

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ УКРАИНЫ**

**Харьковский национальный университет  
имени В.Н. Каразина**

**Н.А. АЗАРЕНКОВ, С.В. ЛИТОВЧЕНКО, И.М. НЕКЛЮДОВ, П.И. СТОЕВ**

# **КОРРОЗИЯ И ЗАЩИТА МЕТАЛЛОВ**

**Часть 1. ХИМИЧЕСКАЯ КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ**

**Учебное пособие**

Харьков – 2007

УДК 620.197

Н.А. Азаренков, С.В. Литовченко, И.М. Неклюдов, П.И. Стоев. Коррозия и защита металлов. Часть 1. Химическая коррозия металлов.

Учебное пособие. – Харьков: ХНУ, 2007, 187 с.

В учебном пособии дано изложение вопросов теории химической коррозии металлов. Описаны механизмы протекания процессов химической коррозии и коррозионное поведение основных конструкционных материалов и сплавов. Подробно описано влияние различных факторов (внешних и внутренних) на коррозионные процессы. Изложены принципы борьбы с химической коррозией и методы защиты от коррозионного разрушения. Рассмотрены возможности использования ЭВМ для диагностики коррозии и прогнозирования процессов коррозии в металлах.

Учебное пособие предназначено для студентов старших курсов физических специальностей высших учебных заведений и аспирантов, а также для всех желающих изучить курс «Коррозия металлов и защитные покрытия».

Рецензенты:

В.В. Слезов, член-корреспондент НАН Украины, доктор физико-математических наук, профессор, начальник отдела Национального научного центра «Харьковский физико-технический институт».

В.Ф. Клепиков, член-корреспондент НАН Украины, доктор физико-математических наук, профессор, директор Института электрофизики и радиационных технологий НАНУ

ISBN 966-623-194-8

Харьковский национальный  
университет имени В.Н. Каразина

## СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие	7
<b>РАЗДЕЛ 1. НАУКА О КОРРОЗИИ МЕТАЛЛОВ</b>	<b>9</b>
1.1. Введение	9
1.2. Определение коррозии металлов	10
1.3. Практические примеры борьбы с коррозией металлов	13
1.4. Экономическая оценка коррозии металлов	15
1.5. Этапы развития науки о коррозии металлов	17
1.6. Термодинамика и кинетика коррозионных процессов	21
1.7. Классификация коррозионных процессов	26
1.8. Основные данные о строении твердых тел	31
1.8.1. Ионная связь	32
1.8.2. Атомная связь	33
1.8.3. Металлическая связь	35
1.8.4. Молекулярная связь	37
1.8.5. Кристаллическая структура металлов	40
1.9. Основные данные об электролитах	41
1.9.1. Электролитическая диссоциация	41
1.9.2. Гидратация	42
1.9.3. Водородный показатель (рН)	43
1.9.4. Электропроводность	44
<b>РАЗДЕЛ 2. ХИМИЧЕСКАЯ КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ</b>	<b>47</b>
2.1. Термодинамика химической коррозии металлов	48
2.2. Понятие о защитной пленке	52
2.3. Показатели химической коррозии	54
2.4. Пленки на металлах	57
2.4.1. Общие понятия об адсорбции	57
2.4.2. Адсорбция окислителей на металлах	60
2.4.3. Образование зародышей оксидной пленки	63
2.4.4. Классификация пленок на металлах по толщине	67

2.4.5. Условие сплошности пленок на металлах	67
2.5. Законы роста пленок на металле	70
2.5.1. Линейный закон роста пленок	70
2.5.2. Параболический закон роста пленок	73
2.5.3. Более сложный закон для начальных периодов роста пленки	76
2.5.4. Логарифмический закон роста пленок	78
2.5.5. Объединенная кривая окисления металлов	80
2.5.6. Механическое разрушение оксидных пленок в процессе их роста	82
Раздел 3. МЕХАНИЗМ ХИМИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ МЕТАЛЛОВ	87
3.1. Направление диффузии в пленках. Опыт Вагнера	87
3.2. Ионно-электронный механизм окисления металлов	89
3.2.1. Зона роста пленки при окислении металла	89
3.2.2. Механизм диффузии в защитной пленке	92
3.3. Ионно-электронная теория окисления металлов	96
3.4. Химическая коррозия металлов в жидких средах	103
3.4.1. Коррозия металлов в неэлектролитах	103
3.4.2. Коррозия в жидком топливе	105
3.4.3. Разрушение металлов в жидкометаллических покрытиях	107
3.4.4. Взаимодействие твердых металлов с примесями в жидком металле	108
Раздел 4. ВЛИЯНИЕ ВНЕШНИХ И ВНУТРЕННИХ ФАКТОРОВ НА ХИМИЧЕСКУЮ КОРРОЗИЮ МЕТАЛЛОВ	111
4.1. Газовая коррозия железа и стали	111
4.2. Газовая коррозия цветных металлов и сплавов	112
4.2.1. Газовая коррозия меди и ее сплавов	112
4.2.2. Окисление и жаростойкость алюминия	116
4.2.3. Окисление и жаростойкость титана	116
4.2.4. Окисление и жаростойкость циркония	117
4.3. Влияние внешних и внутренних факторов на химическую коррозию	117

4.3.1. Температура	118
4.3.2. Состав газовой среды	122
4.3.3. Давление газов	128
4.3.4. Скорость движения газовой среды	129
4.3.5. Влияние режима нагрева	131
4.3.6. Состав сплава	132
4.3.7. Структура металла	134
4.3.8. Деформация металла	136
4.3.9. Характер обработки поверхности металла	136
Раздел 5. МЕТОДЫ ЗАЩИТЫ МЕТАЛЛОВ ОТ ГАЗОВОЙ КОРРОЗИИ	138
5. 1. Теория жаростойкого легирования	138
5.2. Защитные покрытия	145
5.2.1. Металлические покрытия	145
5.2.1.1. Наварка	147
5.2.1.2. Термодиффузионный метод	150
5.2.1.3. Горячий метод	154
5.2.1.4. Плакирование	157
5.2.1.5. Металлизация распылением	159
5.2.2. Неметаллические покрытия	162
5.2.2.1. Эмали	162
5.2.2.2. Покрытия из тугоплавких соединений	164
5.2.2.3. Металлокерамические покрытия	164
5.2.3. Защитные атмосферы	165
5.2.3.1. Защитные атмосферы для сталей	166
5.2.3.2. Защитные атмосферы для цветных металлов	171
5.3. Методы уменьшения окисления металлов	172
5.3.1 Сжигание топлива с недостатком воздуха	172
5.3.2. Облегчение образования на металле защитных пленок	172
5.3.3. Создание защитной газовой завесы	173

5.3.4. Нагрев в печах с герметическими муфелями	174
5.3.5. Нагрев в жидких средах	174
5.3.6. Индукционный нагрев	174
5.3.7. Ускорение нагрева и охлаждения	174
5.3.8. Применение защитных покрытий и обмазок	175
5.4. Диагностика коррозии	175
5.4.1. Задачи диагностики	175
5.4.2. Оценка коррозионной стойкости металлов	177
5.4.3. Математическое моделирование коррозии	178
5.4.4. Прогнозирование коррозии с применением ЭВМ	182
Рекомендуемая литература	185

## ПРЕДИСЛОВИЕ

В настоящее время важнейшей научно-технической проблемой для многих отраслей экономики и, особенно, производства, является продление срока службы и повышение устойчивости металлических материалов и конструкций к процессам коррозионного разрушения. Острота этой проблемы возрастает, поскольку темп роста коррозионных потерь в последние годы значительно превышает темпы роста производства металлов. Поэтому исследование процессов коррозии и разработка методов защиты металлов является актуальной научно-технической проблемой.

Успешную борьбу с коррозией в связи со сложными и разнообразными запросами современной техники уже невозможно проводить на основе чисто экспериментального подбора новых устойчивых металлических материалов и методов их защиты. Необходимо наряду с чисто практическими мероприятиями по борьбе с коррозией всемерно развивать комплексные научные исследования коррозионных явлений. Несомненно, что только путем изучения основных закономерностей коррозионного процесса можно глубже понять природу многих сложных случаев практической коррозии, прогнозировать коррозионное поведение металлических систем в реальных условиях эксплуатации и разработать наиболее эффективные меры борьбы с коррозионным разрушением. Среди различных причин, обусловивших неудовлетворительное состояние мер борьбы с коррозией, немаловажное значение имеют как отсутствие необходимого количества специалистов в этой области, так и недостаточное качество уровня знаний этих специалистов в вопросах коррозии и борьбы с ней. Вследствие вышесказанного подготовка квалифицированных специалистов в области коррозии становится одной из важнейших организационных задач. Сегодня число специалистов по коррозии явно недостаточно для удовлетворения требований промышленности, науки и других сфер экономики. Высшая школа выпускает сравнительно немного специалистов данного профиля подготовки. Зачастую проблемами коррозии

вынуждены заниматься выпускники различных физико-химических специальностей вузов. Всем им приходится приобретать необходимые знания уже в процессе работы на производстве. Отсутствие знаний в области общих вопросов теории коррозии, конечно, негативно отражается на результатах их научно-производственной деятельности.

Настоящее учебное пособие предназначено для студентов старших курсов высших учебных заведений и аспирантов для получения общетеоретических знаний в области химической коррозии металлов.

В разделе 1 рассмотрены общие вопросы науки о коррозии, дано определение коррозии металлов и классификация коррозионных процессов, приведены примеры наносимого коррозией экономического ущерба, перечислены этапы развития коррозионной науки, показана роль термодинамики и кинетики в изучении процессов коррозии.

Раздел 2 посвящен процессам образования пленок на поверхности металлов при химической коррозии, законам их роста и разрушения.

В разделе 3 детально рассмотрен механизм диффузии в защитной пленке и ионно-электронная теория окисления металлов. Приведены данные о химической коррозии металлов в жидких средах.

В разделе 4 рассмотрено влияние внешних и внутренних факторов на химическую коррозию конструкционных металлов. Проанализировано влияние температуры, состава газовой среды, давления газов, скорости движения газовой среды, влияния режимов нагрева, состава и структуры металла, деформации металла и характера обработки его поверхности.

Раздел 5 посвящен методам защиты металлов от газовой коррозии. Дана теория жаростойкого легирования, описаны методы нанесения металлических и неметаллических покрытий. Рассмотрены различные защитные атмосферы и способы их создания, а также ряд других методов уменьшающих окисление металлов. Показаны возможности использования ЭВМ для диагностики коррозии и прогнозирования процессов коррозии в металле.



# РАЗДЕЛ 1. НАУКА О КОРРОЗИИ МЕТАЛЛОВ

## 1.1. Введение

Металлы и их многочисленные сплавы имеют высокую прочность и пластичность, износоустойчивость, тепло- и электропроводность. Они имеют высокие литейные свойства, хорошо обрабатываются различными методами и позволяют использовать метод сварки для получения из них крупногабаритных изделий и конструкций. Поэтому в настоящее время металлы являются основными конструкционными материалами и широко применяются в различных областях науки и техники.

Однако в процессе эксплуатации под действием различных физико-механических факторов материалы начинают разрушаться. Наиболее важные виды разрушения конструкционных материалов следующие:

*Механическое разрушение*, которое является результатом процессов упругой или пластической деформации металла при достижении предельных напряжений. Такое разрушение выводит из строя конструкцию, но чаще всего позволяет сохранить сам конструкционный материал, например, разрушенные стальные конструкции можно переплавлять в мартеновских печах.

*Эрозия материала* – это постепенное разрушение материала путем механического износа. Примером процесса эрозии является истирание колес железнодорожного транспорта и рельс, истирание подшипников и поршневых колец, разрушение лопаток турбореактивного двигателя.

*Коррозия материала* – это процесс постепенного физико-химического разрушения металла под воздействием окружающей среды.

В отличие от механического разрушения, явления эрозии и коррозии связаны с распылением и окислением разрушаемого металла и чаще всего с его невозвратимой потерей. Любой конструкционный материал, может подвергаться коррозионному или эрозионному разрушению. Можно, например, говорить о коррозии бетона, эрозии и коррозии строительного камня, стекла и т. д.

Кроме указанных видов разрушения материалов, возможны также и другие. Например, для материалов органического происхождения (дерево)

часто основным видом является *биологическое* разрушение, происходящее вследствие жизнедеятельности бактерий, грибов или насекомых. Для пластмасс, лакокрасочных материалов, резины опасными видами разрушения являются процессы старения, которые приводят к необратимым изменениям внутренней структуры и свойств материала (например, потеря автомобильной шины или лакокрасочной пленкой присущей им эластичности).

Коррозия является наиболее широко распространенным видом разрушения, поскольку она идет везде, где обрабатываются металлы или эксплуатируются металлические конструкции. Потому изучение процессов коррозии и разработка эффективных и экономичных методов защиты от нее металлических конструкций является одной из важнейших проблем народного хозяйства.

Способность металлов противостоять коррозионному воздействию внешней среды называется *коррозионной стойкостью*.

## **1.2. Определение коррозии металлов**

*Коррозией* металлов называют самопроизвольное разрушение металлических материалов вследствие их химического или электрохимического взаимодействия с окружающей средой. При изучении процессов коррозии под металлами подразумеваются простые металлы и их сплавы, а также металлические изделия и конструкции. *Средой*, в которой происходит коррозия металлов, обычно являются различные жидкости и газы. Среда, вызывающая коррозию, называется *коррозионной* или *агрессивной*. В результате взаимодействия металла и коррозионной среды образуются химические соединения, называемые *продуктами коррозии*.

Явление коррозии металла представляет собой протекающую на поверхности химическую или электрохимическую гетерогенную реакцию, вследствие которой металл переходит в окисленное состояние. *Предметом науки о коррозии* и защите металлов является изучение природы процессов физико-химического разрушения поверхности металлов и сплавов. Наука о

коррозии металлов базируется в основном на двух смежных научных дисциплинах: металлостроении и физической химии. *Научная направленность* лежит в исследовании и установлении общих закономерностей разрушения металлической структуры (решетки) под влиянием физико-химического воздействия внешней среды. *Основной задачей* науки о коррозии является разработка и повышение эффективности методов защиты металлов и металлических конструкций (машин, аппаратов, сооружений, и т. д.) от коррозии в самых разнообразных условиях их эксплуатации.

Наука о коррозии и защите металлов изучает взаимодействие металлов с окружающей их средой, устанавливает механизм этого взаимодействия и его общие закономерности.

Значение коррозионных исследований определяется тремя аспектами.

Первый аспект – экономический. Он имеет целью уменьшение материальных потерь в результате коррозии трубопроводов, резервуаров (котлов), деталей машин, судов, мостов, морских конструкций, оборудования гидро-, тепло- и атомных электростанций и др.

Второй аспект – повышение надежности оборудования, которое в результате коррозии может разрушаться с катастрофическими последствиями как для процессов производства, так и для работающего персонала и окружающей среды. Примеры такого оборудования - сосуды высокого давления, металлические контейнеры для токсичных материалов, лопасти и роторы турбин, мосты, детали самолетов и ракет, энергетические устройства и реакторы. Надежность является важнейшим условием при разработке оборудования атомных электростанций (АЭС) и систем захоронения радиоактивных отходов.

Третьим аспектом является сохранность металлического фонда. Мировые ресурсы металлов ограничены, поэтому производство нового металла для замены потерянного в результате коррозии ведет прежде всего к уменьшению запасов металлических руд и к дополнительным затратам энергии и воды.

Коррозионное разрушение металлов обладает следующими характерными

особенностями:

1. Разрушение всегда начинается с поверхности металла и распространяется вглубь.

2. Разрушение часто сопровождается изменением поверхности металла. На металле видны разрушенные участки в виде несимметричных углублений, точек, «язвин» и т. д., а также продукты коррозии (обычно гидраты оксидов или оксиды), которые частично пристают к поверхности металла.

Термин «коррозия» применяется в двух разных значениях. Во-первых, этим термином обозначают процесс коррозионного разрушения. Во-вторых, термин коррозия применяют для описания результата коррозионного процесса. Например, выражение «сильная коррозия детали», обозначает, что деталь сильно прокорродировала, т.е. сильно разрушена.

Количественное выражение коррозии или коррозионной стойкости сводится к прямому или косвенному определению количества металла, разрушенного за время коррозии, т. е. за время воздействия данных коррозионных агентов.

Чрезвычайно важным обстоятельством является то, что понятия «коррозия», «коррозионная стойкость» не имеют абсолютного значения. Металл, коррозионно-стойкий в одних условиях, может быть нестойк в других. Так, например, медь – довольно стойкий металл в обыкновенной воде, но совершенно нестойкий в растворах аммиака; нержавеющая сталь обладает большой химической устойчивостью во влажном воздухе, в азотной кислоте и во многих других реагентах, но быстро разрушается в растворах соляной кислоты, особенно при повышенной температуре. Даже платина, которая является одним из наиболее стойких в коррозионном отношении металлов, начинает корродировать в царской водке, т. е. смеси кислот  $\text{HCl} + \text{HNO}_3$ .

Таким образом, количественная и качественная оценка коррозионной стойкости имеет относительное значение и действительна при применении к определенным условиям коррозии.

### 1.3. Практические примеры борьбы с коррозией металлов

Примеры проявления коррозионного разрушения весьма разнообразны. Ржавление металлических конструкций в атмосфере, коррозия обшивки корабля в морской воде, коррозия чугунного трубопровода в земле, разъедание химического аппарата, прогар клапана двигателя внутреннего сгорания, образование окалины при технологических операциях горячей обработки металлов – все это характерные примеры коррозии. Практически во всех областях промышленности необходимо защищать металлы от коррозии.

Можно отметить некоторые характерные особенности эксплуатации металлических конструкций в различных областях народного хозяйства с точки зрения их повреждений от коррозии в условиях эксплуатации. Для морского флота специфично будет агрессивное воздействие на металл морской воды и морской атмосферы. Для стационарных энергетических тепловых установок важны вопросы котельной коррозии, а также проблема устойчивости металла в атмосферах с заметным содержанием окислов серы (возникающих вследствие сжигания в топках топлива с примесью серы). Для авиации характерна опасность коррозионного разрушения деталей, изготовляемых из легких алюминиевых и магниевых сплавов зачастую с минимальными допусками размеров и запасами прочности и работающих в условиях вибрации. Для химической промышленности характерно действие на металл агрессивных кислот, щелочей и целого ряда других активных реагентов.

Срок службы металлических конструкций весьма разнообразен. При проектировании мостов, зданий и других крупных металлоконструкций устанавливают срок эксплуатации порядка нескольких десятков лет. Другие конструкции обычно служат гораздо меньше. В некоторых химических производствах отдельные аппараты и их детали работают только несколько месяцев, а иногда и несколько недель.

В отдельных случаях даже незначительная коррозия может вывести конструкцию из строя или привести к отказу работы прибора или механизма. Так, например, металлические силовые и навигационные зеркала в

авиационной и космической технике и измерительные зеркала в термоядерных установках заметно теряют свои функциональные свойства после небольшой коррозии.

По мере развития техники и новых отраслей промышленности требования к коррозионной устойчивости металлов возрастают, а задачи борьбы с коррозией усложняются. Так, строительство современных реактивных двигателей для авиации потребовало создания новых, гораздо более стойких к коррозии в газовой среде при высокой температуре металлических материалов. Развитие ракетной техники в значительной мере определяется наличием металлических материалов с высокой устойчивостью в агрессивных средах с сильными окислительными свойствами. Развитие ядерной энергетики стимулировало исследования по изучению процессов коррозии и противокоррозионной защиты металлов в условиях облучения.

Разработка новых материалов с высокой коррозионной стойкостью способствует развитию современных производств. Так, развитие азотной промышленности стало возможным только после освоения производства новых сортов нержавеющей стали, из которых главным образом изготавливаются основные узлы химических аппаратов и емкостей.

Улучшение технологии защиты от коррозии позволяет заменять дефицитные цветные металлы и сплавы железными. Например, вместо латунных снарядных и патронных гильз применяют железные, вместо медных деталей – металлокерамические на железной основе.

Новые проблемы в решении повышения коррозионной стойкости возникают не только в связи с усложнением условий службы металла, но и с резким увеличением номенклатуры и количества используемых металлов в промышленности. В настоящее время наряду с наиболее широко используемыми сплавами на основе железа широкое применение находят сплавы алюминия, магния, бериллия и других металлов, которые менее устойчивы к коррозии. Актуальной остается проблема защиты от коррозии большинства тугоплавких и редких металлов.

#### 1.4. Экономическая оценка коррозии металлов

Защита металлов от коррозии – одна из важнейших народнохозяйственных проблем, так как потери от коррозии в промышленности, транспорте и других отраслях экономики сравнимы с затратами на развитие крупнейших отраслей промышленности.

Потери от коррозии разделяют на прямые и косвенные потери.

*Прямые потери* включают стоимость изготовления, капитального и текущего ремонта машин, оборудования и коммуникаций, преждевременно вышедших из строя из-за коррозии, а также дополнительные и эксплуатационные расходы на защиту от коррозии.

Прямые потери включают добавочные расходы, связанные с использованием коррозионно-стойких металлов и сплавов вместо углеродистой стали, даже когда обладает требуемыми механическими свойствами, но не имеет достаточной коррозионной стойкости. Сюда относятся также стоимость нанесения защитных металлических покрытий, стоимость ингибиторов коррозии, затраты на кондиционирование воздуха складских помещений для хранения металлического оборудования.

Большая часть в прямых потерях составляет потеря стоимости изготовления конструкции. Вышедшие из строя вследствие коррозии металлические конструкции составляют около 20% годового производства стали. Значительную часть металла поврежденных конструкций повторно используют путем переплавки в мартеновских печах. Однако затраты на изготовление конструкций, которые в большинстве случаев значительно превосходят стоимость израсходованного на их изготовления металла, при этом полностью теряются.

Не меньшие потери и увеличение расхода металла происходят вследствие отказа от работы и случайных аварий конструкций по коррозионным причинам, затрат на ремонт и переборку прокорродировавшего оборудования.

Безвозвратные потери металла от коррозии за срок службы металлических конструкций нормированы на государственном уровне и принимаются

равными 8% от начальной массы металла. Таким образом, значительная часть производственной мощности металлургической промышленности идет на компенсацию коррозионных потерь металла.

К *косвенным затратам* относят экономические потери из-за простоя оборудования и потери его мощности, снижения качества продукции по причине коррозии и стоимостная оценка аварийных происшествий.

Стоимость замены прокорродировавшей трубы нефтеперегонной установки, поврежденного коррозией котла или конденсатора на крупной электростанции в несколько десятков раз меньше, чем убытки от недовыработки продукции за время простоя этих агрегатов.

Из-за отложения продуктов коррозии ухудшается теплопроводность поверхностей теплообмена. Уменьшение проходных сечений трубопроводов из-за отложения ржавчины требует повышения мощности насосов.

В двигателях внутреннего сгорания, где поршневые кольца и стенки цилиндров постоянно корродируют под действием газообразных продуктов сгорания и конденсатов, потери от увеличения потребления бензина и масла сравнимы с потерями от механического износа, а иногда и превышают их.

Косвенные затраты могут превышать прямые в несколько раз, особенно в химической и нефтехимической отраслях, в металлургии цветных металлов и сплавов.

Большие потери связаны с ухудшением качества продукции, усложнения технологии, а также вследствие завышенных припусков размеров на коррозию при проектировании многих конструкций. Повышенные припуски связаны не только с увеличением расхода металла, но и с усложнением конструкции и ухудшением ее функциональных характеристик. Для самолета, например, повышенные припуски ведут к нежелательному увеличению веса. Для трубопровода повышенная толщина стенок, помимо увеличения затрат металла, влечет за собой уменьшение полезного сечения и, следовательно, понижение пропускной способности магистрали.

Суммарный ущерб в результате коррозии металлов достигает в



промышленно развитых странах 5 – 10% национального дохода. Так, в США он оценивается в 90 млрд. долларов, в ФРГ – до 8 млрд. евро, в странах бывшего СССР – 40 млрд. рублей в год.

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

1. Изменением структуры использования металла. Если раньше основная часть металла потреблялась железнодорожным транспортом, коммунальным хозяйством и станкостроением, то за последние десятилетия возрос удельный вес металла в отраслях, которые используют металлические изделия в агрессивных средах (химическая, нефтехимическая и бумажно-целлюлозная отрасли промышленности, энергетика, автомобилестроение, авиация, морской флот). Это привело не только к непропорциональному увеличению коррозионных потерь, но и к изменению характера коррозионных повреждений.

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

Коррозия является тормозом в развитии промышленности, отвлекая огромные резервы на ликвидацию прямых и косвенных потерь и осуществление необходимых мер защиты металлов, а также ограничивая области применения новых, прогрессивных материалов, методов и средств защиты из-за многообразия проявлений коррозионных разрушений.

### **1.5. Этапы развития науки о коррозии металлов**

Вопросами защиты от коррозии начали заниматься почти с тех пор, как начали применять металл для практических целей. Древнегреческий историк Геродот (V век до н. э.) и древнеримский естествоиспытатель Кай Плиний Секунд Старший (I век н. э.) упоминают о применении олова для защиты железа от коррозии. Алхимики в течение нескольких веков пытались превратить неблагородные металлы в благородные с высокой химической

устойчивостью. С древнейших времен стальные доспехи и оружие подвергались полированию, воронению и насечке благородными металлами; при этом стремились не только к улучшению внешнего вида, но и к предотвращению коррозии.

Научным подходом к проблеме коррозии металлов мы обязаны М.В. Ломоносову. В то время Шталь объяснял окисление металла при высоких температурах потерей флогистона, а Бойль – соединением с огненной материей, имеющей способность, по его мнению, проходить даже через стенки реторты. Ломоносов, произведя в 1756 г. научный эксперимент (точное взвешивание металла, нагретого в запаянной реторте до высокой температуры), описал этот опыт так: «Делал опыты в заплавленных накрепко стеклянных сосудах, чтобы исследовать, прибывает ли вес металлов от чистого жару. Оными опытами нашлось, что славного Роберта Бойля мнение ложно, ибо без пропущения внешнего воздуха вес сожженного металла остается в одной мере».

М.В. Ломоносов установил, что после отжига вес металла увеличивается, только в том случае, если реторту вскрывали и в нее начинал входить воздух. Этим было доказано, что привес металла при обжиге обусловлен соединением его с воздухом и что объяснения процесса окисления металла представлениями о флогистоне или о соединении с «огненной материей» являются неправильными. Семнадцать лет спустя, в 1773 г., эти опыты повторил Лавуазье, который установил, что окисление металла – это соединение его с наиболее активной частью воздуха – кислородом.

В своей научной работе «Диссертация о действии химических растворителей вообще» (1743 - 1750 гг.) М.В. Ломоносов впервые проводит широкие систематические исследования по изучению действия кислот (азотной и соляной) на металлы (Ag, Cu, Fe, Au и др.). Он впервые указал на более высокую химическую устойчивость благородных металлов («высоких металлов») по сравнению с неблагородными («низкими металлами»). Ломоносов в своем сочинении «Слово в пользу химии» четко сформулировал разницу в растворении металлов (выделение газа и образование тепла) и солей

(отсутствие выделения газов и поглощения тепла). «Крепкие водки, растворяя в себе металлы, без прикосновения внешнего огня согреваются, кипят и опалюющий пар выпускают». М. В. Ломоносов также впервые открыл и описал пассивирование металлов в концентрированной азотной кислоте. Дж. Кейр более детально исследовал и описал явление пассивности железа в азотной кислоте лишь в 1790 г., т. е. лет на сорок позже Ломоносова.

В 1819 году Холл установил, что в отсутствие кислорода железо не ржавеет. Деви (1824 г.) показал, что морская вода в отсутствие кислорода не действует на медь. Однако Холл и Деви ошибочно приписывают наряду с кислородом также и углекислоте решающую роль при ржавлении железа.

Деви в 1824 г. предложил электрохимический метод защиты медной обшивки кораблей от коррозионного действия морской воды цинковым протектором.

Фарадей (1830—1840 гг.) установил важное для дальнейшего развития электрохимической теории коррозии соотношение между весовым количеством анодно-растворяющегося металла и количеством протекающего электричества, а также высказал предположение о пленочном механизме пассивности железа и электрохимической сущности процессов растворения металлов.

Деля Рив (1830 г.) из анализа работ по растворению цинка в серной кислоте первый сделал важнейший вывод об электрохимическом характере коррозии (теории микроэлементов).

Установленный Д.И. Менделеевым периодический закон (1869 г.) имел большое значение для оценки и классификации коррозионных свойств различных металлов. Ученик известного русского химика И. И. Бекетова – Н. Каяндер (1881 г.) исследовал кинетику растворения металлов в кислотах и указал на электрохимическую природу растворения металлов.

Инженер А.И. Онуфрович (1910 г.), проведя большие, систематически поставленные опыты, показал, что кровельное железо, изготовленное на русских заводах, имеет повышенную коррозионную устойчивость по сравнению с заграничными образцами.

Инженер Е. Куклин (1910 г.) исследовал и объяснил возникновение травильных пузырей на металле при действии на него кислот.

Русский ученый Л.В. Писаржевский (1913 г.) дал новое толкование электродных процессов, позволившее заменить формальную схему осмотической теории Нернста реальной физической картиной.

Однако самостоятельной научной дисциплиной коррозия металлов становится в начале прошлого столетия, когда рядом важных и глубоких работ были установлены основные закономерности электрохимического механизма протекания коррозии. Здесь особо следует упомянуть исследования Ю. Р. Эванса и его учеников, заложившие фундамент коррозионной науки как самостоятельной дисциплины. Многочисленные полученные ими результаты были обобщены в монографии, содержащей убедительные доказательства электрохимического механизма коррозионных процессов. Большое значение для развития науки о коррозии в странах бывшего СССР имели работы В.А. Кистяковского, разработавшего फिल्मовую теорию коррозии; Н.А. Изгарышева, изучившего ряд важных вопросов электрохимической коррозии металлов; А.Н. Фрумкина, теоретически обосновавшего новое направление электрохимического механизма растворения металлов, и, особенно, Г.В. Акимова, заложившего основы структурной коррозии металлов, исследовавшего ряд важнейших теоретических и практических вопросов коррозии и создавшего советскую школу коррозионистов.

Развитию науки о коррозии металлов сильно способствовали также работы зарубежных ученых Бриттона, Вернона, Хадсона, Хора (Англия), Спеллера, Улига, Мирса, Брауна, Ла Кэ, Фонтана, Грина, Бреннера (США), Тиля, Центнершвера, Хауффе Тёдта, Вагнера, Мазинга (Германия), Пальмера (Швеция), Пурбэ (Бельгия) и многих других исследователей.

Исследования природы процессов коррозии и разработка методов эффективной защиты от нее активно продолжают и в настоящее время многими научно-исследовательскими институтами, организациями и предприятиями.

## 1.6. Термодинамика и кинетика коррозионных процессов

*Термодинамика* – это наука о наиболее общих свойствах макроскопических систем в состоянии равновесия и о процессах перехода между этими состояниями. Она изучает законы теплового движения (термо) и его превращения (динамика) в другие виды движения. Коррозия относится к разделу химической термодинамики, которая рассматривает зависимость термодинамических свойств веществ от их состава и агрегатного состояния. Термодинамика позволяет определить направление процессов коррозии, дает им качественную оценку и, таким образом, является важным инструментом познания закономерностей коррозии металлов.

Основная причина коррозии металлов и сплавов заключается в том, что металлическое состояние для большинства технических металлов является в различных средах термодинамически неустойчивым. Термодинамика дает информацию о возможности самопроизвольного протекания коррозионного процесса при данных внешних условиях.

Вероятность перехода металлов из металлического в ионное состояния для различных металлов наиболее точно может быть охарактеризовано уменьшением свободной энергии при протекании соответствующей реакции в коррозионной среде. В табл. 1 приведены величины изменения свободной энергии для технических металлов в условиях, при которых ионизация металла сопровождается выделением водорода (для значения рН среды, равного нулю), и в условиях, когда она сопровождается поглощением кислорода (для значения рН, равного 7). Знак минус соответствует уменьшению свободной энергии и показывает термодинамическую вероятность перехода в ионное состояние. Эта вероятность тем больше, чем сильнее изменяется величина свободной энергии; знак плюс соответствует увеличению свободной энергии системы и указывает на невозможность самопроизвольного протекания этой реакции.

Из табл. 1 видно, что в атмосферных условиях, т. е. при наличии кислорода и при рН среды, равном семи, только золото, платина, иридий и палладий являются термодинамически устойчивыми, все же остальные имеют большую

или меньшую тенденцию переходить в окисленное состояние. Приведенная в табл. 1 оценка термодинамической устойчивости металлов находится в определенной связи и с характером нахождения этих металлов в природных условиях. Металлы, имеющие положительное значение величины свободной энергии для реакции перехода в ионное состояние с поглощением кислорода (Au, Pt, Ir, Pd), находятся в природе, как правило, в чисто металлическом самородном состоянии. Такие металлы называются благородными. Металлы, которые имеют положительное значение свободной энергии при протекании реакции ионизации только в отсутствие кислорода, т. е. в условиях разряда только ионов водорода (Cu, Hg, Ag) и называемые полублагородными, в природе находятся как в рудном, так и в самородном состоянии. И, наконец, все остальные, так называемые неблагородные металлы имеют отрицательное значение свободной энергии реакции ионизации и в природе, как правило, находятся в виде руд и солей.

Роль термодинамики при изучении коррозионных процессов не исчерпывается только определением возможности протекания процесса. Термодинамические параметры могут быть использованы для количественной оценки движущих сил коррозионных процессов, а также для расчета скоростей этих процессов. Также с помощью термодинамики можно рассчитать условия, которые уменьшают или полностью исключают возможность протекания коррозионных процессов.

Данные табл. 1 позволяют сделать оценку общей коррозионной характеристики металла. В верхней части таблицы находятся наименее коррозионно-устойчивые металлы (K, Na), а внизу, наоборот, наиболее коррозионно-устойчивые (Pt, Au). Однако необходимо учитывать, что такая оценка дает приближенную практическую коррозионную устойчивость металлов. Это объясняется тем, что реальная скорость процесса коррозии определяется не только уменьшением свободной энергии в данной коррозионной реакции, а и условиями коррозии.

Изменение свободной энергии при реакциях перехода металлов  
в ионное состояние (при постоянном давлении и температуре)

Общая характеристика термодинамической стабильности	Металл и электродная реакция	Изменение свободной энергии при переходе в ионное состояние, кДж/грамм-эквивалент	
		Выделение Н, рН = 0	Поглощение О, рН = 7
1. Металлы повышенной термодинамической нестабильности (неблагородные)	$K \leftrightarrow \frac{1}{2}K_2 - e$	-281,7	-360,3
	$Ca \leftrightarrow Ca^{++} - 2e$	-264,6	-355,7
	$Na \leftrightarrow Na^+ - e$	-261,3	-339,8
	$Mg \leftrightarrow Mg^{++} - 2e$	-228,2	-306,8
	$Al \leftrightarrow Al^{+++} - 3e$	-160,5	-239,1
	$Mn \leftrightarrow Mn^{++} - 2e$	-113,3	-191,9
	$Zn \leftrightarrow Zn^{++} - 2e$	- 74,8	-153,4
	$Cr \leftrightarrow Cr^{+++} - 3e$	- 71,5	-150,1
	$Fe \leftrightarrow Fe^{++} - 2e$	- 48,5	-127,1
2. Термодинамически нестабильные металлы. Устойчивы в нейтральных средах при отсутствии кислорода	$Cd \leftrightarrow Cd^{++} - 2e$	- 38,5	-117,0
	$Co \leftrightarrow Co^{++} - 2e$	- 26,7	-105,3
	$Ni \leftrightarrow Ni^{++} - 2e$	- 23,8	-102,4
	$Sn \leftrightarrow Sn^{++} - 2e$	- 13,1	-91,7
3. Полублагородные металлы (промежуточной стабильности)	$Pb \leftrightarrow Pb^{++} - 2e$	- 12,1	-90,7
	$Cu \leftrightarrow Cu^{++} - 2e$	+ 32,5	-46,1
4. Металлы высокой стабильности (благородные). Не корродируют в нейтральных средах и при наличии кислорода	$Hg \leftrightarrow 1/2Hg_2^{++} - 2e$	+69,2	- 9,4
	$Ag \leftrightarrow Ag^+ - e$	+70,1	- 8,5
	$Pd \leftrightarrow Pd^{++} - 2e$	+95,1	+ 16,5
	$Ir \leftrightarrow Ir^{+++} - 3e$	+96,4	+ 17,8
	$Pt \leftrightarrow Pt^{++} - 2e$	+114,5	+ 35,9
5. Металлы полной стабильности	$Au \leftrightarrow Au^{+++} - 3e$	+144,2	+65,6

Так, например, из таблицы следует, что алюминий имеет большую термодинамическую реакционную способность, чем цинк, а хром – большую, чем железо, тогда как практически в условиях атмосферы алюминий более устойчив, чем цинк, а хром более стоек, чем железо. В зависимости от условий коррозии устойчивость металла может в значительной степени изменяться. Например, магний гораздо устойчивее в растворах щелочей, чем алюминий или цинк, несмотря на то, что уменьшение свободной энергии при образовании окислов у магния заметно больше. Алюминий и хром по сравнению с медью имеют большую термодинамическую реакционную способность, но в азотной кислоте алюминий и хром оказываются более устойчивыми, чем медь.

Следовательно, термодинамика, позволяет определить возможность протекания реакции коррозии для изучаемой системы, но не дает ответа на важный и с теоретической и с практической стороны вопрос о скорости протекания коррозионного процесса.

Изучением влияния различных факторов на скорость коррозии металлов занимается *кинетика* коррозионных процессов.

Реальная устойчивость металла против коррозии без учета окружающих условий не может быть охарактеризована абсолютным числом, как это принято делать, например, в отношении механических свойств металла.

Изучение причин, почему в одних случаях термодинамически возможный процесс коррозии совершается быстро, а в других – медленно (иногда настолько медленно, что практически можно рассматривать подобные металлические системы вполне устойчивыми), а также установление влияния различных факторов на реальную скорость коррозии и составляют основной предмет коррозионных исследований.

Торможения в протекании термодинамически вероятного коррозионного процесса могут быть связаны с торможением за счет необходимости приложения большой энергии активации и торможением за счет затруднений в процессах диффузии (транспорта) реагента к поверхности металла или продуктов реакции в обратном направлении.



Протекание термодинамически возможной коррозионной реакции можно сопоставить с характером падения шарика с верхней плоскости на нижнюю с высоты  $h$  (рис.1). В случае (а) шарик падает беспрепятственно, что соответствует очень большим скоростям коррозии при отсутствии тормозящих факторов. Однако процесс падения шарика может быть задержан из-за необходимости предварительного преодоления какого-то барьера (б) или вследствие трудности осуществления самого перемещения шарика, например мал угол наклона или велико трение вязкой среды (в).

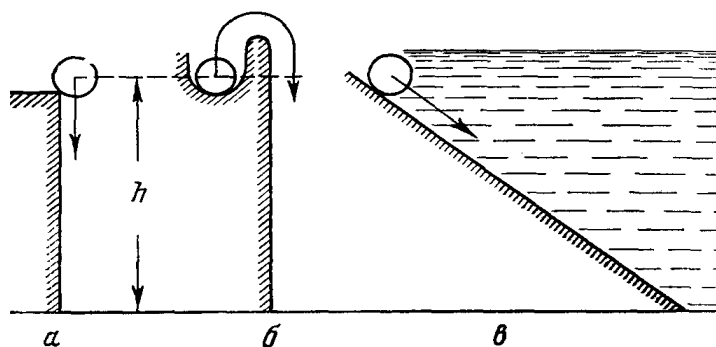


Рис. 1. Схема, поясняющая различный механизм торможения коррозионной реакции

Из рис. 1б видно, что торможение будет происходить вследствие высокой энергии активации какого-либо элементарного этапа коррозионного процесса. Для прохождения процесса необходимо или уменьшить энергию активации, или сообщить необходимую энергию активации извне (чтобы шарик упал, нужно убрать барьер или приподнять шарик над барьером).

Рис. 1в иллюстрирует торможение протекания всего процесса коррозионной реакции. Процесс протекает, но скорость его может быть очень мала (шарик скатывается вниз, но вследствие большой вязкости среды скорость его движения может быть очень низкой).

Скорость коррозии, как и любого другого процесса, можно оценить отношением величин движущей силы процесса и сопротивления (торможения) процесса. Значения термодинамических потенциалов металлов можно использовать для оценки движущей силы процесса, т. е., зная значения изменения свободной энергии, можно определить вероятность протекания

коррозии. Скорость коррозионного процесса зависит от множества одновременно действующих факторов: внутренних, характеризующих природу металла; технологию его изготовления; состав сплава; тип структуры; внутреннее напряжение; состояние поверхности и внешних, характеризующих состав агрессивной среды и условия протекания процесса (температуру, давление, гидродинамические условия).

### 1.7. Классификация коррозионных процессов

Коррозионные процессы различают по:

- ) *механизму реакций взаимодействия* металла со средой;
- ) *виду агрессивной среды*;
- ) *виду* (геометрическому характеру) *коррозионных разрушений* на поверхности или в объеме металла;
- ) *характеру дополнительных воздействий*, которым подвергается металл одновременно с действием коррозионной среды.

По механизму протекания коррозионного процесса различают два типа коррозии: химическую коррозию и электрохимическую коррозию.

*Химическая коррозия* – это коррозия металлов при которой окисление и восстановление окислительного компонента коррозионной среды происходит в одном акте. Химическая коррозия подчиняется основным законам чисто химической кинетики гетерогенных реакций и относится к случаям коррозии, не сопровождающимся возникновением электрического тока (например, коррозия в неэлектролитах или сухих газах).

*Электрохимическая коррозия* – это коррозия металлов в присутствии электролитической проводящей среды, при которой ионизация атомов металла и восстановление окислительного компонента коррозионной среды протекает не в одном акте и их скорости зависят от электродного потенциала металла. Электрохимическая коррозия подчиняется законам электрохимической кинетики и относится обычно к случаям коррозии с возможностью протекания электрического тока (например, коррозия металлов в электролитах).

По виду агрессивной среды различают следующие виды коррозии.

1. *Газовая коррозия* – это коррозия металлов при полном отсутствии конденсации влаги на поверхности. Обычно этот вид относится к коррозии металлов в газах при повышенных температурах (например, окисление металлов при нагревании).

2. *Коррозия в неэлектролитах* относится к случаю воздействия на металл агрессивных органических жидких веществ, не имеющих заметной электропроводности (например, коррозия железа в сернистых сортах нефти при повышенных температурах, коррозия стали в бензине)<sup>1</sup>.

3. *Коррозия в электролитах* – коррозия металлов в проводящих электрический ток жидких средах (в природных водах и в разнообразных водных растворах). В зависимости от химического характера среды различают кислотную, щелочную, солевую, морскую коррозию. По условиям воздействия активной среды на поверхность металла этот тип коррозии будет получать еще такие добавочные характеристики: коррозия при полном погружении, коррозия при неполном погружении или коррозия по ватерлинии, коррозия при переменном погружении, коррозия в спокойном электролите, коррозия при перемешивании и т. п.

