функций и роль науглероживающей.

Часто, особенно в практике термической обработке используются атмосферы, называемые эндо - и экзотермическими контролируемые атмосферами (эндо – и экзогаз).

#### Состав экзогаза:

10%CO; 16% $H_2$ ; <0,05% $CO_2$ ; 1,5% $CH_4$ ;  $N_2$ (ост.);

#### Состав эндогаза:

20%CO; 40% $H_2$ ; <1% $CH_4$ ;  $N_2$ (ост.).

Из данных состава следует, что эндоатмосфера нейтральна и не содержит газов – окислителей, но взрывоопасна, поэтому используется только в герметически закрытых нагревательных устройствах.

### 6.2. Жаростойкое легирование.

При осуществлении жаростойкого легирования легирующие добавки вводят в защищаемый материал на этапе его выплавки, в результате чего происходит более или менее равномерное распределение последних в объеме защищаемого материала.

Известны различные теоретические положения, определяющие выбор легирующего элемента при создании жаростойких сплавов.

Следует указать три наиболее обоснованные теории, отличающиеся предполагаемым механизмом действия легирующей добавки:

- 1) ионы легирующего элемента, входя в решетку оксида основного металла, уменьшают ее дефектность и соответственно скорость массопереноса в ней;
- 2) легирующий элемент на поверхности защищаемого материала образует специальный защитный оксид, препятствующий окислению основного металла;
- 3) легирующий элемент с основным металлом образуют двойной оксид типа шпинели, обладающий повышенными защитными свойствами.

Авторами первой теории жаростойкого легирования (Вагнер, Хауффе и др.) высказан ряд требований, предъявляемых к легирующему элементу. Основные из них таковы:

- а) легирующий элемент должен иметь большее сродство к кислороду, чем основной металл;
- б) легирующий элемент должен хорошо растворяться в оксиде основного металла.

Данная теория, в частности, позволила предсказать пригодность малых количеств легирующих элементов, вводимых в состав железоуглеродистых сплавов, с целью повышения их жаростойкости.

Согласно основной идее, высказанной авторами второй теории жаростойкого легирования (Смирнов А.А.,Томашов Н.Д.), легирующий элемент

должен образовывать на поверхности защищаемого металла специальный оксид, затрудняющий диффузию реагентов и окисление основного металла.

Данная теория предъявляет следующие основные требования к легирующим элементам:

- оксид легирующего элемента должен удовлетворять условию сплошности, т.е.  $V_{ок} / V_{Me^*} > 1$ , где  $Me^*$  - легирующий элемент;
- легирующий элемент должен обладать большим, чем у основного металла сродством к кислороду;
- размер ионов легирующего элемента должен быть меньше, чем у основного металла ( $r_{и}^* < r_{и}$ );
- оксид легирующего элемента должен обладать высоким электросопротивлением, высокой температурой плавления и кипения и не образовывать эвтектик с другими оксидами.

Изложенная теория находится в хорошем соответствии с практикой и позволяет оценить пригодность различных легирующих элементов для осуществления средней и высокой степени легирования материала для повышения его жаростойкости.

Основная идея третьей теории жаростойкого легирования сводится к тому, что легирующий элемент для повышения жаростойкости основного металла должен образовывать с ним двойные оксиды типа шпинели ( $MeMe^*_2O_4$ ). Авторы теории – Данков П.Д., Архаров В.И. и др. Шпинели обладают повышенными защитными свойствами по сравнению с простыми оксидами. Эта теория наиболее полно сформулирована Архаровым В.И. для сплавов на основе железа. Оптимальными с позиций этой теории являются такие легирующие элементы, которые уменьшают вероятность образования вюститной фазы (FeO), являющейся наиболее диффузионно-проницаемой. Повышение жаростойкости с позиций теории двойных оксидов достигается легированием стали хромом, алюминием или кремнием. Эти элементы, находящиеся в состоянии твердых растворов, при нагреве образуют защитные пленки двойных оксидов ( $FeCr_2O_4$ ,  $FeAl_2O_3$ ,  $FeSiO_4$  и др.).

В настоящее время, основываясь на изложенных теоретических позициях, созданы жаропрочные стали и сплавы, обладающие при этом и достаточно высокой жаростойкостью.

### 6.3. Жаропрочные и жаростойкие стали.

#### 6.3.1. Стали перлитного класса.

Таковыми сталями являются 12Х1МФ, 15Х1М1Ф и др., относящиеся к малоуглеродистым низколегированным. Они используются для изготовления деталей и узлов энергетических установок, работающих длительное время при температурах не выше 500-580°C.

#### 6.3.2. Стали мартенситного и мартенситно - ферритного классов.

Рабочие температуры этих сталей не превышают 580-600°C. В зависимости от содержания хрома они относятся или к мартенситному (до 10-11% Cr) или к мартенситно-ферритному (до 11-13% Cr) классу. Марки этих



сталей таковы: 15X11МФ, 15X12ВБФР и др. Эти стали используются для изготовления деталей и узлов газовых турбин и паросиловых установок.

#### 6.3.3. Стали аустенитного класса.

Для получения аустенитной структуры, стали должны содержать большие количества Cr, Ni и Mn.

Аустенитные стали со структурой твердых растворов, например 10X18H12T, 08X12H24B4TP и др., предназначены для изготовления пароперегревателей трубопроводов силовых установок высокого давления, работающих при 600-700°C. Кроме аустенитных сталей, не упрочняемых старением, применяют аустенитные стали с карбидным упрочнением (10X11H20T3P, 10X11H23T3MP и др.).

#### 6.3.4. Жаропрочные сплавы на никелевой основе.

Эти сплавы на основе никеля называют нимониками. Они находят широкое применение в различных областях техники: авиационные двигатели, газовые турбины, химические аппараты и др. Они жаростойки до температур порядка 850°C.