4. *Почвенная, грунтовая или подземная коррозия* относится к случаю воздействия на металл почвы или грунта. Пример подобной коррозии – разрушение трубопроводов, уложенных в землю, или оснований металлических мачт высоковольтных электролиний.

5. *Атмосферная коррозия* – коррозия металлов в естественной атмосфере, а также коррозия, протекающая в условиях любого влажного газа. Это наиболее распространенный тип коррозии, так как подавляющее большинство металлических конструкций эксплуатируется именно в атмосферных условиях.

6. *Электрокоррозия* – коррозия металлов, возникающая под действием

---

<sup>1</sup> Чаще всего коррозия этих двух видов протекает с химическим механизмом, все перечисленные ниже виды коррозии – обычно проходят с электрохимическим механизмом.

токов рассеивания. Примером такой коррозии является разрушение, заложенной в почву трубы, блуждающим током.

7. *Коррозия внешним током* – это электрохимическая коррозия металлов под влиянием тока от внешнего источника (например, растворение стального анодного заземления станции катодной защиты подземного трубопровода).

8. *Структурная коррозия* – это коррозия, связанная со структурной неоднородностью металла (например, ускорение коррозионного процесса в растворах  $H_2SO_4$  или  $HCl$  катодными включениями: карбидами в стали, графитом в чугуне и т.д.).

9. *Контактная коррозия* – электрохимическая коррозия конструкции, вызываемая контактом с металлом, имеющим иной электрохимический потенциал (обычно, более положительный), чем потенциал основного металла (например, коррозия в морской воде деталей из алюминиевых сплавов, находящихся в контакте с медными деталями).

10. *Щелевая коррозия* – усиление коррозионного разрушения металлов электролитами в узких зазорах и щелях (например, в резьбовых и фланцевых соединениях стальных конструкций, находящихся в воде).

11. *Коррозия под напряжением* – коррозия при одновременном воздействии коррозионной среды и механического напряжения. В зависимости от того, является ли нагрузка периодически изменяющейся или постоянной во времени, связана ли она с приложением внешних сил или вызвана действием внутренних напряжений, различают следующие случаи: коррозия при периодически меняющейся нагрузке или коррозионная усталость, коррозионное растрескивание от внешних растягивающих напряжений и коррозионное растрескивание от внутренних растягивающих напряжений. Многие инженерные конструкции - мосты, шахтные тросы, валы, сосуды высокого давления - поражаются коррозией данного типа.

12. *Коррозия при трении* (коррозионная эрозия) – разрушение металла, вызываемое одновременным воздействием коррозионной среды и трением (например, например разрушение шейки гребного вала при трении о

подшипник, омываемый морской водой).

13. *Коррозионная кавитация* – разрушение металла, вызванное одновременным коррозионным и ударным воздействием внешней среды (например, разрушение лопастей гребных винтов морских судов).

14. *Биокоррозия* – это случай подземной коррозии или коррозии в электролитах, когда ускорение процесса коррозии идет при участии продуктов, выделяемых микроорганизмами, или в результате их жизнедеятельности.

В зависимости от вида коррозионного разрушения принято подразделять коррозию на *общую*, или сплошную коррозию, и *местную* коррозию (рис. 2).

Если коррозия распространяется на всю поверхность металла, то говорят об общей (сплошной) коррозии. Общая коррозия может быть *равномерной* или *неравномерной*. Если коррозионное разрушение преимущественно локализуется на некоторых определенных участках, а остальная часть поверхности остается почти не затронутой коррозией, то такой вид разрушения называют местной коррозией.

Местная коррозия бывает различных типов (см. рис. 2). При *коррозии пятнами* поражение на отдельных участках распространяется сравнительно неглубоко и занимает относительно большие участки поверхности.

*Коррозия язвами* характеризуется тем, что довольно серьезное и глубокое поражение локализовано на ограниченных площадках. При точечной коррозии поражение локализуется в отдельных точках.

Естественно, все эти подразделения имеют лишь довольно условное и не всегда достаточно резкое различие. Принципиально отличаются от вышеуказанных следующие типы местной коррозии.

*Подповерхностная* коррозия. В этом случае коррозия начинается также с поверхности, но распространяется преимущественно под поверхностью металла. Подповерхностная коррозия часто вызывает вспучивание или расслаивание металла. Примером может служить наблюдаемое иногда образование пузырей на поверхности металла при коррозии или при травлении недоброкачественного прокатанного листового металла.

*Межкристаллитная* коррозия характеризуется избирательным разрушением металла по границам кристаллитов. Поэтому при малом внешнем изменении может происходить существенная деградация механических свойств металла. В крайних случаях при такой коррозии металл может рассыпаться в порошок.

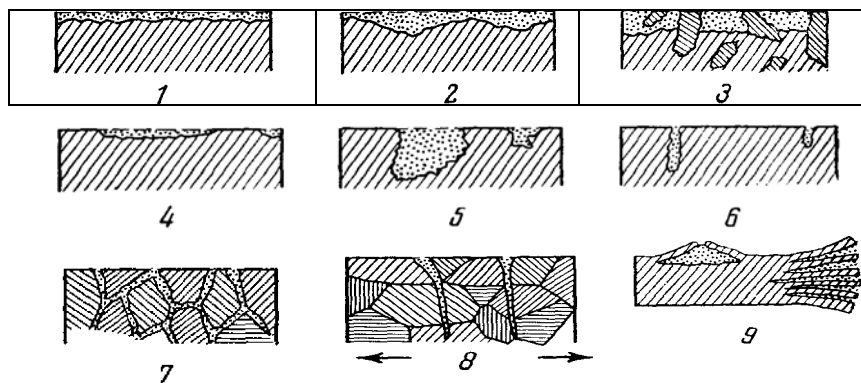


Рис. 2. Типы коррозионных разрушений:

1-3—сплошная коррозия; 4-9 – местная коррозия: 1—равномерная коррозия; 2 – неравномерная; 3 – структурно-избирательная; 4 – коррозия пятнами; 5 – коррозия язвами; 6 – коррозия точками; 7 – межкристаллитная; 8 – транскристаллитная; 9 – подповерхностная.

*Коррозионное растрескивание* представляет собой типичный случай местной коррозии, при которой коррозионное разрушение определяется направлением наибольших растягивающих напряжений. Характерно, что при этом коррозионная трещина может не только распространяться по границам зерен, но перерезать также и тело кристаллита. Разрушение от коррозионной усталости, а также коррозия при постоянных растягивающих напряжениях протекают именно по этому типу.

*Избирательная коррозия.* Если из твердого металлического раствора в результате коррозии переходит в раствор преимущественно один из компонентов, а поверхность металла постепенно обогащается другим компонентом, то говорят о компонентно-избирательной коррозии. Явление обесцинкования латуней, когда в раствор переходит главным образом цинк, а

поверхность благодаря обогащению ее медью приобретает красноватый оттенок, может служить хорошей иллюстрацией этого типа коррозии. Если имеет место преимущественное растворение одной какой-либо фазы из гетерогенного сплава, то говорят о структурно-избирательной коррозии. Примером такого вида коррозии могут служить растворение феррита и накопление на поверхности карбидов и графита, наблюдаемые при коррозии чугунов в некоторых условиях.

Как правило, местные типы коррозии являются более опасными, чем сплошная коррозия. Однако, общее количество окислившегося металла при местном типе коррозии обычно значительно меньше, чем при сплошном.

Коррозия язвами или точками – очень опасна для различного рода емкостей – цистерн, химических аппаратов, трубопроводов, потому что при сравнительно небольшой весовой потере металла сооружение становится непригодным для дальнейшей эксплуатации.

Межкристаллитная коррозия и коррозионное растрескивание особенно опасны для деталей, несущих силовую нагрузку. Примерами таких конструкций являются сосуды высокого давления, авиационные тонкостенные профили, тросы, валы машин и т. п. Сильная сосредоточенность коррозионного разрушения делает его эквивалентным острым надрезам в наиболее напряженных участках, что ускоряет разрушение конструкции под действием механических нагрузок. При возможности загрязнения продуктами коррозии обрабатываемого в аппарате вещества, наиболее опасной становится коррозия сплошного типа. При коррозии поверхностных покрытий или металлических зеркал общий тип коррозии также будет давать более заметное и, следовательно, более нежелательное понижение функциональных свойств поверхности, чем местный тип коррозии.

### **1.8. Основные данные о строении твердых тел**

Всякая химическая реакция, в том числе и процесс коррозии – результат перестройки химических связей в веществе. Одни связи в твердом теле

разрушаются, другие, новые, возникают. Рассмотрим особенности строения твердых тел с точки зрения характера внутренних связей между образующими твердое тело основными частицами – ионами, атомами, молекулами.

### 1.8.1. Ионная связь

Возникновение ионной или полярной связи характеризуется переходом электронейтральных атомов вещества в ионное состояние и установлением связей между ионами. Переход атомов в ионное состояние осуществляется или путем потери электронов внешней оболочкой или присоединением новых электронов к внешней оболочке. Образование связи ионного типа чаще всего происходит в кристаллах, состоящих из элементов различной валентности. При сближении атомов и перекрытии валентных энергетических зон между элементами происходит перекрытие электронов.

Электронный элемент теряет валентный электрон, превращаясь в положительный ион, а электроотрицательный – приобретает электроны, достраивая тем самым свою валентную зону до устойчивой конфигурации как у инертных газов.

В первом случае происходит превращение атома в положительно заряженный ион – катион, во втором – в отрицательно заряженный ион – анион.

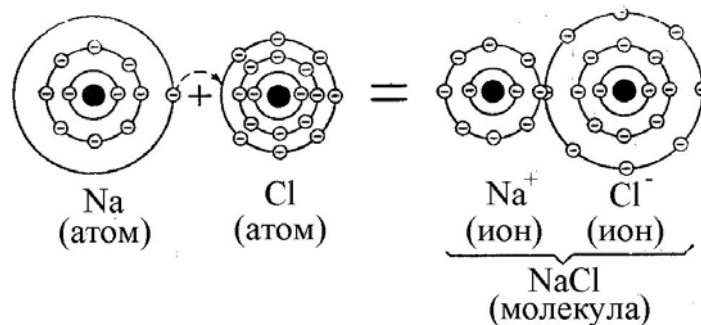


Рис. 3. Иллюстрация ионной связи.

Схема реакции образования молекул NaCl

Примером твердого тела с ионной связью могут служить кристаллы каменной соли (NaCl). Атом натрия стремится отдать единственный электрон с внешней орбиты, а атом хлора – приобрести один электрон, в результате чего



оба достраивают свои внешние орбиты до восьми электронов (рис. 3). Катион натрия и анион хлора, образовавшиеся вследствие такого перехода электронов, связываются между собой силами простого электростатического взаимодействия, образуя ионную решетку кристалла (рис. 4), где в узлах решетки находятся ионы – попеременно катион натрия и анион хлора. По этому типу связи образуется большинство солей металлов и оксидов металла. В частности, продукт газовой коррозии металла – окалина – оксид железа FeO, решетка которого состоит из отрицательно заряженных ионов кислорода и положительно заряженных ионов железа, представляет собой характерный пример подобной структуры.

Потенциальная энергия связи составляет сотни ккал/моль (например, 180 ккал/моль (752 кДж/моль) у NaCl).

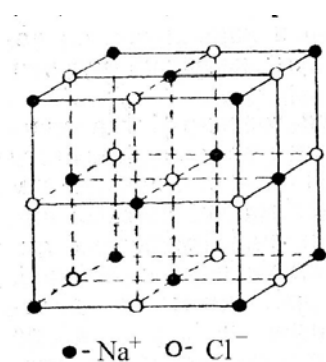


Рис. 4. Простейший ионный кристалл. Решетка каменной соли (NaCl)

### **1.8.2. Атомная связь**

Атомная связь иногда называется также ковалентной или гомеоплярной связью. Примером подобной связи может служить образование молекулы Cl<sub>2</sub>. В этом случае образование устойчивых восьми электронных орбит достигается за счет того, что оба атома достраивают свои орбиты при совместном использовании двух электронов, как это показано на схеме рис. 5. Каждая пара совместно используемых электронов образует одну ковалентную связь, которая в отличие от ионной имеет специфическую квантово-механическую природу. Приблизительно на механической модели она может быть понята как взаимодействие (притяжение) между электронами с противоположными спинами, т. е. с противоположными моментами вращения.

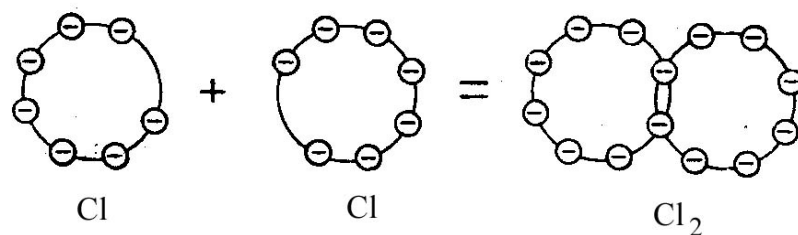


Рис. 5. Иллюстрации ковалентной (молекулярной) связи.

Схема образования молекулы  $\text{Cl}_2$  (внешняя оболочка атома хлора)

Типичным примером реальной структуры твердого тела, образованного ковалентными связями, служит структура кристаллического углерода – алмаза. Здесь в узлах решетки, имеющей структуру тетраэдра, лежат атомы углерода. Каждый атом углерода, имея четыре электрона на внешней орбите, разделяет по одному электрону с каждым из четырех своих ближайших соседей. Таким образом, создается устойчивая восьми электронная орбита около каждого атома углерода, и вместе с тем каждый атом углерода приобретает по четыре ковалентных связи (рис. 6). Ковалентную связь имеют кристаллы кремния, германия, сурьмы, висмута и др. Ковалентная связь будет наиболее жесткой, наиболее прочной и в отличие от металлической является строго направленной связью. Обилие ковалентных связей и высокая степень симметрии решетки алмаза объясняют его исключительно высокую твердость.

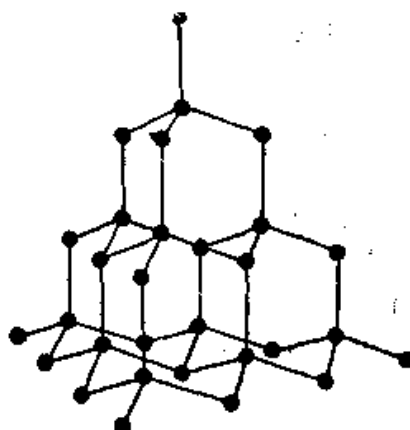


Рис. 6. Типичный пример твердого тела с ковалентными связями.

Решетка алмаза

Потенциальная энергия связи составляет сотни ккал/моль (например, межатомная энергия связи у алмаза равна 170 ккал/моль (710 кДж/моль)).

### 1.8.3. Металлическая связь

При сближении атомов элементов, расположенных в начале каждого периода периодической системы Менделеева, валентные электроны покидают свои атомы и становятся обобществленными, образуя «электронный газ». При этом создается однородное распределение электронной плотности по всей решетке. Металлическая связь в решетке возникает между положительными ионами и «электронным газом». В узлах решетки, образованной за счет металлической связи, находятся так называемые ион-атомы, т. е. атомы металла, валентные электроны которого принадлежат не только данному атому, но благодаря свободному их перемещению также и всем остальным ион-атомам металла (рис. 7). Наличие свободно перемещающихся в металле электронов и определяет все особые свойства металлов, их высокую электропроводность, теплопроводность, блеск, а также высокую пластичность.

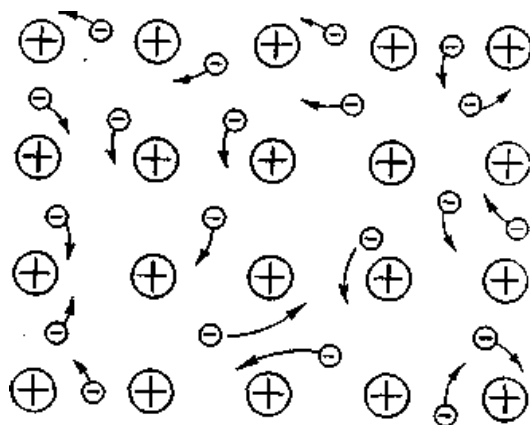


Рис 7. Схема металлической связи

В обычных условиях находящиеся в металле электроны не выходят из металла, так как энергия электрона оказывается недостаточной для преодоления некоторого скачка потенциала, имеющегося на поверхности металла. В результате увеличения энергии электронов за счет повышения температуры или вследствие облучения поверхности металла подобный выход электронов из металла становится возможным. Явления термоэмиссии и

фотоэмиссии хорошо подтверждают реальность существования в металле свободных или, во всяком случае, достаточную подвижность электронов. Чаще для твердого тела более характерным является наличие смешанных видов связи. Известно, что ионная и атомная связи, а также атомная и металлическая связи не имеют резкого разграничения и практически может наблюдаться плавный переход от одного вида связи к другому. Существование связей смешанного вида – характерное состояние для многих материалов.

Постепенность перехода атомной связи в ионную можно, например, представить так, что пара электронов, осуществляющая одну ковалентную связь, не в равной мере принадлежит двум атомам, но в большей степени перетягивается одним из них. В зависимости от степени этого перетягивания, начинают возникать различия заряженности соседних атомов и, следовательно, проявляется ионная связь. Например, если в молекулах  $H_2$ ,  $Cl_2$  и других подобных существует чисто атомная, неполярная связь, в молекулах  $NaCl$ ,  $NaF$  – почти чисто ионная связь, то уже для молекулы  $NF$  и  $HCl$  характерна смешанная связь. Можно количественно определить степень полярности связи. Для молекулы  $HCl$  она оказалась равной 0,17 (считая для полностью ионной связи значение степени полярности равным единице, а для чисто атомной связи – нулю). Подобная смешанная связь носит название полярной связи.

Возможность постепенного перехода металлической связи в ковалентную можно представлять как появляющуюся большую вероятность нахождения электронов у определенных пар атомов металла, при этом, естественно, нарушается равная вероятность нахождения электронов в междуатомном пространстве (которая характерна для чисто металлической связи). Типичным представителем смешанной связи (металлической и ковалентной) служит, например, графит, у которого по двум координатам имеется ковалентная связь, но сами плоскости взаимодействуют на основе металлической связи. Чисто металлическая связь (полностью свободные электроны) является идеальным случаем и характерна только для некоторых металлических монокристаллов. Установлено, что повышение прочности металлов, например при легировании,

определяется появлением наряду с металлической связью также и ковалентной. При деформации металлическая связь может поглощать энергию деформации и переходить частично в ковалентную, понижая пластичность, ковкость и повышая прочность.

Потенциальная энергия металлической связи составляет десятки ккал/моль. Например, энергия связи у натрия равна 26 ккал/моль (109 кДж/моль) и у железа 94 ккал/моль (393 кДж/моль).

#### ***1.8.4. Молекулярная связь***

Связь между молекулами имеет электрическую природу. Возникает молекулярная связь за счет взаимодействия диполей (имеющихся или индуцированных) между соседними молекулами, т. е. возникшими вследствие некоторой поляризации молекул в электрическом поле под воздействием соседних молекул.

В узлах кристаллической решетки находятся молекулы, и связь между ними осуществляется силами Ван-дер-Ваальса. Такая связь возникает между любыми элементарными частицами (ионами, атомами, молекулами).

К твердым телам с молекулярными связями относятся кристаллы органических веществ, например обычный сахар. Особенностью структуры молекулярного кристалла является нахождение в узлах решетки индуцированных (или постоянных) диполей. Схема образования диполя при сближении атомов аргона приведена на рис. 8 Молекулярная связь обычно менее прочна, чем остальные. Поэтому для твердых тел молекулярной структуры характерны сравнительно невысокая температура плавления и малая твердость.

Потенциальная энергия связи составляет несколько единиц ккал/моль: у Ar 1,8 ккал/моль (7,5 кДж/моль), у  $\text{CH}_4$  – 2,4 ккал/моль (10,0 кДж/моль).

Важнейшей характеристикой всякой связи является ее энергия, т. е. определяемая характером связи прочность сцепления. Эта энергия может быть

определена как величина работы, которую надо затратить для разрыва данной связи. Обычно эту величину энергии относят к грамм-молекуле (т. е. к  $6,02 \cdot 10^{23}$  элементарных связей).

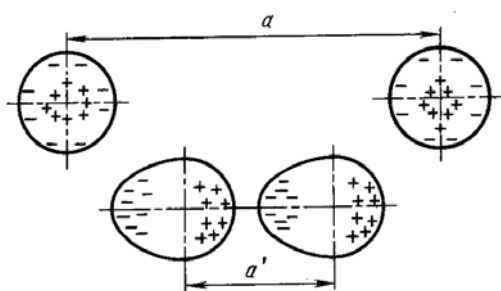


Рис. 8. Образование диполей при сближении атомов аргона

Для различных типов связей величина энергии может сильно отличаться (табл. 2).

Таблица 2

Энергия сил сцепления в твердых телах  
с преимущественно ковалентной связью

Твердое тело	Энергия, кДж/моль	Твердое тело	Энергия, кДж/моль
Алмаз	711,0	Германий	355,3
Графит	715,0	Серое олово	328,5
Бор	481,0	Карбид кремния	1183,0
Кремний	355,3	Двуокись кремния	1693,0

Силы притяжения между ионами или молекулами в твердом теле (кристалле) можно характеризовать величиной энергии кристаллической решетки. Это энергия, которая выделяется при образовании грамм-молекулы кристаллического вещества из свободных газообразных ионов или молекул. Например, для кристалла NaCl энергия кристаллической решетки равна 640 кДж/моль (табл. 3).

Металлическую связь для чистых металлов можно характеризовать теплотой сублимации, которая и характеризует необходимую энергию разрыва металлической связи (табл. 4).

Таблица 3

Энергия сил сцепления ионных кристаллов (образованных из компонентов, находящихся в исходном состоянии в виде одноатомных газов) при комнатной температуре

Кристалл	Энергия, кДж/моль	Кристалл	Энергия, кДж/моль
NaF	810,0	Li <sub>2</sub> O	1166,2
NaCl	640,0	Na <sub>2</sub> O	877,8
NaBr	583,1	K <sub>2</sub> O	773,3
NaI	504,9	BeO	1124,4
Na <sub>2</sub> S	869,4	MgO	1011,5
MgS	773,3	CaO	1078,4
CaS	953,0	SrO	1032,5
BaS	944,7	BaO	1007,4

Таблица 4

Теплота сублимации (кДж/моль) чистых металлов при комнатной температуре

Валентность										Переходные			
1		2		3		4		5					
Металл	Теплота	Металл	Теплота	Металл	Теплота	Металл	Теплота	Металл	Теплота	Металл	Теплота	Металл	Теплота,
Li	163	Be	313	Al	230	Ti	418	As	127	V	355	Ru	502
Na	108	Mg	152	Sc	293	Zr	498	Sb	167	Cr	372	Rh	481
K	83	Ca	204	La	376	Hf	301	Bi	200	Mn	309	Pb	460
Rb	79	Sr	196	Ga	277	Ge	355			Fe	393	U	919
Cs	78	Ba	205	In	277	Sn	326			Co	355	W	878
Cu	339	Zn	115	Ti	167	Pb	199			Ni	355	Os	523
Ag	284	Cd	112							Nb	284	Ir	502
Au	385	Hg	61							Mo	669	Pt	531

Молекулярная связь, как правило, характеризуется в несколько десятков раз меньшим значением энергии, чем ионная, ковалентная или металлическая связь.

### 1.8.5. Кристаллическая структура металлов

В твердом состоянии все металлы – кристаллические тела. Большинство конструктивных металлов имеют или кубическую решетку или гексагональную (рис. 9). Объемно-центрированную кубическую решетку имеют  $\alpha$ -железо (железо при температурах, ниже  $900^{\circ}\text{C}$ ),  $\beta$ -железо (при температурах выше  $1400^{\circ}\text{C}$ ), хром, молибден, вольфрам; гранецентрированную кубическую решетку имеют  $\gamma$ -железо (железо при температурах в интервале  $900\text{--}1400^{\circ}\text{C}$ ), алюминий, никель, медь, свинец, платина; гексагональную – цинк, бериллий, магний, титан.

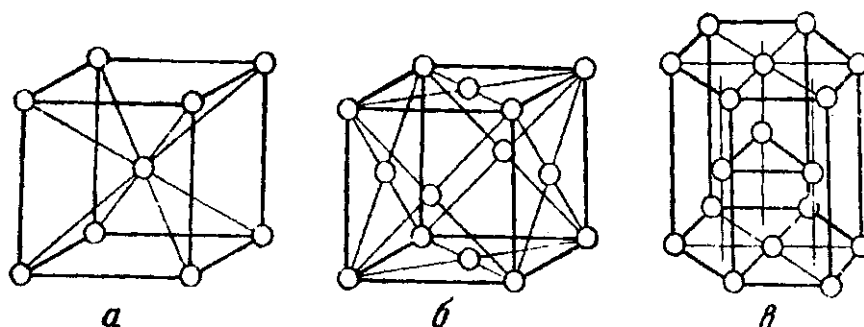


Рис. 9. Типичные кристаллические решетки металлов:

- a* – объемно-центрированная кубическая ( $\alpha$ -Fe, Cr, Mo, W, K, Na);
- б* – кубическая гранецентрированная ( $\gamma$ -Fe, Al, Ni, Cu, Pb, Pt, Ag, Au);
- в* – гексагональная (Zn, Be, Mg, Cd, Ti).

Реальная решетка металлов, взятых даже в виде монокристаллов, так же как и ионных кристаллов, имеет ряд искажений, например пустые места в непрерывной кристаллической решетке, некоторую деформацию кристаллической решетки, сопровождаемую изменением параметров; в ней имеются трещины, посторонние включения и т.д. (рис. 10).



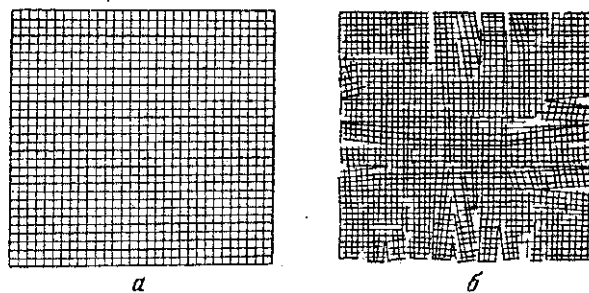


Рис. 10. Схемы структуры кристаллической решетки  
*a* – идеальный кристалл; *б* – реальный кристалл

Обычно все технические металлы представляют собой не отдельные монокристаллы, а сложные комплексы из многих отдельных кристаллитов с неправильной внешней формой. Таким образом, на реальной поверхности металла имеются сечения отдельных кристаллитов различной ориентации, границы между кристаллическими зёрнами, посторонние включения. Это приводит к тому, что металлическая поверхность является неоднородной.

Ион-атомы металлов на поверхности не насыщены, имеют свободные связи и могут, следовательно, насыщать свои связи за счет адсорбции. Нейтральные молекулы адсорбируются за счет молекулярных, ван-дер-ваальсовых сил. Ионы и полярные молекулы адсорбируются с образованием двойных электрических слоев.

## 1.9. Основные данные об электролитах

### 1.9.1. Электролитическая диссоциация

Большое значение для протекания коррозионных процессов в жидких средах имеют свойства растворов электролитов. При растворении в воде солей, кислот, оснований происходит их электролитическая диссоциация, т. е. расщепление этих веществ на свободные, независимо перемещающиеся ионы.

В ионном кристалле соли в узлах решетки находятся не атомы, а ионы. Сила взаимодействия  $F$  между зарядами этих ионов  $q_1$  и  $q_2$  подчиняется закону Кулона:

$$F = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_1 q_2}{\epsilon r^2}$$

где  $r$  – расстояние между ионами;

$\epsilon_0$  – электрическая постоянная;

$\epsilon$  – относительная диэлектрическая проницаемость среды.

Диэлектрическая проницаемость воды, как известно, значительно больше, чем многих других веществ или вакуума. Значения диэлектрических постоянных для некоторых сред следующие:

Вакуум и воздух	1
Вода	80
Гексан	1,9
Бензол	2,3
Этиловый спирт	26

Из закона Кулона следует, что сила электростатического притяжения между разноименно заряженными ионами значительно уменьшится, если эти ионы будут перенесены в такую среду, как вода. Электролитами могут быть и неводные растворы солей, а также расплавы солей и, в меру подвижности ионов, даже и сами твердые ионные кристаллы. Наряду с веществами, почти полностью распадающимися на ионы при растворении (сильные электролиты), некоторые вещества, например органические кислоты и их соли, дают при растворении только частичную диссоциацию (слабые электролиты).

### ***1.9.2. Гидратация***

Недиссоциированные молекулы воды не представляют собой электрически нейтральных частиц благодаря тому, что в молекуле воды катионы водорода и анион кислорода находятся не на одной прямой линии, но под некоторым углом ( $105^\circ$ ), как это показано на рис. 11. В электрическом отношении такая молекула ведет себя, как диполь.

Взаимодействие ионов растворенной соли с диполями воды вызывается силами электростатического притяжения. Поэтому вокруг каждого иона в

зависимости от величины его заряда образуется оболочка из диполей воды (явление гидратации), как это показано на рис. 12.

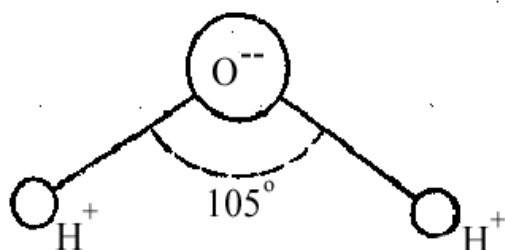


Рис. 11. Схема строения молекулы  $H_2O$



Рис. 12. Схематическое строение гидратированного катиона металла

Благодаря гидратации эффективный радиус иона как бы увеличивается, вследствие чего подвижность гидратированных ионов значительно уменьшается. Процесс гидратации сопровождается выделением энергии, в то время как процесс дегидратации требует затраты энергии. Кроме диполей воды, ион может покрываться и оболочкой из других диполей. В таком, более общем случае, это явление носит название *сольватации*.

### 1.9.3. Водородный показатель (pH)

Вода диссоциирует на ионы водорода  $H^+$  и ионы гидроксила  $OH^-$ . Ионное произведение воды, т. е. произведение активностей ионов водорода и ионов гидроксила для воды (и, приближенно, также и для водных растворов солей, оснований и кислот), есть величина постоянная, приблизительно (при  $25^\circ C$ )

равная  $10^{-14}$ , т. е.

$$a_{\text{H}^+} a_{\text{OH}^-} = \text{const} \approx 10^{-14},$$

где  $a_{\text{H}^+}$  – активность ионов водорода;

$a_{\text{OH}^-}$  – активность ионов гидроксила в грамм-эквивалентах в литре.

Логарифм активности водородных ионов, взятый с обратным знаком, получил название *водородного показателя* рН.

Таким образом,

$$\text{pH} = -\lg a_{\text{H}^+}.$$

Для чистой воды и для нейтральных растворов солей  $a_{\text{H}^+} = a_{\text{OH}^-} = \sim 10^{-7}$  и, следовательно, значение  $\text{pH} = 7$ . В кислых растворах сильно возрастает активность  $a_{\text{H}^+}$  и, следовательно, падает активность  $a_{\text{OH}^-}$ ; в щелочных, наоборот, возрастает активность  $a_{\text{OH}^-}$  и, следовательно, падает активность  $a_{\text{H}^+}$ . В связи с этим кислые растворы будут иметь рН меньше 7, щелочные – больше 7. Величина активности  $a = cf$ , т. е. активность равна концентрации, выраженной в грамм-эквивалентах на литр ( $c$ ), умноженной на коэффициент активности. Коэффициент активности ( $f$ ) отражает суммарный эффект взаимодействия между ионами. Для многих вопросов коррозии, ради простоты можно вместо величины активности с некоторым приближением пользоваться величиной концентрации ионов.

#### ***1.9.4. Электропроводность***

Механизм электропроводности имеет большое значение для понимания процессов коррозии. По проводимости электрического тока все твердые и жидкие вещества можно условно разделить на четыре класса.

*Металлы* (электронные проводники), имеющие величину удельной проводимости при обычных температурах от  $10^8$  до  $10^6$   $\text{ом}^{-1}\text{м}^{-1}$ . Проводимость в металлах определяется движением свободных электронов. Металлы имеют отрицательный температурный коэффициент проводимости, т. е. их проводимость увеличивается с понижением температуры.

*Полупроводники*, имеющие величину удельной проводимости от  $10^7$  до

$10^{-8} \text{ ом}^{-1}\text{м}^{-1}$ . Проводимость полупроводников определяется перемещением свободных электронов, которые, однако, в отличие от металлов, появляются в зоне проводимости благодаря тепловой флуктуации, освещению и др. факторам ( $n$  – проводимость), или так же перемещением связанных (ковалентных) электронов по вакантным местам (дыркам) валентной зоны ( $p$  – проводимость или дырочная проводимость). Полупроводники имеют положительный температурный коэффициент проводимости (при понижении температуры к абсолютному нулю по характеру своей проводимости они приближаются к изоляторам). Важнейшие типы полупроводников следующие:

1. Атомные полупроводники (B, Si, Ge, Te, Se, Sn).
2. Полупроводники с ионной решеткой ( $\text{Cu}_2\text{O}$ , NiO, ZnO, TiO, NaCl).
3. Интерметаллические соединения металлов, как, например,  $\text{Mg}_3\text{Sb}_2$ , ZnSb, MnSb и некоторые др. типы.

*Изоляторы* или *диэлектрики*, имеющие проводимость порядка  $10^{-8}$ – $10^{-16} \text{ ом}^{-1}\text{м}^{-1}$ . Носители тока в диэлектриках почти отсутствуют, лишь в небольшой степени наблюдается ионная проводимость. Типичными диэлектриками являются слюда, фарфор, кварц, янтарь, эбонит, полиэтилен и некоторые другие высокополимерные материалы, а также предельные твердые и жидкие углеводороды.

*Электролиты* имеют электропроводность в интервалах 10 до  $10^{-8} \text{ ом}^{-1}\text{м}^{-1}$ . Носителями зарядов являются положительно или отрицательно заряженные ионы (катионы или анионы). Электропроводность электролитов сильно возрастает с повышением температуры и особенно с переходом из твердого состояния в жидкое. Типичными электролитами являются водные (а также некоторые другие, например, спиртовые) растворы кислот, солей и щелочей, расплавы солей и щелочей, а также (в меру подвижности своих ионов) твердые ионные кристаллы солей и некоторых окислов металлов.

Прохождение тока в электронных проводниках, к которым принадлежат металлы и полупроводники, определяется движением электронов и не сопровождается ощутимым переносом массы; наоборот, прохождение тока в

ионных проводниках – электролитах (как растворах, так и ионных кристаллах) – сопровождается переносом вещества. При этом положительно заряженные катионы идут в одну сторону, к катоду, отрицательно заряженные анионы – в обратную, к аноду.

Различие механизмов прохождения электрического тока через металлы и электролиты ведет к тому, что на границах электронного проводника (проводник первого рода) с электролитом (проводником второго рода) разряжается или, наоборот, образуется эквивалентное току количество ионов и, следовательно, выделяется или растворяется эквивалентное току количество вещества. Это положение устанавливается законом Фарадея, по которому прохождение каждых 96 500 кулонов электричества влечет за собой выделение или (в зависимости от направления тока) растворение на электродах 1 грамм-эквивалента вещества.

Перенос электричества осуществляют все ионы раствора (в степени, отвечающей подвижности и активной концентрации иона каждого наименования); однако на электродах в данных условиях могут выделяться далеко не все имеющиеся в растворе ионы. Ионы, не участвующие в электродном процессе, естественно, будут накапливаться в приэлектродном слое электролита (если в растворе нет заметной конвекции).

Следует различать два типа направленного перемещения заряженных частиц (ионов) в растворе:

- 1) перемещение ионов под влиянием электрического поля, или *миграцию*;
- 2) направленное перемещение тех же ионов в сторону их меньшей концентрации, как статистический результат хаотического, беспорядочного теплового их движения, т. е. *диффузию*.

## РАЗДЕЛ 2. ХИМИЧЕСКАЯ КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ

*Химическая коррозия металлов – это самопроизвольное взаимодействие металла с коррозионной средой, при котором окисление металла и восстановление окислительного компонента коррозионной среды протекают в одном акте.* Этот вид коррозии наблюдается при действии на металлы сухих газов (воздуха, продуктов горения топлива и др.) и жидких неэлектролитов (нефти, бензина и др.) и является *гетерогенной химической реакцией* жидкой или газообразной среды (или их окислительных компонентов) с металлом.

Большое число металлических конструкций подвергается разрушению вследствие газовой коррозии и коррозии в жидком топливе при наличии в нем коррозионно-активных составляющих.

Наиболее распространенным и практически важным видом химической коррозии металлов является *газовая коррозия – коррозия металлов в газах при высоких температурах.* Газовая коррозия металлов имеет место при работе многих металлических деталей и аппаратов (металлической арматуры нагревательных печей, двигателей внутреннего сгорания, газовых турбин, аппаратов синтеза аммиака и др.) и при проведении многочисленных процессов обработки металлов при высоких температурах (при нагреве перед прокаткой, ковкой, штамповкой, при термической обработке и др.). Поведение металлов при высоких температурах имеет большое практическое значение и может быть описано характеристиками жаростойкости и жаропрочности.

*Жаростойкостью* называют способность металла сопротивляться коррозионному воздействию газов при высоких температурах.

*Жаропрочностью* называют способность металла сохранять при высоких температурах достаточно высокие механические свойства: длительную прочность и сопротивление ползучести и др.

Эксплуатируемые при высоких температурах металлы должны сочетать хорошую жаростойкость с высокой жаропрочностью.

## 2.1. Термодинамика химической коррозии металлов

Первопричиной химической коррозии металлов является их *термодинамическая неустойчивость* в различных средах при данных внешних условиях, т. е. возможность самопроизвольного перехода металлов в более устойчивое окисление (ионное) состояние с соответствующим уменьшением термодинамического потенциала системы.

Принципиальная возможность самопроизвольного протекания химического процесса определяется знаком изменения термодинамического потенциала. Изобарно-изотермическим потенциалом  $G$  называется характеристическая функция состояния системы, убыль которой в обратимом процессе при постоянных величинах давления  $P$  и температуры  $T$  равна максимальной полезной работе.

Протекающие самопроизвольные изобарно-изотермические процессы сопровождаются уменьшением изобарно-изотермического потенциала. Таким образом, при данных условиях процесс химической коррозии возможен, если

$$\Delta G_T < 0; \quad (2.1)$$

коррозионный процесс невозможен, если

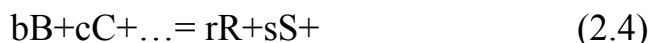
$$\Delta G_T > 0; \quad (2.2)$$

система находится в равновесии, если

$$\Delta G_T = 0 \quad (2.3)$$

Принятым методом расчета изменения изобарно-изотермического потенциала  $\Delta G_T$  является определение его из данных химического равновесия по уравнению изотермы химической реакции.

Если при постоянном давлении и температуре протекает реакция



то изменение изобарно-изотермического потенциала определяется уравнением

$$\Delta G_T = RT \ln \frac{a_R^r a_S^s}{a_B^b a_C^c} - RT \left[ \ln \frac{a_R^r a_S^s}{a_B^b a_C^c} \right]_{\text{равн}} = RT \ln \frac{a_R^r a_S^s}{a_B^b a_C^c} - RT \ln K_a = RT \ln \frac{a_R^r a_S^s}{a_B^b a_C^c} + \Delta G_T^o, \quad (2.5)$$

где  $\Delta G_T$  – изменение изобарно-изотермического потенциала, кал/моль;



$R$  – газовая постоянная;

$T$  – термодинамическая температура, К;

$a_B, a_C, a_R, a_S$  и т.д. – активности реагентов соответствующие исходному состоянию системы;

$[a_B, a_C, a_R, a_S \text{ и т.д.}]_{\text{равн}}$  – равновесные активности реагентов;

$$K_a = \left[ \frac{a_R^r a_S^s}{a_B^b a_C^c} \right]_{\text{равн}} \quad \text{– термодинамическая константа равновесия.}$$

Для реакции в газовой среде и гетерогенных реакций газов с чистыми твердыми и жидкими веществами, если давление в системе не велико,  $K_a = K_p$ , т.е. активности твердых и жидких веществ можно принять равными единице. Величина  $\Delta G_T^\circ = -RT \ln K_a$  – это изменение стандартного изобаро-изотермического потенциала при условии, что реагенты (исходные и конечные вещества) находятся при активностях, равных единице, кал/моль.

Таким образом, с помощью этого метода можно рассчитать изменение изобаро-изотермического потенциала системы и определить термодинамическую возможность протекания реакции коррозионного процесса.

Однако в практических условиях определение вероятности прохождения процесса коррозии можно сделать на основании сопоставления упругости диссоциации, получаемого продукта реакции окисления, и парциального давления кислорода в газовой фазе.

Реакцию окисления металла кислородом при газовой коррозии металлов описывает уравнение



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

$$K_p = 1/(a_{\text{O}_2})_{\text{равн}} = 1/(p_{\text{O}_2})_{\text{равн}} \quad (2.7)$$

Если процесс происходит при постоянном давлении и температуре, то уравнение изотермы (2.5) может быть представлено следующим образом:

$$\Delta G_T = RT \ln \frac{1}{p_{O_2}^{m/n/4}} - RT \ln \frac{1}{(p_{O_2}^{m/n/4})_{равн}} = RT \ln \frac{1}{p_{O_2}^{m/n/4}} - RT \ln K_p = RT \ln \frac{1}{p_{O_2}^{m/n/4}} + \Delta G_T^\circ$$

где  $p_{O_2}$  – парциальное давление кислорода, соответствующее исходному состоянию системы, атм;

$(p_{O_2})_{равн}$  – парциальное давление кислорода, соответствующее равновесному состоянию системы (давление диссоциации оксида), атм;

$m$  – число атомов металла в молекуле оксида;

$n$  – валентность металла;

$K_p$  – константа химического равновесия;

$\Delta G_T^\circ = -RT \ln K_p$  – изменение стандартного изобаро-термического потенциала ( $\Delta G_T$  при  $p_{O_2} = 0,1$  МПа), кал/моль.

Из уравнения (2.8) следует,

$$\Delta G_T = -RT \ln (p_{O_2}/(p_{O_2})_{равн}). \quad (2.9)$$

То есть, химическая реакция окисления металла будет находиться в равновесии, если парциальное давление кислорода и упругость диссоциации оксида станут равными  $p_{O_2} = (p_{O_2})_{равн}$ , или в другом виде  $p_{O_2} = p_{MeO}$ .

Самопроизвольное протекание реакции (2.9) возможно ( $\Delta G_T < 0$ ), если при данных условиях  $p_{O_2} > (p_{O_2})_{равн}$ . При ( $\Delta G_T > 0$ )  $p_{O_2} < (p_{O_2})_{равн}$  реакция будет протекать в обратном направлении. Оксид будет диссоциировать (разлагаться) на чистый металл и кислород.

Следовательно, если нам известны значения упругостей диссоциации оксидов металлов для различных температур, то полагая парциальное давление кислорода равным постоянной величине (для воздуха при нормальных условиях  $p_{O_2}$  равно около 0,2 ат = 0,02 МПа), можно определить температуры термодинамической вероятности процесса окисления.

В табл. 5 приведены значения упругости диссоциации шести оксидов металлов при различных температурах. Из таблицы видно, что упругость диссоциации оксидов для всех металлов возрастает с повышением температуры. Таким образом, термодинамическое сродство металла к кислороду падает. Поэтому, несмотря на то, что повышение температуры

ускоряет химическую реакцию окисления, термодинамическая вероятность этого процесса снижается. Например, серебро при 300 К термодинамически должно окисляться, но уже при 400 К и всех более высоких температурах упругость диссоциации  $\text{Ag}_2\text{O}$  превышает парциальное давление кислорода в воздухе, следовательно, при этих температурах серебро является вполне благородным по отношению к кислороду, т.е. неокисляемым металлом. То же самое должно было бы происходить с медью при температуре выше 2000 К.

Для остальных металлов даже при высоких температурах упругость диссоциации оксидов остается еще достаточно низкой и, следовательно, протекание реакции окисления вероятно.

Таблица 5

Упругость диссоциации оксидов металлов при различных температурах

Т, К	Упругость диссоциации оксидов различных металлов, МПа					
	$2\text{Ag}_2\text{O} \leftrightarrow 4\text{Ag} + \text{O}_2$	$2\text{Cu}_2\text{O} \leftrightarrow 4\text{Cu} + \text{O}_2$	$2\text{PbO} \leftrightarrow 2\text{Pb} + \text{O}_2$	$2\text{NiO} \leftrightarrow 2\text{Ni} + \text{O}_2$	$2\text{ZnO} \leftrightarrow 2\text{Zn} + \text{O}_2$	$2\text{FeO} \leftrightarrow 2\text{Fe} + \text{O}_2$
300	$0,84 \cdot 10^{-5}$					
400	$0,69 \cdot 10^{-1}$					
500	249,0	$0,56 \cdot 10^{-21}$	$3,1 \cdot 10^{-29}$	$1,8 \cdot 10^{-47}$	$1,3 \cdot 10^{-69}$	
600	360,0	$8,0 \cdot 10^{-25}$	$9,4 \cdot 10^{-32}$	$1,3 \cdot 10^{-38}$	$4,6 \cdot 10^{-57}$	$5,1 \cdot 10^{-43}$
800		$3,7 \cdot 10^{-17}$	$2,3 \cdot 10^{-22}$	$1,7 \cdot 10^{-27}$	$2,4 \cdot 10^{-41}$	$9,1 \cdot 10^{-31}$
1000		$1,5 \cdot 10^{-12}$	$1,1 \cdot 10^{-16}$	$8,4 \cdot 10^{-21}$	$7,1 \cdot 10^{-32}$	$2,0 \cdot 10^{-23}$
1200		$2,0 \cdot 10^{-9}$	$7,0 \cdot 10^{-13}$	$2,6 \cdot 10^{-16}$	$1,5 \cdot 10^{-25}$	$1,6 \cdot 10^{-20}$
1400		$3,6 \cdot 10^{-7}$	$3,8 \cdot 10^{-10}$	$4,4 \cdot 10^{-13}$	$5,4 \cdot 10^{-21}$	$5,9 \cdot 10^{-15}$
1600		$1,8 \cdot 10^{-5}$	$4,4 \cdot 10^{-8}$	$1,2 \cdot 10^{-10}$	$1,4 \cdot 10^{-17}$	$2,8 \cdot 10^{-12}$
1800		$3,8 \cdot 10^{-4}$	$1,8 \cdot 10^{-6}$	$9,6 \cdot 10^{-9}$	$6,8 \cdot 10^{-15}$	$3,3 \cdot 10^{-10}$
2000		$4,4 \cdot 10^{-2}$	$3,7 \cdot 10^{-5}$	$9,3 \cdot 10^{-7}$	$9,5 \cdot 10^{-13}$	$1,6 \cdot 10^{-8}$

Если же снизить парциальное давление кислорода или применить обескислороженную или восстановительную атмосферы, то и для этих

металлов также станет термодинамически вероятным не процесс окисления, а, наоборот, процесс восстановления оксида. Это свойство реализуется в большинстве металлургических процессов восстановления металлов из руд.

## 2.2. Понятие о защитной пленке

Если поместить серебряную пластинку в сосуд, наполненный сухими парами йода, то уже через короткое время можно заметить, что поверхность серебра начнет меняться. Сначала появится слабо заметная зеленоватая пленка, затем цвет ее будет изменяться в течение некоторого времени. Наконец, пленка станет темного красно-бурого цвета, и изменения ее цвета прекратятся. Эти изменения внешнего вида серебра связаны с химическим действием йода на серебро. На металле образуется пленка из йодида серебра  $\text{AgI}$ , а изменения ее цвета вызваны ростом пленки и изменением ее толщины. Подобного рода изменения произойдут и с медью при действии на нее  $\text{SO}_2$  или  $\text{H}_2\text{S}$ . На поверхности железа (и многих других металлов) при нагреве на воздухе или кислороде также образуются пленки – продукты реакции между металлом и кислородом. Появление пленок на металлах происходит и при их взаимодействии с жидкостями. Так, пленка йодида серебра появляется на серебре и случае, если пары йода заменить раствором йода в каком-либо органическом растворителе, например, хлороформе, эфире или гексане.

Пленка  $\text{ZnCl}_2$  образуется на цинке при действии на него раствора  $\text{HCl}$  в сухом бензоле.

Экспериментально установлены следующие особенности возникновения пленок на металлах:

1. Пленка является результатом коррозионного действия реагента на металлическую поверхность, т. е. представляет продукт коррозии.
2. Пленка образуется непосредственно на поверхности металла в тесном физическом контакте с ним.

Также установлено, что в начальный момент действия реагента на металл может образоваться только мономолекулярная пленка, т. е. пленка, состоящая

из одного слоя молекул, толщиной, равной размеру образующейся молекулы (например, йодида). Такая пленка достаточно хорошо проницаема и ее толщины не достаточно для полного прекращения коррозионного воздействия среды на металл, т.е. пленка не изолирует металл полностью от агрессивной среды. Пленка оказывается проницаемой для реагента и поэтому реагент (например, йод) может, пройдя через пленку (например,  $\text{AgI}$ ), достигнуть второго слоя атомов металла ( $\text{Ag}$ ) и превратить его в продукты коррозии, т. е. в ту же пленку.

Образовавшаяся полимолекулярная пленка продуктов коррозии еще сильнее препятствует прохождению через нее действующего реагента. В этом случае говорят, что пленка обладает защитным действием. Понятно, что достичь «свежих» атомов металла для йода будет теперь труднее, так как необходимо уже преодолеть два слоя молекул ( $\text{AgI}$ ). При образовании еще более толстой пленки действующему реагенту будет все труднее проходить через нее и достигать атомов металла. Таким образом, развитие процесса коррозии, который можно оценить количеством атомных слоев металла, превращенных в продукты коррозии, в то же время ведет к утолщению пленки и, следовательно, к затруднению дальнейшего хода коррозии, так как действующий реагент на пути к металлу принужден преодолевать все более и более толстую пленку продуктов коррозии. То есть, возникающая вследствие коррозии на металле защитная пленка (представляющая, в сущности, продукты коррозии) тормозит дальнейшее развитие коррозионного процесса. Поскольку защитная пленка сама является продуктом коррозионного воздействия на металл, можно говорить о том, что по мере развития процесса коррозии возрастает и процесс самоторможения. Это наблюдается только в том случае, если: а) продукты коррозии образуются и остаются на металле в виде пленки, б) если возникающая таким образом пленка продуктов коррозии обладает определенным защитным характером. Если бы пленка была абсолютно защитной, т. е. уже мономолекулярного слоя было бы достаточно для полной изоляции металла от действующего реагента и коррозия прекратилась бы в

момент ее возникновения. Если бы пленка совершенно не обладала защитным действием, т. е. была абсолютно проницаемой, то процесс коррозии шел бы независимо от образования и роста пленки, и никакого самоторможения процесса по этой причине не наблюдалось бы. Защитное действие пленок проявляется, прежде всего, в торможении собственного процесса коррозии. Если защитную пленку каким-либо образом удалить, то скорость коррозии резко увеличится. Цинк, помещенный в раствор HCl в сухом бензоле, сначала растворяется довольно энергично, но по мере роста защитной пленки ZnCl<sub>2</sub> реакция постепенно замирает и, наконец, становится совсем медленной. Образование пленки ZnCl<sub>2</sub> может происходить здесь потому, что ZnCl<sub>2</sub> слабо растворим в сухом бензоле. Как только бензол окажется насыщенным ZnCl<sub>2</sub> что происходит довольно быстро, продукты коррозии (ZnCl<sub>2</sub>) начинают образовывать защитную пленку на металле. Если теперь в раствор добавить воды, то скорость коррозии снова резко увеличится. Это вызывается тем, что ZnCl<sub>2</sub> хорошо растворим в воде и при добавлении воды разрушается (растворяется) образовавшаяся защитная пленка, что позволяет HCl без препятствий взаимодействовать с металлом.

Идея образования защитной пленки при коррозии принадлежит знаменитому английскому физику и химику М. Фарадею. В 1836 г. он впервые высказал предположение о том, что кислород способен при взаимодействии с металлом образовывать пленку из оксида металла. Такая пленка при некоторых условиях способна защищать металл от дальнейшего воздействия на нее коррозионной среды. Впоследствии идея защитной пленки была многократно использована и разрабатывалась многими учеными для объяснения явлений коррозии и пассивности металлов.

### **2.3. Показатели химической коррозии**

Состояние поверхности металла после газовой коррозии уже дает некоторое представление об интенсивности процесса. Если на поверхности металла имеется толстый слой продуктов коррозии в виде более или менее

плотно закрепленной пленки, то считают, что металл сильно пострадал от коррозии. Если же на поверхности металла имеется лишь тонкая оксидная пленка, то говорят, что металл почти не подвергся коррозионному воздействию агрессивной среды.

Значительно более полные данные получают при количественной оценке коррозионного воздействия. Коррозия представляет процесс разрушения металла – превращения его в соединения (в случае окислительной среды – в оксид). Поэтому скорость химической коррозии металлов определяют по изменению во времени ( $t$ ) одной из величин ( $y$ ): глубины проникновения коррозионного разрушения в металл  $\Pi$ ; толщины образующейся на металле пленки продуктов коррозии  $h$ ; изменения массы металла  $m$  или объема реагирующего с металлом газа  $V$ , отнесенные к единице поверхности металла; изменение механических свойств металла (например, предела прочности  $\sigma_B$ ) или его электрического сопротивления  $R$ , выраженные в процентах, и т. д.

Имея эти данные, определяют или истинную скорость коррозии (если процесс неравномерный) или, что делают чаще, среднюю скорость процесса коррозии за выбранный промежуток времени.

*Истинная (или мгновенная) скорость коррозии металла в момент времени  $t$*  равна первой производной величины  $y$  по времени  $t$ , ( $dy/dt$  при  $t = t_1$ ). Она может быть определена графическим дифференцированием по тангенсу угла наклона касательной к построенной кривой процесса коррозии  $y = f(t)$  в точке с координатами  $t = t_1$  и  $y = y_1$ .

Для количественного выражения средней скорости процесса приняты следующие показатели коррозии: глубинный, изменения массы, объемный, механический и др.

*Глубинный показатель коррозии* (проникновение коррозии)  $K_n$  – глубина (средняя или максимальная) коррозионного разрушения металла  $\Pi$  в единицу времени  $t$  (например, мм/год):  $K_n = \Pi/t$ . Глубинный показатель коррозии пригоден как для равномерной, так и для неравномерной и местной коррозии и весьма удобен для сравнения скоростей коррозии различных металлов с

разными плотностями.

*Показатель изменения толщины образующейся на металле пленки продуктов коррозии  $K_h$*  – изменение толщины образующейся на металле пленки продуктов коррозии  $\Delta h$  в единицу времени  $t$  (например, мм/год):

$$K_h = \Delta h/t.$$

*Показатель изменения массы* – изменение массы образца металла в результате коррозии, отнесенное к единице поверхности металла  $S$  и к единице времени  $t$  (например, г/(м<sup>2</sup>ч):

$$K_m = \Delta m/t.$$

*Объемный показатель коррозии  $K_{объемн}$*  – объем поглощенного или выделившегося в процессе коррозии металла газа (например, кислорода)  $\Delta V$ , приведенный к нормальным условиям (т. е.  $T = 0^\circ \text{C}$  и  $P = 0,1 \text{ МПа}$ ) и отнесенный к единице поверхности металла и к единице времени [например, см<sup>3</sup>/(см<sup>2</sup>ч)]:

$$K_{объемн} = \Delta V/S t.$$

*Механический показатель коррозии  $K_{мех}$*  – изменение какой-либо величины механических свойств металла за определенное время коррозионного процесса, выраженное в процентах. Например, изменение предела прочности металла – *прочностной показатель коррозии*

$$K_\sigma = (\Delta\sigma_B/\sigma_{B0}) 100\% \text{ за время } t,$$

где  $\sigma_B$  – изменение предела прочности при растяжении за время  $t$  коррозии;

$\sigma_{B0}$  – предел прочности при растяжении до коррозии.

*Показатель изменения электрического сопротивления  $K_R$* , применяемый при исследовании тонкого листового материала и проволоки – изменение электрического сопротивления образца металла за определенное время коррозионного процесса:

$$K_R = (R_o - R_1)/R_o \text{ за время } t,$$

где  $R_o$  – электрическое сопротивление до коррозии.

$R_1$  – электрическое сопротивление за время коррозии  $t$ .



## 2.4. Пленки на металлах

Большинство металлов при взаимодействии с кислородом воздуха или другими окислителями покрываются пленкой оксида или другого соединения. Принято считать, что взаимодействие окислителя с чистой поверхностью металла протекает в три этапа:

- ) адсорбция кислорода или окислителя;
- ) образование зародышей пленки;
- ) рост сплошной оксидной пленки.

Прежде чем перейти к анализу этих этапов, рассмотрим процесс адсорбции.

### 2.4.1. Общие понятия об адсорбции

Частицы, находящиеся на поверхности твердого тела, обладают избыточной энергией. Эта энергия обуславливает их взаимодействие с частицами окружающей среды. Захват поверхностью твердого тела частиц окружающей среды является энергетически выгодным процессом, так как при этом понижается термодинамический потенциал системы. Этот процесс протекает самопроизвольно и всегда с положительным тепловым эффектом. Захват поверхностью раздела посторонних ей частиц называется *адсорбцией*, твердое тело — *адсорбентом*, а адсорбируемое вещество – *адсорбатом*.

Поверхность металла в любой среде, кроме высокого вакуума, покрыта слоем адсорбата, который оказывает влияние на кинетику коррозии. Этот слой может либо ускорить, либо замедлить коррозию в зависимости от конкретной среды, внешних условий и природы металла. На воздухе поверхность металла адсорбирует главным образом кислород и водяной пар. Адсорбционный слой меняет реакционную способность поверхности металла и, в частности, кинетику его окисления.

Непосредственной причиной адсорбции являются силы Ван-дер-Ваальса и силы химической связи.

В зависимости от природы связей различают два типа адсорбции:

а) *физическую* или Ван-дер-Ваальсову адсорбцию, которая характеризуется обычно большой скоростью установления равновесия и сопровождается сравнительно небольшим тепловым эффектом, близким к теплоте конденсации адсорбата (до 20-25 кДж/моль);

б) *химическую* адсорбцию или хемосорбцию, которая осуществляется за счет сил химического взаимодействия и сопровождается высоким тепловым эффектом (сотни килоджоулей на моль) и протекает с меньшей скоростью. Хемосорбция иногда называется активированной адсорбцией. Она сопровождается более высоким тепловым эффектом, близким к тепловому эффекту химической реакции между адсорбентом и адсорбатом.

При физической адсорбции толщина слоя адсорбата может достигать нескольких молекул (многослойная адсорбция). Нередко на хемосорбированном мономолекулярном слое происходит физическая многослойная адсорбция.

Частицы адсорбата, удерживаемые на поверхности адсорбента силами химической связи, располагаются в общем случае так, что не образуют молекул химического соединения, если оно газообразно, или определенной кристаллической решетки, если оно представляет твердое тело. Но перегруппировка хемосорбированных частиц и частиц адсорбата может со временем привести к образованию химического соединения. Так, слой хемосорбированного кислорода на металлах может превратиться в слой оксида.

Следует отметить, что имеется определенная вероятность процесса, при котором адсорбированная частица, преодолев силы притяжения, может покинуть адсорбционный слой. Последний процесс (десорбция) тем вероятнее, чем меньше концентрация адсорбата у поверхности и чем менее прочна связь между адсорбентом и адсорбатом.

Количество адсорбированного вещества  $g$ , отнесенное к единице поверхности или к единице веса порошка, зависит от температуры и концентрации адсорбата. Величина  $g$  может быть выражена в различных единицах (вес, объем, число молей). Связь между концентрацией или

давлением газа  $p$  (если адсорбат газообразен) и  $g$  при  $T = \text{const}$  называется изотермой адсорбции. Зависимость  $g$  от  $T$  при  $p = \text{const}$  представляет изобару, а между  $p$  и  $T$  при  $g = \text{const}$  – изостеру.

Примером изобары может служить кривая, приведенная на рис. 13.

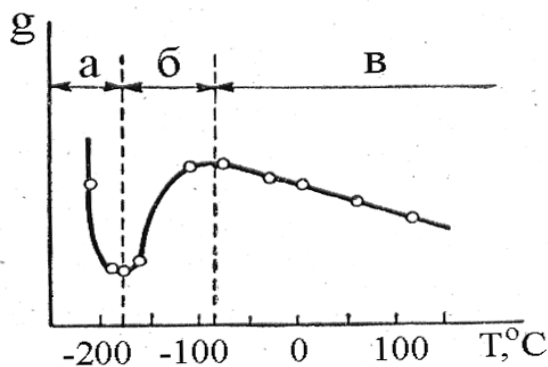


Рис. 13. Изобара адсорбции водорода на никеле при  $P_{H_2} = 0,026$  МПа

Из рисунка видно, что физическая и химическая адсорбция уменьшаются с ростом температуры, но переход от физической к химической сопровождается увеличением  $g$ . Если бы хемосорбция была невозможна на данном адсорбенте, то зависимость  $g - T$  ограничилась бы областью **a**. Физическая адсорбция получает развитие при низких температурах, близких к температуре конденсации адсорбата, когда Ван-дер-Ваальсовы силы могут проявиться особенно отчетливо.

При  $g = \text{const}$  получается изостера (рис. 14). В данном случае величину  $g$  выражают в единицах объема адсорбированного газа.

На рис. 13 область **a** – это область физической адсорбции, обратимой относительно температуры, **б** – область смешанной физической и химической адсорбции, необратимой относительно температуры и **в** - область химической адсорбции, обратимой относительно температуры.

Связь между равновесным давлением адсорбата  $p$ , температурой  $T$  и тепловым эффектом адсорбции  $g$  дается известным уравнением Клаузиуса – Клапейрона:

$$\frac{d \ln p}{dt} = \frac{g}{RT^2}.$$

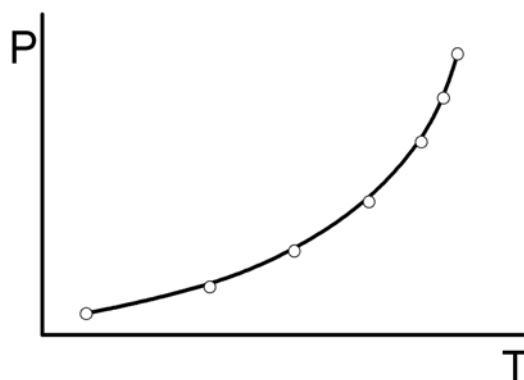


Рис. 14. Изостера адсорбции

#### 2.4.2. Адсорбция окислителей на металлах

Первой стадией взаимодействия металлов с коррозионной средой является адсорбция окислительного компонента среды ( $O_2$ ,  $H_2O$ ,  $CO_2$ ,  $SO_2$ ,  $Cl_2$ ) на поверхности металла. Сопоставление теплоты образования оксидов и адсорбции кислорода на металлах (табл. 6) указывает на химическую природу связи между адсорбентом и абсорбатом в большинстве случаев (за исключением Pd и Pt), т.е. на хемосорбцию атомов кислорода на поверхности металла.

Таблица 6

Теплоты образования оксидов и адсорбция кислорода на металлах

Металл	Оксид	Теплота образования оксида $\Delta H^0_{298}$ , кДж/моль $O_2$	Теплота адсорбции кислорода, кДж/моль $O_2$
Серебро	$Ag_2O$	-61,9	-225,7
Палладий	$PdO$	-175,6	-100,3
Платина	$PtO$	-133,8	-110,8
Медь	$Cu_2O$	-334,4	-501,6
Кобальт	$CoO$	-476,5	-501,6
Никель	$NiO$	-480,7	- 627;-231,6
Вольфрам	$WO_2$	-585,2	- 627;-647,9

Так как свободная энергия адсорбции атомов кислорода превышает свободную энергию диссоциации его молекул, то на первых стадиях процесса

адсорбции пленка состоит из атомов кислорода.

Связь, возникающая между кислородом и поверхностными атомами металла, часто ионная: металл отдает атому кислорода два электрона (рис. 15, а). Возникающая при этом связь отличается от связи кислорода с металлом в оксиде. Она значительно сильнее, по-видимому, за счет энергии поляризации, так как атом кислорода испытывает действие поля, создаваемого нижележащими атомами металла.

Такова же связь и у других окислителей, обладающих, аналогично кислороду, гораздо большим электронным сродством, чем адсорбент – металл. Внешняя поверхность адсорбированной пленки при этом заряжена отрицательно, а внутренняя – положительно. Адсорбция молекул окислителей, например  $H_2O$ , у которых связь с металлом осуществляется через атом кислорода, сопровождается обменом электронов в обратном направлении: атом кислорода отдает электроны металлу (рис. 15,б). В этих случаях полярность адсорбированной пленки обратна указанной выше: внешняя поверхность пленки заряжена положительно, а внутренняя отрицательно.

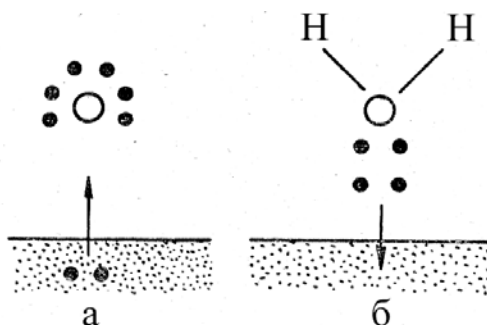


Рис. 15. Обмен электронами в процессе химической адсорбции атома кислорода (а) и молекул паров воды (б) на металле

Выбор адсорбированных центров при адсорбции окислителя определяется расположением атомов металла на поверхности и зависит, таким образом, от кристаллографической ориентации поверхности (рис. 16). Для каждого типа кристаллической плоскости наблюдается наиболее вероятная конфигурация адсорбционного слоя, соответствующая требованиям геометрической природы и количеству связей, реализуемых между металлом и окислителем.

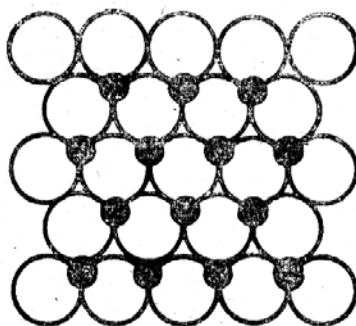


Рис. 16. Распределение атомов кислорода на поверхности металлов с ГЦК решеткой

После насыщения поверхности металла хемосорбированным окислителем, что происходит практически мгновенно и приводит к образованию монослоя окислителя, при низких температурах может иметь место и физическая адсорбция молекул окислителя за счет ван-дер-ваальсовых сил поверх хемосорбированного слоя (рис. 17).

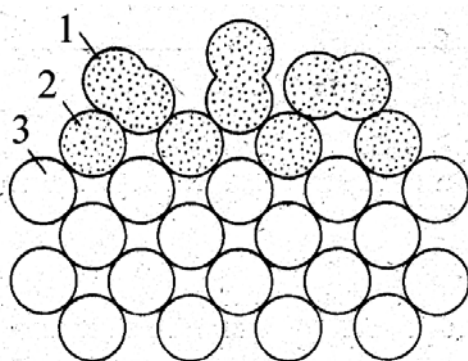


Рис. 17. Сосуществование химической и физической адсорбции:

- 1—адсорбированные молекулы  $O_2$ ;
- 2—хемосорбированные атомы, 3 —атомы металла

Итак, на первых стадиях адсорбции:

- образуется адсорбционная пленка, составляющая доли монослоя, которая термодинамически более стабильна, чем оксид металла;
- адсорбционная пленка состоит из атомов кислорода, так как свободная энергия адсорбции атомов кислорода превышает свободную энергию диссоциации его молекул;

- атомы металлов входят в состав адсорбционной пленки и образуют относительно стабильную двухмерную структуру из ионов кислорода (отрицательно заряженных) и металла (положительно заряженных).

### ***2.4.3. Образование зародышей оксидной пленки***

Второй стадией взаимодействия металлов с коррозионной средой является образование зародышей пленки. На начальной стадии процесса коррозии, трудно отличить хемосорбированный слой кислорода от плоского тонкого слоя новой фазы – оксида. Такая фаза будет сформирована лишь в том случае, если взаимное расположение анионов кислорода  $O^{2-}$  и катионов металла будет отвечать расположению их в нормальной или несколько искаженной кристаллической решетке оксида. Для этого толщина оксидного слоя должна быть не менее, чем размер одного элемента решетки оксида.

Переход от хемисорбированного слоя кислорода к оксиду требует подвижности катионов металла и анионов кислорода. Поэтому образование оксида происходит быстрее при повышенной температуре. Также полагают, что если существует кристаллохимическое соответствие между решетками металла и оксида (то есть, если тип решетки их одинаков), а расстояние между ионами металла оксиде и в решетке металла близки, то оксид образуется легче.

Рассмотрим схему образования оксидных пленок на начальных стадиях взаимодействия металла с кислородом (рис. 18). Самый верхний слой металла с совершенно чистой поверхностью состоит из электронов, очень слабо связанных с соответствующими атомами металла (рис. 18, а). В силу большого сродства молекулы кислорода к электрону она захватывает электрон и переходит в молекулярный ион  $O^{2-}$  с соответствующим образованием положительного иона металла на поверхности (рис. 18, б). Между обоими ионами возникает химическая связь, но одновременно из-за отрицательного заряда молекулярного иона его отталкивают отрицательные заряды поверхности с соответствующей ориентировкой этого иона (рис. 18, в). Следующий этап состоит в перераспределении зарядов и масс на поверхности,

при котором молекулярный ион кислорода оказывается симметрично окруженным положительными ионами металла, возникающими в результате взаимодействия с другими кислородными молекулами (рис. 18, г). После того как образовался такой поверхностный смешанный слой (рис. 18, д), может происходить новая адсорбция молекул кислорода, новое перераспределение зарядов и масс (движение катионов наружу, а кислородных ионов – на освобождающиеся места под поверхностью нижележащего металла, рис. 18, е).

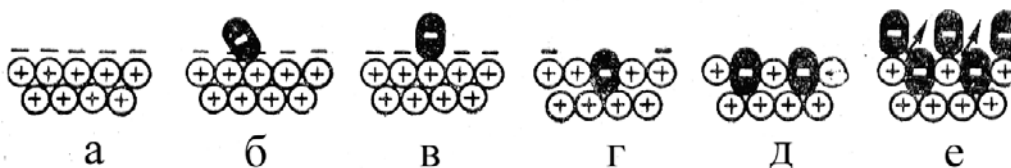


Рис. 18. Схема образования окисных пленок на начальных стадиях коррозии

Таким образом, наличие первого кислородного слоя вызывает движение атомов металла наружу, возникновение второго кислородного слоя – дальнейшее движение атомов металла и т. д. Любые дополнительные слои адсорбированного кислорода связаны еще слабее, и наружные слои становятся подвижными при повышенных температурах, о чем свидетельствуют рентгенограммы, отвечающие аморфной структуре поверхностных слоев. Вероятно, ионы металла входят в многослойную адсорбционную пленку в нестехиометрических количествах и к тому же относительно подвижны. Например, обнаружено, что скорость поверхностной диффузии атомов серебра и меди выше в присутствии адсорбированного кислорода, чем в его отсутствие.

Свободная энергия адсорбции на моль кислорода снижается с увеличением количества адсорбированного кислорода (связь кислород – субстрат становится слабее), поэтому многослойная адсорбция кислорода на металле способствует в конечном счете превращению его в кристаллический стехиометрический оксид.

То есть, происходит непрерывный процесс перестройки атомов металла и кислорода от строения слоя хемосорбированного кислорода к строению структуры оксида (см. рис. 19).



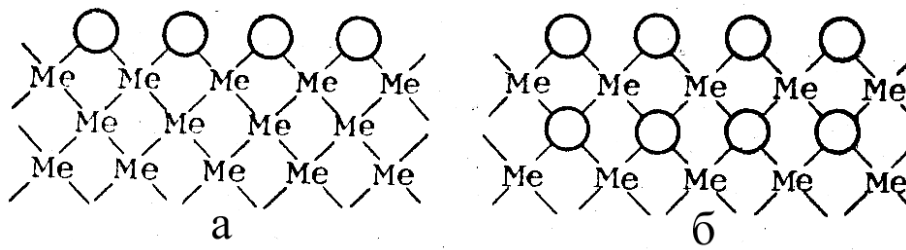


Рис.19. Схема строения слоя хемосорбированного кислорода на металле (а) и строения оксида (б)

Образование оксида начинается преимущественно на участках поверхности металлов, где активнее идет процесс адсорбции (поверхностные вакансии, выступы и другие дефекты). Там, в первую очередь, появляются зародыши оксидной пленки. В начальный момент тонкий слой оксида (в несколько десятков ангстрем) имеет мелкокристаллическую структуру. Ориентация кристаллитов его обычно не связана с ориентацией кристаллитов металла (подложки). При низкой температуре такой слой стабилен и не способен развиваться с заметной скоростью. Но при повышении температуры на нем возникает отдельные более крупные зародыши оксида. Зародыши постепенно разрастаются в ширину, разделяющая их пленка мелкокристаллического оксида перестраивается в более крупные кристаллы. С течением времени зародыши захватывают всю поверхность металла и первичная мелкокристаллическая пленка оксида полностью перекристаллизовывается в более крупные кристаллы. Схема превращения первичной пленки в сплошной компактный слой оксида, состоящий из соединившихся крупных зародышей, показана на рис.20.



Рис. 20. Схема образования и разрастания зародышей на металле

а – первичная мелкокристаллическая пленка оксида;

б – появление зародышей; в – рост зародышей вдоль поверхности металла;

г – сплошная компактная пленка оксида.

Таким образом, при химическом взаимодействии окислительный компонент внешней среды, отнимая у металла валентные электроны, одновременно вступает с ними в химическое соединение – продукт коррозии, который в большинстве случаев образует на поверхности корродирующего металла пленку. Образование на поверхности пленки продуктов коррозии протекает с самоторможением во времени, если пленка обладает защитными свойствами, то есть затрудняет проникновение реагентов (металла и окислителя) друг к другу.

Рассмотрим процесс перехода адсорбированной пленки в оксидную с позиции термодинамики.

Обычно первые порции кислорода хемосорбируются с высоким тепловым эффектом близким к теплоте образования оксидов. Следующие порции адсорбируются с меньшим тепловым эффектом. В табл. 7 приведены данные, характеризующие взаимодействие кислорода с некоторыми металлами и теплоту адсорбции кислорода на этих металлах.

Таблица 7

Теплота адсорбции кислорода и теплота образования оксидов металла

Металл	Оксид	Теплота образования, кДж		Теплота адсорбции кислорода, кДж/моль
		Оксида	Кислорода	
Cu	Cu <sub>2</sub> O	166,6	333,7	340-500
Ni	NiO	244,5	489.0	230-630
Fe	FeO	266,6	534.4	315
Co	CoO	231,1	462.2	500

Из таблицы видно, что тепловой эффект адсорбции кислорода имеет тот же порядок, что и теплота образования оксида. Поэтому адсорбцию можно рассматривать как химическое взаимодействие, приводящее к образованию зародышей новой фазы – оксида металла. Следовательно, адсорбция кислорода является начальной стадией окисления металла.

Обычно адсорбцию кислорода на металле представляют следующим образом. Вначале на чистой поверхности металла происходит физическая

адсорбция, которая приводит к ослаблению связей между атомами в молекуле кислорода. Молекулы диссоциируют, и атомы кислорода оттягивают электроны от атомов металла. Наступает стадия химической адсорбции, когда смещение электронов к кислороду с образованием ионов  $O^{2-}$  – равносильно образованию зародышей соединения металл – кислород (оксида).

#### ***2.4.4. Классификация пленок на металлах по толщине***

Толщина пленок продуктов коррозии на металлах  $h$  изменяется в широких пределах. Пленки по их толщине принято подразделять на три группы:

- 1) тонкие (невидимые), толщина которых от нескольких ангстрем до 400 Å;
- 2) средние (дающие цвета побежалости), толщина которых от 400 до 5000 Å;
- 3) толстые (видимые), толщина которых свыше 5000 Å и достигает во многих случаях значительной величины (например, окалина на стали).

Для определения толщины  $h$  образующихся на металлах пленок или удельного количества окислившегося при этом металла  $\Delta m$ , а также для изучения свойств пленок применяются различные методы физических исследований.

Жаростойкость металлов, а также законы роста толщины пленок на металлах  $h$  во времени  $t$ , то есть  $h = f(t)$ , в значительной степени зависят от защитных свойств образующихся пленок. Защитные свойства пленки оценивают по скорости окисления и характеру изменения этой скорости во времени.

#### ***2.4.5. Условие сплошности пленок на металлах***

Одна из характерных особенностей процесса химической коррозии заключается в том, что продукты коррозионной реакции образуются непосредственно на тех участках металлической поверхности, которые вступают в реакцию. Дальнейший рост пленки будет зависеть от возможности проникновения через эту пленку коррозионных агентов. В одних случаях

(например, при взаимодействии поверхности серебра или меди с растворами йода или при окислении железа при повышенных температурах) пленки могут расти до заметных толщин, в других они могут быть чрезвычайно тонкими, порядка нескольких молекулярных слоев (например, на цинке, железе, нержавеющей стали в сухом воздухе).

Одним из основных условий, характеризующих способность образованного первичного слоя продуктов коррозии тормозить дальнейшее окисление металла, будет сплошность получаемой пленки.

Защитными свойствами обладают только сплошные, т.е. покрывающие сплошным слоем всю поверхность металла, пленки. Возможность образования такой окисной пленки определяется условием сплошности, сформулированным Пиллидгом и Бедвортсом.

Условие сплошности состоит в том, что молекулярный объем оксида, возникающего из металла и кислорода, должен быть больше объема металла, израсходованного на образование молекулы оксида. В противном случае пленки оксида не хватает, чтобы покрыть сплошным слоем весь металл, в результате чего она получается рыхлой, пористой. Условие сплошности пленок может быть выражено, по данным Пиллинга и Бедвортса, следующими отношениями:

если  $V_{ок}/V_{Ме} < 1$ , то пленка не может быть сплошной;

если  $V_{ок}/V_{Ме} > 1$ , то пленка, может быть сплошной,

здесь  $V_{ок}$  – молекулярный объем оксида;

$V_{Ме}$  – объем металла, израсходованного на образование молекулы оксида.

Отношение объемов оксида и металла может быть рассчитано по формуле

$$V_{ок}/V_{Ме} = [(M \rho_{Ме}) / (m \rho_{ок} A)] ,$$

где  $M$  – молекулярная масса (вес) оксида;

$A$  – атомная масса (вес) металла;

$\rho_{ок}$  – плотность оксида;

$\rho_{Ме}$  – плотность металла;

$m$  – число атомов металла в молекуле оксида.

В табл. 8 приведены значения отношения объемов оксида и металла, рассчитанные для ряда металлов. К металлам, не удовлетворяющим условию сплошности, относятся все щелочные и щелочноземельные металлы (за исключением бериллия).

Таблица 8

Отношение объемов оксида и металла

Металл	Оксид	$V_{ок}/V_{Me}$	Металл	Оксид	$V_{ок}/V_{Me}$	Металл	Оксид	$V_{ок}/V_{Me}$
Li	Li <sub>2</sub> O	0.57	Cd	CdO	1.27	Mo	MoO <sub>2</sub>	2.18
Na	Na <sub>2</sub> O	0.59	U	UO <sub>2</sub>	1.96	Mo	MoO <sub>3</sub>	3.45
K	K <sub>2</sub> O	0.48	U	U <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	3.12	W	WO <sub>2</sub>	1.86
Mg	MgO	0.79	Al	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.31	W	WO <sub>3</sub>	3.36
Ca	CaO	0.63	Ti	TiO <sub>2</sub>	1.76	Fe	FeO	1.77
Sr	SrO	0.66	Zr	ZrO <sub>2</sub>	1.60	Fe	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	2.09
Ba	BaO	0.73	Sn	SnO <sub>2</sub>	1.33	Fe	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.14
Cu	Cu <sub>2</sub> O	1.67	Pb	PbO	1.15	Co	CoO	1.75
Cu	CuO	1.74	Nb	NbO	1.57	Co	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	2.00
Ag	Ag <sub>2</sub> O	1.58	Nb	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2.81	Co	Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.42
Be	BeO	1.67	Ta	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2.32	Ni	NiO	1.52
Zn	ZnO	1.58	Cr	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.02	Pt	PtO	1.56

Выполнение условий сплошности пленки всегда является необходимым, но недостаточным условием. В реальных условиях роста у пленок с  $V_{ок}/V_{Me} \gg 1$  может не быть высоких защитных свойств, как например, у MoO<sub>2</sub> или WO<sub>2</sub> (см. табл. 8). В таких пленках могут возникнуть высокие внутренние напряжения, которые начнут разрушать ее и тем самым значительно уменьшат ее защитные свойства. В качестве такой верхней границы отношения объемов принимают величину 2,5.

Таким образом, можно считать, что достаточно хорошими защитными свойствами обладают пленки металлов, для которых выполняется условие:

$$2,5 > (V_{ок}/V_{Me}) > 1.$$

## 2.5. Законы роста пленок на металле

Третьим этапом взаимодействия металлов с коррозионной средой является рост пленок. Рассмотрим закономерности роста пленок на металлах.

### 2.5.1. Линейный закон роста пленок

Процесс роста пористой (незащитной) пленки состоит из следующих отдельных стадий, протекающих последовательно:

- а) переноса окислителя (например, кислорода) к поверхности раздела металл - газ;
- б) адсорбция окислителя на поверхности металла;
- в) образование оксида.

Если образовавшийся оксид при данной температуре летуч и частично или полностью возгоняется, то имеет место еще одна стадия:

- г) отвод продуктов коррозии из зоны реакции.

Пленки, которые не образуют сплошного слоя ( $V_{\text{ox}}/V_{\text{Me}} < 1$ ), не являются защитными, потому что окисляющий газ может свободно проникать к поверхности металла, адсорбироваться на ней и вступать с металлом в химическую реакцию (см. рис. 21). Скорость роста оксидной пленки определяется активностью химического взаимодействия и, для заданных внешних условий, будет сохраняться постоянной. Скорость коррозии в соответствии с законом действующих масс должна быть пропорциональна концентрации кислорода  $C_o$ :

$$dh/dt = k C_o,$$

где  $h$  – толщина образующейся пленки;

$t$  – время окисления;

$k$  – константа скорости химической реакции.

После разделения переменных и интегрирования получаем:

$$h = k C_o t + A = k_1 t + A.$$

В этом уравнении  $k_1 = kC_o$  – 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, записываем уравнение линейного роста оксидной пленки:

$$h = k_1 t, \quad (2.10)$$

т. е. толщина пленки (или величина химической коррозии) будет пропорциональна времени окисления.

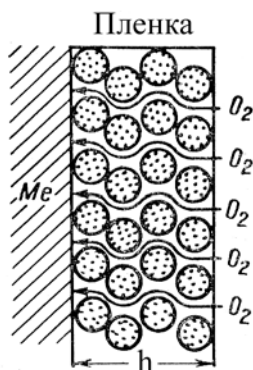


Рис. 21. Схема процесса образования пористой пленки на металле

Рассмотренный линейный закон роста оксидных пленок наблюдается при окислении щелочных и щелочноземельных металлов (рис. 22).

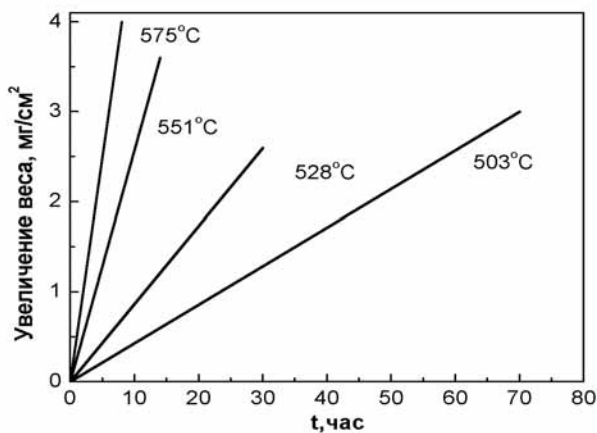


Рис. 22. Окисление чистого магния в атмосфере кислорода при различных температурах

Итак, объяснением постоянной скорости роста пленки, независимо от ее толщины, является предположение об отсутствии защитных свойств пленки и, что процесс роста пленки определяется скоростью химической реакции.

Однако в ряде случаев наблюдается несоответствие между константой скорости реакции и константой скорости окисления.

Окисление хотя и идет с постоянной скоростью, но скорость окисления оказывается заметно более низкой, чем это следует из величины константы скорости реакции. Кроме того, процесс окисления, в зависимости от температуры, коррелирует с температурным коэффициентом для диффузионного процесса, а не с температурным коэффициентом для химической реакции. Для этих случаев рост пленок на металлах с постоянной скоростью может быть объяснен следующим образом.

В начальный период образования первичной пленки на чистой поверхности металла возникает сплошной тончайший слой псевдоаморфного оксида. Этот слой является, как бы кристаллографическим продолжением решетки металла и в нем еще не реализованы возникающие вследствие измененных параметров решетки оксида напряжения. Однако при достижении некоторой критической толщины этого псевдоаморфного слоя оксида имеющиеся в нем внутренние напряжения инициируют его превращение в обычный оксид с присущими ему параметрами решетки и плотностью. Таким образом, оксидный слой состоит из двух слоев: более тонкого сплошного внутреннего слоя, создающего основное торможение диффузии реагентов и, следовательно, роста пленки, и слоя внешнего, обычно более толстого, но не сплошного и не вызывающего заметного торможения прохождения кислорода, несмотря на непрерывное увеличение его толщины в процессе окисления металла (рис. 23).