Наиболее широко используются сплавы ХН77ТЮР или ХН70ВТЮ, обладающие еще и достаточной пластичностью при 700-800°C.

### 6.4. Поверхностное легирование.

Поверхностное легирование – термодиффузионное насыщение легирующим элементом поверхности защищаемого металла. Метод позволяет существенно снизить расход легирующих элементов, повышающих жаростойкость металла.

Насыщение поверхности защищаемого металла легирующими элементами, производят из твердой, газообразной или жидкой фаз, при их непосредственном контакте в условиях повышенных температур.

При создании термодиффузионных покрытий на поверхности защищаемых материалов, например низкоуглеродистой стали, в процессе коррозии образуются простые оксиды типа  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $Cr_2O_3$  или двойные -  $FeAl_2O_4$ ,  $FeCr_2O_4$ ,  $FeSiO_4$ , обладающие повышенными защитными свойствами и препятствующие дальнейшему окислению сплава.

#### 6.4.1. Алитирование.

Алитирование - процесс насыщения поверхностного слоя защищаемого материала алюминием. Цель - повышение окалинстойкости (жаростойкости) и сопротивления атмосферной коррозии. Алитирование стальных изделий (жаропрочные сплавы, идущие на изготовление клапанов автомобильных двигателей, лопаток и сопел газовых турбин) осуществляется в собранном виде, так как образующийся защитный слой хрупок и не допускает механической обработки.

Детали, очищенные от грязи и ржавчины, загружают в герметически закрывающийся ящик (реактор), засыпают реакционной смесью (50% Al-порошка, 45-48%  $Al_2O_3$  и 2-5%  $NH_4Cl$ ) и помещают в нагревательное устройство (печь). Время выдержки 3-4 часа, температура 950-1000°C.

Алитирование - один из самых надежных способов повышения жаростойкости стали от окисляющего действия кислорода при повышенных температурах.

#### 6.4.2. Термохромирование.

Процесс термохромирования проводят при температуре 1000-1250 °С в смеси Cr-порошка, каолина ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) и нашатыря. Образующийся в результате окисления слой оксидов сообщает металлу стойкость в воздушной и газовой среде содержащей соединения ванадия и серы до 1000°С. Термохромированный слой обладает повышенной износостойкостью. Слой поддается механической обработке.

#### 6.4.3. Силицирование.

Силицирование – надежный способ предохранения от газовой коррозии тугоплавких металлов (Nb, W, Mo, Ta и др.). Стойкость образующегося покрытия объясняется образованием плотных силицидных покрытий ( $\text{WSi}_2$ ,  $\text{MoSi}_2$ ), обладающих эффектом самозалечивания.

Силицирование осуществляется при температуре 1000-1200°С. Активная среда – смесь порошкообразного кремния или ферросилиция с  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .

### 6.5. Неорганические неметаллические покрытия.

К неорганическим неметаллическим покрытиям относятся силикатные (эмалевые) покрытия. Они представляют собой наплавленные на поверхность металла стеклянные (на основе кремнезема) пленки.

Высокая защитная стойкость обусловлена их диффузионной непроницаемостью по отношению к  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{O}_2$ . Силикатные покрытия используются для защиты выхлопных труб реактивных двигателей.

В последнее время получают развития ситалловые защитные покрытия, а также керамические на основе оксидной ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}_2$ ) или бескислородной керамики ( $\text{SiC}$ ,  $\text{BN}$ ,  $\text{MoSi}_2$ ).

## **7. Электрохимическая коррозия металлов**

### 7.1. Общие положения.

Электрохимическая коррозия – самопроизвольное разрушение металлических материалов вследствие их электрохимического взаимодействия с окружающей, электролитически проводящей средой.

Главная особенность электрохимической коррозии состоит в том, что в процессе ее течения, ионизация атомов металла и восстановление окислителя, содержащегося в коррозионной среде – пространственно разделенные акции, а их скорости определяются величинами электродных потенциалов. Кроме того, процесс электрохимической коррозии сопровождается наличием электрического тока в корродирующем металле.

Этот тип коррозии наиболее распространен. Он реализуется при взаимодействии металлических материалов с электролитами: водными растворами солей, кислот, щелочей, расплавами солей и щелочей.

## 7.2. Электродный потенциал металла.

При помещении металла в электролит происходит процесс его растворения, носящий специфический характер: каждый катион металла, под действием молекул растворителя переходя в раствор, оставляет на поверхности металла эквивалентный отрицательный заряд в виде свободных электронов. Процесс растворения можно выразить реакцией вида:



Ввиду сил электростатического взаимодействия, катионы металла перешедшие в электролит, притягиваются к поверхности металла, образуя так называемый двойной электрический слой, по своему устройству напоминающий заряженный плоский конденсатор. Образовавшийся двойной электрический слой препятствует дальнейшему растворению металла и система Металл – раствор приходит в состояние термодинамического равновесия. В этом состоянии между металлом и раствором возникает устойчивая разность потенциалов (скачок потенциала), называемая электродным потенциалом металла.

Величина этого потенциала рассчитывается в соответствии с уравнением:

$$\varphi_{\text{Me}} = \varphi_{\text{Me}}^0 + (RT/nF) \cdot \ln a_{\text{Me}^{n+}}, \quad (7.2)$$

где  $\varphi_{\text{Me}}^0$  - электродный потенциал металла в стандартных условиях;

$n$  - число моль-эквивалентов веществ, участвующих в реакции окисления;

$a_{\text{Me}^{n+}}$  - активность ионов металла в растворе.

Чем отрицательнее величина электродного потенциала металла, тем выше склонность металла посылать свои катионы в раствор. Значения ( $\varphi_{\text{Me}}^0$ ) для большинства металлов и химических соединений приводятся в таблице, называемой рядом напряжений.

Скорость процесса растворения металла (анодного процесса) характеризуется соответствующим значением плотности анодного тока ( $i_a$ ), а скорость процесса осаждения ионов металла из раствора – плотностью катодного тока ( $i_k$ ). В условиях термодинамического равновесия  $i_a = i_k$ .

## 7.3. Химический и электрохимический механизмы растворения металлов в электролитах.

Растворение металла в электролите может идти по двум различным механизмам: химическому и электрохимическому.

Химический механизм реализуется в виде химической реакции, одинаково проходящей на всей поверхности металла без миграции свободных электронов в металле. Так растворяются, например, железо, хром и иные чистые металлы в водном растворе  $\text{H}_2\text{SO}_4$ :



Электрохимический механизм растворения реализуется в виде двухстадийной реакции, протекающей с участием свободных электронов, причем ионизация атомов металла и восстановление окислителя коррозионной среды, проходят в двух различных актах, а их скорости зависят от величины

электродного потенциала металла. Таким образом, при электрохимическом взаимодействии окислитель лишь заимствует валентные электроны у металла, но не вступает с ним в химическое взаимодействие.

Электрохимический механизм растворения допускает возможность течения процесса гомогенно – электрохимическим и гетерогенно – электрохимическим путями.

Гомогенно - электрохимический путь предполагает растворение металла с однородной поверхностью. При этом скорости анодного  $-(i_a)$  и катодного  $(i_k)$  процессов одинаковы. К сожалению, гомогенно-электрохимический путь течения процесса электрохимической коррозии не объясняет неравномерные и местные разрушения металла.

Гетерогенно - электрохимический путь предполагает, что участки анодной и катодной реакции пространственно разделены и для протекания коррозии необходима миграция электронов в металле и ионов в электролите. Эти, отличающиеся по свойствам участки поверхности металла, являются короткозамкнутыми коррозионными гальваническими элементами.

#### 7.4. Причины образования коррозионных гальванических элементов.

К причинам возникновения коррозионных гальванических элементов на поверхности корродирующего металла отнесены следующие:

- а) неоднородность металлической фазы;
- б) наличие границ зерен в металле;
- в) неоднородность защитных пленок на поверхности металла;
- г) неоднородность внутренних напряжений;
- д) неоднородность электролита;
- е) неоднородность физических условий в системе металл – электролит.

Таким образом, гетерогенность поверхности металла приводит к разделению ее на анодные - с более отрицательными значениями электродного потенциала ( $\varphi_a$ ) и катодные - с более положительными значениями электродного потенциала ( $\varphi_k$ ) участки. Степень гетерогенности поверхности металла характеризуется разностью электродных потенциалов анодных и катодных участков, то есть  $\varphi_k - \varphi_a > 0$ .

#### 7.5. Термодинамика процесса электрохимической коррозии.

Самопроизвольный процесс в неизолированной системе возможен, если его течение сопровождается убылью энергии Гиббса:

$$\Delta G_T < 0, \quad (7.4)$$

где  $-\Delta G_T = A_p$ .

$A_p$  - работа по перемещению электрического заряда между электродами гальванического элемента. Величина этой работы может быть рассчитана из соотношения:

$$A_p = nFE, \quad (7.5)$$

где  $n$  - число моль-эквивалентов веществ, участвующих в реакции, происходящей в гальваническом элементе;

$F$  - число Фарадея ( $F = 96500$  Кл/моль-экв);

$E$  - электродвижущая сила гальванического элемента.

Условие  $\Delta G_T < 0$  выполняется, если  $E > 0$ , где  $E = \varphi_k - \varphi_a$ . Таким образом, процесс электрохимической коррозии термодинамически разрешен, если выполняется неравенство вида:

$$\varphi_k - \varphi_a > 0, \quad (7.6)$$

где  $\varphi_a = \varphi_{Me}$ .

Другим словами, процесс электрохимической коррозии термодинамически вероятен, если в коррозионной среде присутствует окислитель, электродный потенциал которого положительнее электродного потенциала металла.

#### 7.6. Схема процесса электрохимической коррозии.

Электрохимическое растворение металла, идущее по гетерогенно-электрохимическому пути можно представить состоящим из трех основных процессов (рис.7.1):

а) анодного процесса – образования гидратированных ионов металла в электролите и свободных электронов на анодных участках:



б) процесса перетока электронов в металле от анодных к катодным участкам и соответствующего перемещения ионов в электролите:



в) катодного процесса – присоединения (ассимиляции) электронов какими-либо молекулами или ионами раствора (деполяризаторами), способными восстанавливаться на катодных участках:

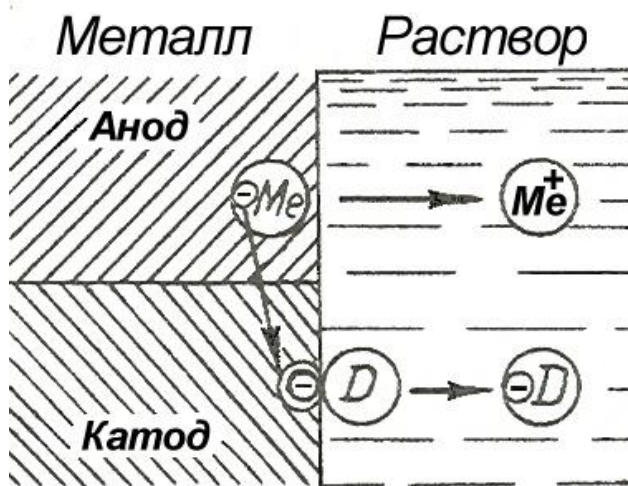


Рисунок 7.1. Схематическое представление основных процессов при электрохимической коррозии

#### 7.7. Поляризация электродных процессов.

В большинстве случаев электрохимической коррозии металлов основными тормозящими ее явлениями является поляризация.