Тонкий беспористый слой при данной температуре и данных компонентах реакции остается во времени приблизительно постоянным по толщине и определяет постоянство скорости процесса окисления металла во времени. Подобные псевдоаморфные слои наблюдаются экспериментально на цинке и магнии.

Вследствие вышеизложенного установление прямолинейной зависимости в скорости окисления металла можно ожидать только после некоторого



определенного отрезка времени – после того, как псевдоаморфная пленка достигнет своей критической толщины. Начальный участок кривой  $y-\tau$  будет иметь более крутой подъем и, очевидно, не будет прямолинейным. Постоянная скорость роста пленки равна тангенсу угла наклона ( $\text{tg}\beta$ ) касательной (прямая  $MN$ ), проведенной к началу этой кривой при  $\tau = 0$  (рис. 24).

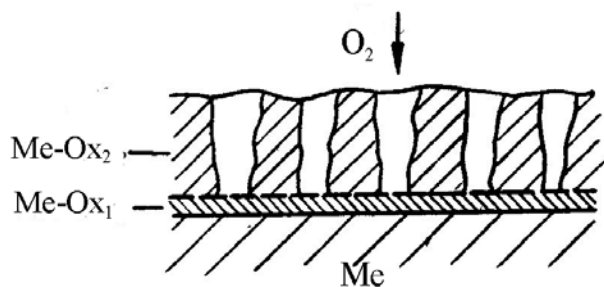


Рис. 23. Схема строения пористых оксидных пленок на металлах  $\text{Me-Ox}_1$  – тонкий, сплошной первичный слой оксида псевдоаморфной структуры, не утолщающийся в процессе окисления металла ( $\text{Me}$ );  $\text{Me-Ox}_2$  – пористый, утолщающийся вторичный слой оксида, образуется в результате постепенной перекристаллизации первичного оксида.

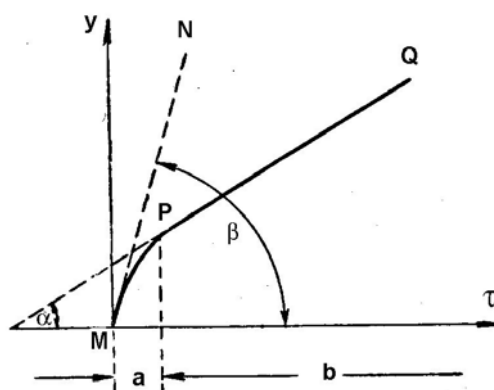


Рис. 24. Начальный ход кривой окисления металла ( $MP$ ) при линейном законе роста пленки во времени.

### 2.5.2. Параболический закон роста пленок

Для металлов, у которых в результате химической коррозии образуются сплошные пленки ( $V_{\text{ox}}/V_{\text{Me}} > 1$ ), процесс коррозии будет тормозиться диффузией реагентов через пленку и по мере утолщения пленки дальнейший ее рост будет все время замедляться.

Процесс роста сплошной оксидной пленки состоит из следующих отдельных стадий:

- а) переход металла в форме ионов и электронов из металлической фазы в оксид;
- б) перемещение ионов металла и электронов в слое оксида;
- в) перемещение кислорода к поверхности раздела оксидная пленка - газ;
- г) адсорбция кислорода на поверхности оксидной пленки;
- д) ионизация адсорбированного кислорода;
- е) перемещение ионов кислорода в слое оксида;
- ж) химическое взаимодействие с образованием оксида.

В зависимости от внешних условий, толщины и качества образующейся оксидной пленки скорость процесса определяется скоростью одной из этих стадий. При обычных температурах реакция окисления протекает по законам химической кинетики, т. е. с увеличением температуры скорость химической реакции быстро увеличивается, а скорость диффузии возрастает очень медленно, в результате чего при высоких температурах скорость коррозии начинает подчиняться законам диффузии. Диффузионный характер процесса проявляется тем резче, чем толще пленка и чем она качественнее.

Следовательно, чем выше защитные свойства пленки, тем меньше скорость ее роста.

Представим сплошную окисную пленку толщиной  $h$ , находящуюся на поверхности окисляющегося металла (рис. 25). Если исходить из преимущественной диффузии кислорода через оксидную пленку, то для определения скорости процесса следует использовать уравнение Фика:

$$dh/dt = dy/dt = D S dc/dy \quad (2.11)$$

Принимаем, что в процессе окисления устанавливается стационарный режим диффузии, т. е. не происходит накопления диффундирующего вещества в каком-либо сечении пленки и сечение, через которое идет диффузия, равным единице ( $S=1$ ), поэтому градиент концентрации – можно заменить постоянным отношением:

$$dc/dy = (C_0 - C)/y.$$

Находим скорость диффузии на единицу площади сечения:

$$dy/dt = D (C_0 - C)/y, \quad (2.12)$$

где  $h, y$  – толщина оксидной пленки;

$t$  – время окисления;

$D$  – коэффициент диффузии кислорода в оксидной пленке;

$C_0$  – концентрация кислорода на внешней поверхности оксидной пленки;

$C$  – концентрация кислорода на внутренней поверхности оксидной пленки;

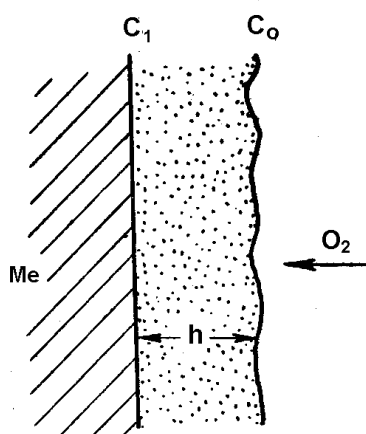


Рис. 25. Схема диффузии кислорода через пленку при окислении металла

Из уравнения (2.12) следует, что скорость диффузии на единицу площади сечения пропорциональна разности концентрации кислорода и обратно пропорциональна толщине слоя оксидной пленки.

Если диффузия является основным контролирующим механизмом процесса, то весь поступивший в зону реакции кислород успевает прореагировать с металлом, накопления кислорода на внутренней поверхности пленки не происходит, то есть  $C \approx 0$  и уравнение принимает следующий вид:

$$dy/dt = D C_0/y, \quad (2.13)$$

т. е. скорость окисления пропорциональна концентрации и обратно пропорциональна толщине пленки.

После разделения переменных и интегрирования получаем уравнение параболического роста пленки (параболического закона роста)

$$y^2 = h^2 = k_2 t. \quad (2.14)$$

Графическое изображение этой зависимости для окисления железа на воздухе при различных температурах приведено на рис. 26, а, а на рис. 26, б показана эта зависимость в логарифмических координатах.

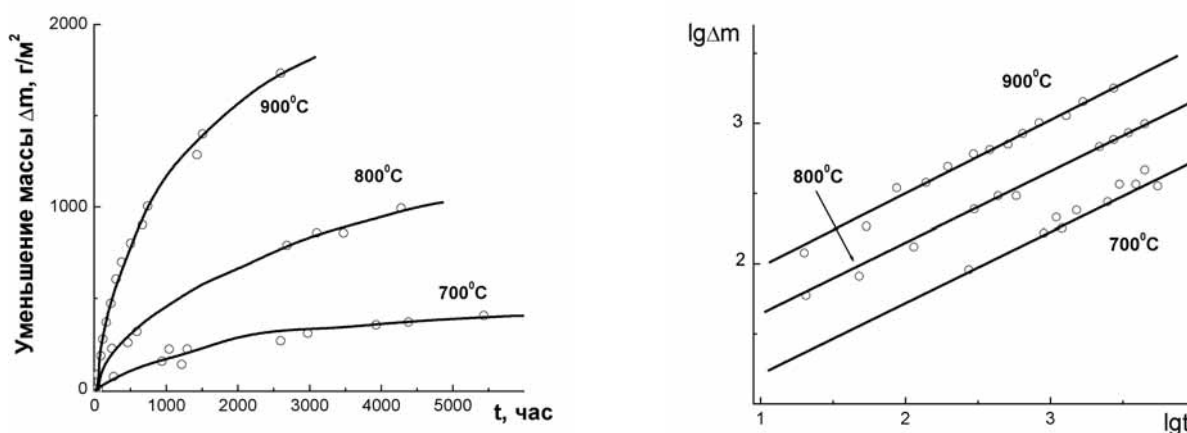


Рис. 26. Окисление железа на воздухе при различных температурах

Если пленка не очень тонкая, то параболическая зависимость роста окисной пленки наблюдается для вольфрама, меди, железа, никеля, а также для галлоидных пленок, например, серебра в парах йода и растворе йода.

Параболический закон роста окисной пленки был установлен Тамманом на примере взаимодействия серебра с парами йода.

### 2.5.3. Более сложный закон для начальных периодов роста пленки

Параболическое уравнение неприменимо для начальных стадий окисления, когда пленка еще очень тонкая. Это вызвано тем, что при выводе уравнения полагали, что процесс роста пленки тормозится только скоростью транспорта реагентов, и скорость диффузии достаточно мала по сравнению со скоростью химической реакции. Если учесть возможность торможения роста пленки за счет скорости химической реакции, т. е. предположить соизмеримость скоростей транспорта кислорода и реакции, то можно вывести формулу, описывающую закон роста сплошных пленок, начиная от самых малых толщин.

Допустим, концентрация реагента (например, кислорода) на внутренней, прилегающей к металлу поверхности слоя окисла равна  $C_1$  и на внешней его поверхности на границе с газовой фазой равна  $C_0$  (рис. 25). Из уравнения (2.12)

находим скорость диффузии через единичную площадку за единицу времени :

$$dh/dt = dy/dt = D (C_o - C_l)/y,$$

где  $D$  – коэффициент диффузии;

$h, y$  – толщина пленки.

С другой стороны, скорость реакции будет пропорциональна концентрации реагентов на внутренней поверхности  $C_l$ , т. е. будет равна

$$dh/dt = dy/dt = K_p C_l,$$

где  $K_p$  – константа скорости химической реакции образования пленки.

В стационарном состоянии количества веществ, реагирующих и диффундирующих, будут равны, т. е., очевидно, в случае установившегося процесса скорость роста пленки будет равна скорости процесса диффузии, а последняя будет равна скорости протекания химической реакции:

$$dy/dt = K_p C_l = D (C_o - C_l)/y. \quad (2.15)$$

Записываем уравнение (2.15) следующим образом:

$$K_p C_l y = D C_o - D C_l,$$

откуда

$$C_l = (D C_o)/(K_p y + D)$$

Делаем подстановку  $C_l$  в уравнение (2.15)

$$dy/dt = C_o (K_p D)/(K_p y + D) \quad (2.16)$$

Из уравнения (2.16) следует, что если толщина пленки уменьшается даже до нуля, то скорость роста пленки не будет бесконечно возрастать, а становится пропорциональной скорости химической реакции.

Если разделить правую часть уравнения на  $K_p D$ , то

$$\frac{dy}{dt} = \frac{1}{\frac{y}{D} + \frac{1}{k_p}} C_o$$

После разделения переменных и интегрирования

$$\frac{y^2}{2D} + \frac{y}{k_p} = C_o t.$$

Или окончательно

$$\frac{y^2}{D} + \frac{2y}{k_p} = k_3 t, \quad (2.17)$$

где  $k_3 = 2C_0$ .

Если пленка достаточно толста, то первый член  $y^2$  велик, и вторым членом, где  $y$  в первой степени, можно с некоторым приближением пренебречь, тогда:

$$y^2 = 2D C_0 t$$

или

$$y^2 = k t,$$

где  $k = 2D C_0$ , т. е. получаем параболическое уравнение.

При малой толщине пленки наоборот, слагаемое с  $y^2$  мал по сравнению со слагаемым с  $2y$ , и уравнение примет вид:

$$y = K_p C_0 t$$

или

$$y = k_1 t,$$

где  $k_1 = K_p C_0$ , т. е. получаем линейное уравнение.

Таким образом, при достаточной толщине пленки ее рост пропорционален  $t^{(1/2)}$  (т.е. процесс контролируется диффузией). При малой толщине пленки или ее большой проницаемости скорость роста будет ближе к линейной зависимости. Очевидно, что при нулевом значении  $t$  скорость роста пленки (тангенс угла наклона касательной к началу кривой) должна, как и в ранее разобранным случае, определяться  $K_p$ - константой скорости химической реакции

#### **2.5.4. Логарифмический закон роста пленок**

Рост очень тонких оксидных пленок на металлах при низких температурах (на меди в кислороде при температуре до 100°C, на тантале при температуре до 150°C, на алюминии, никеле и цинке при температуре до 300°C и др.) во времени идет медленнее, чем это должно следовать из простого диффузионного механизма торможения окисления, приводящего, к параболической зависимости. Для этих металлов экспериментально установлена

логарифмическая зависимость окисления, которая (исключая начальный период роста пленки) описывается таким выражением:

$$y = \ln(k t). \quad (2.18)$$

Откуда скорость окисления равна:

$$dy/dt = k/e^y, \quad (2.19)$$

где  $k$  - константа;

$e$  - основание натуральных логарифмов;

$y$  - толщина пленки;

$t$  - время.

Таким образом, скорость окисления пропорциональна степенной функции от  $y$ , что указывает на гораздо большее торможение роста пленки с увеличением толщины, чем это следует для параболической зависимости.

Логарифмический закон роста пленки экспериментально установлен для алюминия и цинка в интервалах температур 25–225 °С и для железа до 375 °С.

На рис. 23 приведены кривые окисления железа для 305 и 552 °С на воздухе, показывающие логарифмический ход процесса во времени.

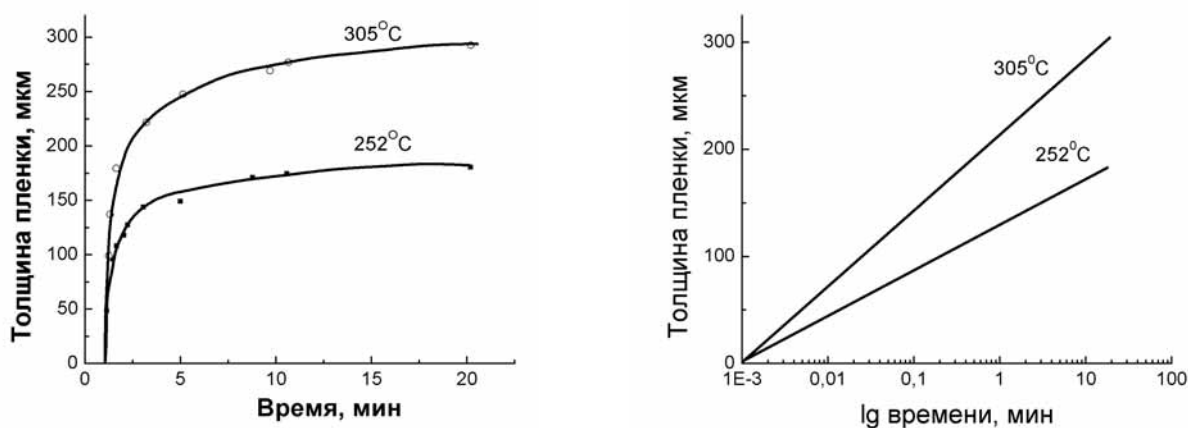


Рис. 27. Логарифмический закон окисления для железа на воздухе

Логарифмический закон наблюдали также при росте толстых пленок на железе при температуре до 400 °С и на никеле до 500 °С.

Есть несколько теорий, объясняющих логарифмический закон роста пленок:

1. Уплотнение внешних слоев пленки происходит за счет больших упругих напряжений сжатия, возникающих во время роста пленки; в связи с этим диффузионные возможности для подвода кислорода уменьшаются.

2. Рост пленок является результатом нестационарных условий диффузии.

3. Рост пленок связан с отсутствием электронной проводимости пленки. Эта теория, кроме того, привлекает для объяснения закона роста пленок некоторые квантовомеханические соображения.

Нужно, однако, заметить, что, в отличие от линейного и параболического закона, для объяснения логарифмического закона роста пленок пока еще не дано всесторонне обоснованной теории и сам механизм торможения при окислении металлов по логарифмическому закону еще не достаточно выяснен.

#### ***2.5.5. Объединенная кривая окисления металлов***

В соответствии с характером окисления металлы можно разделить на три группы. Линейному закону окисления подчиняются: K, Na, Rb, Cs, Ca, Mg; параболическому: Cu, Fe, Ni; логарифмическому: Al, Cr, Zn.

Изменение условий: времени, температуры, состава атмосферы - может приводить к перестановке металлов в этих группах. Например, медь от 300°C до 1000°C имеет параболический, а до 100°C – логарифмический закон окисления. Железо от 500-1100°C имеет параболическую, а до 400°C – логарифмическую зависимость.

В начальный период окисления многие металлы, в общем подчиняющиеся параболической зависимости роста оксида, дают линейный участок. Металлы, подчиняющиеся логарифмической зависимости, в начальный период также дают линейную зависимость. Закономерности роста пленок на металлах во времени и закономерности процессов их окисления можно объединить обобщающей кривой (рис. 28).

В начальный момент окисления чистой поверхности металла процесс роста пленки идет со скоростью, близкой к линейной, определяемой константой скорости химической реакции.



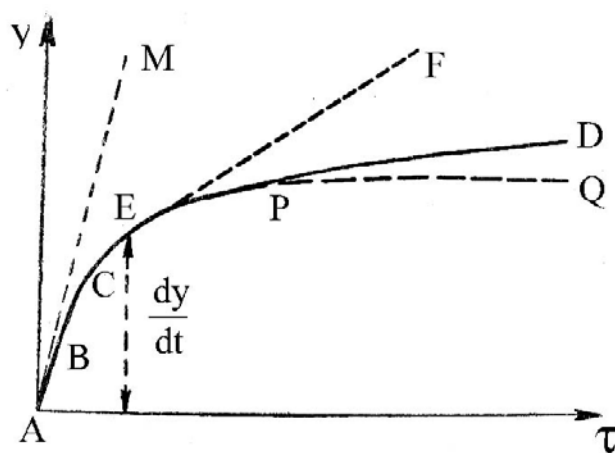


Рис. 28. Объединенная кривая окисления металлов:

ABCEEF – линейный закон;

ABCEPD – параболический закон;

ABCEPQ— логарифмический закон.

На этом участке (AB) кривая окисления близка к прямой AM, тангенс угла наклона которой пропорционален константе скорости химической реакции. Далее, на участке BC, ход кривой определяется уравнением (2.17), включающим член  $y$  в первой и второй степени. С дальнейшим увеличением толщины пленки, например, после точки C, ее рост все ближе подходит к чисто параболическому закону роста. Участок CD будет соответствовать часто наблюдаемой параболической зависимости роста пленок от времени. Таким образом, ABCD – основная кривая окисления металла, получаемая при допущении диффузионного торможения окисления и при условии отсутствия каких-либо осложняющих обстоятельств.

Если растущая пленка после достижения критической толщины сплошной псевдоаморфной пленки переходит при дальнейшем утолщении на внешней ее поверхности в несплошную рыхлую пленку, то, начиная с этого момента (точка E), кривая переходит в прямую; причем точка E может лежать как правее точки C (линейный ход начнется после установления параболической зависимости), так и до точки C (линейный ход начнется до установления такой зависимости).

Следовательно, кривая ABEF соответствует линейному закону роста пленок во времени.

При окислении некоторых металлов (алюминия, хрома, цинка), по мере роста пленки могут появляться причины, ухудшающие возможность протекания встречной диффузии реагентов сквозь защитную пленку. В этом случае, начиная с момента (точка Р) появления добавочных причин для торможения встречной диффузии реагентов (помимо утолщения пленки), кривая будет идти более низко и в частном случае соответствовать логарифмической зависимости.

Очевидно, что точка Р может находиться не только правее точки С, как показано на рис. 28, но также и гораздо левее ее, если добавочное торможение диффузии появится при очень малых толщинах, как, например, у алюминия. Следовательно, кривая АВРQ будет передавать логарифмический закон роста пленок на металлической поверхности во времени.

#### ***2.5.6. Механическое разрушение оксидных пленок в процессе их роста***

В защитных пленках при их росте на металле могут возникать следующие напряжения:

1) внутренние сжимающие напряжения, появляющиеся при росте защитной пленки, который происходит с увеличением объема, так как  $V_{ок}/V_{Me} > 1$  (рис. 29, а);

2) внутренние напряжения сжатия на неровной поверхности металла образуют отрывающие усилия (рис. 29, б);

3) при изменении температуры в защитной пленке возникают внутренние напряжения вследствие различия термических коэффициентов линейного и объемного расширения металла и материала пленки;

4) механические напряжения, возникающие при работе детали в конструкции (при ударах, переменных нагрузках и других механических воздействиях), ухудшающие сохранность защитных пленок на металле.

Эти напряжения могут вызвать механическое разрушение защитных пленок на металлах и частичную или полную потерю их защитных свойств. Это приводит к изменению механизма, контролирующего процесс коррозии, и

скорости роста пленки на поверхности металла. Таким образом, при эксплуатации металлических изделий и конструкций при высоких температурах большое практическое значение имеет сохранность защитной пленки.

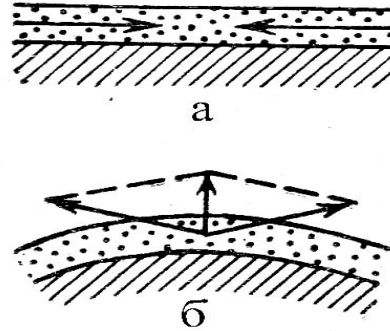


Рис. 29. Внутренние напряжения, возникающие при росте пленки

На *сохранность защитных пленок*, на металлах влияет целый ряд факторов:

- величина и характер внутренних напряжений и внешних механических нагрузок;
- механические свойства защитной пленки, в первую очередь ее прочность и пластичность;
- сцепление защитной пленки с металлом;
- разность в коэффициентах линейного и объемного расширения металла и защитной пленки.

Под влиянием внутренних напряжений бокового сжатия пленки в зависимости от различных условий характер разрушения пленок может заметно различаться. Рассмотрим наиболее типичные случаи разрушения пленок (окалины) в процессе их роста.

1. *Образование пузырей.* Этот вид разрушения оксидной пленки появляется в тех случаях, когда прочность окалины (на разрыв) велика, а ее адгезия к поверхности металла мала. Напряжения сжатия в этом случае релаксируют с образованием пузыря (рис. 30а).

При недостаточной прочности пленки образуются пузыри с разрывом (рис. 30б), что делает пленку газопроницаемой, незащитной. Под пузырем

образуется новая пленка. Такой вид разрушения заметно понижает защитные свойства оксидной пленки. При большом количестве газопроницаемых пузырей эффект их ускоряющего действия статистически складывается и может привести не только резкому перегибу на кривой окисления, но и изменению характера окисления: переходу от параболического закон роста пленки к другому, а, в некоторых случаях, к линейному закону, который характеризует процесс для полностью незащитных пленок.

В некоторых случаях в оксидной пленке образуются газонепроницаемые *микропузыри* (рис. 30в), которые препятствуют диффузии ионов металла и тормозят процесс окисления металла, что может привести к переходу от роста оксидной пленки по параболическому закону (с показателем  $n=2$ ) к ее росту по закону с показателем  $n > 2$ .

2. *Отслаивание* (рис. 30г). Этот вид разрушения пленки для гладкой поверхности менее вероятен, чем разрушение с образованием пузыря, так как в таком случае требуется еще добавочная энергия на разрыв пленки. Однако, если такое разрушение возникло, что может произойти вследствие случайных повреждений на поверхности оксида металла или на углах, то дальнейшее его развитие происходит более легко, чем образование нового пузыря или его рост (нет затраты энергии на изгиб пленки в вершине пузыря). Разрушение отслаиванием, по-видимому, является причиной появления кривых окисления с перегибами резкого усиления окисления, подобных приведенной на рис. 31 (пунктирная кривая показывает параболическую зависимость в случае отсутствия механических разрушений пленки).

3. *Растрескивание* при сдвиге (рис. 30д). Этот вид разрушения характерен для пленок, обладающий большой адгезией и сравнительно малой прочностью. Этот вид разрушения не приводит к удалению пленки на большом участке поверхности и обычно не вызывает резкого увеличения скорости окисления металла, но способствует переходу от чисто диффузионного контроля процесса (параболический закон роста окисной пленки) к диффузионно-кинетическому контролю (рост пленки по закону квадратного уравнения).

4. *Растрескивание на углах.* На острых углах и крутых изгибах поверхности может возникнуть характерное разрушение, связанное с увеличением объема при переходе металла в оксид. Механизм образования разрушения пленок по этой причине приведен на схеме рис. 30, *е*. Здесь уровень  $AB$  и  $AC$  соответствует поверхности металла до окисления. Уровень  $A_1'B'$  и  $A_2'C'$  соответствует положению поверхностей образца после окисления. Видно, что вследствие увеличения объема при окислении первоначальная точка поверхности образца на ребре  $A$  должна претерпеть разрыв на две точки  $A_1'$  и  $A_2'$ . В конечном итоге пространство  $MA_1'NA_2'$  оказывается не заполненным оксидом, т. е. в этом месте образуется трещина. Возникновение подобной трещины по острому углу ведет к тому, что острые выступы окисляются быстрее, чем плоская поверхность.

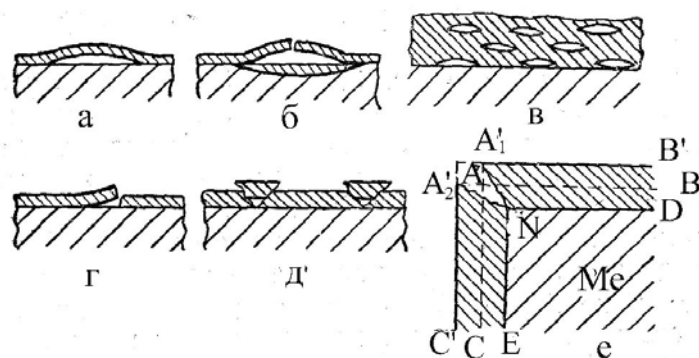


Рис. 30. Типы разрушений оксидных пленок при их росте на металлах:

- а – пузырь без разрыва пленки; б – пузырь с разрывом;
- в – газопроницаемые пузыри; г – отслаивание;
- д – растрескивание при сдвиге; е – растрескивание на углах и ребрах

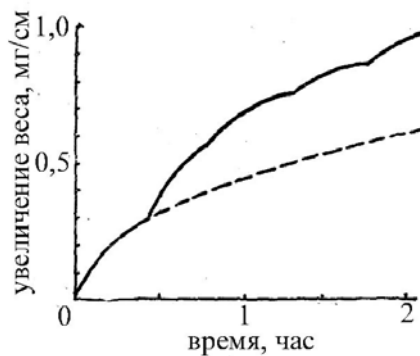


Рис. 31. Кривые окисления меди при  $500^{\circ}\text{C}$ .

Наибольшей сохранностью обладают защитные пленки средней толщины (достаточно тонкие, чтобы не иметь больших внутренних напряжений, но достаточно толстые, чтобы затормозить диффузию), возникающие на гладкой поверхности металла, прочные и пластичные, обладающие хорошим сцеплением с металлом и с минимальной разницей в коэффициенте линейного расширения по сравнению с металлом.

## РАЗДЕЛ 3. МЕХАНИЗМ ХИМИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ МЕТАЛЛОВ

### 3.1. Направление диффузии в пленках. Опыт Вагнера

После образования на поверхности металлов сплошной пленки продуктов коррозии процесс взаимодействия металла с окислителем не прекращается. Было установлено, что движение действующих реагентов через пленку происходит благодаря диффузионным процессам. Для определения механизма этого процесса необходимо установить направление диффузии в оксидной пленке и основных носителей. Первоначально полагали, что основным направлением диффузии в пленке является движение окислительного реагента к металлу. Впервые о реакции окисления, идущей преимущественно на внешней, а не на внутренней стороне оксида, упоминается у Пфайля. Он установил, что при окислении железа, окрашенного в зеленый цвет  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , на поверхности этого слоя появляются оксиды железа. Это означает, что ионы железа диффундируют сквозь пленку  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  и вступают в реакцию с кислородом на границе раздела сред газ – оксид.

На рис. 32 приведена схема эксперимента, который провел Вагнер. С помощью количественного анализа он показал, что через  $\text{Ag}_2\text{S}$  мигрируют ионы  $\text{Ag}^+$ , а не  $\text{S}^{2-}$ . Он с высокой точностью взвесил два диска из  $\text{Ag}_2\text{S}$  и поместил их между металлическим серебром и расплавленной серой. После выдержки в течение 1 часа при  $220^\circ\text{C}$  диск, соприкасающийся с металлическим серебром, не изменил своей массы, а увеличение массы диска, контактирующего с серой, было эквивалентно потере массы металлического серебра. На основании этого опыта Вагнер высказал предположение, что диффузия через оксидную пленку может происходить за счет движения ионов металла и электронов к внешней поверхности пленки (см. рис. 33). Исходя из этих предположений, Вагнер рассчитал скорость наблюдаемой реакции окисления. Совпадение теоретически ожидаемых и экспериментально полученных значений подтверждает правильность предложенной Вагнером модели окислительного процесса для тех условий, где применимо параболическое уравнение.



Рис. 32. Схема опыта Вагнера

Дальнейшие исследования показали, что для объяснения явлений, связанных с ростом пленки, необходимо принять двухстороннюю диффузию. Так при образовании пленки сернистого серебра на серебре и закиси меди на меди границей роста пленки является внешняя их поверхность. Следовательно, здесь диффузия осуществляется в основном за счет движения атомов или ионов металла. Для железа, по одним данным, зарегистрирован рост окалины на внешней ее поверхности и это доказывает, что диффузия идет в основном за счет выхода ионов железа с поверхности металла и движения их сквозь слой окалины. По другим данным рост окалины происходит внутри. Эти данные показывают, что через защитную пленку из газовой или жидкой фазы по направлению к металлу движется действующий реагент (например, йод или кислород), и одновременно от металла к внешней поверхности пленки движутся атомы металла (рис. 34). Таким образом, получается, что пленка растет не только «внутри», но и «наружу».

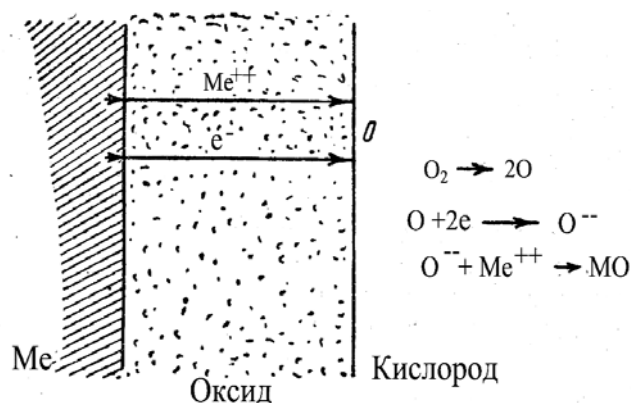


Рис. 33. Схема диффузии через оксид (по Вагнеру)



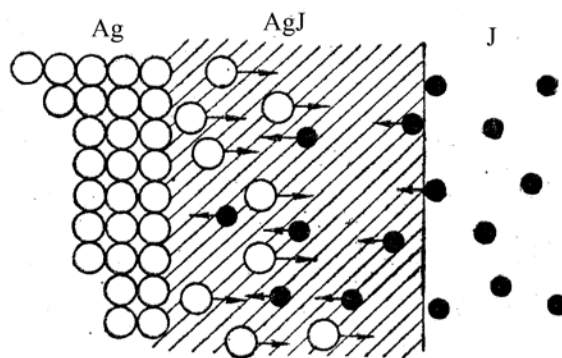


Рис. 34. Двухсторонняя диффузия Ag и J через пленку AgJ.

## 3.2. Ионно-электронный механизм окисления металлов

### 3.2.1. Зона роста пленки при окислении металла

Хотя общие законы роста пленок не меняются в зависимости от принятого основного направления диффузии, это направление имеет решающее значение для понимания механизма процессов окисления и, в частности, для установления зоны роста пленки. Зона роста пленки при окислении металлов связана с основным направлением движения диффундирующих частиц, участвующих в реакции окисления. При диффузии атомов металла сквозь пленку наружу зоной роста будет внешняя поверхность пленки. Наоборот, если сквозь пленку диффундирует кислород, то зоной роста пленки будет граница между пленкой и металлом. При соизмеримых скоростях встречной диффузии металла и кислорода зона роста пленки будет находиться внутри пленки. Экспериментальное определение расположения зоны роста позволяет устанавливать направления основной диффузии.

Так как оксидные и солевые пленки на металлах имеют ионную кристаллическую структуру, обладающую, как правило, ионной и в некоторой степени также и электронной проводимостью, то в процессе диффузии более вероятно движение через пленку ионов металла и свободных электронов, а не атомов металла. Более вероятной также является диффузия ионов кислорода в противоположном направлении. Ионизация кислорода при этом происходит на внешней поверхности прошедшими через пленку электронами. Естественно,

что допущение ионного характера диффузии не отвергает возможности параллельного протекания и атомарной диффузии.

Радиусы ионов металлов заметно меньше, чем радиус кислородного иона. Это объясняет большую подвижность металлических ионов при диффузии и преимущественный рост пленки на внешней поверхности.

Ион металла имеет меньший радиус, чем соответствующий атом металла. Наоборот, анион окислителя имеет больший радиус, чем соответствующий атом (см. табл. 9). Следовательно, можно предположить, что от металла сквозь пленку (рис. 35) в основном двигаются ионы металла и электроны (а не атомы), а с поверхности пленки вглубь – атомы (а не ионы) окислителя-кислорода.

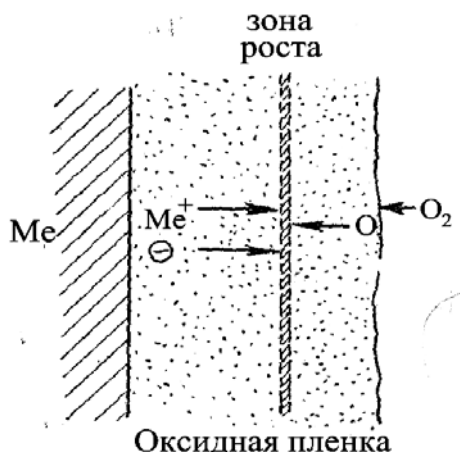


Рис. 35. Схема окисления металла

Таблица 9

Атомные и ионные радиусы

Элементы	Символы атомов	Атомный радиус, Å	Ион	Ионный радиус, Å
Водород	H		H <sup>+</sup>	1,27
Литий	Li	1,58	Li <sup>+</sup>	0,60
Бериллий	Be	1,12	Be <sup>2+</sup>	0,31
Магний	Mg	1,62	Mg <sup>2+</sup>	0,65
Алюминий	Al	1,43	Al <sup>3+</sup>	0,50
Кремний	Si	1,18	Si <sup>4+</sup>	0,41
Калий	K	2,23	K <sup>+</sup>	1,33

Кальций	Ca	1,97	Ca <sup>2+</sup>	0,99
Титан	Ti	1,49	Ti <sup>3+</sup>	0,69
			Ti <sup>4+</sup>	0,68
Хром	Cr	1,25	Cr <sup>3+</sup>	0,65
			Cr <sup>6+</sup>	0,52
Марганец	Mn	1,29	Mn <sup>2+</sup>	0,80
			Mn <sup>3+</sup>	0,70
			Mn <sup>4+</sup>	0,62
			Mn <sup>7+</sup>	0,46
Железо	Fe	1,26	Fe <sup>2+</sup>	0,75
			Fe <sup>3+</sup>	0,67
Кобальт	Co	1,25	Co <sup>2+</sup>	0,82
Никель	Ni	1,25	Ni <sup>2+</sup>	0,78
Медь	Cu	1,28	Cu <sup>+</sup>	0,98
Цинк	Zn	1,31	Zn <sup>2+</sup>	0,74
Ниобий	Nb	1,47	Nb <sup>5+</sup>	0,70
Молибден	Mo	1,39	Mo <sup>6+</sup>	0,62
Серебро	Ag	1,44	Ag <sup>+</sup>	1,26
Кадмий	Cd	1,54	Cd <sup>2+</sup>	0,97
Свинец	Pb	1,74	Pb <sup>2+</sup>	1,21
			Pb <sup>4+</sup>	0,84
Кислород	O	0,60	O <sup>2-</sup>	1,40
Фтор	F	0,67	F <sup>-</sup>	1,36
Сера	S	1,04	S <sup>2-</sup>	1,84
Хлор	Cl	1,07	Cl <sup>-</sup>	1,81
Бром	Br	1,19	Br <sup>-</sup>	1,95
Йод	I	1,36	I <sup>-</sup>	2,16
Углерод	C	0,77	C <sup>4+</sup>	0,15
			C <sup>4-</sup>	2,60

Если скорость движения иона металла больше скорости движения кислорода, то происходит смещение зоны роста пленки к внешней поверхности. Наоборот, когда скорость диффузии кислорода будет больше скорости движения иона, зона роста пленки будет перемещаться в глубь пленки.

### ***3.2.2. Механизм диффузии в защитной пленке***

Диффузия металла и кислорода в слое твердого защитного оксида (по Вагнеру) может осуществляться по одному из двух возможных механизмов:

- а) движение ионов в междоузельном пространстве;
- б) движение ионов по пустым узлам решетки.

Первый механизм диффузии может проходить в тех оксидах, которые имеют сравнительно небольшие значения радиусов ионов металла по сравнению с параметрами решетки и экспериментально наблюдается для пленок AgCl; CdO, BeO, ZnO; AlO<sub>3</sub> (причем двигается во всех случаях преимущественно катион металла).

Второй механизм вероятен в случае, если происходит образование оксидов с пустыми катионными или анионными узлами в кристаллической решетке. По такому принципу осуществляется диффузия в оксидах Cu<sub>2</sub>O, NiO, ZrO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, FeO (двигаются также в основном катион металла и электрон от металла наружу).

Диффузия катионов в защитной пленке для соблюдения электронейтральности сопровождается одновременным перемещением в том же направлении эквивалентного числа электронов в междоузлиях при первом механизме и по “электронным дыркам” (катионам с более высокой валентностью) при втором механизме.

На рис. 36 и 37 приведены различные механизмы диффузии в защитных пленках.

При работе первого механизма вследствие частичной диссоциации оксида и перехода части кислорода непосредственно в газовую фазу или вследствие поступления ионов металла из металлической решетки в оксиде образуется

избыток ионов металла и эквивалентное избыточное количество электронов. Эти избыточные ионы и электроны, перемещаясь в междоузлиях, и определяют как электропроводность, так и диффузионные возможности оксидов подобного типа. Такой механизм диффузии и проводимости имеют окислы  $ZnO$ ;  $Al_2O_3$ ;  $NiO$ ;  $CaO$ , а также соли типа  $AgCl$ .

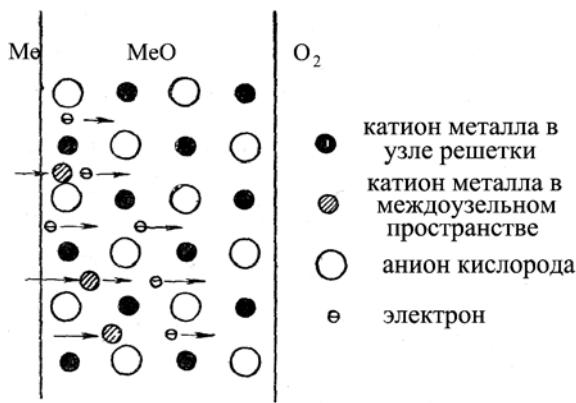


Рис. 36. Схема диффузии при росте пленки типа  $ZnO$

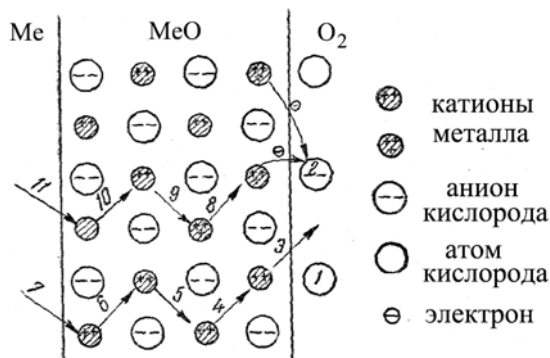


Рис. 37. Схема диффузии при росте пленки типа  $Cu_2O$  или  $FeO$

Рассмотрим особенности движения металлических ионов в процессе окисления цинка с образованием  $ZnO$ . При высоких температурах порядка  $400-600^\circ C$  в решетке  $ZnO$  имеется некоторый избыток ионов цинка, находящихся в твердом растворе. Экспериментально установлено, что концентрация избыточных ионов цинка в  $ZnO$  очень мала и не превышает  $0,02$  ат.%. Наибольшая концентрация избыточных ионов цинка наблюдается на внутренней границе ( $Zn/ZnO$ ), а наименьшая – на внешней границе ( $ZnO/O_2$ ). Избыточные ионы цинка помещаются в промежутках между узлами решетки окисла и в соответствии с градиентом концентрации могут двигаться от

металла к внешней поверхности окисла. На поверхности концентрация избыточных  $Zn^{++}$  – ионов очень близка к нулю. Поэтому в широких пределах давлений кислорода в газовой фазе получаются, близкие значения градиента концентрации в пленке, и отсюда весьма слабая зависимость окисления цинка от давления кислорода (рис. 38).

Диффузия  $Zn^{++}$  через пленку  $ZnO$  идет очень медленно из-за малой концентрации ионов  $Zn^{++}$  на границе  $Zn/ZnO$  и низкой подвижности ионов  $Zn^{++}$  в пленке  $ZnO$ . Поэтому величина скорости окисления цинка ниже по сравнению со многими другими металлами.

Рассмотрим теперь процесс движения ионов по пустым узлам решетки на примере окисления меди с образованием пленки  $Cu_2O$ . В этом случае проводимость пленки связана с избытком кислорода и, следовательно, с недостатком ионов меди в сравнении со стехиометрическим составом.

Кислород растворяется при повышенной температуре из газовой фазы. При этом кислород в решетке оксида образует новые узлы ионов кислорода. Соответственно узлы для металлических ионов остаются незаполненными, создаются пустые места – «дырки» в решетке. Т.е. в решетке  $Cu_2O$  некоторые узлы оказываются незанятыми ионами  $Cu^+$ . Ионы меди могут с узлов решетки переходить на эти пустые места и передвигаться в решетке  $Cu_2O$ . На рис.37 позиции 3, 4, 5, 6, 7 показывают перемещение катиона металла по пустым местам решетки. Таким образом, несмотря на избыток ионов кислорода, в решетке  $Cu_2O$  движутся все-таки ионы меди по направлению от металла к внешней границе пленки. При окислении меди, следовательно, движутся через пленку  $Cu_2O$  ионы  $Cu^+$  и электроны. На внешней поверхности электроны с атомами кислорода образуют анионы кислорода, а последние, соединяясь с приближающимися к поверхности оксид/газ ионами меди, образуют  $Cu_2O$ .

Концентрация избыточного кислорода и соответственно концентрация узлов, не занятых ионами меди в решетке  $Cu_2O$ , зависят от давления кислорода на внешней поверхности оксидной пленки (рис. 38). Избыток кислорода в  $Cu_2O$  может быть довольно значительным, например, при 1000 °С и давлении

кислорода 0,004 МПа избыток равен 0.11 ат. %.

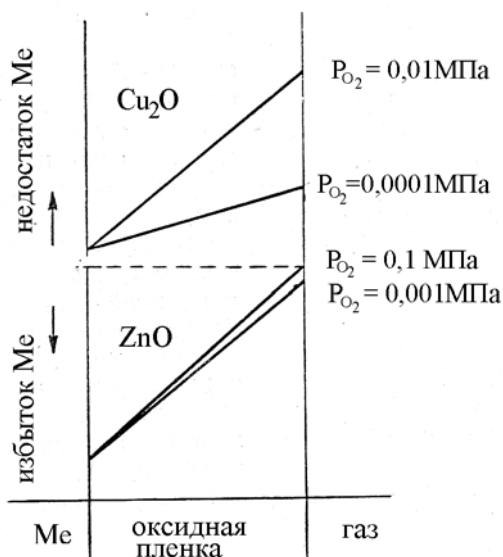


Рис. 38. Схема распределения концентрации металлических ионов по толщине окисной пленки на Zn и на Cu для различных парциальных давлений кислорода  $P_{O_2}$

Чем выше давление кислорода, тем больше избыток кислорода в оксиде, тем больше недостаток металла – больше дырок в решетке и, следовательно, больше электропроводность и коэффициент диффузии оксидов такого типа, так как движение ионов в металле в данном случае осуществляется через дырки в решетке. Увеличение проводимости диффузии с увеличением давления  $O_2$  будет, естественно, иметь свой предел. Как только наступит насыщение внешних слоев пленки кислородом, дальнейшее увеличение давления кислорода уже не будет оказывать влияния на электропроводность или скорость диффузии в оксиде. Необходимые для ионизации кислорода электроны забираются от части ионов металла, причем эти ионы металла переходят на более высокую степень валентности. Позиция 2 рис. 37 иллюстрирует как атом кислорода, ассимилируя с соседних ионов металла два электрона, превращается в ион. Электроны могут передвигаться в решетке при помощи обмена электронами соседних узлов решетки, занятых  $Cu^+$  и  $Cu^{++}$  – ионами. На рис. 37 положениями 8, 9, 10, 11 показано перемещение электрона с катиона меньшей валентности; на катион большей валентности. Общая

скорость процесса диффузии определяется более медленно движущимися ионами меди Cu. Расчет показывает, что скорость окисления изменяется линейно с корнем седьмой степени из давления кислорода во внешней атмосфере. Опыты показали, что расчетные значения хорошо совпадают с экспериментальными. Процессы окисления железа и никеля, вероятно, связаны с механизмом диффузии металлических ионов через пленку окислов, аналогично случаю окисления меди.

Таким образом, первичным актом движения через пленку является адсорбция и связанное с этим расщепление молекул на атомы, а в некоторых случаях и последующая их ионизация. Затем атомы или ионы реагента внедряются в пленку, и начинается движение их через пленку к металлу. С другой стороны, атомы металла тоже адсорбируются на внутренней поверхности пленки и, растворяясь в пленке, начинают двигаться в противоположном направлении. Фронт движущихся атомов или ионов действующего реагента и фронт движущихся атомов металла встречаются и образуют продукты коррозии, которые создают новые слои пленки и ведут к ее утолщению. Область, в которой происходит химическое взаимодействие встречающихся атомов металла и действующего реагента, носит название реакционной зоны.

### **3.3.Ионно-электронная теория окисления металлов**

Рассмотренный механизм диффузии в ионных кристаллах и электропроводности позволяет дать ионно-электронную теорию роста пленок и количественный расчет скорости окисления некоторых металлов на основании электрохимических констант материала пленки и уменьшения свободной энергии при реакции окисления.

Для проведения расчетов предполагаем, что процесс роста пленки является результатом работы своеобразного гальванического элемента: поверхность металла на границе с пленкой – анод этого элемента (дает катионы и электроны), поверхность пленки на границе с реагентом (и частично сама



пленка) – катод (здесь осуществляется ассимиляция электронов кислородом).

Пленка, обладая смешанной ионно-электронной проводимостью, работает одновременно как внутренняя и как внешняя цепь замкнутой ячейки (см. рис. 41). Таким образом, предполагается, что в пленке идет не только диффузия под действием градиента концентрации, но главным образом осуществляется направленная миграция ионов в электрическом поле, создаваемом разницей потенциалов на внешней и внутренней поверхностях оксида.

При таком представлении процесса окисления можно скорость роста пленки ( $dy/d\tau$ ) поставить в прямую зависимость от протекающего электрического тока  $I$ :

$$\frac{dy}{d\tau} = BI, \quad (3.1)$$

где  $B$  – коэффициент для перехода от количества протекшего электричества к толщине пленки;

$$B = M / SDF, \quad (3.2)$$

где  $M$  – масса грамм-молекулы образовавшегося оксида;

$S$  – площадь поверхности пленки;

$D$  – удельный вес оксидной пленки;

$F$  – константа Фарадея (равная 95600 Кл/г-экв).

Сила коррозионного тока, по аналогии расчета для обычного коррозионного элемента, будет равна:

$$I = E_o / R, \quad (3.3)$$

где  $E_o$  – электродвижущая сила (э.д.с.) элемента, работающего при образовании оксида из данного металла;

$R$  – общее омическое сопротивление элемента.

Величина  $E_o$  может быть определена непосредственным измерением, например, замером электродвижущей силы подходящего обратимого электрохимического элемента, в котором идет образование оксида из металла, или получена расчетом из свободной энергии образования оксида. Так для процесса образования  $\text{Cu}_2\text{O}$  из  $\text{Cu}$  значение  $E_o$  можно определить, измеряя

э.д.с. такого обратимого элемента:  $\text{Ag} | \text{AgO} | \text{расплав } \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + \text{O}_2 | \text{Cu}_2\text{O} | \text{Cu}$ .

Кроме этого, значение  $E_o$  может быть рассчитано:

– по показателю уменьшения свободной энергии реакции образования данного оксида согласно формуле

$$E_o = \frac{\Delta F_o}{n \cdot 23066}, \quad (3.4)$$

где  $\Delta F^o$  – уменьшение свободной энергии реакции,

$n$  – валентность металла в данной реакции окисления;

– из известных значений теплосодержания  $\Delta H^o$  и энтропии  $\Delta S^o$  по формуле:

$$\Delta F^o = \Delta H^o + T \Delta S^o. \quad (3.5)$$

Значение  $R$ , как и в обычной паре, складывается из сопротивления внешней ( $r_e$ ) и внутренней ( $r_i$ ) цепи:

$$R = r_e + r_i, \quad (3.6)$$

где  $r_e$  – электронное сопротивление пленки;

$r_i$  – ионное сопротивление пленки.

Отличие от обычного элемента будет заключаться только в том, что если там внешнее и внутреннее сопротивления лежат в различных фазах (одно в металле, другое в электролите), то здесь предполагается, что они совмещены в одной фазе – в пленке, обладающей как электронной, так и ионной проводимостью.

Таким образом, чтобы определить скорость окисления расчетом, необходимо дать способ определения величины  $R$ . Для этого рассмотрим кубический сантиметр материала полупроводника (оксидной пленки), к противоположным граням которого подведено постоянное напряжение, равное  $\varepsilon$ . Для этого случая значение величины удельного сопротивления материала (оксида) пленки  $\rho$  будет равно обратной удельной проводимости пленки:

$$\rho = 1/\chi. \quad (3.7)$$

Величина удельного сопротивления в таких условиях измерения определится из следующего соотношения:

$$\rho = \varepsilon / i. \quad (3.8)$$

В этом случае общий ток ( $i$ ) складывается из тока, перенесенного электронами ( $i_e$ ), и тока, перенесенного ионами ( $i_i$ )

$$i = i_e + i_i, \quad (3.9)$$

а удельная электропроводность ( $\chi$ ) есть сумма удельной электропроводности электронной ( $\chi_e$ ) и ионной ( $\chi_i$ ):

$$\chi = \chi_e + \chi_i \quad (3.10)$$

или

$$\frac{1}{\rho} = \frac{1}{\rho_e} + \frac{1}{\rho_i} \quad (3.11)$$

Обозначим через  $\rho'$  некоторое характеристическое удельное сопротивление пленки при прохождении тока в условиях работы предполагаемого гальванического элемента при образовании и росте оксида. В отличие от величины  $\rho$ , при определении которой электронное и ионное сопротивление материала полупроводника включены параллельно (электронное направление токов одинаковы), для величины  $\rho'$  по условиям работы пары направления токов, переносимых ионами и электронами, противоположны и электронное и ионные сопротивления будут включены последовательно, то есть будут суммироваться, следовательно

$$\rho' = \rho_e + \rho_i \quad (3.12)$$

Таким образом, необходимое нам значение сопротивление  $\rho'$  нельзя определить непосредственным измерением удельного сопротивления пленки, так как при этом мы получим только значение  $\rho$ .

Однако можно рассчитать значение  $\rho'$ , используя известное значение удельного сопротивления  $\rho$  оксидной пленки и известные для материала оксидной пленки (при температурах окисления) числа переноса тока для электронов и ионов.

Из (3.8) и (3.12) следует, что

$$\rho' = \frac{\varepsilon}{i_e} + \frac{\varepsilon}{i_i} \quad (3.13)$$

Если теперь обозначить через  $n_z$  число переносов для электрона (т.е.

долю тока, переносимого электронами), а через  $n_1$  и  $n_2$  – долю тока, переносимого ионами (соответственно катионом и анионом), то, очевидно,

$$i_e = i n_3 \quad (3.14)$$

$$i_i = i (n_1 + n_2). \quad (3.15)$$

Таким образом:

$$\rho' = \frac{\varepsilon}{in_3} + \frac{\varepsilon}{i(n_1 + n_2)} \quad (3.16)$$

или

$$\rho' = \frac{\rho}{n_3} + \frac{\rho}{(n_1 + n_2)}; \quad (3.17)$$

Делая замену удельного сопротивления  $\rho$  на удельную проводимость  $\chi$ , получим:

$$\rho' = \frac{\rho}{n_3\chi} + \frac{\rho}{(n_1 + n_2)\chi}, \quad (3.18)$$

С учетом

$$n_1 + n_2 + n_3 = 1, \quad (3.19)$$

получим:

$$\rho' = \rho_e + \rho_i = \frac{1}{(n_1 + n_2)n_3\chi}. \quad (3.20)$$

Зная  $\rho'$ , можно определить омическое сопротивление пленки, предполагаемого гальванического элемента, работающего в процессе окисления металла:

$$R = \rho' \frac{y}{S}, \quad (3.21)$$

где  $y$  – толщина пленки для времени окисления  $\tau$ ;

$S$  – площадь покрываемой пленкой поверхности.

Подставим значение  $\rho'$  из выражения (3.20) в выражение (3.21), получим:

$$R = \frac{y}{S\chi(n_1 + n_2)n_3}. \quad (3.22)$$

Подставляем полученное выражение для  $R$  в формулу (3.1) с учетом

уравнений (3.2) и (3.3), найдем:

$$\frac{dy}{d\tau} = \frac{E_o M \chi (n_1 + n_2) n_3}{D \cdot F \cdot y} \quad (3.23)$$

или

$$y dy = \frac{E_o M \chi (n_1 + n_2) n_3}{D \cdot F} \tau + A' \quad (3.24)$$

После интегрирования получим

$$y^2 = \frac{E_o M \chi (n_1 + n_2) n_3}{D \cdot F} \tau + A' \quad (3.25)$$

или

$$y^2 = k\tau + A' \quad (3.26)$$

Таким образом, мы приходим к параболическому закону окисления, в котором, однако, значение константы окисления

$$k = \frac{E_o M \chi (n_1 + n_2) n_3}{D \cdot F}$$

выражено через независимые электрохимические константы и может быть заранее рассчитано.

Значение

$$k' = \frac{E_o \chi (n_1 + n_2) n_3}{F}$$

в формуле (3.25) было рассчитано для окисления меди при 100 мм давления кислорода при 1000 °С для следующих данных:  $(n_1 + n_2) = 4 \cdot 10^{-4}$ ;  $\chi = 4,8$  Ом/см.

Величина  $E_o$  для ячейки  $\text{Ag} | \text{AgO} | \text{расплав Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + \text{O}_2 | \text{Cu}_2\text{O} | \text{Cu}$  равна 0,376 В при 1000 °С и 0,1 МПа, а рассчитанная по уравнению Нернста равна 0,311 В при давлении 0,0132 МПа .

Результат расчета для  $k'$  дает  $6 \cdot 10^{-9}$  экв.см<sup>-1</sup> с<sup>-1</sup>, что находится в хорошем соответствии со значением  $7 \cdot 10^{-9}$ , найденным экспериментально.

Подобный расчет, примененный к реакциям серебра с серой при 200°С, дает для скорости реакции постоянную  $k'$  от 2 до  $4 \cdot 10^{-6}$  экв.см<sup>-1</sup> с<sup>-1</sup>, что сравнимо с непосредственно наблюдаемой константой  $k' = 1,6 \cdot 10^{-6}$  экв.см<sup>-1</sup> с<sup>-1</sup>.

Рассмотрение формулы окисления (3.25) позволяет заключить, что

константа скорости окисления ( $k$ ) при прочих равных обстоятельствах тем больше, чем больше свободная энергия образования оксида, т. е. чем больше электродвижущая сила элемента ( $E_o$ ), в котором идет образование оксида из металла. При  $E_o = 0$ , т. е. при отсутствии химического сродства металла, к кислороду, при данных условиях окисление не идет. Кроме того, константа скорости окисления тем больше, чем больше удельная электропроводность материала пленки ( $\chi$ ). При полностью изолирующих свойствах оксида окисление не идет. Этим, например, объясняется большая стойкость к окислению алюминия. Наконец, константа скорости является наибольшей в случае, когда произведение числа переносов электронов  $n_3$  на сумму чисел переносов ионов ( $n_1 + n_2$ ) максимальны. Так как  $n_1 + n_2 + n_3 = 1$ , то произведение  $n_3 (n_1 + n_2)$  принимает максимальное значение при  $n_3 = n_1 + n_2$ .

Следовательно, константа  $k$  будет максимальной, если число переноса электронов и число переноса ионов будут одного порядка.

Очевидно, что константа  $k$  будет убывать как при значительном уменьшении числа переносов электронов (например, при очень малой величине электронной проводимости материала пленки), так и при малом числе переноса для катиона и аниона, т. е. при отсутствии ионной проводимости.

Таким образом, ионно-электронная теория роста пленок продуктов коррозии дает возможность рассчитать постоянную скорости параболического окисления металлов  $k$ . Следует отметить, что для многих материалов наблюдается хорошее соответствие теоретических (расчетных) и полученных в эксперименте значений этой постоянной.

Пленки продуктов химической коррозии на металлах являются полупроводниками с двумя типами проводимости: ионной и электронной. В зависимости от характера проводимости различают три вида оксидных пленок:

1. p – полупроводники, которые растут вследствие передвижения катионов наружу по вакантным катионным местам (например,  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{CoO}$ ,  $\text{FeO}$ );
2. n – полупроводники, которые растут в результате передвижения катионов наружу в промежуточном междуузельном пространстве (например,

CdO, BeO, ZnO; AlO<sub>3</sub>);

3. n – полупроводники, которые растут вследствие передвижения анионов внутрь по вакантным анионным местам (например, ZrO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>).

По данным Вагнера, первый тип оксидов – это оксиды с недостатком металла по сравнению со стехиометрическим составом, второй и третий типы – оксиды с избытком металла или недостатком кислорода.

### **3.4. Химическая коррозия металлов в жидких средах**

Химическая коррозия металлов протекает не только в сухих газах при высоких температурах, но и в жидких неэлектролитах, расплавленных металлах, а также в некоторых случаях и в растворах электролитов.

#### ***3.4.1. Коррозия металлов в жидких неэлектролитах***

К неэлектролитам (т. е. к непроводящим электрический ток жидкостям) относятся: жидкий бром, расплавленная сера, а также многие жидкие органические вещества, в частности органические растворители (бензол, четыреххлористый углерод, хлороформ и др.), жидкое топливо (нефть, керосин, бензин и др.), смазочные масла и др.

Основным видом коррозии металлов в неэлектролитах является химическая коррозия. Однако имеются данные, которые доказывают возможность работы в неэлектролитах электрохимического механизма окисления. Так экспериментально показано, что растворение железа, хрома, и их сплавов в разбавленном растворе серной кислоты не зависит от величины электродного потенциала. Однако количественная оценка доли электрохимического механизма при коррозии металлов в неэлектролитах пока отсутствует.

Суммарный процесс химической коррозии металлов в неэлектролитах так же, как и в сухих газах, может быть разделен на ряд стадий, каждая из которых вносит свой вклад в скорость процесса:

- 1) диффузия реагента (окислителя) к поверхности металла;
- 2) хемосорбция реагирующих частиц на металле;

- 3) химическая реакция реагента с металлом;
- 4) десорбция продуктов реакции с поверхностью металла;
- 5) диффузия продуктов реакции от металла в объем неэлектролита.

Если стадия 3 приводит к образованию пленки продуктов коррозии металла, то последующие 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 рост пленки контролируется скоростью химической реакции (кинетический контроль), скоростью диффузии реагентов (диффузионный контроль) или двумя этими скоростями в случае их равенства (смешанный диффузионно-кинетический контроль).

Влияние температуры на скорость процесса в общем случае описывается уравнением типа  $K = Ae^{-Q/RT}$ , но иногда может отклоняться от этой зависимости из-за изменения количества растворимости реагента-окислителя и пленки продуктов коррозии металла в неэлектролите при различной температуре.

Расплавленная сера химически весьма активна и реагирует почти со всеми металлами. При взаимодействии серы с большинством металлов при повышенных температурах образуются сульфиды и полисульфиды. Она сильно разъедает медь, олово и свинец, меньше – углеродистую сталь и титан и незначительно – алюминий. Исключение составляют золото и некоторые металлы платиновой группы.

Жидкий бром химически взаимодействует со многими металлами при обычных температурах. К этим металлам относятся медь, серебро, алюминий, олово, свинец, титан, ванадий, ниобий, хром, молибден, вольфрам, железо, кобальт, никель и др. Бром заметно разрушает углеродистую сталь и титан, меньше – никель, а незначительно – железо, свинец, платину и золото.

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 нерастворимого в хлороформе йодида серебра. Исследования показали, что скорость взаимодействия серебра с йодом контролируется скоростью диффузии йода через пленку йодида серебра, что и определяет параболическую зависимость увеличения толщины пленки от времени коррозии (рис. 39).

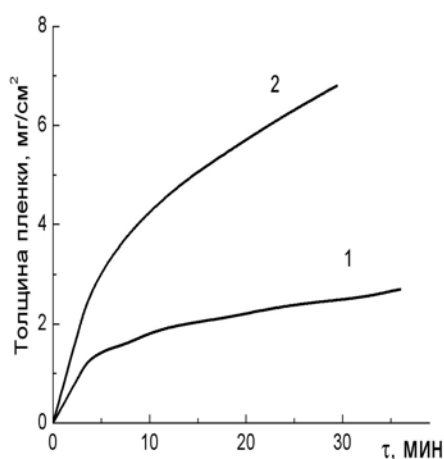


Рис. 39. Коррозия серебра в растворе йода в хлороформе при концентрациях йода: 1 - 0,06 г/л; 2 – 0,28 г/л

### 3.4.2. Коррозия в жидком топливе

Входящие в состав жидкого топлива углеводороды (парафины, нафтены, ароматические, непредельные) и органические растворители в чистом виде и при отсутствии воды не активны по отношению к металлам и не разрушают их. Хорошо известно, что даже такие металлы, как натрий и калий, могут достаточно долго сохраняться в бензоле или чистом керосине. Коррозионноактивным топливом делают различные примеси, которые вступают с металлами в химическое взаимодействие и разрушают их. Высокую коррозионную активность сообщают нефти растворенные в ней сернистые соединения. Сера в нефти может присутствовать в различных видах: элементарная сера, сероводород, меркаптаны, алкилосульфиды, тиофены, тиофаны и двусернистый углерод. Присутствие малых количеств воды (так, что еще не происходит выделения воды в виде самостоятельной фазы), по-

видимому, значительно активизирует действие сернистых соединений на металлы. Различные сернистые соединения влияют на металлы неодинаково.

Меркаптаны вызывают коррозию кобальта, никеля, свинца и его сплавов, сурьмы, меди и медных сплавов, ртути и серебра. В качестве продуктов коррозии образуются меркаптиды  $[(\text{CH}_3\text{S})_2\text{Pb}, (\text{CH}_3\text{S})_2\text{Cu}$  и др.] – металлические производные меркаптанов.

Сероводород действует на металлы – железо, свинец и его сплавы, сурьму, медь и медные сплавы, ртуть и серебро с образованием сульфидов ( $\text{FeS}, \text{PbS}$  и др.).

Элементарная сера коррозионноактивна по отношению к меди, ртути и серебру. В результате коррозии также образуются сульфиды металлов. Другие сернистые составляющие нефти действуют на металлы значительно слабее. Если сырая нефть содержит значительные количества воды, то сильные коррозионные разрушения могут обнаружиться при переработке нефти в крекинг-установках и резервуарах для хранения нефтяных продуктов. Вода в нефти обычно содержит растворимые соединения (хлориды, сероводород). В результате гидролиза хлориды (особенно хлористый магний) могут вызвать появление заметных концентраций соляной кислоты, которая действует разрушительно почти на все металлические материалы. Чтобы нейтрализовать кислоты, применяется добавка к сырой нефти извести (около 0,1%) или каустической соды.

Коррозионно-активные газы в нефти, главным образом, сероводород, могут вызвать интенсивную коррозию верхней части и крыши резервуаров для хранения нефти. Алюминий очень хорошо противостоит действию сероводорода, поэтому хорошие результаты были получены при защите крыш нефтяных резервуаров алюминиевой фольгой. Последняя прикрепляется к железу с помощью бакелита. Возможно также использование металлизации алюминием и цинком.

Бензин прямой гонки в отсутствие воды практически не действует на технически важные металлы.

Крекинг-бензины при взаимодействии с металлами осмоляются и при этом

повышается их кислотность. Поэтому крекинг-бензины могут вызывать интенсивную коррозию многих металлов – железа и стали, меди и медных сплавов, магниевых сплавов, свинца, цинка и цинковых сплавов. Хорошо сопротивляются действию крекинг-бензинов алюминий и алюминиевые сплавы, а также нержавеющие стали.

Для повышения октанового числа бензина и устранения опасности детонации в моторе при высоких степенях сжатия в бензин добавляют антидетонатор – тетраэтил-свинец с добавками бромистых и хлористых соединений («этиловый бензин»). Бензин с антидетонатором не вызывает коррозии, но если в нем присутствует вода, то хлориды и бромиды антидетонатора частично переходят в раствор, и тогда отстаивающаяся на дне бака вода может причинить сильные коррозионные разрушения бакам из железа, алюминиевых или магниевых сплавов. Поэтому в случае «этилового бензина» необходимы меры для удаления отстойной воды из нижней части баков, а также специальные меры для защиты баков от коррозии.

### ***3.4.3. Разрушение металлов в жидкометаллических покрытиях***

Жидкие металлы используют в технике в качестве нагревающей среды при термической обработке металлов (Pb), в качестве теплоносителя в котлах бинарного цикла (Hg - H<sub>2</sub>O) и в ядерных реакторах, особенно в реакторах на быстрых нейтронах (Na, K, Na + K, Li, Ga Hg, Sn, Bi, Pb, Pb + Bi и др.), для охлаждения клапанов двигателей внутреннего сгорания (Na ).

Разрушение металлов в жидких металлах не является чисто коррозионным процессом. Основную роль в жидкометаллическом разрушении металлов играют физические процессы, среди которых главным является растворение. В ряде случаев разрушение металлов в жидких металлах происходит в результате одновременного протекания физических и химических, т. е. коррозионных процессов. Принято полагать, что электрохимические эффекты не оказывают заметного влияния на жидкометаллическое разрушение металлов. Таким образом, разрушение твердых металлов в жидкометаллических средах

происходит в результате физического и химического воздействия внешней среды.

Результирующее разрушение металлов в жидких металлах складывается из следующих процессов:

- 1) растворения твердого металла в жидком;
- 2) термического и изотермического переноса массы;
- 3) межкристаллитного растворения;
- 4) образования твердых растворов и соединений;
- 5) взаимодействия с примесями в жидком металле.

Из этих процессов коррозионным является только последний.

#### ***3.4.4. Взаимодействие твердых металлов с примесями в жидком металле***

Присутствие в жидкометаллической среде кислорода приводит к следующим коррозионным процессам:

- 1) взаимодействию с образованием двойных окислов ( $(\text{Na}_2\text{O}_2)_2 \times \text{FeO}$ ,  $\text{Na}_2\text{NiO}_2$ ,  $\text{K}_2\text{MoO}_4$  и др.);
- 2) абсорбции кислорода твердым металлом;
- 3) образованию хрупкого поверхностного слоя;
- 4) усилению термического переноса массы.

Разрушение твердых металлов жидкими усиливают и некоторые другие примеси, например азот, водород и хлор.

Первый вид взаимодействия в зависимости от сохранности образующейся окисной пленки на поверхности твердого металла может сопровождаться как увеличением, так и уменьшением массы металла, а иногда иметь межкристаллитный характер (аустенитные хромоникелевые стали при 750 °С в жидком натрии с 0,5% кислорода).

Протекание второго процесса во времени описывается степенным уравнением

$$\Delta m^n = k_n \tau \quad , \quad (3.27)$$

где  $\Delta m$  — увеличение массы;

$\tau$  — время;

$k$  и  $n$  — постоянные, причем  $n = 2 - 2,5$ , что указывает на определяющую роль диффузии в твердой фазе для процесса поглощения кислорода в целом.

Наблюдаемый у многих сплавов в интервале температур  $400 - 500^\circ\text{C}$  переход от параболического закона поглощения кислорода к линейному происходит из-за разрушения поверхностной оксидной пленки на сплаве, которое при более высоких температурах может исчезнуть вследствие интенсивного протекания процесса ползучести. Постоянная  $k_n$  уравнения (3.27) изменяется с температурой по экспоненциальному закону с энергией активации  $Q = 170 - 250$  кДж/г-атом.

Протекание третьего процесса – внутреннего окисления сплава – приводит к образованию под окалиной зоны, содержащей окислы легирующего элемента. Последние располагаются при относительно высоких температурах достаточно равномерно, а при более низких температурах – преимущественно по границам зерен, что приводит к снижению прочности и пластичности металла. Для глубины диффузионной межкристаллитной зоны  $h_{\text{гр}}$  справедливо уравнение:

$$\ln c = a - bh_{\text{гр}},$$

где  $c$  – концентрация диффундирующего элемента на глубине  $h_{\text{гр}}$ ;

$a$  и  $b$  – постоянные.

Прочность и пластичность сложнолегированных сплавов (склонных к внутреннему окислению) под действием натрия, содержащего кислород, снижаются, в то время как эти свойства у относительно чистых материалов – никеля и армко-железа – практически не изменяются.

Одним из способов очистки жидкометаллической среды от кислорода является использование холодных ловушек в обходных линиях, в которых при низких температурах выпадают окислы, а для более глубокой очистки – горячих ловушек с геттерами (Ti, V или Zr), в которых кислород при достаточно высоких температурах успевает провзаимодействовать с геттером. Иногда в жидкий металл вводят растворимые геттеры (Na или Mg в Hg).

Другие примеси действуют следующим образом.

Азот увеличивает, растворимость Fe и Ni в литии и термический перенос массы, азотирует поверхностный слой некоторых нержавеющей сталей. Водород в жидком сплаве натрия с калием вызывает охрупчивание ниобия. Присутствие углерода в жидком натрии приводит к науглероживанию поверхности нержавеющей сталей, находящихся в контакте с жидким металлом.

Коррозионное воздействие жидкого лития усиливается наличием в нем LiOH при температурах не выше 450° C (при более высоких температурах он разлагается на Li<sub>2</sub>O и LiH).

Борьбу с химической коррозией металлоконструкций в жидких неэлектролитах ведут путем подбора устойчивых в данной среде металлов и сплавов (например, алюминия и его сплавов, коррозионно-стойких сталей в крекинг-бензинах) или нанесением защитных покрытий (например, покрытие стали алюминием для сероводородных сред).

## РАЗДЕЛ 4. ВЛИЯНИЕ ВНЕШНИХ И ВНУТРЕННИХ ФАКТОРОВ НА ХИМИЧЕСКУЮ КОРРОЗИЮ МЕТАЛЛОВ

### 4.1. Газовая коррозия железа и стали

Железо и обычная углеродистая сталь при нагреве в воздухе выше  $600^{\circ}\text{C}$  довольно быстро окисляются и покрываются продуктами газовой коррозии, так называемой окалиной. Окалина имеет сложное строение. На рис. 40 схематически представлено поперечное сечение слоя оксидов на железе после длительного воздействия на него кислорода воздуха при высоких температурах. На поверхности железа образуется окалина, состоящая из слоев  $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , разделенных промежуточными слоями из твердых растворов соприкасающихся оксидов. Толщина слоев различных оксидов зависит от условий коррозии и в первую очередь от температуры, времени коррозии и состава газовой среды. При температурах выше  $700^{\circ}\text{C}$  отношение толщин слоев  $h_{\text{FeO}} : h_{\text{Fe}_3\text{O}_4} : h_{\text{Fe}_2\text{O}_3} \approx 100 : 10 : 1$ . Наиболее близкий к железу слой содержит низшую степень окисления (оксид  $\text{FeO}$ ) наиболее удаленный – наивысшую (оксид  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Так как разные слои довольно резко отграничены друг от друга, то содержание кислорода в слое окалины меняется скачкообразно.

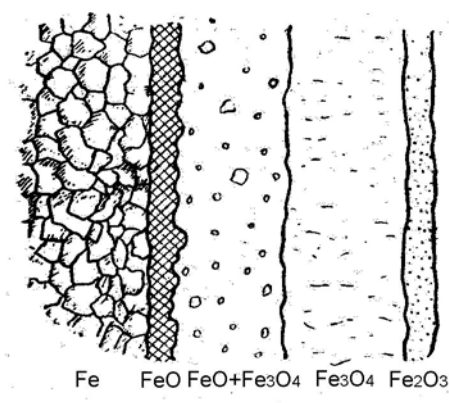


Рис. 40. Строение окалины на железе

Защитным слоем является только слой, непосредственно прилегающий к железу. Другие слои настолько пронизаны сетью мелких и крупных трещин, пор, отслоений, что представляют слабое препятствие для проникновения кислорода.

## 4.2. Газовая коррозия цветных металлов и сплавов

### 4.2.1. Газовая коррозия меди и ее сплавов

Медь и сплавы на ее основе обладают хорошей электро- и теплопроводностью, поэтому их используют в различных электрических устройствах и теплообменниках, работающих при высоких температурах, где они подвергаются газовой коррозии. Окисление медных электрических контактов при самонагревании приводит к увеличению их сопротивления.

*Окисление и водородная хрупкость меди.* В воздухе и кислороде медь окисляется с образованием двух видов оксидов:  $\text{Cu}_2\text{O}$  и  $\text{CuO}$ . До  $100^\circ\text{C}$  окисление меди протекает по логарифмическому закону, при  $100 - 500^\circ\text{C}$  – по кубическому закону, а при более высоких температурах – по закону квадратичной параболы с образованием преимущественно  $\text{Cu}_2\text{O}$  (оксид с недостатком металла).

Медь во многих газовых средах при высоких температурах корродирует значительно медленнее железа (рис. 41). Помимо окисляющих газов, содержащих  $\text{O}_2$ , сильную коррозию меди вызывают газы, которые содержат  $\text{H}_2\text{S}$ . Пары воды и двуокись углерода  $\text{CO}_2$  на медь действуют слабо. Азот инертен по отношению к меди при всех температурах, поэтому его используют для создания защитной атмосферы при отжиге меди.

Медь, в которой в виде оксидов содержится более 0,01% кислорода, при нагреве выше  $400^\circ\text{C}$  в атмосфере водорода и других восстановительных газов (например, при кислородно-водородной или кислородно-ацетиленовой сварке) становится хрупкой. Возникновение этой хрупкости обусловлено восстановлением водородом оксидов меди, располагающихся по границам кристаллитов металла, с образованием паров воды:



Эти оксиды нарушают связь между кристаллитами металла. Глубина поражения меди водородной хрупкостью пропорциональна температуре и длительности выдержки в атмосфере водорода или другого восстановительного газа.



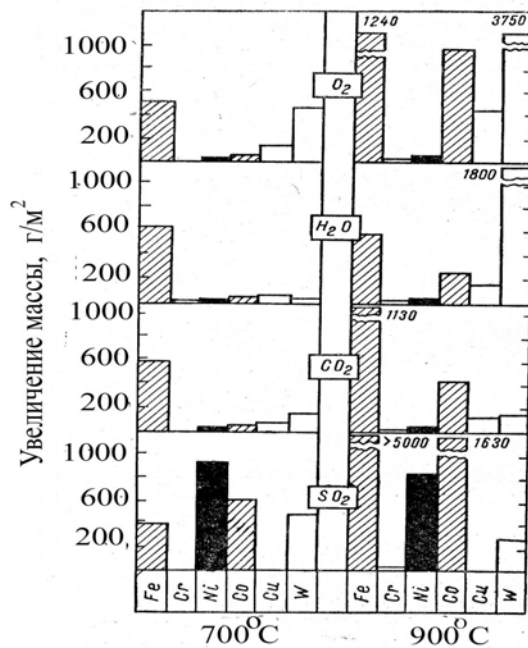


Рис. 41. Газовая коррозия металлов в  $O_2$ ,  $H_2O$ ,  $CO_2$  и  $SO_2$  при  $700^\circ C$  и  $900^\circ C$  за 24 ч.

Медь с повышенным содержанием оксидов не следует эксплуатировать или обрабатывать в восстановительных газах при высоких температурах.

*Жаростойкость медных сплавов.* На рис. 42 представлены данные коррозионной стойкости различных медных сплавов при нагреве в атмосфере воздуха при  $800^\circ C$ .

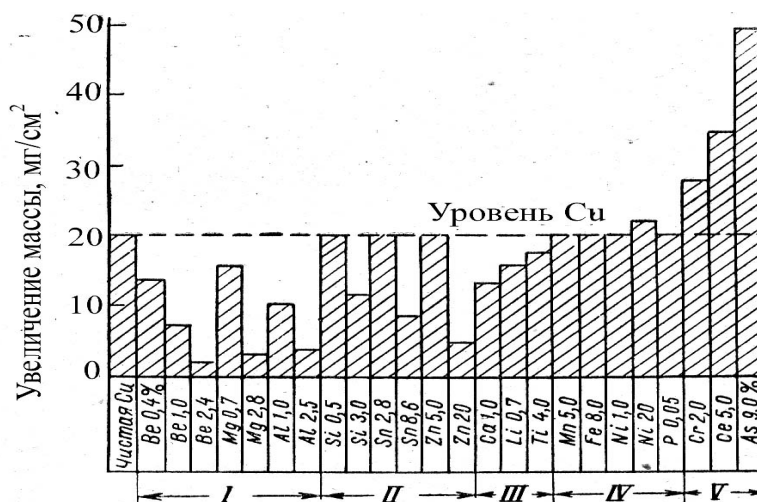


Рис. 42. Коррозионная стойкость медных сплавов на воздухе при  $800^\circ C$  в течение 20 ч

Металлы, образующие сплавы с медью, по их влиянию на жаростойкость меди в воздухе при высоких температурах можно разделить на следующие группы:

- I. Сильно замедляют окисление: Be, Mg, Al.
- II. Заметно замедляют окисление: Si, Sn, Zn, Cd.
- III. Слабо замедляют окисление: Ca, Li, Ti.
- IV. Практически не влияют на окисление: Fe, Ni, Co, Mn, Sb, Ag, P.
- V. Заметно ускоряют окисление: Cr, Ce, As.

Из диаграммы видно, что небольшое содержание в меди бериллия и особенно магния сильно понижают газовую коррозию, тогда как цинк и олово приводят к заметному снижению коррозии при значительных процентных добавках их в сплав. Увеличение стойкости против окисления при введении в сплав бериллия, алюминия, магния, а также кремния, олова и цинка зависит от изменения состава и свойств защитных пленок. Бериллий, алюминий, кремний, олово, цинк и магний образуют до определенного содержания твердые растворы с медью и таким образом атомы этих элементов могут быть равномерно распределены в пространственной решетке меди. Усиление защитных свойств пленок связано с постепенным накоплением защитного металла в пленке в виде тех или иных соединений и также, вероятно, со свойствами смешанных оксидов типа, например,  $\text{Cu}_2\text{O} - \text{ZnO}$ .

Накопление оксидов защищающих металлов или других соединений в пленке происходит как за счет большей окисляемости этих металлов по сравнению с медью, так и, вероятно, за счет особенностей диффузии в образующейся сложной пленке. Следует отметить, что магний и бериллий, которые по соотношению Пиллинга и Бедворста сами по себе не могут иметь совершенной защитной пленки, в то же время прекрасно защищают медь, будучи введены в состав сплава. Вероятно, здесь образуются пленки сложного состава, содержащие наряду с оксидами меди также и значительный процент оксидов магния или бериллия.

Сплавы меди, содержащие до 15% Zn, образуют при окислении пленку,

содержащую оксиды меди и цинка примерно в той же пропорции, что и сплав. На сплавах, содержащих более 20% Zn образуется пленка, содержащая почти чистый ZnO. Эта пленка обладает очень хорошими защитными свойствами. Образование такой пленки можно объяснить тем, что образующаяся в результате окисления медь сразу же восстанавливается цинком снова до меди с образованием оксидов цинка. Диаграмма на рис. 42 показывает, что сплавы меди с алюминием и бериллием имеют высокую стойкость по отношению к газовой коррозии. Эти сплавы, кроме того, обладают высокими механическими и удовлетворительными технологическими свойствами. Алюминий и бериллий, кроме того, сильно повышают жаропрочность меди. Поэтому сплавы меди, содержащие до 10% Al и до 2,5% Be (алюминиевые и бериллиевые бронзы), получили широкое практическое распространение в качестве жаростойких медных сплавов. Для увеличения коррозионной стойкости алюминий добавляют и в более сложные по составу сплавы. Так, при введении алюминия в состав сплавов меди с цинком, т. е. латуней, получают жаростойкие латуни. На рис. 43 изображена коррозионная стойкость латуней 70/30 при введении в них алюминия. Диаграмма показывает, что уже 1,5–2% Al достаточно для того, чтобы свести потери от окисления при 840°C к весьма низким значениям.

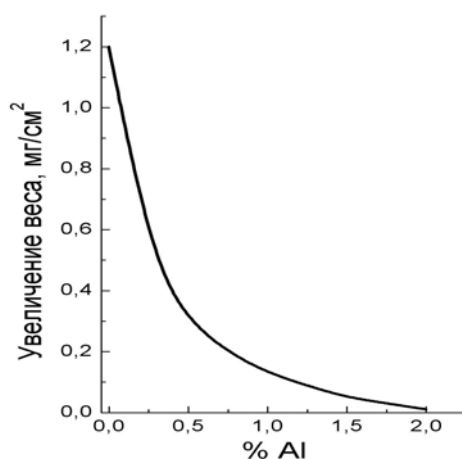


Рис. 43. Зависимость скорости коррозии латуни 70/30 на воздухе при 840°C от содержания алюминия

#### ***4.2.2. Окисление и жаростойкость алюминия***

Алюминий при окислении кислородом образует пленку  $Al_2O_3$  (оксид с избытком металла) с очень хорошими защитными свойствами, которая обеспечивает его высокую жаростойкость вплоть до температуры плавления. Однако алюминий имеет высокую ползучесть и низкую механическую прочность, особенно при температурах выше  $300^\circ C$ .

Окисление алюминия обычно протекает по логарифмическому закону, который при высоких температурах сменяется параболическим законом. Алюминий используют в качестве легирующего элемента в целях повышения жаростойкости железа, меди, титана и других металлов.

#### ***4.2.3. Окисление и жаростойкость титана***

Титан является жаропрочным, но не жаростойким металлом. Он сохраняет высокое сопротивление ползучести при температурах выше  $500^\circ C$ , но скорость его окисления довольно высока.

Образующаяся при окислении титана кислородом окалина состоит преимущественно из двуокиси  $TiO_2$  (оксид с недостатком кислорода) со структурой рутила и обладает слабыми защитными свойствами. Рост оксидной пленки во времени описывается различными законами (логарифмическим, кубическим, параболическим, линейным) в зависимости от температуры. При высоких температурах (выше  $650^\circ C$ ) окалина на поверхности титана пориста и склонна к отслаиванию. При температурах выше  $500^\circ C$  титан растворяет в большом количестве кислород, в результате чего резко повышаются твердость и хрупкость металла.

Скорость окисления титана снижается при легировании его алюминием или вольфрамом. Небольшие добавки бериллия, лантана, тория, кальция (0,005 – 0,05%) повышают, а добавки циркония или бора понижают жаростойкость титана, легированного алюминием. Олово, цирконий и железо сильно понижают жаростойкость титана.

#### **4.2.4. Окисление и жаростойкость циркония**

Цирконий при взаимодействии с кислородом образует двуокись  $ZrO_2$  (оксид с недостатком кислорода) с моноклинной структурой. Оксидная пленка на цирконии компактна и обладает довольно хорошими, защитными свойствами вплоть до 450 – 500°C. Выше этих температур защитная способность пленки снижается вследствие разрушения пленки возникающими в ней напряжениями с образованием порошкообразного наружного слоя окалины. При более высоких температурах часто имеет место переход кубического закона окисления циркония в линейный закон.

В цирконии могут растворяться большие количества кислорода [до 60% (ат.)] и азота, что ухудшает его механические свойства и коррозионную стойкость. Порошкообразный цирконий при нагревании самопроизвольно воспламеняется, поэтому его получение и работа с ним сопряжены с опасностью взрыва и воспламенения.

Многие металлы (Be, Hf, Cr, W, Co, Ni, Fe, Cu, Pt) почти не влияют на скорость окисления циркония. Ванадий и тантал значительно увеличивают количество поглощенного кислорода, а ряд элементов (Nb, Mo, Al, Ti, C, Sn, Pb) понижает жаростойкость циркония. Повышенное содержание кремния улучшает сопротивление циркония окислению с образованием стекловидной окалины, которая, однако, плохо выдерживает термические удары и подвержена отслаиванию при колебаниях температуры.

#### **4.3. Влияние внешних и внутренних факторов на химическую коррозию**

Скорость и характер процесса химической коррозии металлов зависят от многих факторов. *Внешними* называют факторы, связанные с составом коррозионной среды и условиями коррозии (температура, давление, скорость движений среды и др.). *Внутренними* называют факторы, связанные с составом и структурой сплава, внутренними напряжениями в металле, характером обработки поверхности и др.