Явление поляризации проявляется в смещении значений равновесных (обратимых) электродных потенциалов электродов коррозионного

гальванического короткозамкнутого элемента. Измерение потенциалов показывает, что потенциал анода становится более положительным а потенциал катода - более отрицательным:

$$\varphi_a' = \varphi_a + \Delta\varphi_a, \quad (7.10)$$

$$\varphi_k' = \varphi_k + \Delta\varphi_k, \quad (7.11)$$

где  $\varphi_a'$ ,  $\varphi_k'$  - эффективные электродные потенциалы;

$\Delta\varphi_a, \Delta\varphi_k$  - смещение анодного и катодного потенциалов.

Явление поляризации – следствие отставания электродных процессов (анодного и катодного) от перетока электронов с анодных на катодные участки.

### 7.8. Причины анодной поляризации.

Причины анодной поляризации состоят в следующем:

а) торможение анодной электрохимической реакции, приводящее к возникновению электрохимической поляризации, называемой перенапряжением ионизации металла  $(\Delta\varphi_a)_{э.х.}$ ;

б) торможение транспорта ионов металла от его поверхности в объем раствора, приводящая к возникновению концентрационной поляризации  $(\Delta\varphi_a)_{конц.}$ ;

в) переход металла в пассивное состояние  $(\Delta\varphi_a)_{п.}$ .

Таким образом, результирующее смещение электродного потенциала представляет собой следующую сумму:

$$\Delta\varphi_a = (\Delta\varphi_a)_{э.х.} + (\Delta\varphi_a)_{конц.} + (\Delta\varphi_a)_{п.}, \quad (7.12)$$

причем слагаемое  $(\Delta\varphi_a)_{п.}$  оказывает решающее влияние на величину  $\Delta\varphi_a$ .

### 7.9. Пассивность металлов.

Явление пассивности металлов открыто более двух веков назад, но продолжает активно изучаться, т.к. имеет огромное практическое значение.

Пассивность - это состояние относительно высокой коррозионной стойкости металла, вызванное торможением анодного процесса.

К переходу в пассивное состояние склонны Fe, Cr, Ni, Ti, Al и многие другие металлы.

Как правило, пассивное состояние наступает при контакте металлов с сильными окислителями: кислородом, пероксидом водорода, ионами хромата  $\text{CrO}_4^{2-}$ , бихромата  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ , и другими. Для титана это вода.

Пассивное состояние металла можно вызвать путем смещения его электродного потенциала в положительную область с помощью внешнего источника тока. При этом регистрируют кривые анодной поляризации или потенциостатические кривые. Эти кривые имеют четыре характерных области (рис.7.2):

I - область активного растворения металла;

II - область формирования пассивного состояния, которое наступает после достижения потенциала пассивации  $\varphi_{н.п}$  и плотности тока пассивации  $i_{н.п}$ ;

III - область пассивности, наступающая при достижении потенциала полной пассивации  $\varphi_{п.п.}$ . В этой области скорость растворения металла минимальна и определяется плотностью тока полной пассивации  $i_{п.п.}$ ; Если в коррозионной среде присутствуют активные ионы, например  $Cl^-$ , то состояние пассивности преждевременно нарушается. Это происходит при потенциале «пробоя»  $\varphi_{пит.}$  - происходит прорыв пассивной пленки, сформировавшейся во второй области. При этом характер разрушения металла – питтинговая коррозия.

IV - область перепассивации, начинающаяся по достижении потенциала перепассивации  $\varphi_{т.}$ . Скорость коррозии вновь возрастает при увеличении потенциала анода.

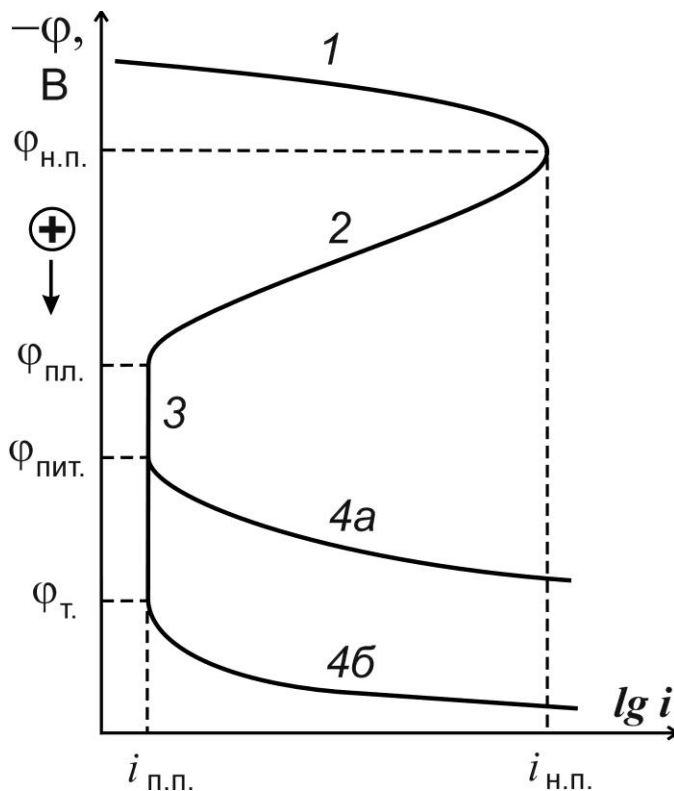


Рисунок 7.2. Анодная  
поляризационная  
потенциодинамическая  
кривая

В тех случаях, когда для металла не характерно явление перепассивации, связанное с его переменной валентностью, смещение потенциала в положительную сторону может вызвать выделение кислорода по реакции:



либо протекание процесса анодирования – образования толстого слоя оксида на поверхности металла. Первый из этих процессов начинается при достижении равновесного значения потенциала  $\varphi_{O_2}$ , а второй- значения потенциала  $\varphi_{АН.}$

Для практических целей желательно, чтобы область пассивного состояния была, по возможности шире, т.е. чтобы интервал  $\varphi_{п.п.} - \varphi_{пит.}$  был достаточно велик, а величины  $i_{н.п.}$  и  $i_{п.п.}$  - весьма малы.