### 4.3.1. Температура

Существенное влияние на скорость процессов химической коррозии металлов оказывает температура. С повышением температуры процессы окисления металлов протекают значительно быстрее, несмотря на уменьшение их термодинамической вероятности. Характер влияния температуры на скорость окисления металлов определяется температурной зависимостью константы скорости химической реакции  $k$  (при кинетическом контроле процесса окисления металлов) или коэффициента диффузии (при диффузионном контроле процесса). Эта зависимость выражается одним и тем же экспоненциальным законом (уравнение Аррениуса), связывающим температуру с относительной долей частиц, обладающих энергией выше некоторого порогового значения (рис. 44а):

$$k = A e^{-Q/RT} \quad (4.1)$$

где  $k$  – константа скорости химической реакции или коэффициент диффузии;

$A$  – постоянная, формально равная  $k$  при  $1/T = 0$ ;

$Q$  – энергия (теплота) активации химической реакции диффузии;

$R = 1,987$  кал/моль или кал/г-атом – газовая постоянная;

$T$  – абсолютная температура.

Прологарифмировав уравнение (4.1), получим

$$\lg k = \lg A - Q/(2,303 RT) \quad (4.2)$$

График этой зависимости в координатах  $1/T$  —  $\lg k$  выражается прямой, для которой  $Q/(2,303R) = -\operatorname{tg} \alpha = \operatorname{tg} \beta$ ;  $\lg A = \lg k$  при  $1/T = 0$  (рис. 44б).

Величину  $Q$ , которую определяют из опытных данных зависимости  $\lg k = f(1/T)$  принято называть *кажущейся или эффективной энергией (теплотой) активации процесса*, которая для гетерогенных химических реакций меньше их истинной энергии активации  $Q^*$  на величину теплоты адсорбции реагирующего вещества, т. е.

$$Q = Q^* - \lambda,$$

где  $\lambda$  – теплота адсорбции реагирующего вещества на металла.

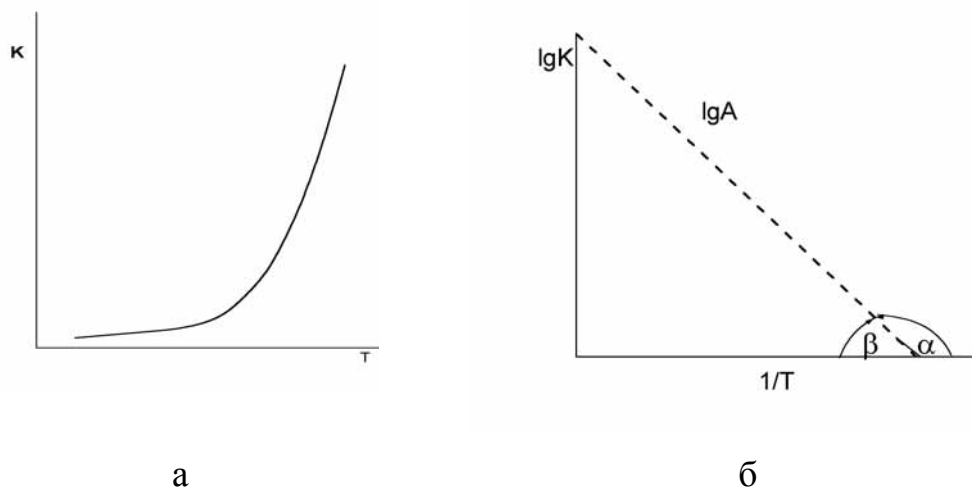


Рис. 44. Температурная зависимость константы скорости химической реакции и коэффициента диффузии.

График температурной зависимости скорости химической коррозии металла (рис. 44б) используют для нахождения значений скорости при различных температурах. Он может также быть использован для определения постоянных  $A$  и  $Q$  уравнений (4.1 и 4.2) из опытных данных. Однако графический метод не дает достаточной точности, особенно при определении постоянной  $A$ , из-за того, что опытные точки лежат на большом расстоянии от оси ординат  $1/T = 0$ . Поэтому для определения значений постоянных уравнения опытные данные обрабатывают методом наименьших квадратов и получают прямую  $y = a + bx$ .

Соотношение (4.1) между скоростью химической коррозии металлов и температурой может быть нарушено, если с изменением температуры изменяется структура или другие свойства металла или образующейся на нем пленки продуктов коррозии. Довольно часто прямая  $\lg k$  (или  $\lg y$ ) =  $f(1/T)$  имеет изломы (рис. 45 и 46) и ее отдельным участкам соответствуют разные значения эффективной энергии активации  $Q$ .

На рис. 45 приведены экспериментальные данные окисления меди в кислороде. График этой зависимости имеет явно выраженный излом и может быть описан уравнением  $k = A_1 e^{-Q_1/RT} + A e^{-Q_2/RT}$ .

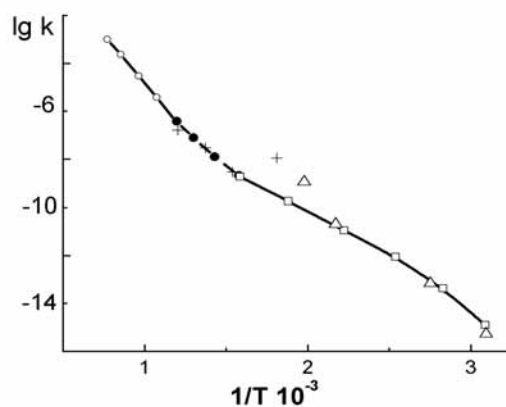


Рис. 45. Зависимость  $\lg k = f(1/T)$  для окисления меди в кислороде

Энергии активации, вычисленные для высокотемпературного и низкотемпературного участков графика, равны соответственно 157,6 и 84,0 кДж/г-атом. В условиях высокотемпературного окисления оксид меди неустойчив, так что закись меди  $\text{Cu}_2\text{O}$  остается единственным присутствующим оксидом. Для диффузии ионов меди в  $\text{Cu}_2\text{O}$ , было экспериментально определено значение теплоты активации процесса – 158 кДж/г-атом. Это позволяет сделать вывод о том, что скорость высокотемпературного окисления меди определяет этот диффузионный процесс. При низких температурах скорость окисления меди должна определяться другим процессом, связанным с оксидом меди  $\text{CuO}$ .

Температура оказывает влияние на состав образующихся пленок и закон их роста. На рис. 46а представлена температурная зависимость скорости окисления  $K_m$  железа и стали, которая возрастает по закону, близкому к экспоненциальному. На рис. 46б эта зависимость построена в координатах  $1/T$  —  $\lg K_m$  и представляет ломаную линию. По данным Н.П.Жука и Б. В. Линчевского, каждому излому ломаной линией соответствует изменение, происходящее в металле (эвтектоидное, магнитное и аллотропическое превращения) и в прилегающем к нему слое окалина (появление подслоя  $\text{FeO}$ ). В табл. 10 приведены данные об изменении строения окалина и закона ее роста во времени с изменением температуры.



Большое влияние на скорость окисления металла оказывает режим нагрева. Колебания температуры, особенно попеременные нагрев и охлаждение, вызывают разрушение пленок за счет возникающих внутренних напряжений, в результате этого скорость окисления металлов увеличивается.

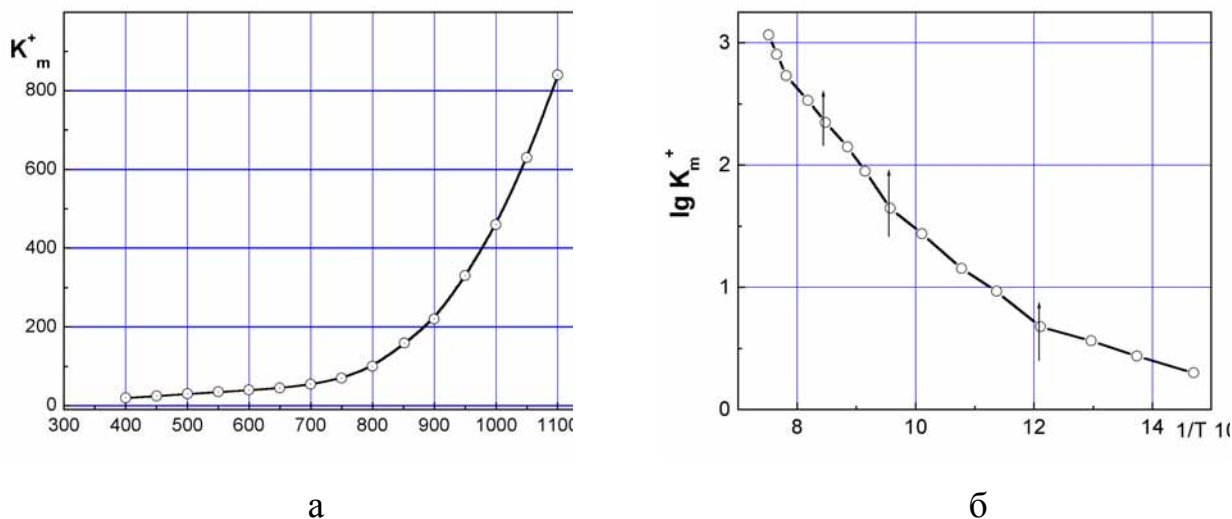


Рис.46. Температурная зависимость скорости окисления железа на воздухе.

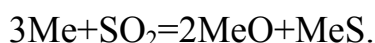
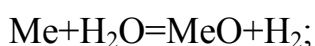
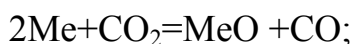
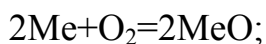
Таблица 10

Схема процесса образования окалины при окислении стали.

Интервал $T, ^{\circ}\text{C}$	Стадия процесса и превращения в окалине и металле	Закон роста окалины
20 - 200	образование пленки из $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	логарифмический
200 - 400	слой $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ на внешней стороне окалины	логарифмический
400 - 575	подслой $\text{Fe}_3\text{O}_4$ на внутренней стороне окалины	степенной с $n > 2$
575 - 730	подслой $\text{FeO}$ на внутренней стороне окалины	степенной с $n > 2$
730 - 780	магнитное ( $\alpha\text{-Fe} \rightarrow \beta\text{-Fe}$ ) и эвтектоидное (перлит $\rightarrow$ аустенит) превращение в стали	параболический
780-1150	аллотропическое превращение в стали ( $\beta\text{-Fe} \rightarrow \gamma\text{-Fe}$ )	параболический
выше 1150	частичная диссоциация $\text{Fe}_2\text{O}_3$	сложно- параболический.

### 4.3.2. Состав газовой среды

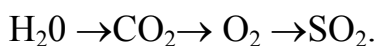
Состав газовой среды оказывает большое влияние на скорость окисления металлов. Это влияние специфично для разных материалов и изменяется с температурой. Металлы при высоких температурах могут взаимодействовать с кислородом, парами воды оксидом углерода, оксидом серы по схеме



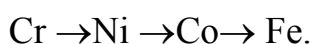
Константа скорости этих химических реакций и защитные свойства образующихся пленок различны, поэтому в указанных средах отличаются и скорости окисления металлов.

Влияние температуры и состава газовой среды на коррозию металлов приведено на рис. 41 и табл. 11. Из рис. 41 видно, что никель, относительно устойчивый в среде  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ , очень сильно корродирует в атмосфере  $\text{SO}_2$ . Медь наиболее быстро корродирует в атмосфере кислорода, но устойчива в атмосфере  $\text{SO}_2$ . Хром же обладает высокой жаростойкостью во всех четырех атмосферах.

Анализ результатов скорости окисления железа, кобальта и никеля при  $900^\circ\text{C}$ , показал, что для этих металлов активность газовых сред можно расположить в следующую последовательность или ряд:



В отличие от этих металлов медь практически не корродирует в атмосфере оксида серы. Вольфрам при  $900^\circ\text{C}$  наибольшую скорость газовой коррозии проявляет в атмосфере кислорода, а наименьшую – в атмосфере оксида углерода. В парах воды, в атмосфере  $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$  и  $\text{SO}_2$  увеличение скорости газовой коррозии металлов соответствует такой последовательности:



На скорость газовой коррозии металлов в воздухе большое влияние

оказывает примеси. В табл. 12 приведены данные по коррозии стали с 0,17% С при 900°С:

Таблица 11

Газовая коррозия металлов в различных атмосферах

Т, °С	Материал	Атмосфера			
		O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	CO <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub>
700	Fe	51,1	62,0	58,7	35,4
	Cr	0,47	0,05	0,27	0,16
	Ni	0,96	0,03	0,39	92,3
	Co	3,7	0,8	2,7	59,8
	Cu	12,0	3,3	6,5	0,13
	W	41,2	2,1	13,9	47,0
900	Fe	124,3	57,5	113,3	500
	Cr	2,0	1,2	1,3	3,2
	Ni	2,8	1,4	3,6	83,7
	Co	93,1	25,9	44,3	163,3
	Cu	43,9	15,3	12,3	0,2
	W	376,2	179,2	13,9	29,0

Таблица 12

Влияние примесей на коррозию стали с 0,17% С при 900°С

Состав среды	Относительная скорость коррозии
Чистый воздух	100
То же +2% SO <sub>2</sub>	118
То же +2% H <sub>2</sub> O	134
То же +2% CO <sub>2</sub>	139
То же +2% SO <sub>2</sub> +5%H <sub>2</sub> O	276
Кислород	200

Загрязнение воздуха оксидом углерода, оксидом серы, парами воды вызывает повышение скорости газовой коррозии малоуглеродистых сталей. Это связывают с увеличением количества несовершенств в пленке. При наличии в газовой среде соединений серы железо и сталь часто подвергаются межкристаллитной коррозии, особенно при температурах выше 1000 °С. Такая повышенная агрессивность по отношению к этим металлам, по-видимому, связана с образованием легкоплавких эвтектик оксидов и сульфидов (наиболее легкоплавкие эвтектики такого типа получаются и для никеля).

Следует отметить, что существенное увеличение скорости окисления металлов с повышением в газовой среде содержания кислорода наблюдается только при сравнительно небольших примесях кислорода к какой-либо нейтральной атмосфере, например, к аргону или азоту. Дальнейшее увеличение парциального давления кислорода в газовой смеси уже не сопровождается пропорциональным увеличением скорости газовой коррозии. Например, скорость окисления железа при 800 - 1000 °С в чистом кислороде только примерно вдвое больше, чем в среде воздуха, а не в пять раз, как это можно было бы полагать, исходя из предположения о линейной пропорциональности величин парциального давления кислорода и скорости окисления. Примерно такие же соотношения были экспериментально установлены и для меди. Из таблицы 13 видно, что при 700 °С в чистом кислороде окисление меди идет примерно вдвое быстрее чем на воздухе, однако с дальнейшим повышением температуры эта разница делается меньше.

Кроме кислорода, ряд других газов может обладать сильными агрессивными свойствами по отношению к металлам при повышенных температурах. Наиболее активными из них являются пары воды, углекислота, сернистый газ, хлор, сероводород. Их агрессивность по отношению к различным металлам не одинакова. Так, например, алюминий и его сплавы, хром и стали с высоким содержанием хрома довольно устойчивы в атмосфере, содержащей в качестве основного агрессивного компонента кислород, но делаются совершенно неустойчивыми, если в атмосфере присутствуют уже

небольшие количества хлора. Никель является совершенно неустойчивым в атмосфере сернистого газа и при небольшом содержании SO<sub>2</sub> в воздухе, в то время как медь, наоборот, оказывается в атмосфере сернистого газа вполне устойчивой даже при температурах 700 – 900 °С.

Таблица 13

Значение константы К при окислении меди  
в атмосферах воздуха и кислорода при различных температурах

Температура, °С	Величина К, гсм <sup>2</sup> /с	
	на воздухе	в чистом кислороде
700	8,03	16,0
800	79,7	86,9
900	336,0	349,0
1000	1350,0	1780,0

Характеристика стойкости некоторых металлов к газовой коррозии в ряде атмосфер представлена в табл. 11. Из таблицы следует сильная избирательная агрессивность атмосферы SO<sub>2</sub> по отношению к железу при температуре 900 °С и к никелю как при 900 °С, так и при 700 °С. Видна сильная агрессивность SO<sub>2</sub> также и по отношению к кобальту.

Железо при 700 °С показывает примерно близкие скорости газовой коррозии для различных агрессивных атмосфер. Однако при температуре 900 °С железо особенно сильно начинает разрушаться в атмосфере сернистого газа.

Из таблицы следует повышенная стойкость хрома, а также избирательная устойчивость меди по отношению к сернистому газу. Характерна наибольшая агрессивность чистого кислорода по отношению к вольфраму, особенно сильно проявляющаяся при 900 °С.

Часто сравнительно небольшие примеси к воздуху сильно увеличивают его агрессивность при высокотемпературной газовой коррозии. На рис. 47 и 48 приведены экспериментальные данные по окислению некоторых металлов в

атмосфере кислорода и атмосфере сернистого газа, из которых можно сделать аналогичные выводы. Кроме того, кривые на рис.48 показывают, что сильная газовая коррозия никеля в атмосфере, содержащей  $\text{SO}_2$ , имеет максимум при температурах около  $800\text{ }^\circ\text{C}$ .

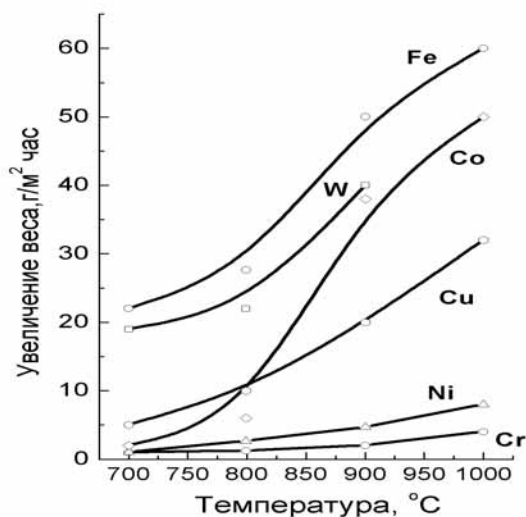


Рис. 47. Скорость окисления металлов в атмосфере кислорода

При температурах  $950 - 1000\text{ }^\circ\text{C}$  никель становится более устойчивым в  $\text{SO}_2$ , чем при  $800\text{ }^\circ\text{C}$ , что, очевидно, можно связать с обратной диссоциацией возникающих продуктов коррозии никеля при этих температурах.

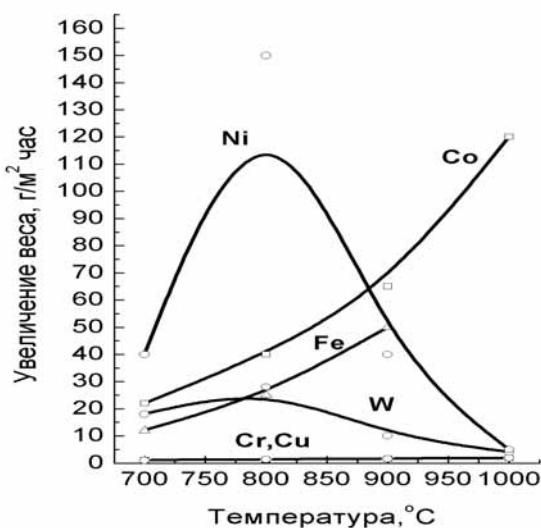


Рис. 48. Скорость окисления металлов в атмосфере  $\text{SO}_2$

Коррозия низколегированных и углеродистых сталей в выхлопных газах двигателей внутреннего сгорания, в топочных и печных газах сильно зависит от состава газов и, в частности, от соотношения CO и O<sub>2</sub>. Повышение содержания O<sub>2</sub> увеличивает скорость газовой коррозии, и, наоборот, повышение содержания CO ослабевает коррозию. Достаточно высокое содержание CO (например, около 14 - 18%) может практически свести скорость коррозии к нулю (рис. 49). Однако подобные способы снижения скорости газовой коррозии не всегда практически приемлемы, так как повышение содержания CO в выхлопных газах означает неполное сгорание топлива. Это способ часто используется при выборе и расчете защитных атмосфер при термической обработке металлов, однако при большом количестве CO в газовой фазе может произойти науглероживание поверхности стали.

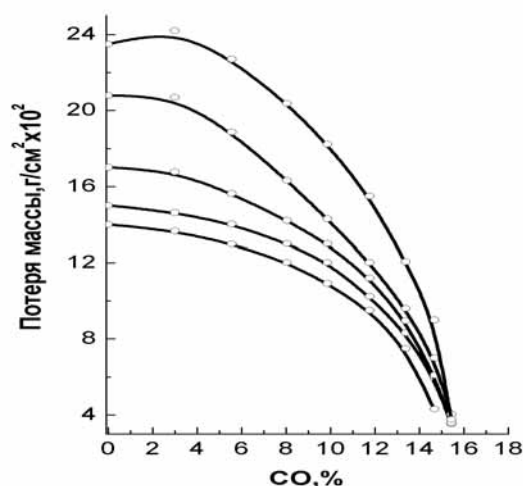


Рис. 49. Зависимость окисления углеродистых сталей при 1260°C от содержания CO в атмосфере печи

Повышенная устойчивость к газовой коррозии ряда металлов в атмосфере водяного пара, а также монооксида и двуоксида углерода, объясняется низким парциальным давлением кислорода (например, для водных паров ниже 10<sup>-5</sup> мм ртутного столба) и в связи с этим повышением термодинамической стабильности металлов. По этой причине ряд металлов (Co, Ni, Cu, Pb, Tl, Cd) устойчив в атмосфере чистого водяного пара при любой температуре выше кипения воды.

Анализ результатов позволяет полагать, что различия в скоростях коррозии металлов в разных газовых средах в значительной степени определяются защитными свойствами образующихся на металлах пленок продуктов коррозии.

### *4.3.3. Давление газов*

При снижении парциального давления окисляющего компонента ниже давления диссоциации образующегося соединения металл становится термодинамически устойчивым и его окисление прекращается. Если скорость окисления металла определяется скоростью поверхностной реакции (например, взаимодействие Ni с газообразной серой S<sub>2</sub> по реакции  $Ni + 1/2S_2 = NiS$ ), то скорость окисления пропорциональна корню квадратному из величины давления газа. Такая закономерность наблюдается, если газ воздействует на поверхность металла, которая не имеет защитной пленки.

Если скорость общей реакции взаимодействия металла с газовой фазой определяется скоростью процесса диффузии в слое образующего продукта коррозии, то зависимость скорости окисления от давления окисляющего газа может быть совершенно иной.

На скорость окисления металлов большое влияние оказывает парциальное давление кислорода. При окислении ряда металлов при высокой температуре с повышением парциального давления кислорода скорость окисления сначала увеличивается, а затем при достижении некоторого критического значения  $p_{O_2}$  – резко уменьшается (рис. 50) и в широком диапазоне давлений остается достаточно низким. Явление уменьшения скорости газовой коррозии при повышении парциального давления кислорода называется высокотемпературной пассивацией. Считают, что пассивное состояние металла вызвано образованием на его поверхности совершенной пленки. Высокотемпературную пассивацию наблюдают у бромистых сталей, меди, титана, циркония и др. При значительном увеличении парциального давления кислорода выше критического у целого ряда нержавеющей сталей, например



08X13 (0X13), 30X13 (3X13), 08X18Н10Т (ОХ18Н10Т) происходит нарушение пассивного состояния («перепассивация»), что приводит к увеличению скорости окисления.

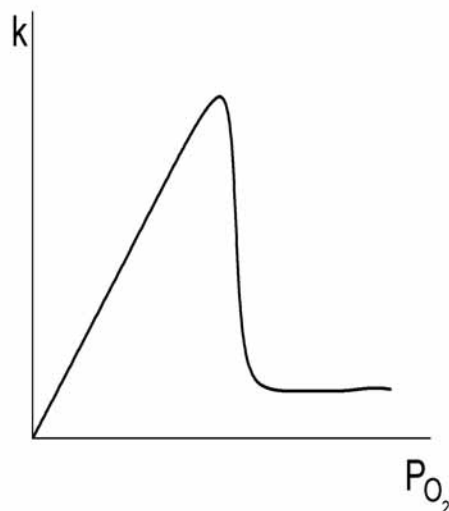


Рис. 50. Влияние парциального давления кислорода на скорость газовой коррозии

#### ***4.3.4. Скорость движения газовой среды***

При оценке влияния скорости движения среды необходимо учитывать механизм, который контролирует процесс окисления данного металла.

Скорость движения газовой среды оказывает существенное влияние на газовую коррозию только на начальных стадиях окисления, когда еще не образовалась оксидная пленка заметной толщины. Однако при очень больших скоростях газового потока (например, в условиях эксплуатации деталей газовых турбин), когда происходит эрозионное разрушение оксидных пленок, скорость движения газовой среды очень сильно увеличивают скорость коррозии металла. При отсутствии эрозионного воздействия (если не рассматривать начальных стадий окисления) скорость движения газовой атмосферы не будет оказывать заметного влияния на протекание процесса газовой коррозии. Так, например, при газовой коррозии стали с 0,6% углерода при 800 °С и 150 мин. выдержки, увеличение количества пропущенного воздуха в 1250 раз (с 0,1 до 125 литров в час) и, следовательно, такое же

увеличение линейной скорости движения среды сопровождались несущественным приростом потерь от газовой коррозии (с 0,0023 до 0,0026 г/см<sup>2</sup> за указанное время испытания). Причина малого влияния скорости движения среды в том, что основное торможение газовой коррозии (если не считать начального периода) определяется главным образом диффузионными процессами в окислительной пленке, а не подводом окислителя из газовой фазы к поверхности пленка – газ.

Если процесс окисления металла контролируется не только диффузией реагентов через окалину, но и переносом окислителя к поверхности раздела окалина–газ, то увеличение скорости движения газовой среды в какой-то степени эквивалентно повышению парциального давления окислителя. Т.е. можно сказать, что увеличение скорости движения газовой среды при высоких температурах, как и повышение давления, вызывает увеличение скорости окисления. Этот вывод подтверждает рис. 51.

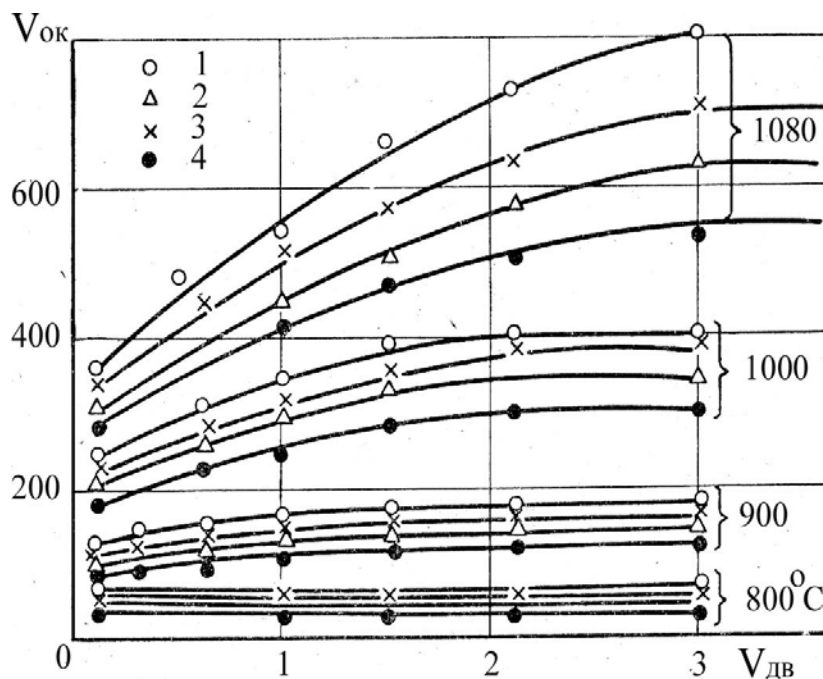


Рис. 51. Влияние скорости движения газа (20% CO<sub>2</sub> + 20% H<sub>2</sub>O + 60% N<sub>2</sub>) на среднюю (t = 2 ч) скорость окисления различных сталей при разных температурах: 1 – сталь 60; 2 – 60С2; 3 – У10А; 4 – ШХ15.

#### 4.3.5. Влияние режима нагрева

Механическое разрушение оксидных пленок в процессе газовой коррозии будет сильно увеличивать скорость коррозионного процесса. Одним из важных факторов, усиливающих разрушение защитных пленок под воздействием внутренних напряжений, является наличие достаточно частых и резких колебаний температуры. Коэффициент термического расширения металла, как правило, значительно выше, чем у оксида данного металла (см. табл. 14). Поэтому сильные колебания температуры при нагреве и охлаждении металла создают в пленке добавочные внутренние напряжения (помимо вызываемых несоответствием объемов пленки и металла), которые могут приводить к механическому разрушению защитных пленок.

Таблица 14

Коэффициенты термического линейного расширения  $\alpha$  металлов и оксидов

Материал	Температура, °C	$\alpha \times 10^6$
Al	20	25,5
	600	31,5
Cu	25-300	17,8
Mg	20-100	26,0
Ni	40	12,79
	375-1000	13,46
Нержавеющая сталь	200-600	12,1
Cr	20-100	6,8
Fe	40	12,1
Чугун	40	10,61
Сталь 1,2C	0-100	10,5
Fe+36% Ni	20	0,9
Zn	10-100	26,28
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	25-900	8,7
MgO	25-100	9,7-11,4

#### 4.3.6. Состав сплава

Защитные свойства образующейся пленки продуктов коррозии и коррозионная стойкость сплава зависят от состава сплавов.

При высоких температурах (800 °С и выше) с увеличением содержания углерода в стали скорость ее окисления, а также обезуглероживание, уменьшаются (рис. 52). Это связано с интенсификацией образования оксида углерода, что приводит к торможению окисления железа, самоторможению окисления углерода и усилению образования в окалине газовых пузырей.

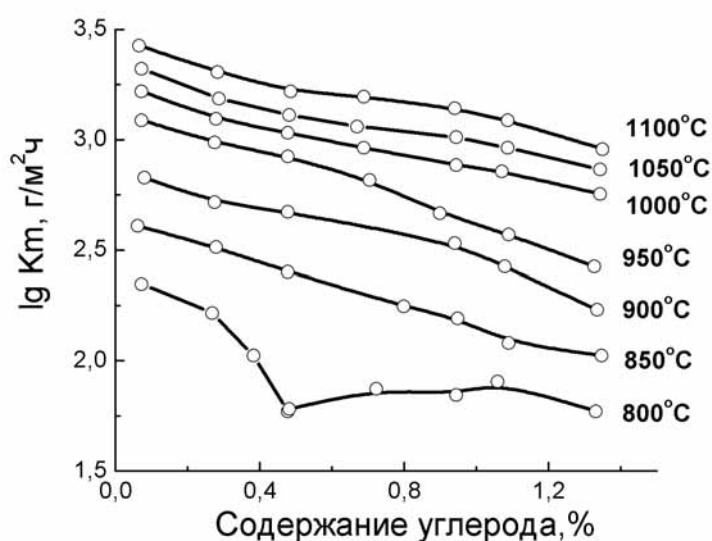


Рис.52. Влияние содержания углерода на скорость окисления углеродистых сталей на воздухе при различных температурах

Влияние легирующих элементов на относительную скорость окисления стали приведено на рис. 53. Из рисунка видно, что сера, фосфор, никель и марганец не влияют на окисление железа. Титан, медь, кобальт и бериллий заметно замедляют окисление железа, что связано с повышением защитных свойств образующейся окалины. Хром, алюминий и кремний сильно замедляют окисление железа из-за образования высокозащитных оксидных пленок. Эти элементы широко применяют для легирования стали в целях повышения ее жаростойкости. Хром, введенный в сталь в количествах до 30%, значительно повышает жаростойкость, но высокохромистые стали являются ферритными и

трудно поддаются термообработке в отличие от мартенситных и полуферритных низкохромистых сталей.

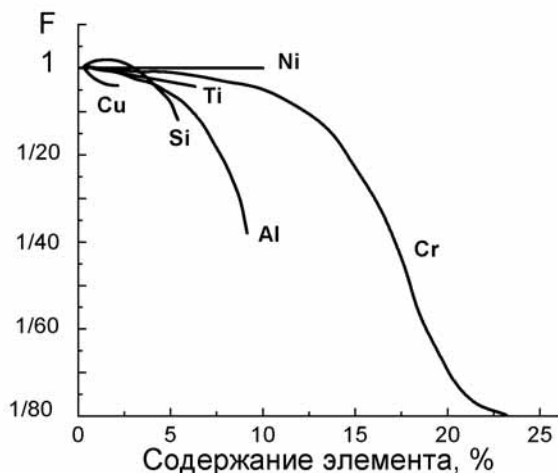


Рис.53. Влияние легирующих элементов на относительную скорость окисления стали

Добавки алюминия и кремния в количестве соответственно до 10 и 5%, еще сильнее повышают жаростойкость стали. Однако высокое содержание алюминия или кремния вызывает резкое снижение пластичности и ухудшение технологических свойств (невозможность обработки давлением и повышенную хрупкость, что часто связывают с сильным ростом зерна). Содержание алюминия выше 10% вызывает также пузырение стали. Основой жаростойкого легирования стали является хром, а для дополнительного повышения жаростойкости вводят кремний или алюминий, или оба элемента в количествах до 4 - 5%.

Ванадий, вольфрам и молибден могут сильно ускорить окисление стали при высоких температурах, которое иногда носит катастрофический характер, что обусловлено легкоплавкостью и летучестью образующихся оксидов или их эвтектик.

Высокой жаростойкостью обладают сплавы никеля с хромом – нихромы. Типичные нихромы содержат 80% Ni и 20% Cr (X20H80) или 65% Ni, 20% Cr и 15% Fe (X20H65).

#### 4.3.7. Структура металла

Скорость окисления и характер изменения температурной зависимости скорости окисления железа зависит от структуры решетки. Так, после перехода железа из ферритной кубической объемно-центрированной решетки в аустенитную гранецентрированную наблюдается замедление роста скорости окисления с увеличением температуры т.е. реализуется более высокая жаростойкость металла.

Исследования по окислению на воздухе однофазных и двухфазных аустенитно-ферритных хромоникелевых сталей (рис. 54) показали, что хромоникелевые стали с однофазной аустенитной структурой более устойчивы против окисления, чем сталь с двухфазной аустенитно-ферритной структурой, и что с увеличением содержания феррита ( $0X21H6M2T < 0X21H5T$ ) жаростойкость двухфазных сталей на воздухе ухудшается. Несмотря на более низкое содержание основного компонента, повышающего жаростойкость, – хрома, однофазные стали  $X18H12M2T$  и  $X18H9T$  более устойчивы против окисления, чем двухфазные стали  $0X21H5MД2T$ ,  $0X21H6M2T$ ,  $1X21H5T$  и  $0X21H5T$ .

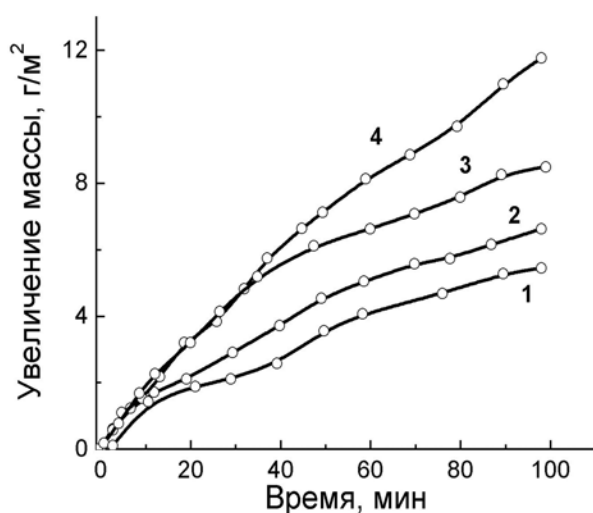


Рис. 54. Кинетика окисления стали на воздухе при 1000°C:  
1 – X21H5T; 2 – X18H9T ; 3 – 0X21H6M2T; 4 – 0X12H5Д2T

Меньшая жаростойкость двухфазных сталей связана с большей неоднородностью образующейся защитной окисной пленки по составу и распределению в ней внутренних напряжений, возникающих в процессе ее роста, что приводит к большой неоднородности защитных свойств и частичному саморазрушению этой пленки.

Свойства чугунов, в том числе и жаростойких, определяются не только их химическим составом, но и структурой. Жаростойкие чугуны по структуре могут быть: ферритные, карбидо-ферритные, перлитные или аустенитные. Существенное влияние на жаростойкость чугунов оказывает форма графитовых включений. При шаровидной форме графита стойкость против окисления выше, чем при пластинчатом графите (рис. 55).

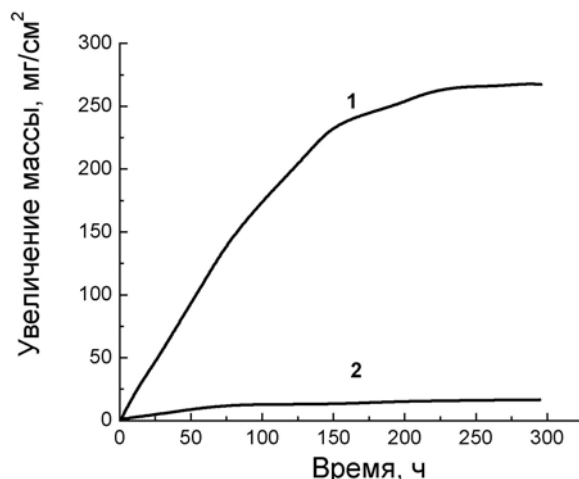


Рис. 55. Интенсивность окисления хромистых чугунов при 900°C на воздухе:

1 – чугун с пластинчатым графитом; 2 – чугун с шаровидным графитом

Если чугун эксплуатируется в условиях термоциклирования и износа, то размеры графитовых включений оказывают большее влияние на жаростойкость. Повысить жаростойкость серых чугунов можно присадками, способствующими измельчению графитовых включений, такими как Si, Ni, Cu или отливкой чугуна в металлическую форму, что обеспечивает прочное вращение образующихся при окислении чугуна оксидных пленок в металл и зарастание выходов на поверхность графитовых включений. Условиями, обеспечивающими эти процессы, являются: мелкозернистость и плотность

чугуна, равномерное распределение выходов графитовых включений вдоль окисляемой поверхности.

#### ***4.3.8. Деформация металла***

Предварительная деформация может влиять на окисление стали при температурах, не превосходящих температуру возврата или рекристаллизации. Установлено, что предварительная деформация металла приводит к увеличению запасенной энергии металла и поэтому на начальных стадиях окисления наблюдается более высокая скорость коррозии по сравнению с недеформированным материалом. Однако подобное влияние, определяемое главным образом накоплением энергии деформации в металле или отсутствием ориентационного соответствия между деформированной структурой и оксидом, относится лишь к начальным стадиям окисления. Как только оксидная пленка теряет ориентацию по отношению к структуре металла, процесс окисления начинает контролироваться торможением диффузии в рекристаллизованной оксидной пленке, структура которой уже не зависит от предварительной деформации металла, и, следовательно, установившаяся в этом случае скорость коррозии почти не будет отличаться для отожженного и деформированного состояний металла.

Некоторое ускорение окисления в его начальной стадии происходит из-за влияния деформации на структуру образующейся первичной окисной пленки. Кроме того, деформация создает дополнительные растягивающие напряжения, которые увеличивают возможность протекания местной, в частности межкристаллитной, коррозии.

Деформация металлов в процессе нагрева может вызвать нарушение сплошности пленок и связанное с этим увеличение скорости окисления.

#### ***4.3.9. Характер обработки поверхности металла***

Чем тщательнее обработана поверхность стали, тем меньше скорость ее окисления. Это обусловлено не только различием состояния истинных начальных поверхностей окисляющегося металла, но и худшей сохранностью



защитных пленок на неровных поверхностях, а также увеличением микрогетерогенности оксидной пленки на этих поверхностях, что ухудшает ее защитные свойства.

На рис.56 показано влияние состояния поверхности на скорость окисления цинка. Видно, что материал с электрополированной поверхностью имеет меньшую скорость окисления. На цинке очень наглядно проявляется влияние состояния поверхности из-за малой скорости прохождения процесса окисления: различие величины скорости окисления на разных начальных состояниях поверхности сохраняется достаточно долго. Однако, при более длительных процессах газовой коррозии это различие в скоростях окисления, определяемое главным образом меньшей истинной величиной начальной поверхности полированного образца, будет нивелироваться и тем быстрее, чем больше скорость окисления данного металла.

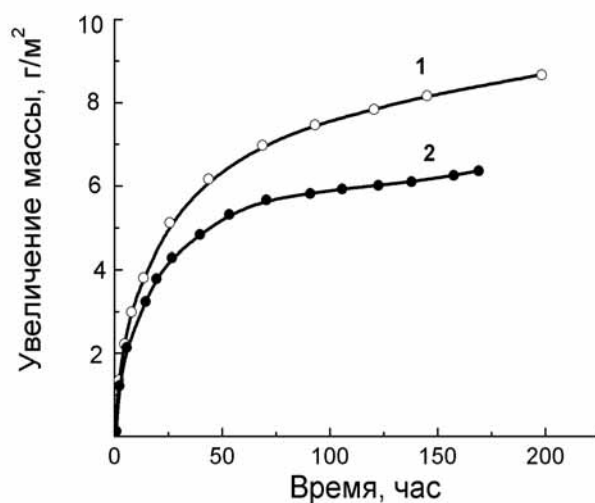


Рис.56. Кривые окисления цинка при 400°C:

1 – поверхность после механической шлифовки и химического травления;

2 – поверхность после электрополировки.

## РАЗДЕЛ 5. МЕТОДЫ ЗАЩИТЫ МЕТАЛЛОВ ОТ ГАЗОВОЙ КОРРОЗИИ

Для защиты металлов от коррозии применяют следующие методы:

- 1) *жаростойкое легирование*, т.е. введение в состав сплава компонентов, повышающих жаростойкость;
- 2) *защитные покрытия*, т. е. нанесение на поверхность металлических конструкций защитного металлического или неметаллического слоя;
- 3) *защитные* или *контролируемые атмосферы*, т. е. искусственно создаваемые газовые атмосферы. Этот метод защиты применяется главным образом при термообработке металлов;
- 4) *уменьшение окисления металлов*, достигаемое различными путями.

### 5. 1. Теория жаростойкого легирования

Методы защиты металлов от окисления при высоких температурах основаны на легировании, т. е. на получении сплавов, более стойких к газовой коррозии, чем обычные, специально не легированные сплавы. Повышение коррозионной устойчивости стали, при легировании ее небольшими количествами алюминия, хорошо иллюстрирует рис. 57.

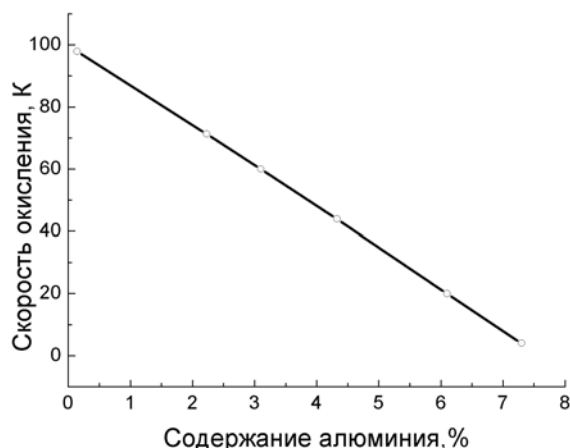


Рис. 57. Влияние легирования железа алюминием на скорость окисления.