Легирующие элементы, вводимые в сталь, по-разному влияют на характерные точки анодной поляризационной кривой (таблица 1).

Таблица 1. Влияние легирующих элементов на характерные точки кривой анодной поляризации

Элемент	$\varphi_{н.п.}$	$\varphi_{п.п.}$	$\varphi_{пит}$	$\varphi_T$	$i_{п.п.}$
Хром	$\Leftarrow$	$\Leftarrow$	$\Rightarrow$	$\Leftarrow$	$\Downarrow$
Никель	$\Leftrightarrow$	$\Rightarrow$	$\Rightarrow$	$\Rightarrow$	$\Downarrow$
Молибден	$\Leftrightarrow$	$\Leftarrow$	$\Rightarrow$	$\Leftarrow$	$\Uparrow$
Кремний	—	$\Leftarrow$	$\Rightarrow$	$\Rightarrow$	$\Downarrow$
Ванадий	—	—	$\Rightarrow$	$\Leftarrow$	$\Uparrow$

Пояснения к таблице:

знак  $\Rightarrow$  означает смещение потенциала в положительную сторону;

знак  $\Leftarrow$  означает смещение потенциала в отрицательную сторону;

знак  $\Uparrow$  или  $\Downarrow$  означает увеличение или уменьшение плотности тока соответственно;

знак  $\Leftrightarrow$  - противоречивые данные.

#### 7.10. Коррозионные процессы с кислородной деполяризацией.

Процессы коррозии металлических материалов, в которых катодная деполяризация осуществляется растворенным в электролите кислородом по реакции:



называются коррозионными процессами с кислородной деполяризацией.

##### 7.10.1. Термодинамика процесса коррозии с кислородной деполяризацией.

Известно, что самопроизвольное осуществление коррозионного процесса возможно, при выполнении условия:

$$\varphi_K > \varphi_{Me}, \quad (7.15)$$

а для случая коррозии с кислородной деполяризацией это неравенство запишется:

$$\varphi_{O_2} > \varphi_{Me}, \quad (7.16)$$

где  $\varphi_{O_2} = \varphi_{O_2}^0 + RT/nF \cdot \ln P_{O_2}/a^{4}OH^-$ ;

$P_{O_2}$  - парциальное давление в газовой фазе;

$aOH^-$  - активность ионов  $OH^-$ .

Расчет показывает, что вне зависимости от значений  $P_{O_2}$  и  $aOH^-$ , значения  $\varphi_{O_2}$  очень положительны, следовательно условия самопроизвольного течения процесса соблюдаются во многих случаях.

На практике, коррозионный процесс с кислородной деполяризацией наблюдается для металлических материалов находящихся:

- в атмосфере (ржавление металлического оборудования);
- в воде и в нейтральных водных растворах солей (коррозия обшивок судов, систем охлаждения доменных, мартеновских, конвертерных, электродуговых печей и т.д.);



- в грунте (коррозия подземных продуктопроводов).

Таким образом, процесс коррозии с кислородной деполяризацией – весьма распространенный процесс.

#### 7.10.2. Схема и стадии процесса коррозии с кислородной деполяризацией.

Катодный процесс с участием кислорода включает ряд последовательных стадий:

- растворение кислорода воздуха в электролите (первая стадия);
- транспорт растворенного кислорода в объеме электролита в результате движения последнего (вторая стадия);
- перенос растворенного кислорода сквозь приэлектродный слой к катодным участкам поверхности металла (третья и четвертая стадии);
- ионизация кислорода – электрохимическая реакция (пятая стадия):  
(в нейтральных и щелочных растворах)



(в кислых растворах)



- отвод ионов  $\text{OH}^-$  от катодных участков поверхности корродирующего металла в глубину электролита (шестая стадия).

Катодный процесс с кислородной деполяризацией может тормозиться на стадии электрохимической реакции ионизации кислорода (кинетический контроль процесса), что приводит к появлению электрохимической поляризации  $(\Delta\varphi_{\text{к}})_{\text{э.х.}} = \theta$ . Электрохимическую поляризацию еще называют перенапряжением ионизации кислорода. Этот вид поляризации наблюдается при небольших плотностях катодного тока, в сильно перемешиваемых электролитах, при очень тонкой пленке продуктов коррозии на металле (например, в случае атмосферной коррозии).

Если катодный процесс испытывает торможение на стадиях массопереноса, то это приводит к концентрационной поляризации  $(\Delta\varphi_{\text{к}})_{\text{конц.}}$ . В этом случае катодный процесс находится в диффузионной области контроля. Он имеет место при плотностях катодного тока, близких к предельным, в спокойных электролитах, либо при наличии толстой пленки труднорастворимых продуктов коррозии (подземная коррозия).

Таким образом, результирующее смещение катодного электродного потенциала  $(\Delta\varphi_{\text{к}})$  рассчитывается из выражения:

$$\Delta\varphi_{\text{к}} = (\Delta\varphi_{\text{к}})_{\text{э.х.}} + (\Delta\varphi_{\text{к}})_{\text{конц.}} \quad (7.19)$$

#### 7.11. Защита металлических материалов от коррозии в нейтральных аэрируемых средах.

Для защиты металлических конструкций от коррозии в нейтральных аэрируемых средах (процессы электрохимической коррозии с кислородной деполяризацией) используются следующие приемы.

##### 1. Применение устойчивых металлов и сплавов.

а) с повышенной термодинамической устойчивостью, например медь и сплавы на ее основе (латуни и бронзы), являющиеся достаточно устойчивыми в морской воде ( $\varphi^0_{\text{Cu}} = +0,35 \text{ В}$ );

б) склонные к пассивированию: алюминий ( $\varphi^0_{\text{Al}} = -1,67 \text{ В}$ ), пассивирующийся в кислородосодержащих средах с образованием оксидной пленки из  $\text{Al}_2\text{O}_3$  или  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (устойчив в средах с  $\text{pH} = 3-9$ ); его коррозионная устойчивость понижается при наличии в нем катодных или анодных включений; титан ( $\varphi^0_{\text{Ti}} = -1,63 \text{ В}$ ), обладающий склонностью к переходу в пассивное состояние в нейтральных и окислительных средах, например в морской воде; никель ( $\varphi^0_{\text{Ni}} = -0,25 \text{ В}$ ), который в сильноокислительных средах пассивируется; устойчив в щелочах различных концентраций, в растворах многих солей, в атмосфере и в природных водах;

в) покрываемые защитными пленками вторичных, труднорастворимых продуктов коррозии (Zn в  $\text{H}_2\text{O}$ , Pb в сульфатных растворах).

## 2. Удаление из электролита деполяризатора-кислорода (деаэрация электролита, обескислороживание).

Деаэрируют воду, используемую для охлаждения паровых котлов, турбин, систем охлаждения металлургических агрегатов, термических печей и т.д.

## 3. Введение в электролит различных добавок, замедляющих течение коррозии.

Причина торможения коррозионного процесса в этом случае – торможение анодного процесса за счет введения в электролит веществ – пассиваторов ( $\text{K}_2\text{CrO}_4$ ,  $\text{NaNO}_2$  и др.)

## 4. Создание на поверхности металлических материалов защитных покрытий:

- металлических (Zn-, Cd-, Ni-, Pb - покрытия на поверхности стальных изделий);

По способу защитного действия металлические покрытия делятся на катодные и анодные.

Катодные покрытия из Pb, Cu, Ni созданные на поверхности стальных изделий защищают последние чисто механически, т.к. величина их электродного потенциала ( $\varphi_{\text{п}}$ ) больше, чем у стали ( $\varphi_{\text{п}} > \varphi_{\text{Fe}}$ ). Поэтому главное, предъявляемое к ним требование - их беспористость.

Анодные покрытия из Zn, Cd, ввиду того, что  $\varphi_{\text{п}} < \varphi_{\text{Fe}}$ , защищают изделие не только механически, но главным образом электрохимически, участвуя в анодном процессе вместо защищаемого стального изделия.

Основной метод создания металлических покрытий – гальванический. В последние годы широкое распространение получают методы напыления – плазменное, газофазное, термодиффузионное и др.

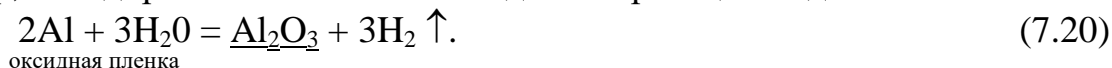
- неметаллических не органических;

К неметаллическим неорганическим покрытиям относятся оксидные и фосфатные.

Оксидные покрытия создаются способом оксидирования – создание на поверхности защищаемого металлического изделия оксидной пленки,

возникающей в процессе анодного растворения поверхности защищаемого металла.

Например, оксидирование алюминия сводится к реакции вида:



Оксидирование черных металлов – воронение. Его проводят химическим, термохимическим и электрохимическим способами. На железе и его сплавах образуется пленка магнитного оксида железа  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Ее стойкость невелика, поэтому она выполняет больше декоративные функции.

Фосфатные покрытия создаются в процессе фосфатирования – обработки стальных изделий в горячем растворе фосфорнокислых солей  $\text{Fe}, \text{Zn}$ . При этом на поверхности стального изделия образуется пленка труднорастворимых фосфатов ( $\text{FeHPO}_4$  или  $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ ). Пленка пористая и хорошо “впитывает” масло и краску, надежно защищая сталь от коррозии.

- органических (лакокрасочные, асфальто-битумные, полиэтиленовые и другие покрытия);

#### 5. Электрохимические способы защиты:

- катодная защита;

Основная идея метода основывается на явлении катодной поляризации: защищаемое металлическое изделие (например, подземный продуктопровод) с помощью внешнего источника тока (катодной станции-выпрямителя) заполяризовывается до потенциала анода, т.е. до величины  $\phi_{\text{Me}}^0$ . В этом случае оба электрода – анод (металл) и катод ( $\text{O}_2$  или  $\text{H}^+$ ) достигают одного и того же значения электродного потенциала и коррозия становится термодинамически невероятной. Если металлическое заполяризовать немного выше потенциала анода, то скорость коррозии также будет равна нулю, но большой ток может вызвать нарушение защитного асфальто-битумного покрытия, поэтому на практике силу тока поддерживают на оптимальном уровне.