Скорость окисления железа (K) принята за 100.

Примером высокой эффективности легирующей добавки против окисления является легирование магния бериллием. Расплавленный магний легко окисляется с выделением большого количества теплоты, которая может

привести к самовозгоранию металла. Однако стоит добавить в расплав небольшое количество (до 1%) бериллия, как окисляемость магния в жидком состоянии сильно уменьшается.

Рассмотрим три наиболее обоснованные теории жаростойкого легирования в зависимости от предполагаемого механизма действия легирующей добавки:

1) ионы легирующего компонента входят в решетку оксида основного металла, изменяя в нем скорость диффузии;

2) легирующий компонент образует на поверхности сплава свой защитный оксид, препятствующий окислению основного металла;

3) легирующий компонент с основным металлом образует двойные (смешанные) оксиды типа шпинелей, которые обладают повышенными защитными свойствами.

*Согласно первой теории* (Вагнер, Хауффе и др.) необходимо уменьшать концентрацию дефектов в оксидной пленке, образованной атомами основного металла, так как диффузия в оксиде протекает по дефектным местам. Уменьшение количества дефектов возможно, если атомы легирующего элемента имеют иную валентность, чем атомы основного металла. Малая добавка легирующего элемента должна окисляться с образованием ионов определенной валентности и, растворяясь в оксиде основного металла, уменьшать в нем число дефектов решетки. Это приводит к уменьшению скорости окисления, которая контролируется диффузией катионов. Скорость диффузии зависит от числа дефектов решетки оксида – междуузельных катионов в оксидах с избытком металла или свободных катионных мест в оксидах с недостатком металла.

Изменение числа дефектов в решетке оксидов можно вызвать введением в нее ионов другой валентности. Так, в полупроводниковых оксидах с избытком металла (например, в ZnO) три иона  $Me^{2-}$  в узлах решетки оксида заменяются двумя ионами  $Me^{3+}$  (например,  $Al^{3+}$ ), поскольку должна сохраниться электронейтральность. Эти два иона  $Me^{3+}$  займут места двух ионов  $Me^{2+}$ , а на место третьего иона  $Me^{2+}$  перейдет этот же ион из междуузельного

пространства, что уменьшит концентрацию междоузельных катионов и приведет к снижению скорости диффузии катионов и скорости окисления основного металла, которая контролируется диффузией катионов. Чем больше в оксиде избытка металла, присутствующего в виде междоузельных катионов, тем большей должна быть добавка металла с большей валентностью для изменения скорости окисления основного металла.

Экспериментально показано, что введение малой добавки металла, образующего ионы меньшей валентности, т.е.  $Me^+$  (например, Li), повышает скорость окисления основного металла.

Так, добавление к цинку от 0,1 до 1,0% (ат.) Al уменьшает скорость его окисления (при 390 °C в 100 раз), а добавление 0,4% (ат.) Li, увеличивает скорость окисления в несколько раз.

В полупроводниковых оксидах с недостатком металла (например, в NiO) один ион  $Me^{2+}$  в узлах решетки оксида заменяется двумя ионами  $Me^+$  (например, Li<sup>+</sup>). Из двух ионов  $Me^+$  только один может занять место иона  $Me^{2+}$ , а другой займет место, бывшее прежде вакантным. Число катионных вакансий при этом уменьшится, снизится скорость диффузии катионов через окисную пленку, что приведет к уменьшению скорости окисления основного металла, контролируемой диффузией катионов.

Показано, что введение малой добавки металла, образующего ионы большей валентности, т.е.  $Me^{3+}$  (например, Cr) повышают скорость окисления основного металла. Так, окисление никеля в атмосфере воздуха при 1100 °C замедляется в присутствии паров  $Li_2O$ , которые действуют аналогично добавке лития к металлу, и ускоряется при добавлении к никелю до 3% хрома.

Замена в оксиде катионов основного металла катионами добавки с той же валентностью может изменить число катионных дефектов, а, следовательно, и скорость окисления основного металла в случае замещения катионных дефектов ионами добавки. Это более вероятно, если радиус иона добавки  $r_i^*$  меньше радиуса иона основного металла  $r_i$  (например, при введении магния в железо, окисляющееся до FeO)

Таким образом, рассматриваемая теория жаростойкого легирования металлов предъявляет к легирующему элементу  $Me^*$  следующие основные требования:

- ) необходимость большего сродства к кислороду, чем у основного металла;
- ) необходимость растворимости его оксида в оксиде основного металла;
- ) при легировании металлов, образующих оксиды с избытком металла, валентность ионов легирующего элемента  $n^*$  должна удовлетворять требованию

$$n^* > n, \quad (5.1)$$

где  $n$  — валентность ионов основного металла;

- ) при легировании металлов, образующих оксиды с недостатком металла, необходимо соблюдение неравенства

$$n^* < n, \quad (5.2)$$

а при  $n^* = n$  желательно соблюдение неравенства

$$r_i^* < r_i. \quad (5.3)$$

Данная теория позволяет предсказывать влияние легирования различными элементами на жаростойкость основного металла. Однако, если скорость окисления металлов определяется не диффузией ионов, а другими процессами или при легировании в оксидной пленке образуется новая фаза, изложенные выше принципы жаростойкого легирования неприменимы.

*Согласно второй теории* (А.А. Смирнов, Н.Д. Томашов и др.), на поверхности сплава образуется защитный оксид легирующего элемента, затрудняющий диффузию и окисление основного металла. По этой теории легирующий компонент  $Me^*$  должен удовлетворять, по крайней мере, следующим основным требованиям:

- ) оксид легирующего компонента должен образовывать защитную пленку, т. е. объем оксида должен быть больше объема металла, из которого он образован:  $V_{ок} / V_{Me^*} > 1$ ;

- ) так как легирующий компонент защищает сплав своим оксидом, он должен иметь большее сродство к кислороду, чем основной металл;
- ) размер ионов легирующего компонента должен быть меньше, чем размер ионов основного металла, т. е.  $r_i^* < r_i$ .

Последнее условие вытекает из следующих двух требований:

- меньший радиус иона легирующего компонента по сравнению с ионом основного металла позволяет предполагать у легирующего компонента больший коэффициент диффузии в сплаве, что может обеспечить преимущественный выход ионов компонента на поверхность сплава и, следовательно, преимущественное образование оксида легирующего компонента;
- меньший радиус иона легирующего компонента приведет к образованию оксида с соответствующими меньшими параметрами, который будет оказывать большое сопротивление диффузии через него и, следовательно, создавать большое затруднение для окисления основного металла.

В табл. 15 приведены величины ионных радиусов (по Паулингу).

Таблица 15.

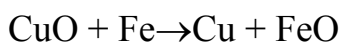
Величины ионных радиусов

Ион металла	Fe <sup>++</sup>	Cr <sup>6+</sup>	Al <sup>+++</sup>	Si <sup>4+</sup>
Ионный радиус, Å	0,75	0,52	0,50	0,41

Из таблицы видно, что ионный радиус легирующих компонентов жаростойких сплавов оказывается заметно меньшим, чем ионный радиус железа. Ионный радиус бериллия, который сильно влияет на уменьшение окисляемости расплавленного магния, также значительно меньше по сравнению с ионным радиусом магния: Mg – 0,65 Å и Be – 0,31 Å.

- ) легирующий компонент должен образовывать оксид с высоким электрическим сопротивлением для того, чтобы препятствовать встречной диффузии ионов металла, электронов и ионов кислорода;
- ) энергия образования оксида легирующего компонента должна быть больше энергии образования оксида основного компонента.

Это условие обеспечивает термодинамическую устойчивость оксида легирующего компонента в присутствии металла основного компонента. Если это условие не соблюдается, оксид легирующего компонента будет восстанавливаться основным компонентом. Например оксид меди не будет устойчивым на железном сплаве, так как возможно протекание реакции:



В табл. 16 приведены данные по теплоте образования оксидов.

Таблица 16

Теплота образования оксидов, кДж/моль

Оксид	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_3\text{O}_4$	$\text{FeO}$	$\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2$
Теплота образования	804,3	1121,0	270,1	1126,0	1680,0	8148,0

- ) оксид легирующего компонента должен иметь высокие температуры плавления и возгонки, а также не образовывать низкоплавких эвтектик в смеси с другими оксидами. Переход твердого оксида в жидкую фазу существенно облегчает протекание диффузионных процессов, а частичная возгонка оксида делает его пористым и ухудшает защитные свойства;
- ) легирующий и основной компоненты должны образовывать твердый раствор при данном проценте легирования, что необходимо для равномерного распределения легирующего элемента в металле и образования сплошной и равномерной пленки оксида легирующего компонента на всей поверхности сплава.

Данная теория жаростойкого легирования находится в хорошем соответствии с экспериментальными результатами, когда при окислении сплавов наблюдается образование защитного оксида легирующего элемента:  $\text{Al}_2\text{O}_3$  на Fe, легированном 8 – 10% Al;  $\text{ZnO}$  на Cu, содержащей 20% и более Zn;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  на Cu при содержании более 3% Al;  $\text{BeO}$  на Cu, содержащей более 1% Be, и др.

*Третья теория* (П.Д. Данков, В.И. Архаров, И.И. Корнилов, Гульбрансен и др.) наиболее полно была сформулирована В.И. Архаровым для сплавов на

железной основе. По этой теории легирующий компонент может образовывать с основным металлом двойные (смешанные) оксиды типа шпинели (например  $Me'Me''_2O_4$ ), обладающие более высокими защитными свойствами по сравнению с оксидами компонентов сплава.

Оптимальными по этой теории являются легирующие компоненты, которые уменьшают возможность образования вюститной фазы, являющейся наиболее проницаемой при диффузии ионов железа. Структура вюстита ( $FeO$ ) оказывает меньшее защитное действие при газовой коррозии, чем структуры других оксидов железа ( $Fe_3O_4$ ,  $Fe_2O_3$ ).

Если легирующий компонент, входя в виде твердого раствора в решетку, уменьшает устойчивость вюстита (сдвигает нижнюю границу появления вюстита к более высоким температурам), то такое легирование должно повышать температуру начала быстрого окисления сплава, т. е. повышать его жаростойкость.

Предположение о менее защитных свойствах вюстита, по-видимому, может быть достаточно хорошо обосновано тем, что в структуре  $FeO$  более легко осуществляется диффузия ионов металла по пустым местам и электронов вследствие наличие катионных узлов переменной валентности.

Защитными являются оксиды, обладающие шпинельной структурой типа  $Fe_3O_4$  и  $\gamma-Fe_2O_3$ . Как правило, повышенная скорость окисления действительно связывается с преобладанием в структуре окалины  $FeO$  (вюстита); наоборот, пониженная скорость окисления у жаростойких сплавов связана обычно с преобладанием в структуре шпинельных оксидов типа  $Fe_3O_4$ . Оксиды со структурой шпинели  $Fe_3O_4$  и  $\gamma-Fe_2O_3$  имеют плотную упаковку (меньший параметр решетки по сравнению с  $FeO$ , отсутствие пустых ионных узлов), поэтому, несмотря на хорошую их электронную проводимость, будут сильно препятствовать диффузии ионов. Установлено, что железо в пассивном состоянии или легированные стали, устойчивые при повышенных температурах, имеют на поверхности оксидные слои с решеткой именно шпинельного типа ( $Fe_3O_4$  и  $\gamma-Fe_2O_3$ ).



Еще более высокие защитные свойства будут иметь сложные шпинели типа  $\text{FeO Me}_2\text{O}_3$  или  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \text{MeO}$ , особенно, если легирующий компонент (Me) будет иметь меньший ионный радиус по сравнению с железом. Необходимость этого условия в данном случае объясняется тем, что вхождение в структуру шпинели новых катионов с меньшим ионным радиусом будет уменьшать параметры решетки, а следовательно, уменьшать диффузионные возможности для кислорода и металлических ионов (особенно в отношении более крупных ионов основного металла). Очевидно, что легирование компонентом с большим ионным радиусом будет смещать защитные свойства шпинельных оксидов в неблагоприятную сторону. Данная теория позволяет предсказывать влияние легирования различными элементами на жаростойкость стали.

Рассмотренные три теории жаростойкого легирования дополняют друг друга и позволяют не только дать теоретическое обоснование существующих жаростойких сплавов, но и более рационально подойти к разработке технологий получения новых жаростойких сплавов.

## **5.2. Защитные покрытия**

Нанесение на материалы защитных металлических покрытий обеспечивает длительную и надежную эксплуатацию технологических конструкций. К настоящему времени разработаны различные методы нанесения покрытий на поверхность, причем с каждым годом количество их увеличивается, что связано с возрастающими техническими требованиями к покрытиям и расширением областей их применения.

Рассмотрим сущность и особенности покрытий, которые получают хорошо отработанными стандартными и перспективными новыми методами.

### **5.2.1. Металлические покрытия**

Металлические покрытия применяются для защиты от коррозии изделий и деталей машин, приборов, оборудования, разнообразных металлоконструкций и сооружений, эксплуатирующихся в различных агрессивных средах. Сущность защиты от коррозии металлическими покрытиями заключается в изоляции

нестойкой в конкретной среде металлической поверхности тонким слоем более стойкого в данной среде металла.

Так, для защиты от химической коррозии на низколегированные стали и чугуны наносят металлические покрытия из более жаростойких металлов (Al, Cr, Si) или сплавов. Детали из нелегированной стали с защитным жаростойким покрытием часто имеют несколько пониженный срок работы по сравнению с деталями, изготовленными целиком из жаростойких сплавов. Однако детали, защищенные покрытием гораздо дешевле, чем изготовленные целиком из высоколегированного сплава. Кроме того, применяя покрытие, удается соединить для деталей высокую стойкость к коррозии за счет повышенного содержания легирующего компонента в покрытии с хорошими механическими свойствами всей детали. Часто механические и технологические свойства металлического материала ухудшаются в результате жаростойкого легирования. Таким образом, жаростойкие покрытия позволяют сочетать высокую жаропрочность основного материала с высокой жаростойкостью поверхностного слоя, тогда как высоколегированные жаростойкие сплавы часто обладают недостаточной жаропрочностью.

По объему использования и распространенности в промышленности с металлическими покрытиями могут конкурировать только лакокрасочные покрытия. Наряду с защитой от коррозии они выполняют и другие функции (например, служат для декоративной отделки изделий, повышения их износостойкости, придания им антифрикционных и отражательных свойств, жаростойкости). Нередко металлическое покрытие является единственно возможным и наиболее экономичным средством защиты изделий и деталей от коррозии.

Существуют следующие способы защиты металлов от химической коррозии:

1. Нанесение на поверхность металлического изделия слоя другого металла или сплава, которые лучше сопротивляются газовой коррозии, чем основной металл.

2. Создание на поверхности металла (путем диффузии другого металла в изделие) слоя жаростойкого сплава.

3. Создание на поверхности металлического изделия усиленной защитной пленки.

4. Нанесение на поверхность изделия слоя неметаллического защитного покрытия типа стекла или эмали, имеющего хорошее сцепление с металлом.

Рассмотрим более подробно способы нанесения металлического покрытия.

#### *5.2.1.1. Наварка*

*Нанесение на поверхность изделия металлического слоя* можно осуществить различными способами. Однако многие обычные методы получения металлических покрытий, как, например, гальваностегия, в данном случае неприменимы, так как эти способы пригодны лишь для получения тонких металлических слоев на поверхности изделия. Между тем для защиты металла от коррозии требуется толстый, беспористый слой жаростойкого металла и притом очень хорошо сцепленного с основным металлом. Поэтому для защиты от коррозии чаще всего применяется наплавка (наварка) жаростойкого сплава на менее стойкий металл изделия. Например, наплавка стеллита на лопатки газовых турбин, наплавка стеллита или нихрома на поверхность грибка клапана авиационного мотора и др. Подобные покрытия большой толщины являются эффективным методом защиты, но вследствие своей дороговизны применяются только для защиты сравнительно небольших и наиболее ответственных деталей, работающих в особо жестких условиях газовой коррозии.

В промышленности успешно применяется способ нанесения покрытий (металлирование), основанный на припекании к поверхности изделия порошкового слоя. Для металлизации используются в порошкообразном виде металлы, сплавы, интерметаллиды, карбиды, нитриды, бориды, силициды и пластмассы. Для защиты от коррозии и для восстановления изношенных изделий применяются порошки: железные, медные, титановые, никелевые, алюминиевые, стальные, латунные, никель-хромовые и др. Большинство

порошкообразных материалов стандартизовано и изготавливается промышленностью.

Технология металлизации представляет собой сочетание операций нанесения на подготовленную поверхность детали порошкового слоя (рис. 58 а и б) или оболочки (рис. 58в) и операций термической (рис. 58г) или термомеханической (рис. 58д) обработки. Покрытие формируется в процессе термообработки, при которой нанесенный слой (порошок) спекается и происходит его припекание к поверхности изделия.

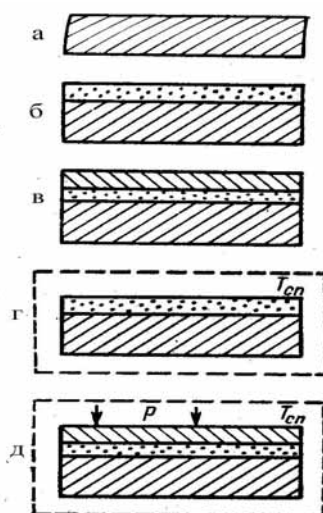


Рис. 58. Операции процесса металлизации

Металлизацией можно получать разнообразные покрытия. Некоторые из них показаны на рис. 59.

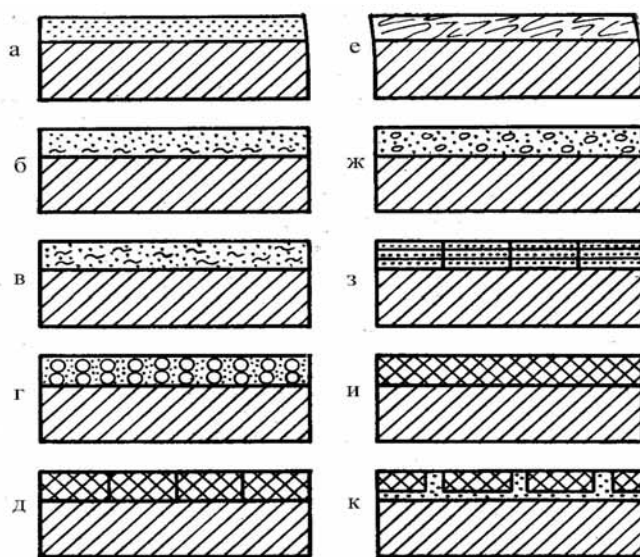


Рис. 59. Принципиальные конструкции металлизированных покрытий

Здесь а – порошковое покрытие; б – порошковое с подслоем, повышающим прочность сцепления; в – порошковое, армированное волокнами или тонкой проволокой; г – порошковое с плотно уложенной проволокой; д – пластинчатое; е – порошковое напыленное; ж - порошковое с гранулами; з – порошковое с объемной проволочной сеткой; и – пластинчатое по форме и размерам покрываемой поверхности; к – пластинчато-порошковое.

Путем выбора материалов для покрытия, изменения технологии и режимов их нанесения можно получать покрытия с различными заданными свойствами.

Металлирование активно используют для предотвращения коррозии и восстановления изношенных участков поверхности многих сложных изделий. Этому способствует наличие в промышленности разнообразных по физико-химическим, механическим и другим свойствам материалов, которые могут быть нанесены методом металлирования.

Для иллюстрации возможностей процесса металлирования на рис. 60 показаны различные формы покрываемых поверхностей, а на рис. 61 – пример восстановления изношенных деталей.

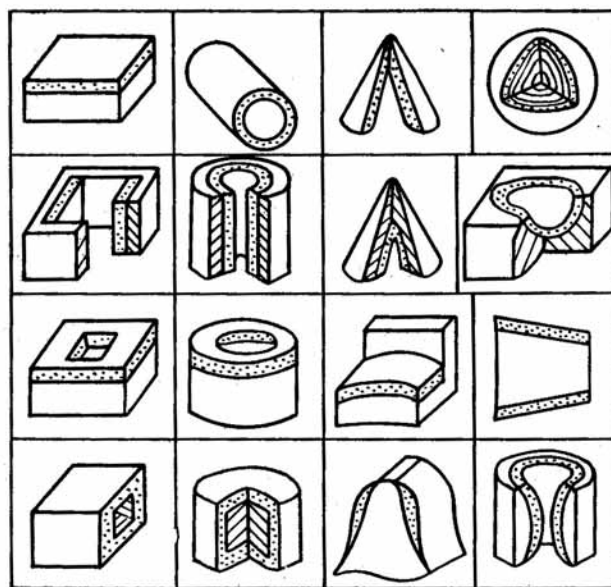


Рис. 60. Классификация форм покрываемых изделий (поверхностей).

Для защиты сталей от газовой коррозии на их поверхность наносят алюминий, хром, кремний и некоторые жаростойкие сплавы различными методами.

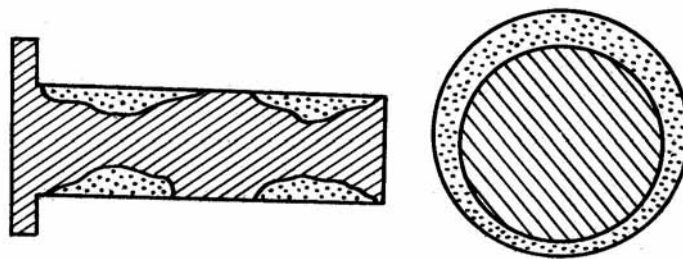


Рис. 61. Покрытия, нанесенные на изношенные участки поверхностей деталей.

#### 5.2.1.2. Термодиффузионный метод

*Термодиффузионный метод* позволяет получать поверхностный слой сплава в результате диффузии атомов наносимого элемента в основной металл при высоких температурах. Термодиффузионный метод был разработан в 1938 г. Н.А. Изгарышевым и Э.С. Саркисовым и благодаря последующим работам Н.С. Горбунова, И.Д. Юдина, а также Н.А. Минкевича, О.И. Вер, Н.В. Агеева, А.Н. Минкевича и целого ряда других исследователей получил широкое практическое применение.

Формирование диффузионных покрытий осуществляются путем переноса материала покрытия на покрываемую деталь главным образом через газовую фазу, например путем перевода материала покрытия в пар или какое-нибудь летучее соединение данного материала и последующей диффузии защитного металлического компонента в поверхностный слой защищаемой детали.

Образование термодиффузионного покрытия возможно при следующих условиях:

- 1) основной металл и металл покрытия образуют твердый раствор;
- 2) атомный радиус металла покрытия не должен превышать атомный радиус основного металла;
- 3) основной металл и металл покрытия должны иметь близкий тип кристаллической решетки.

Экспериментально установлено, что на железе и стали могут образовываться термодиффузионные слои из следующих металлов: Cu, Au, Be, Zn, B, Al, Ti, C, Si, V, Nb, Ta, As, Cr, Mo, W, Mn.

Наоборот, ряд металлов не образуют термодиффузионных слоев на железе:

Li, Na, K, Rb, Sr, Cs, Ag, Mg, Ca, Ba, Cd, Hg, Tl, Pb, Sb, Bi.

Для получения жаростойких диффузионных покрытий на железных сплавах обычно применяют насыщение их поверхности алюминием (термоалитирование), хромом (термохромирование) или кремнием (термосилицирование). Термодиффузионные покрытия получают в порошкообразных смесях, в расплавленных средах, в газообразных восстановительных атмосферах, в атмосфере газообразного хлора или в вакууме.

Наиболее простой и распространенный способ – это *нанесение термодиффузионных покрытий в порошкообразных смесях*. По этому способу покрываемые детали, очищенные от окалины, ржавчины и грязи при помощи пескоструйных аппаратов или путем травления в горячих растворах кислот ( $H_2SO_4$  или  $HCl$ ), помещают в контейнер (реторту или ящик), наполненный реакционной смесью, состоящей из порошка наносимого элемента или его сплава с железом (ферросплава), инертного порошка  $Al_2O_3$  и добавки 2—5%  $NH_4Cl$ . Контейнер помещают в нагретую до необходимой температуры (900—950°C) печь и выдерживают в ней определенное время (рис. 62). Оксиды алюминия необходимы для предотвращения спекания металлического порошка. Нашатырь создает в контейнере защитную неокислительную атмосферу.

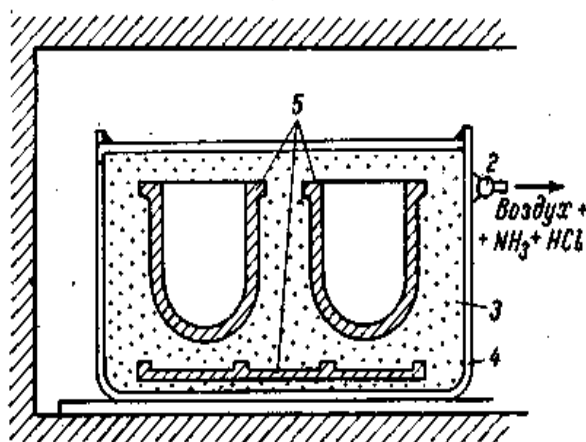


Рис. 62. Схема алитирования.

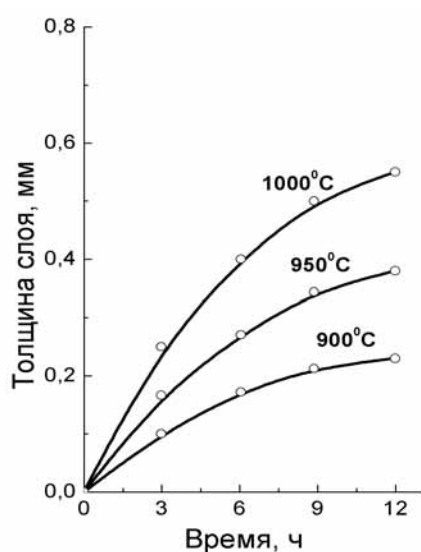
1 – печь; 2 – клапан; 3 – смесь  $Al+Al_2O_3+NH_4Cl$ ; 4 – ящик; 5 – изделие

При нагревании в печи происходит разложение хлористого аммония на аммиак и хлористый водород  $\text{NH}_4\text{Cl} = \text{NH}_3 + \text{HCl}$ , которые вытесняют из реактора воздух, предотвращая окисление поверхности покрываемых деталей и наносимого элемента.

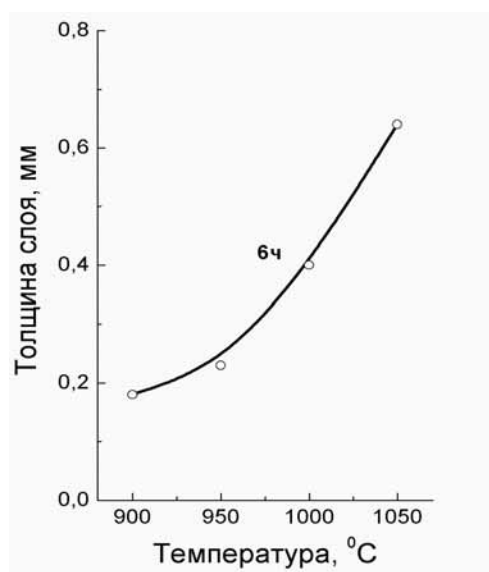
Насыщение поверхности стали легирующим элементом осуществляется в результате диффузии при непосредственном контакте поверхности стали с порошком и вследствие процесса переноса элемента (Al, Cr или Si) образующимися летучими хлоридами, например  $2\text{Al} + 6\text{HCl} = 3\text{H}_2 + 2\text{AlCl}_3$ .

При соприкосновении этих хлоридов с поверхностью стали происходят обменные реакции, например  $\text{AlCl}_3 + 3\text{Fe} = \text{FeCl}_3 + \text{Al}$ .

Выделяющиеся атомарные Al, Cr и Si диффундируют в сталь, образуя сплав переменного состава, толщина которого  $h$  зависит от продолжительности и температуры диффузионного насыщения (рис. 63, а и б).



а



б

Рис. 63. Влияние продолжительности и температуры алитирования (смесь 99,5% железоалюминиевого сплава+0,5%  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) на толщину алитированного слоя стали марки 10 .

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.

На рис. 64 показано повышение жаростойкости стальных конструкций в результате термоалитирования.

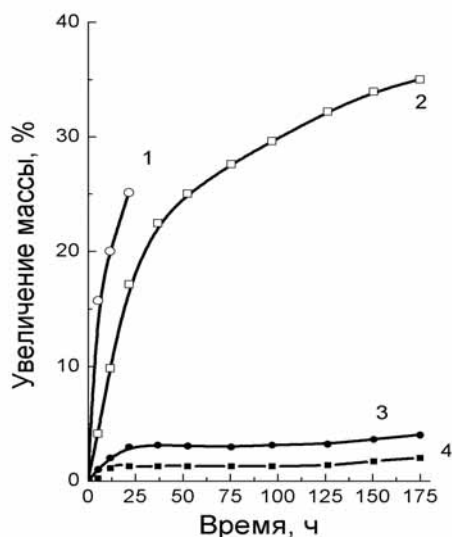


Рис. 64 Зависимость жаростойкости стали в исходном состоянии и после нанесения защитной пленки от времени (кривые 1, 2 – сталь без покрытия, 3, 4 – сталь с покрытием, 1, 3 – температура 1000 °C, 2, 4 – 800 °C)

*Алитирование* стальных изделий осуществляют в собранном виде, так как образующийся при этом защитный слой хрупок и не допускает механической обработки (за исключением сварки). Алитированное железо стойко в парах серы и сернистом газе и применяется для защиты от окисления котельной аппаратуры, деталей газогенераторов, муфелей 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 °C в смеси порошкообразного хрома, каолина (препятствующего спеканию смеси) 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 можно проводить и в газовой фазе – в парах хлористых солей хрома.

*Силицирование*, как и термохромирование, осуществляют в порошкообразных или газовых средах при температуре 1000 – 1200 °С. Порошковая смесь готовится из измельченного кремния, ферросилиция или другого кремнийсодержащего вещества с добавкой нескольких процентов галогенного активатора (хлористого аммония  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , флюорита  $\text{CaF}_2$ , трехфтористого алюминия  $\text{AlF}_3$  и др.). Простейшей газовой средой являются пары четыреххлористого кремния. Диффузионное силицирование хорошо защищает углеродистую сталь и другие металлы, в том числе тугоплавкие, от высокотемпературной газовой коррозии.

Экспериментально показана возможность получения и комбинированных термодиффузионных покрытий, например хромосилицирование и хромоалитирование. Такие комбинированные покрытия показали еще более высокую жаростойкость.

### *5.2.1.3. Горячий метод*

Метод погружения в расплавленный металл является наиболее старым и простым технологическим методом, применяемым для нанесения покрытий из легкоплавких металлов (цинка, олова, свинца и др.).

Свойство металлов обладать в расплавленном состоянии высокой химической активностью легло в основу технологии нанесения на изделие металлического покрытия. Высокая реакционная способность расплавленного металла в большинстве случаев приводит к образованию сплава с металлом изделия, который является хорошей основой сцепления для покрываемого металла. Некоторые металлы, например, цинк и алюминий, с железом образуют твердые и хрупкие сплавы ( $\text{Fe}_2\text{Zn}_7$ ,  $\text{Fe}_2\text{Zn}_3$ ,  $\text{AlFe}$ ,  $\text{Al}_2\text{Fe}$ ,  $\text{Al}_3\text{Fe}$ ). При таком подслое покрытие при механической обработке легко отделяется от основного металла. Для устранения образования таких нежелательных слоев к металлу

покрытия добавляют дополнительный металл, например при покрытии стальных изделий цинком в расплав вводят алюминий или олово.

Для нанесения металлического покрытия горячим методом заготовку погружают на несколько секунд в ванну с расплавом, который смачивает поверхность заготовки. Схема такой ванны для горячего лужения жести приведена на рис. 65.

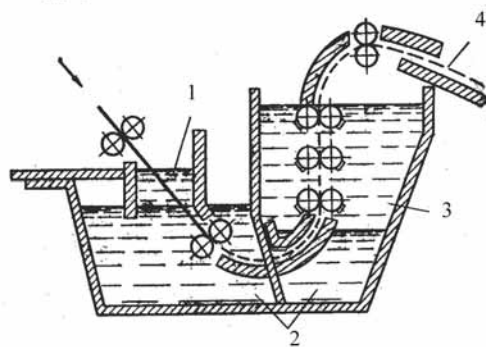


Рис. 65. Ванна для горячего лужения

1 – защитный флюс (раствор хлористого цинка);

2 – олово; 3 – масло; 4 – стальной лист

В ванне находится металл с более низкой температурой плавления, чем покрываемый металл (например, цинк, свинец, олово, алюминий). Расплав металла защищают при помощи флюса, например, состоящего из 55,4 %  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , 6% глицерина, 38,4%  $\text{ZnCl}_2$ . Такой флюс защищает расплав от окисления, а также растворяет оксидные и другие пленки, находящиеся на поверхности покрываемого металла. Удаление пленок с изделия улучшает адгезию металла с металлом покрытия. Толщина наносимого покрытия зависит от природы используемого металла, температуры и времени выдержки изделия в расплавленном металле и колеблется от нескольких микрон до миллиметра.

Горячий способ нанесения покрытий используют для защиты от коррозии полуфабрикатов, фасонных изделий из стали и чугуна. Свинцом покрывают детали из черных металлов, которые затем используют в химической промышленности (мешалки, краны, арматуру и т. п.). Свинцовое покрытие не имеет пор, устойчиво ко многим электролитам и, что важно, к воздействию разбавленных растворов серной кислоты и ее солей, сернистых газов. Так как

расплавленный свинец не сплавляется с железом и не смачивает его поверхность, то его наносят поверх подслоя из олова, сурьмы, или в расплав для обеспечения смачивания вводят металлы, способные растворяться как в железе, так и в свинце.

Цинк применяют для защиты изделий, изготовленных из стали и чугуна, от атмосферной коррозии, воды и ряда нейтральных растворов солей. Свыше 80% всего цинка, используемого в технологиях нанесения покрытий, расходуется на горячее цинкование. Наносят цинк на детали, погружая их на 6 – 20 с в расплавленный цинк или цинк с добавкой алюминия (до 0,2%) или олова (1 – 3%) при 440 – 460 °С. Цинком покрывают листы, проволоку, различные емкости, трубы. Современные технологические линии горячего цинкования обеспечивают нанесение покрытия на стальную ленту со скоростью 2 м/с.

Олово применяют для защиты медных проводов от воздействия серы, для получения белой жести, а также при местной защите поверхности металла при азотировании. Из белой жести готовят молочную посуду, котлы для варки пищи, тару для хранения и транспортировки пищевых продуктов. Процесс лужения аналогичен горячему цинкованию.

Алюминий наносят на изделия из железа, стали и чугуна с целью повышения их устойчивости к атмосферной и газовой коррозии. Покрытия наносят погружением детали сначала в ванну с флюсом, а затем в расплавленный (нагретый до 800 °С) алюминий. Высокие защитные свойства алюминиевого покрытия связаны с наличием на поверхности равномерной плотной пленки оксида алюминия, образующейся в результате окисления алюминия под действием кислорода воздуха. Алюминий наносят на выпускные и впускные клапаны автомобильных двигателей и другие изделия.

При горячем методе нанесения покрытий не удается получать равномерные по толщине покрытия и предохранять от коррозии изделия с отверстиями малого диаметра и резьбой. К недостаткам метода относится также сравнительно большой расход цветных металлов: кроме избыточной толщины защитного слоя, часть металла безвозвратно теряется вследствие

угара (окисления кислородом воздуха) при проведении технологического процесса формирования покрытия.

Кроме того, этот метод позволяет наносить только металлические покрытия на изделия, имеющие небольшие размеры.

#### *5.2.1.4. Плакирование*

Плакирование – это механотермический метод, основанный на защите от коррозии основного металла или сплава другим металлом (сплавом), устойчивым к агрессивной среде. Metalлоконструкции с высокими механическими и антикоррозионными свойствами получают путем изготовления двух- или многослойных металлов.

Соединить два металла между собой можно литьевым, прокатным и недеформационным плакированием.

Выбор способа зависит от ряда факторов: требований, предъявляемых к изделию, материала изделия и плакирующего слоя, трудоемкости способа, его доступности и т. д. Для каждого конкретного случая выбирается оптимальный способ плакирования.

Наибольшее применение находит способ совместной прокатки двух металлов, из которых один (химически стойкий) выполняет роль защитного слоя. При этом основным металлом, как правило, является недорогая углеродистая или низколегированная сталь, а наружный (плакирующий) слой выполняется из коррозионностойкой высоколегированной стали или цветных металлов.

Бывают случаи, когда высоколегированные стали целесообразно плакировать углеродистой сталью. Так, если металлом конструкции является высокопрочная сталь, коррозионное разрушение которой трудно предотвратить известными методами, то на нее наносят плакирующий слой из любого другого металла, который легко защитить от коррозии.

Для плакирования применяются металлы или сплавы, обладающие хорошей свариваемостью. К ним относятся углеродистые и кислотоупорные стали, дюралюминий, сплавы меди. В качестве плакирующего материала

используют нержавеющие стали, алюминий, никель, титан, тантал и др. Для соединения основы с покрытием используется и сила взрыва. Причем с помощью взрыва можно соединять металлы, которые другим способом соединить невозможно. Толщина плакирующего слоя составляет от 3 до 60% толщины основного металла. Сцепление слоев очень хорошее, так как оно обеспечивается диффузией при одновременном действии температуры и давления.

Для защиты от коррозии часто применяются двухслойные (биметаллические) стальные или цветные композиты. Плакирующий слой, как правило, выполняется из нержавеющей стали. Так, применение хромоникелевой стали марки X18H10T для покрытия стали марки 10ХСНД или ВМСтЗсп позволяет уменьшить скорость коррозии металла изделия в нейтральных электролитах в десятки раз. А это дает возможность резко уменьшить толщину основного металла, габариты изделия, трудоемкость его изготовления.

Получаемые двухслойные материалы можно подвергать всем видам обработки. Плакируют фасонные изделия, листы, автоклавы, проволоку, различного вида сосуды и т. д. Наибольшее применение находит плакирование дюралюминия алюминием, углеродистых сталей нержавеющей сталью. Плакированные изделия широко используют в машиностроении.

Производство жаростойких биметаллов дает возможность экономить около 60-70% высоколегированной стали и большое количество дорогостоящих легирующих элементов.

Метод плакирования металлов лежит в основе получения материала называемого *металлопластом*. Получают его прокаткой или склеиванием металлического листа и одним или двумя листами полимера.Metalлопласт готовят из стали, алюминиевых и магниевых сплавов, а в качестве защитного слоя от коррозии используют термопластичные полимеры: полихлорвинил, полиизобутилен, полиэтилен, полипропилен и др. Metalлопласты дешевле и долговечнее нержавеющей стали, а по химической стойкости к агрессивным

средам превосходят ее. Металлопласт используют для изготовления различных деталей, применяемых в химической промышленности, судо-, автомобиле- и приборостроении.

#### 5.2.1.5. *Металлизация распылением*

Процесс нанесения защитных покрытий на поверхность изделий распылением расплавленного металла или другого тугоплавкого материала сжатым воздухом или инертным газом называют *металлизацией распылением*.

Нанесение покрытий производят с помощью аппаратов – металлаторов, которые подразделяются на газовые и электрические (плазменные).

Газовые металлаторы работают на ацетилене, который, сгорая в кислороде, выделяет большое количество теплоты, что приводит к расплавлению металла. Расплавленный металл под действием струи сжатого воздуха или инертного газа распыляется на мельчайшие частички (0,02–0,4 мм) и наносится на поверхность изделия со скоростью 100 – 200 м/с.

Плавление металла в электрических металлаторах происходит за счет теплоты электрической дуги. Устройство электрометаллизаторов и схемы распыления приведены на рис. 66.

Исходный материал покрытия может быть в виде проволоки, стержня или порошка. В первых двух случаях на поверхность наносится покрытие в виде мелких расплавленных частиц. В зависимости от свойств выбранного материала покрытия он может быть расплавлен как в столбе плазменной струи (рис. 66 а), так и в электрической дуге. В последнем случае материал является анодом (рис. 66 б).

При применении порошковых материалов равномерного и полного их плавления достичь не удастся, особенно если используются неметаллические неорганические порошки. Однако за счет высокой температуры плазменной струи (рис. 66 в) и электрической дуги (рис. 66 г) они прогреваются до температуры, достаточной для получения покрытия необходимого качества.

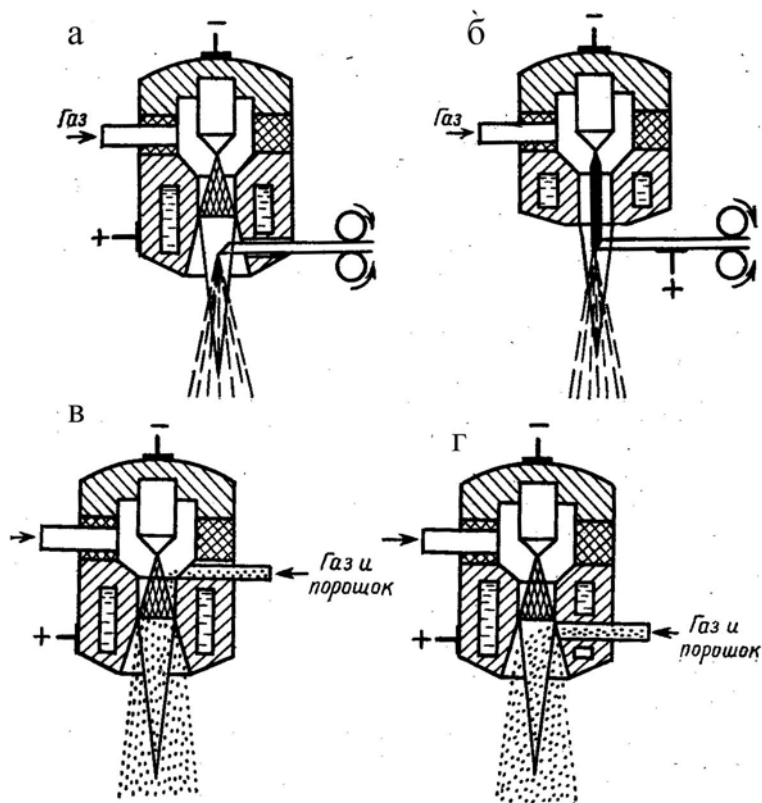


Рис. 66. Схемы распыления:

- а) дуговая плазма с нейтральной проволокой;
- б) дуговая плазма с токоведущей проволокой (анод);
- в) ввод напыляемого порошка в столб плазменной дуги;
- г) ввод напыляемого порошка в плазменную струю.

Для получения плазменной струи используются различные по конструктивному исполнению *плазмотроны*, состоящие из вольфрамового катода, водоохлаждаемого медного анода (если анодом не служит металл покрытия) и расположенного между ними изолятора.