- протекторная защита;

Метод также основан на явлении катодной поляризации, но без участия внешнего источника электрического тока. В этом случае к защищаемой конструкции присоединяют металл (протектор) с меньшим, чем у защищаемого электродным потенциалом. Протектор, растворяясь в коррозионной среде, снабжает конструкцию электронами, катодно заполяризуя ее. Протектор периодически возобновляется. В качестве протектора используют магний, цинк и их сплавы. Протекторная защита организуется тогда, когда получение энергии извне затруднено или экономически не целесообразно. Протекторная защита широко используется при защите корпусов судов, автомобилей.

- анодная защита.

Принцип анодной защиты состоит в том, что защищаемую конструкцию присоединяют к положительному полюсу внешнего источника тока, а вспомогательный электрод - к отрицательному. При этом происходит смещение электродного потенциала защищаемой конструкции в пассивную область.

Анодная защита потенциально опасна: в случае перерыва в подаче электричества возможно активирование поверхности металла и его интенсивное анодное растворение. Поэтому за работой системы анодной защиты требуется тщательный контроль.

### 7.12. Коррозионные процессы с водородной деполяризацией.

Процессы коррозии металлических материалов, у которых катодная деполяризация осуществляется водородными ионами по реакции (7.21) с выделением водорода, называют процессами коррозии с водородной деполяризацией:



#### 7.12.1. Термодинамика процесса коррозии с водородной деполяризацией.

Известно, что протекание коррозионного процесса возможно если  $\varphi_{Me} < \varphi_K$ . Для случая коррозии с водородной деполяризацией  $\varphi_K = \varphi_{H_2}$ , поэтому термодинамическим условием совершения коррозионного процесса с водородной деполяризацией является выполнение неравенства:

$$\varphi_{H_2} > \varphi_{Me}. \quad (7.22)$$

$$\varphi_{H_2} = RT/nF \cdot \ln(a_{H^+}/P_{H_2}^{1/2}), \quad (7.23)$$

где  $P_{H_2}$  – парциальное давление водорода в газовой фазе (для электролитов, соприкасающихся с атмосферой  $P_{H_2} = 5 \cdot 10^{-2}$  Па);

$a_{H^+}$  - активность ионов водорода в электролите.

Расчет показывает, что величина  $\varphi_{H_2}$  более отрицательная величина чем  $\varphi_{O_2}$ , поэтому коррозионные процессы с водородной деполяризацией являются менее вероятными процессами и имеют места при выполнении следующих условий:

- 1) при достаточной активности ионов водорода в электролите, например в случае коррозии железа, цинка, и других металлов в растворах  $H_2SO_4$ ,  $HCl$ ;
- 2) при достаточной отрицательности потенциала корродирующего металла.

На практике с водородной деполяризацией корродируют металлические материалы, находящиеся в растворах кислот: стальные цистерны для перевозки и емкости для хранения кислот; баки и аппараты предприятий химической промышленности; металлическое оборудование травильных отделений прокатных цехов, цехов гальванических покрытий и т.д.

#### 7.12.2. Схема и стадии процесса коррозии с водородной деполяризацией.

Катодный процесс с водородной деполяризацией состоит из ряда стадий:

- подвод (конвекция и диффузия) гидратированных ионов водорода ( $H^+ \cdot H_2O$ ) к катодным участкам поверхности корродирующего металла;
- разряд водородных ионов в соответствии с реакцией  $H \cdot H_2O + e^- = H_{адс} + H_2O$ ;
- растворение части адсорбированных атомов водорода ( $H_{адс}$ ) в металле;
- рекомбинация водородных атомов по реакции  $H_{адс} + H_{адс} = H_2$ ;
- отвод молекул водорода от катодных участков в объем электролита и их выделение в атмосферу;

- образование и отрыв пузырьков водорода ( $nH_2$ ) от поверхности металла в соответствии с реакцией  $H_2 + H_2 + \dots = nH_2 \uparrow$ .

Катодный процесс может тормозиться на стадиях химических реакций, что приводит к возникновению электрохимической поляризации называемой перенапряжением водорода ( $\eta_{H_2}$ ). Если катодный процесс тормозится на стадиях массопереноса, то возникает концентрационная поляризация  $(\Delta\phi_{H_2})_{\text{конц}}$ .

Различают ионную и газовую концентрационную поляризацию.

Ионная концентрационная поляризация – следствие торможения процесса транспорта ионов водорода к катодным участкам, а газовая – следствие торможения процесса отвода молекулярного водорода от катодных участков в объем электролита. В отличие от ионной, газовая концентрационная поляризация постоянно сопровождает процесс водородной деполяризации и всегда довольно значительна.

Примером электрохимической коррозии является ржавление стальной поверхности в естественной атмосфере влажного воздуха, когда перепады температуры приводят к образованию капель конденсата (рис. 7.3). Причем, формирование ржавчины ( $Fe_2O_3 \cdot xH_2O$ ) в этих условиях возможно как с кислородной деполяризацией, так и с водородной.

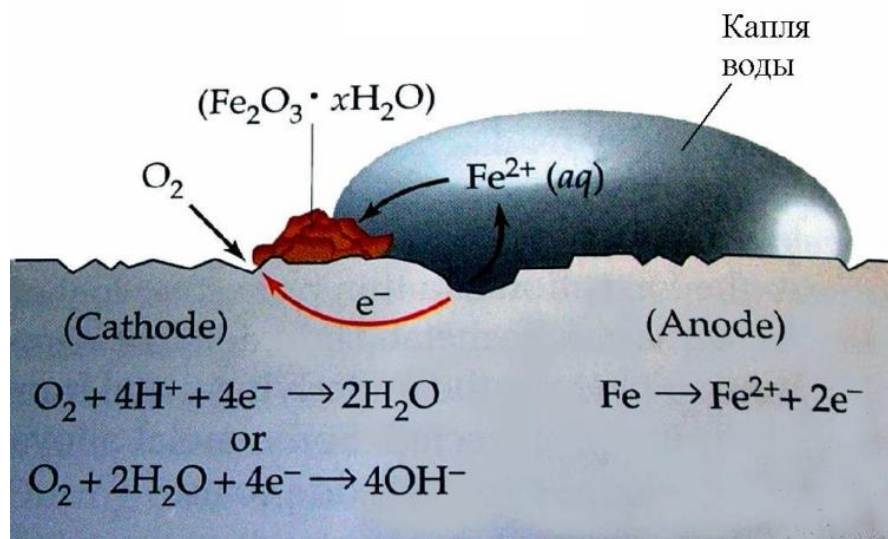


Рисунок 7.3. Схема электрохимической коррозии стали во влажной атмосфере

### 7.13. Защита металлических материалов от коррозии в растворах кислот.

Для защиты металлических материалов от коррозии в растворах кислот используется ряд способов.

#### 1. Применение кислотостойких металлов и сплавов.

- термодинамически устойчивые металлы, например платина и медь в растворах  $H_2SO_4$  и  $HCl$ ;
- пассивирующиеся сплавы;

К пассивирующимся сплавам относятся сплавы на железо-никелевой основе, например сплав 04ХН40МДТЮ.

Этот сплав предназначен для работы при больших нагрузках в растворах  $H_2SO_4$ .

Для работы в растворах  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  применяется никелевый сплав Н70МФ. Сплавы на основе системы никель-молибден имеют высокое сопротивление коррозии в растворах  $\text{HNO}_3$ .

Наибольшее распространение получил сплав ХН65МВ для работы при повышенных температурах во влажном хлоре, растворах  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{HCl}$ , смесях кислот и других агрессивных средах.

Углеродистые и низколегированные стали обладают достаточной устойчивостью в 50-60% (масс.) растворе  $\text{HNO}_3$ , а хромистые – в растворах  $\text{HNO}_3$  с широким интервалом концентраций.

- сплавы, образующие труднорастворимые пленки продуктов коррозии;

К этой группе сплавов относят сплавы системы железо-кремний, обладающие коррозионной стойкостью в растворах  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , а также железо-углеродистые сплавы (стали) в концентрированной серной кислоте.

- металлические материалы, особо чистые по катодным примесям;

Чистые железо, цинк, алюминий весьма устойчивы в слабокислых растворах.

## 2. Введение в растворы кислот добавок, тормозящих процесс коррозии.

К замедлителям коррозии металлических материалов относятся так называемые травильные присадки. Катионы  $\text{As}^{3+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ , образующиеся при растворении присадок восстанавливаются на катодных участках поверхности корродирующего материала и замедляют процесс восстановления ионов водорода, обладая высоким перенапряжением водорода.

## 3. Нанесение на поверхность металлических материалов кислотостойких защитных покрытий.

- металлические защитные покрытия;

С целью предотвращения коррозии углеродистых сталей в растворах  $\text{HCl}$  и  $\text{HNO}_3$  последние могут подвергаться термосилицированию.

Для повышения устойчивости углеродистых сталей в серной кислоте используется свинцевание поверхности.

- создание плакирующего слоя;

Плакирование – механотермический метод получения защитного металлического покрытия. Оно образуется в результате совместной прокатки, горячей прессовки, нагрева под давлением двух слоев металлических материалов, один из которых играет роль покрытия. Толщина покрытия обычно составляет 10-20% от толщины основного (защищаемого) металла.

Например, для защиты малоуглеродистой низколегированной стали марки 09Г2С используется метод плакирования – создания защитного слоя из никелевых сплавов типа ХН65МВ, Н70МФ и др.

- неметаллические органические покрытия;

Чаще других используются фенол-формальдегидные, эпоксидные, кремнийорганические смолы, а также асфальто-битумные покрытия. Особую ценность имеют кремнийорганические смолы – органические соединения, в цепях которых кислород частично замещен кремнием. Смешивая их с оксидами титана, можно получать покрытия, стойкие к нагреву до  $600^\circ\text{C}$ .

#### 4. Применение устойчивых неорганических материалов.

- стекло и эмали;

Эмали – стекловидные покрытия. Кислотостойкие эмали изготавливают с высоким содержанием  $\text{SiO}_2$ , а кислото-щелочестойкие в своем составе имеют диоксид циркония. Эмали получают сплавлением шихты (песок, мел, глина и пр.) и плавней (бура, сода фтористые соли). Их высокая химическая стойкость обусловлена присутствием буры и кремнезема. Эмалевые покрытия получают погружением в расплав или пульверизацией с последующим обжигом до спекания в печи при температуре 880-1050 °С.

- керамика;

Керамика – неорганический материал, получаемый обжигом глинистых материалов, состоящих из небольших кристаллов гидратированных алюмосиликатов. Из керамики изготавливают кислотостойкие изделия (плиты, кирпич).

- графит и графитовые материалы;

Эти материалы вследствие их универсальной химической стойкости используются в противокоррозионной технике как футеровочные изделия (плитки, пластины блоки).

- каменное литье и ситаллы;

Каменное литье (КЛ) – материал, получаемый кристаллизацией из расплава, основой которого является диабаз, базальт, андезит. Изделия из КЛ: плитки, фасонные детали, трубы.

Ситаллы – неметаллический неорганический стеклокристаллический материал, получаемый кристаллизацией стекломассы при наличии в ней нуклеаторов (центров кристаллизации). Из ситаллов изготавливают листы (футеровочный материал, трубы, фасонные изделия).

Изделия из КЛ и ситаллов обладают высокой кислотостойкостью при температурах не более 100°С.

#### 5. Электрохимические способы защиты.

В этом качестве чаще используется способ анодной защиты, базирующийся на переводе металлического материала в пассивное состояние.