Плазменный способ нанесения покрытий имеет ряд преимуществ по сравнению с другими методами. К ним относятся:

- универсальность способа, позволяющего наносить различные материалы (металлы, сплавы, окислы, карбиды, нитриды, бориды, пластмассы и т. д.) на поверхность изделий из разнообразных металлов и неметаллов;
- легкость управления процессом и возможность нанесения покрытия на большие и малые поверхности изделий сложной формы при сохранении



их исходных свойств;

- формирование покрытий высокой плотности с хорошим сцеплением с основой.

В настоящее время плазменный способ напыления применяется для формирования покрытий на изделия из сталей, бронзы, алюминия, титана и других материалов. В качестве материала покрытия используйте чистые металлы (Zn, Al, Cu, Ti, Zr, Nb, Ni, Cr, Mo, V, W и др.), окислы ( $Al_2O_3$ ,  $ZrO_2$ ,  $Cr_2O_3$ ,  $TiO_2$ , NiO, BeO  $SiO_2$  и др.), карбиды ( $B_4C$ ,  $Cr_2C_3$ , TiC, ZrC, WC, SiC, NbC), бориды ( $TiB_2$ ,  $ZrB_2$ ,  $TaB_2$ ), силициды ( $MoSi_2$ ,  $TaSi_2$ ,  $TiSi_2$ ) нитриды (TiN, ZrN, AlN, HfN).

Для плазменного напыления материалы покрытия изготавливают в виде проволоки и прутков диаметром от 0,5 до 3 мм, а также порошки с частицами сферической формы размером от 20 до 100 мкм.

Для защиты от коррозии, восстановления геометрической формы и размеров изношенных деталей машин используют практически все металлы, металлокерамику, карбиды, пластмассы, стекло, которые можно наносить не только на металл, но и на дерево, бетон, стекло, керамику, бумагу.

При металлизации покрытие образуется за счет вклинивания расплавленных частиц металла или другого материала в поры и прилипания к неровностям поверхности детали. Прочность сцепления зависит от размера частиц, скорости их движения и степени деформации при ударе о поверхность. Покрытие имеет чешуйчатую структуру и высокую пористость, которую уменьшают путем увеличения толщины покрытия, шлифованием, полированием и нанесением неметаллических покрытий. Например, пористость цинкового покрытия уменьшается в 10 раз при увеличении его толщины от 0,2 до 0,4 мм.

Металлизацию распылением применяют для защиты от коррозии емкостей и аппаратуры крупных габаритов (вулканизационных котлов, свай, мостов, газгольдеров, корабельных и морских труб, металлоконструкций шлюзов, плотин, собранных изделий и др.). Для защиты от атмосферной и подземной

коррозии применяют цинк и алюминий, наносимые на сталь и чугун толщиной от 0,05 до 4 мм. Аппаратура сернокислотного производства покрывается свинцом, а от воздействия водяного пара, сернистого газа, морской атмосферы (при повышенных температурах) – алюминием толщиной до 0,3 мм.

Недостатком покрытий, полученных методом распылением, является существенная пористость из-за чешуйчатой структуры застывших брызг металла и не очень прочное сцепление с защищаемым металлом.

### ***5.2.2. Неметаллические покрытия***

В настоящее время неметаллические защитные покрытия широко применяются в практике защиты от газовой коррозии. Наиболее перспективными видами этих покрытий являются жаростойкие эмали и другие керамические композиции.

#### ***5.2.2.1. Эмали***

Стекловидные эмали, стеклянные футеровки, фарфоровые эмали представляют собой разновидности силикатных покрытий, которые имеют различные коэффициентами расширения. Эмали получают сплавлением шихты (песок, мел, глина, полевои шпат и др.) с плавнями – веществами с низкой температурой плавления (бура, сода, поташ, фтористые соли и др.). Кроме стеклообразующих веществ в шихту вводят окислы хрома, титана, цинка, которые повышают жаростойкость, сцепляемость с металлом и придают эмали необходимые декоративные свойства, в первую очередь окраску.

Эти покрытия обладают высокими защитными свойствами против газовой коррозии, что достигается введением в их состав максимального количества окислов  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{SiO}_2$  и др., оказывающих высокое сопротивление диффузии и повышающих жаростойкость стали, и минимального количества окислов  $\text{PbO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$  и др., облегчающих протекание диффузии в окалине и понижающих жаростойкость стали.

Высокая химическая стойкость эмалей обусловлена присутствием буры и кремнезема, термостойкость обеспечивается близостью температурных

коэффициентов линейного расширения покрытия и металла.

Эмалевые покрытия наплавляют на поверхность металла. Шихту в виде порошка наносят на подготовленную поверхность металла, а затем нагревают в печи до температуры, при которой она размягчается и плотно сцепляется с поверхностью.

Для примера рассмотрим технологию получения покрытия из жаростойкой эмали ЭЖ-1000, которую разработал УкрНИИХИММАШ (г.Харьков).

Составляющие шихты (16,0 кг кварцевого песка, 4,5 кг  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , 22,6 кг  $\text{BaCO}_3$ , 2,8 кг  $\text{CaCO}_3$ , 1,2 кг  $\text{TiO}_2$ , 2,0 кг  $\text{ZnO}$ ) сплавляют в газовой печи при 1400 °С в течение 2 ч с последующим размолотом застывшей остеклованной массы на шаровой мельнице. При помоле к 70 частям этой массы добавляют 30 частей  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , 5 частей часовярской глины (или 2,5 части бентонита), 50 частей воды. Полученную водную суспензию (шликер) наносят на предварительно очищенные от загрязнений стальные изделия окунанием или пульверизацией при помощи пистолета. Нанесенный на металл эмалевый шликер высушивают, а затем обжигают в течение нескольких минут при 1020—1040 °С. Полученная эмаль предназначена для защиты стальных деталей от окисления в газовых средах при температурах до 1000 °С.

Эмалевые покрытия в основном наносят на сталь, однако некоторые из них пригодны также и для чугуна, меди, латуни и алюминия.

Стеклоэмали помимо хороших декоративных свойств (улучшения внешнего вида) эффективно защищают металл от коррозии во многих средах. Высокие защитные свойства эмалей обусловлены их практически абсолютной непроницаемостью для воды и воздуха даже при довольно длительном контакте, а также стабильностью при обычных и высоких температурах.

Наиболее жаростойкие эмали (так называемые керамические) выдерживают температуру 1100 °С, а в отдельных случаях до 1400 °С.

Эмалевые покрытия стойки к минеральным и органическим кислотам, солям, газовым средам, но разрушаются горячими растворами концентрированных щелочей, плавиковой кислоты и рядом фтористых

соединений.

Основными недостатками эмалевых покрытий являются чувствительность к механическим воздействиям и растрескиванию при термических ударах.

#### *5.2.2.2 Покрытия из тугоплавких соединений*

Большинство металлов окисляется кислородом воздуха с образованием поверхностных оксидных пленок. Однако эти пленки в силу незначительной толщины не обеспечивают надежной защиты от коррозии. Особенно слабы в этом отношении естественные пленки на железе.

Между тем в результате определенной химической и электрохимической обработки можно создать на поверхности металла искусственные пленки, которые обладали бы значительно более высокой коррозионной стойкостью, чем основной металл, и защищали бы его от разрушения.

Существуют различные методы получения таких неметаллических пленок. Покрытия из тугоплавких соединений (карбидов, нитридов, боридов и силицидов) получают при высоких температурах как из твердой фазы (непосредственной реакцией между углеродом, кремнием и др. с материалом поверхности защищаемой детали), так и из газообразной (воздействие на поверхность обрабатываемых деталей газообразными или парообразными веществами, содержащими соединения бора, кремния, углерода и др.). Эти покрытия оказывают защитное действие вплоть до очень высоких температур (силициды, например, до 2000 °С).

#### *5.2.2.3. Металлокерамические покрытия*

*Металлокерамические покрытия* получают введением в окислы (или в другие тугоплавкие соединения) металлических добавок. Это усиливает связь между частицами окислов и повышает теплопроводность (что приводит к повышению термостойкости покрытий), пластифицирует окислы, снижая их хрупкость. Меняя соотношение металлической и неметаллической фаз, можно сблизить коэффициенты термического расширения покрытия и основы. Наносят металлокерамические покрытия газопламенным напылением в

ацетилено-кислородном пламени с последующей термообработкой изделий в инертных атмосферах или в вакууме.

### ***5.2.3. Защитные атмосферы***

Одним из основных факторов, определяющих скорость и характер коррозии металлов и сплавов, является состав коррозионной среды. Поэтому уменьшение агрессивности среды путем ее соответствующей обработки является эффективным методом борьбы с коррозией. Обработка среды, вызывающей газовую коррозию, сводится к изменению ее состава и созданию атмосферы, исключающей термодинамическую возможность протекания химической реакции взаимодействия металлов с компонентами газовой среды.

Защитные атмосферы служат эффективной мерой борьбы против газовой коррозии в ряде процессов металлургической промышленности, например при ковке, горячей прокатке, протяжке и т.д., а также в широко распространенных процессах термообработки металлов.

В настоящее время практически на всех металлургических производствах эксплуатируются печи с защитными атмосферами, которые позволяют проводить безокислительный нагрев стали. Для большинства металлургических операций применение защитных атмосфер вполне оправдывается даже если не достигается полное прекращение окисления металла, а имеет место только уменьшение интенсивности газовой коррозии.

Полностью инертными по отношению к металлам являются только благородные газы. Действительно, атмосфера очищенного газообразного аргона представляет собой идеальную среду для длительного высокотемпературного нагрева металла, после которого на поверхности металла совсем не образуется оксидная пленка. Однако подобные атмосферы слишком дороги и находят применение только в особых случаях или при лабораторных исследованиях. Кроме благородных газов, для защитных атмосфер используют азот, водород, оксид углерода, углеводороды – метан, этан. В табл. 17 приведены данные расчетов возможности взаимодействия

кислорода, окислов углерода и паров воды с металлами при 500 и 1000 °С.

Таблица 17

Возможность реакции взаимодействия между металлами и различными газами при давлении 101 кПа и температурах 1- 500 °С, 2 - 1000 °С

Металлы	O <sub>2</sub>		CO <sub>2</sub>		CO		H <sub>2</sub> O	
	1	2	1	2	1	2	1	2
Щелочноземельные	+	+	+	+	+	+	+	+
Al, Mn, V, Nb, Ta, Ti, Zr, Cr	+	+	+	+	+	+	+	+
Mo	+	+	+	–	+	–	+	–
W	+	+	+	(+)	+	–	+	–
Fe	+	+	+	+	+	–	+	+
Co	+	+	–	–	(+)	–	–	–
Ni, Cu, Pb	+	+	–	–	–	–	–	–
Ag	–	–	–	–	–	–	–	–
Zn	+	Г	+	Г	+	Г	+	Г
Cd	+	Г	–	Г	–	Г	–	Г
Sn	+	+	+	–	+	–	+	–

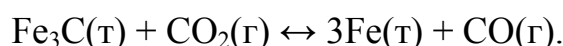
Обозначения: + реакция возможна; – реакция невозможна; Г– при этой температуре металл находится в газообразном состоянии

### 5.2.3.1. Защитные атмосферы для сталей

Применение защитных атмосфер при нагреве сталей позволяет избежать трудоемких и вредных для работающих операций очистки деталей от окалины, дает большую экономию металла, снижает себестоимость и повышает качество продукции (например, прочность и долговечность деталей повышается на 15 – 30%). Для стальных деталей защитной атмосферой является такая, которая не вызывает окисления, науглероживания и наводороживания поверхности изделия. Состав такой атмосферы можно рассчитать из констант или кривых равновесия газовых атмосфер со сталью.

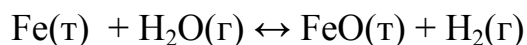
При взаимодействии железа с оксидом углерода устанавливается равновесие  $\text{Fe}(\text{т}) + \text{CO}_2(\text{г}) \leftrightarrow \text{FeO}(\text{т}) + \text{CO}(\text{г})$ . Константа равновесия этой реакции при температуре  $900^\circ\text{C}$  равна  $K = P_{\text{CO}}/P_{\text{CO}_2} = 2,2$ . Обычно константы равновесия определяют из зависимостей констант равновесия соответствующих реакций от температуры. В нашем случае константы выражены отношением парциального давления образующейся газовой фазы к парциальному давлению газовой фазы, исчезающей в результате протекания реакции окисления. Отсюда следует, при соотношении исходных концентраций  $P_{\text{CO}}/P_{\text{CO}_2} > 2,2$  равновесие в системе смещается влево и происходит восстановление оксида железа, а не окисление железа. При соотношении исходных концентраций  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$   $P_{\text{CO}}/P_{\text{CO}_2} < 2,2$  равновесие реакции смещается вправо, и происходит окисление железа.

При взаимодействии железа с оксидом углерода происходит также взаимодействие цементита (карбида железа)  $\text{Fe}_3\text{C}$  с  $\text{CO}_2$ :



Константа равновесия этой реакции при  $900^\circ\text{C}$  равна  $K = P_{\text{CO}}^2/P_{\text{CO}_2} = 9,2$ . Отсюда следует, что при соотношении исходных концентраций  $P_{\text{CO}}^2/P_{\text{CO}_2} > 9,2$  равновесие в системе смещается влево, и происходит обезуглероживание стали, а при соотношении  $P_{\text{CO}}^2/P_{\text{CO}_2} < 9,2$  равновесие реакции смещается вправо – в сторону образования  $\text{Fe}_3\text{C}$  (происходит науглероживание стали).

При взаимодействии железа с водой устанавливается равновесие



Константа равновесия этой реакции при  $850^\circ\text{C}$  равна  $K = P_{\text{H}}/P_{\text{H}_2\text{O}} = 2,0$ . При данной температуре при соотношении исходных концентраций  $P_{\text{H}}/P_{\text{H}_2\text{O}} > 2,0$  равновесие в системе смещается влево, и окисления железа не происходит, а при соотношении  $P_{\text{H}}/P_{\text{H}_2\text{O}} < 2,0$  равновесие реакции смещается вправо – железо окисляется.

В атмосфере водорода между сталью и газовой средой устанавливается равновесие  $\text{Fe}_3\text{C}(\text{т}) + 2\text{H}_2(\text{г}) \leftrightarrow \text{FeO}(\text{т}) + \text{CH}_4(\text{г})$ . При  $800^\circ\text{C}$  константа равновесия этой реакции равна  $K = P_{\text{CH}_4}/P_{\text{H}_2}^2 = 20,0$ , отсюда следует, при

соотношении исходных концентраций  $P_{\text{CH}_4}/P_{\text{H}_2} > 20,0$  равновесие в системе смещается влево, и происходит науглероживание стали, а при соотношении  $P_{\text{CH}_4}/P_{\text{H}_2}^2 < 20,0$  равновесие реакции смещается вправо – происходит обезуглероживание стали.

На рис. 67 представлены кривые изменения констант равновесия для реакций окисления железа в атмосфере водяных паров и оксида углерода в зависимости от температуры.

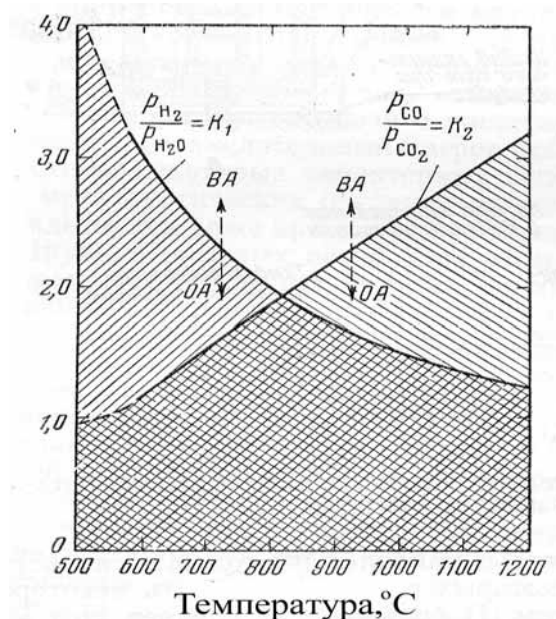
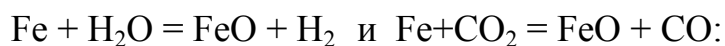


Рис. 67. Влияние температуры на константу равновесия реакций



ОА – окислительная атмосфера; ВА – восстановительная атмосфера.

Область ВА соответствует восстановительным атмосферам. Если для взятых соотношений парциальных давлений газообразных восстановителя и окислителя при данной температуре точка попадает в эту область, то железо не будет окисляться. А области ОА на железе будут протекать окислительный процесс. Таким образом, эта диаграмма позволяет определять характер взаимодействия газовой смеси, содержащей CO, CO<sub>2</sub> или H<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O, с железом и оксидом железа.

Если, например, в газовой смеси содержится 45% CO и 15% CO<sub>2</sub> (остальное азот), то константа равновесия  $K_2 = P_{\text{CO}}/P_{\text{CO}_2} = 0,45/0,15 = 3,0$  и



согласно зависимости  $K_2$  от температуры газовая смесь такого состава при 1130 °С находится в равновесии с железом и оксидом железа. При более низких температурах она не будет окислять железо, а при более высоких – будет образовывать оксид железа.

На рис. 68 приведены кривые зависимости константы равновесия  $K_3 = P_{CO}^2/P_{CO_2}$  для реакции  $Fe_3C + CO_2 = 3Fe + 2CO$  от температуры для сталей с различным содержанием углерода.

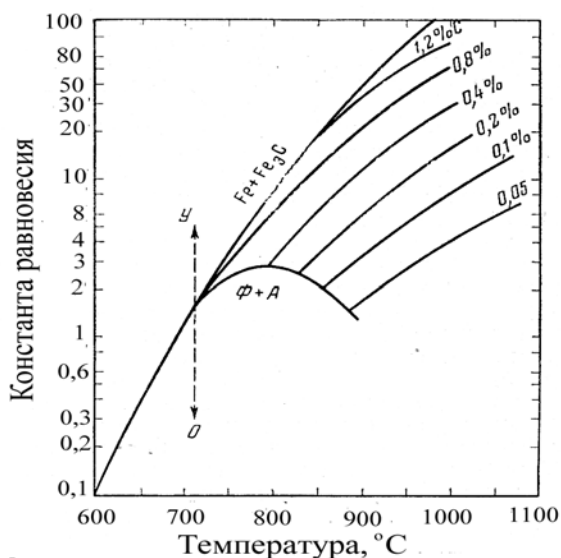


Рис. 68. Влияние температуры на константу равновесия реакции  
 $Fe_3C + CO_2 = 3Fe + 2CO$

Из рис.68 следует, что для защитной атмосферы, содержащей 45% CO и 15% CO<sub>2</sub>, то есть при значении  $K_3 = (0,45)^2/(0,15) = 1,35$ , при 800°С сталь с любым содержанием углерода будет обезуглероживаться. При составе атмосферы, которой соответствует  $K_3 = 6$  при 800 °С, смесь газов CO + CO<sub>2</sub> будет обезуглероживать сталь, содержащую более 0,8% углерода, и науглероживать сталь с меньшим содержанием углерода.

В настоящее время для создания защитных атмосфер применяют смеси следующих типов:

- 1) водород– водяной пар – азот ( $H_2 + H_2O + N_2$ );
- 2) водород – водяной пар – оксид углерода ( $H_2 + H_2O + CO$ );
- 3) оксид углерода – диоксид углерода – азот ( $CO + CO_2 + N_2$ );

- 4) оксид углерода – диоксид углерода – водород – водяной пар – азот ( $\text{CO} + \text{CO}_2 + \text{H}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{N}_2$ );
- 5) оксид углерода – диоксид углерода – водород – метан – азот ( $\text{CO} + \text{CO}_2 + \text{H}_2 + \text{CH}_4 + \text{N}_2$ );
- 6) азот – оксид углерода – водород ( $\text{N}_2 + \text{CO} + \text{H}_2$ ).

Эти защитные атмосферы приготавливают следующими методами:

- крекированием (диссоциацией) газов;
- очисткой технического азота от кислорода;
- генераторным процессом;
- частичным сжиганием газов.

*Диссоциацией аммиака* ( $\text{NH}_3$ ) получают атмосферу  $\text{H}_2 + \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Для этого аммиак испаряют при нагревании, а затем диссоциируют при 700 - 800 °С в присутствии катализаторов – железной стружки или окислов железа  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ :  $2\text{NH}_3 = \text{N}_2 + 3\text{H}_2$ .

*Крекированию* подвергают также углеводороды в смеси с воздухом или водяным паром, получая при этом атмосферу  $\text{CO} + \text{CO}_2 + \text{H}_2 + \text{CH}_4 + \text{N}_2$ , которую затем очищают от смол, сажи и др. и сушат.

*Очисткой технического азота* от кислорода получают защитную атмосферу состава 90 - 96%  $\text{N}_2$ , 10 - 4%  $\text{H}_2$ . Для этого смешивают диссоциированный аммиак с техническим азотом; в присутствии никельхромового катализатора при 400 - 450 °С кислород связывается с водородом. Затем охлаждают атмосферу до 80 - 90 °С и заканчивают ее очистку от кислорода в присутствии палладиевого катализатора с последующим охлаждением и сушкой.

*Генераторным процессом* получают из древесного угля атмосферу  $\text{CO} + \text{CO}_2 + \text{N}_2$ , ведя этот процесс с внешним обогревом или без него с последующей очисткой атмосферы от твердых частиц в сухом фильтре.

*Частичному сжиганию* подвергают диссоциированный аммиак в смеси с воздухом для снижения содержания в нем водорода (до 6 - 10%) в целях уменьшения взрывоопасности, а также различные углеводородные газы

(природный, генераторный, светильный, коксовый и др.) с получением атмосферы  $\text{CO} + \text{CO}_2 + \text{H}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{N}_2$ .

### 5.2.3.2. Защитные атмосферы для цветных металлов:

При нагреве цветных металлов в защитном газе особое внимание обращают на очистку газа от сернистых соединений. Защитные атмосферы, применяемые для цветных металлов и сплавов, приведены в табл. 18.

Таблица 18

Защитные атмосферы для цветных металлов и сплавов.

Металл или сплав	Защитные атмосферы
Медь	Продукты горения топлива, не содержащие свободного $\text{O}_2$ и сернистых соединений, с присутствием 0,5—2% $\text{CO}$
Латуни	При малом содержании $\text{Zn}$ и низкой температуре – продукты горения газа, очищенные от серы; при большом содержании $\text{Zn}$ и высоких температурах – диссоциированный аммиак или продукты горения топлива, освобожденные от $\text{CO}_2$ и $\text{H}_2\text{O}$
Кремнистые бронзы	Продукты горения газа, освобожденные от $\text{CO}_2$ и $\text{H}_2\text{O}$ или диссоциированный аммиак
Оловянистые бронзы	Продукты горения газа с небольшим недостатком воздуха
Алюминиевые и бериллиевые бронзы	Осушенный эндогаз или диссоциированный аммиак
Медноникелевые сплавы	При отсутствии в сплаве $\text{Zn}$ – продукты неполного горения газа; при наличии в сплаве $\text{Zn}$ – диссоциированный аммиак или продукты горения газа; освобожденные от $\text{CO}_2$ и $\text{H}_2\text{O}$
Магний	Продукты горения газа с небольшим недостатком воздуха
Магнийалюминиевые сплавы	То же

Титан и цирконий	При высоких температурах – гелий и аргон или вакуум
Никель и его сплавы	Продукты горения газа, не содержащие O <sub>2</sub> и соединений серы
Нихромы	Чистый сухой водород или диссоциированный аммиак
Железоникелевые сплавы	Диссоциированный аммиак или чистый сухой водород
Молибден	Чистый сухой водород
Серебро, золото, платина	Продукты горения топлива; при наличии Zn – осушенные продукты горения газа. или диссоциированный аммиак

### 5.3. Методы уменьшения окисления металлов

Во многих случаях достаточно эффективным и более экономичным является не полное прекращение, а сильное уменьшение окисления металлов. Его можно достичь различными методами.

#### 5.3.1. Сжигание топлива с недостатком воздуха

Для нагрева металла перед ковкой и прокаткой до 1150 – 1300 °С обычно применяют пламенные печи с открытым пламенем, в которых продукты горения газа омывают поверхность нагреваемого металла. Уменьшение окисления металла достигается в специальных печах, основанных на принципе сжигания газа с большим недостатком воздуха при коэффициенте его расхода  $\alpha \approx 0,5$ , что значительно снижает окислительную способность продуктов горения и уменьшает угар металла (рис. 46). Этот метод применим при нагреве и термообработке углеродистых и низколегированных сталей, а также хромомарганцевоникелевой стали 2Х13Н4Г9.

#### 5.3.2. Облегчение образования на металле защитных пленок

При нагреве ряда металлов и сплавов удается резко снизить скорость их окисления путем создания условий для образования на них пленок с высокими защитными свойствами.

Производственный опыт и научные исследования показали преимущество термообработки и нагрева нержавеющей хромоникелевых сталей при сжигании топлива с избытком воздуха (при коэффициенте его расхода  $\alpha > 1$ ), что снижает угар металла, улучшает качество поверхности изделий и сокращает расход топлива. Скорость окисления хромоникелевых сталей типа X18H9, OX23H18 и нихрома ХН78Т определяется не только окислительной способностью газовой среды, но и защитными свойствами образующихся окисных пленок. Последние возрастают с повышением содержания в сплавах хрома и с увеличением окислительной способности газовой среды. Рост пленок приводит к уменьшению скорости окисления, несмотря на возрастание агрессивности газовой среды с увеличением  $\alpha$  (рис. 69).

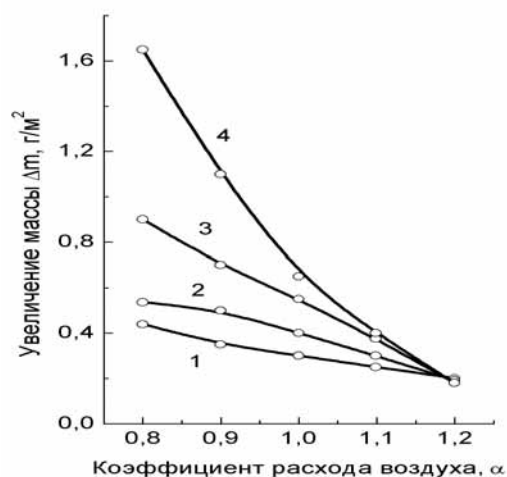


Рис. 69. Привес образцов за 2 мин нагрева в газе при 1000 °С от коэффициента расхода воздуха:

1 – ХН78Т; 2 – OX23H18; 3 – X18H9 4 – 2X18H9

У ряда жаропрочных сплавов на никелевой основе, содержащих алюминий (ХН60Ю, ХН70Ю, ХН75МБТЮ, ХН60ВЮТ), также растет жаростойкость с увеличением окислительной способности атмосферы.

### 5.3.3. Создание защитной газовой завесы

В пламенных печах, отапливаемых газом, можно в 2–3 раза уменьшить угар металла, вводя защитный газовый слой, омывающий слитки или заготовки, нагреваемые передачей тепла через газовую завесу. Этот метод эффективен при

достаточно высоком давлении подаваемого газа, что обеспечивает необходимую длину защитного газового слоя, и при сжигании газа диффузионным способом в горелках, представляющих собой ряд трубок, по которым в печь поступает газ, а между трубками подается воздух. При таком устройстве горелки поток пламени более спокойный, чем при турбулентных горелках.

#### ***5.3.4. Нагрев в печах с герметическими муфелями***

При отжиге металлического проката (проволоки, холоднокатаной ленты и др.) в печах с герметически закрываемыми муфелями окисление металла ограничено находящимся в муфеле количеством воздуха.

#### ***5.3.5. Нагрев в жидких средах***

Нагрев стали в расплавленном свинце (например, при термообработке канатной проволоки), в расплавленных солях (нитридах, хлоридах, щелочах) или расплавленном стекле защищает металл от окисления, хотя в расплавленных солях имеют место некоторая электрохимическая коррозия и обезуглероживание стали.

#### ***5.3.6. Индукционный нагрев***

Высокая скорость индукционного нагрева обеспечивает значительное снижение угара металла (до 1%), что позволяет рассматривать этот вид нагрева, как весьма прогрессивный с точки зрения борьбы за снижение коррозионных потерь металлов.

#### ***5.3.7. Ускорение нагрева и охлаждения***

Сокращение времени пребывания металла при высоких температурах уменьшает его угар. Этого можно достичь:

- ускорением нагрева металла до высоких температур за счет повышения тепловой мощности печей или их температуры, которая при этом значительно превышает температуру нагрева металла (печи скоростного нагрева металла);

- ускорением охлаждения металла в области высоких температур.

По своим техническим показателям скоростной нагрев приближается к индукционному электрическому нагреву, но дешевле его по стоимости и в несколько раз дешевле по капиталовложениям. Скорость нагрева металлов в газовой среде может быть в несколько раз увеличена в результате применения *кипящего слоя*, который образуется при продувании продуктов сжигания топлива снизу вверх через слой твердых частиц (кремнезема или глинозема) с такой скоростью, что частицы находятся во взвешенном состоянии и выполняют роль дополнительного теплоносителя.

### **5.3.8. Применение защитных покрытий и обмазок**

Временная защита деталей от газовой коррозии при их нагреве может быть осуществлена нанесением термостойких, не растрескивающихся в процессе термообработки красок (например, 50% огнеупорной глины + 20% магнезита + 5-20%  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  + 2-10%  $\text{CaO}$  + 1-2%  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) или обмазкой специальными пастами (например, 44% глины + 42% песка + 10%  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  + 2%  $\text{NaNO}_3$  + 2%  $\text{PbO}$ ; после обмазки паста просушивается 5 ч при 60 °С).

Недостаток этих методов – большая трудоемкость операций нанесения покрытий или обмазок и их удаления после термообработки.

## **5.4. Диагностика коррозии**

### **5.4.1. Задачи диагностики**

Диагностика коррозии металлоконструкций включает следующие основные направления:

а) диагностика текущего (мгновенного) коррозионного состояния конструкции; такая диагностика позволяет в любой момент времени после начала эксплуатации конструкции определять уровень коррозионного износа;

б) моделирование коррозионных отказов (разработка математических моделей, которые устанавливают связь между математическими методами расчета развития коррозии и действительной физической природой

коррозионной кинетики);

в) прогнозирование коррозионного состояния конструкций, т. е. вероятностное определение коррозионной стойкости металлической конструкции в будущем.

Диагностика коррозии необходима в связи с тем, что надежность машин и оборудования во многом определяется коррозионной стойкостью конструкционных материалов. Под надежностью оборудования в данном случае понимают комплекс свойств оборудования, определяемых либо частными свойствами, такими, как безотказность в работе, ремонтпригодность и долговечность, либо совокупностью этих свойств.

Выделяют несколько видов надежности оборудования, в том числе конструкционную и эксплуатационную. Каждый из них прямо связан с коррозионной стойкостью конструкционных материалов – так, конструкционная надежность изделия или аппарата определяется качеством конструкционных материалов.

Эксплуатационная надежность зависит от качества монтажа, условий эксплуатации и ремонта оборудования, от условий хранения резервных элементов.

Различают три периода интенсивности коррозионных разрушений металлического объекта:

I – период пуска и ликвидации технических дефектов. Возможны серьезные коррозионные повреждения оборудования из-за неправильной организации защиты от коррозии, нарушений технологического режима, некачественного монтажа и т. д.

II – период установившегося режима работы оборудования. В этом периоде из-за коррозии наблюдается постоянная интенсивность отказов, однако эти отказы носят характер случайных событий и проявляются в результате неявных причин.

III – период износа (старения) оборудования. Частота коррозионных повреждений возрастает из-за катастрофических физических разрушений и



коррозионного износа конструкционных материалов. Оценивая коррозионную стойкость конструкционных материалов различных машин и аппаратов, следует помнить о том, что проектные предпосылки и тезисы, данные диагностических наблюдений, взятые за основу при планировании мероприятий по защите от коррозии оборудования и реализованные на данном производстве, не всегда гарантируют успех при их переносе на другое родственное производство. Чаще всего необходимы непосредственные испытания коррозионной стойкости конструкционных материалов.

#### **5.4.2. Оценка коррозионной стойкости металлов**

Коррозионные испытания позволяют определить влияние различных факторов (физико-химических, технологических, эксплуатационных) на скорость коррозии металла, т. е. определить его коррозионную стойкость. Коррозионную стойкость металлов можно оценить по следующим показателям:

а) по изменению массы металла при коррозии, отнесенной к единице поверхности и единице времени. Эту величину называют массовым показателем коррозии:

$$K_{\text{масс}} = (m_{\text{к}} - m_{\text{н}}) / (S t),$$

где  $m_{\text{к}}$  и  $m_{\text{н}}$  – соответственно начальная и конечная масса образца металла,

$S$  – площадь поверхности образца;

$t$  – продолжительность коррозии;

б) по объему выделяющегося или поглощаемого при коррозии газа ( $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ ), отнесенному к единице поверхности металла и единице времени:

$$K_{\text{об}} = V / (S t),$$

где  $K_{\text{об}}$  – объемный показатель коррозии;

$V$  – объем выделяющегося (поглощаемого) газа,  $\text{см}^3$ ;

в) по уменьшению толщины образца металла, выраженной в линейных единицах и отнесенной к единице времени. Этот показатель коррозии, характеризует среднюю глубину разрушения металла за единицу времени (мм/год):

$$\Pi = (K_{\text{масс}} 8700)/(1000 \rho),$$

где  $\rho$  – плотность металла, г/см<sup>3</sup>; 8760 – число часов в году.

Такой показатель удобен для технических расчетов при определении толщины стенки аппарата или трубопровода;

г) по плотности коррозионного тока

$$i_{\text{кор}} = K_{\text{масс}} (n/A) 26,8 \cdot 10^{-4},$$

где  $n$  – валентность металла, переходящего в раствор;

$A$  – атомная масса металла;

26,8 – постоянная Фарадея, А-ч,

Для количественной и качественной оценок коррозионной стойкости металлов установлена десятибалльная шкала коррозионной стойкости (табл. 19).

Таблица 19.

Десятибалльная шкала для оценки общей коррозионной стойкости металлов

Группа стойкости	Скорость коррозии, мм/год	Балл	Группа стойкости	Скорость коррозии, мм/год	Балл
Совершенно стойкие	<0,001	1	Пониженно-стойкие	0,1-0,5	6
Весьма стойкие	0,001-0,005	2		0,5 -1,0	7
	0,005-0,01	3	Малостойкие	1,0 -5,0	8
Стойкие	0,01 - 0,05	4		5,0 - 10,0	9
	0,05 - 0,1	5	Нестойкие	10,0	10

Для количественной оценки коррозионной стойкости металлов можно использовать любое свойство или характеристику металла, которые существенно и закономерно изменяются при коррозии. Так, межкристаллитную коррозию можно оценить по относительному изменению механических (прочностных) или физических (электрическая проводимость) свойств.

#### **5.4.3. Математическое моделирование коррозии**

При эксплуатации машин необходимо оценивать фактическое

коррозионное состояние металлоконструкций и прогнозировать его изменение для своевременного принятия мер по предотвращению отказов машин в работе и определению запаса технического ресурса.

Диагностика коррозионного состояния машин с помощью ЭВМ может быть решена и внедрена в практику только при наличии достоверных математических моделей многостадийного процесса. Для этого используют методы физического и математического моделирования. Моделирование – метод исследования процессов на модели для предсказания их поведения в заданных условиях. Модель – специально созданный объект, более простой, чем изучаемый.

Физическое моделирование коррозии сводится к воспроизведению процесса, который протекает в конструкции в условиях эксплуатации, на исследовательских образцах. Недостаток такого метода моделирования – отсутствие надежных методик переноса результатов с физической модели на реальную конструкцию.

При проведении теоретических исследований в настоящее время применяется математическое моделирование. Сущность моделирования заключается в выборе приемлемой модели, которая описывает данный физический процесс и в численном расчете необходимых функциональных характеристик. Возможности математического моделирования значительно шире, чем физического. Особенно это касается коррозии, процесса, который является многостадийным, и стадии могут протекать как последовательно, так и параллельно при различных вариациях внешних и внутренних факторов.

Математическая модель может выполнять свои функции (предсказывать поведение процесса), если она достаточно точно отражает действительную картину явления. Для этого необходимо создать математическое описание изучаемого процесса.

Математическая модель должна:

- 1) описывать интересующие свойства или показатели процесса;
- 2) учитывать явления и составляющие процесса, существенные для

изучаемых свойств или показателей;

3) быть доступной для исследований и для работы.

В свою очередь, эти требования к модели могут быть выполнимы, если установлен механизм протекающего процесса, т. е. выявлены закономерности физико-химических, аэрогидродинамических, тепло- и массообменных явлений и взаимодействий между ними. На основе выявленного механизма процесса можно построить математическое описание.

Математическая модель коррозии представляет собой совокупность соотношений, связывающих характеристики коррозионного процесса с различными факторами, влияющими на развитие процесса. К таким факторам относятся химический и фазовый составы металла и сплава, состояние поверхности металла, режим эксплуатации машин или металлоконструкции, характеристики агрессивной среды, внешние воздействия.

В качестве параметра, характеризующего состояние материала под воздействием коррозии, принимают следующие величины:

- глубину коррозионного поражения  $l$ ;
- потерю массы металла на единицу поверхности  $\Delta m$ ,
- изменение диаметра (площади) поперечного сечения  $\Delta D(\Delta F)$
- изменение прочностной характеристики  $\Delta \sigma$  и др.

Примером простейшей математической модели коррозии служит зависимость потерь массы металла при электрохимическом растворении от силы тока  $I$  и времени  $t$  (закон Фарадея)

$$\Delta m = k I t.$$

Схема организации исследований коррозии для разработки математической модели кинетики коррозии состоит из трех этапов:

I – изучение опытных данных о коррозии металла (накопление и изучение первичной информации о развитии коррозии в различных агрессивных средах);

II – установление общих зависимостей между факторами, влияющими на коррозию;

III – уточнение и оптимизация моделей, характеризующих процесс

коррозии:

Известно, что в общем случае коррозионный процесс обладает способностью затухать и при  $t \rightarrow \infty$  достигает некоторого установившегося значения  $y \rightarrow y_k$ . Значения  $y$  соответствуют текущим (мгновенным) коррозионным потерям, например глубине коррозионных разрушений. Пусть скорость изменения глубины коррозионного разрушения  $V = dy/dt$ , т. е. она пропорциональна текущему значению глубины разрушения, следовательно,  $V = dy/dt = k y$ , где  $k$  – коэффициент пропорциональности. Такую зависимость часто используют при исследовании кинетики многих процессов. Разделив переменные и проинтегрировав зависимость  $dy/y = k dt$ , получаем

$$\lg [y] = kt + \ln C \quad \text{или} \quad y = Ce^{kt}$$

где  $e$  – основание натуральных логарифмов.

Допустим, что известны начальные условия развития коррозии металла в данной агрессивной среде  $y_0 = y(t=0)$ , т. е.  $y_0 = Ce^{kt}$ , откуда  $C = y_0 e^{-kt}$ .

Окончательное кинетическое уравнение коррозии (возможная математическая модель процесса) выглядит как  $y = y_0 e^{-k(t-t_0)}$ .

Для процессов коррозии предложено множество различных математических моделей. Так, для грунтовой коррозии сталей используют модель, процесса в виде дробно-линейной функции:

$$y = y_k t / (\tau + t)$$

где  $y$  – текущая глубина коррозии;

$y_k$  – расчетная глубина коррозии (при  $t \rightarrow \infty$ );

$\tau$  — константа, характеризующая свойства металла и среды, выражается в единицах измерения времени.

Определить  $y_k$  и  $\tau$  можно при анализе опытной зависимости ( $y = f(t)$ ). Часто при построении моделей коррозии исходят из положения, что все составляющие параметры модели – макроскопические и имеют реальный физический смысл. Такой феноменологический подход к описанию коррозии позволяет рассчитывать скорость коррозии, хотя не дает возможности изучить механизм процесса.

Поскольку коррозия в агрессивных средах определяется температурой, напряженно-деформированным состоянием металла, характером среды и временем работы конструкции в этих условиях, предлагается следующее кинетическое уравнение для описания меры (итога) коррозионного процесса  $y$ :

$$dy = \Phi_1 dt = \Phi_2 d\sigma + \Phi_3 d\varepsilon + \Phi_4 dT + \Phi_5 dc ,$$

где  $t$  – время;

$\sigma$  – напряжение;

$\varepsilon$  – деформация;

$T$  – температура;

$c$  – концентрация агрессивной среды;

$\Phi_1$ – $\Phi_5$  – некоторые функции параметров  $\sigma$ ,  $t$ ,  $\varepsilon$ ,  $T$ ,  $c$ .

Конкретный вид функции  $\Phi$  определяется эмпирическим путем.

#### ***5.4.4. Прогнозирование коррозии с применением ЭВМ***

С необходимостью прогнозирования коррозии, т. е. с оценкой коррозионной стойкости металла в какой-то период эксплуатации в будущем, конструктор сталкивается уже в период выполнения расчетов. В этих случаях осуществляется примитивный прогноз коррозии – потери по толщине металла (стенки аппарата) учитываются соответствующей прибавкой  $S$ . Эта поправка определяется амортизационным сроком службы аппарата  $t_a$  и значение глубинного показателя коррозии данного металла в условиях эксплуатации,  $\Pi$ :  $S = \Pi t_a$  (мм), где  $\Pi$  – мм/год,  $t_a$  – год.

Математическую модель, применяемую для оценки коррозионного состояния объекта в будущем, называют прогностической коррозионной моделью. Модели такого типа позволяют определять как термодинамическую вероятность развития коррозии, так и кинетику («текущий» итог) процесса. Классический пример прогноза термодинамической вероятности коррозии – диаграммы Пурбэ, характеризующие зависимость электродного потенциала от рН среды. Разработаны программы для ЭВМ, позволяющие получать диаграммы Пурбэ для любой коррозионной системы, если известны

термодинамические свойства составляющих ее веществ.

Как указывалось ранее, прогнозирование кинетики процесса коррозии с помощью ЭВМ сводится к построению модели коррозионной стойкости введенного в эксплуатацию материала в любой момент времени  $t$ . Разработанная модель должна выдавать необходимую информацию о коррозии и допускать возможность проверки ее соответствия (адекватности) реальному процессу. Необходимость использования ЭВМ при решении вопросов защиты конструкций и машин от коррозии диктуется двумя соображениями.

Во-первых, ЭВМ избавляет специалиста от поисков различных справочных данных и от громоздких вычислений. Во-вторых, с помощью ЭВМ можно быстро решать задачи, возникающие при экстремальных и аварийных ситуациях. Следует отметить, что применение ЭВМ возможно только после создания как можно полного банка данных по результатам коррозии для исследуемого объекта.

Возможные стадии сбора, обработки и анализа информации при прогнозировании коррозии с помощью ЭВМ включают:

- анализ агрессивной среды  $x(\tau)$ ;
- анализ обрабатываемого материала  $K(\tau)$ ;
- оценку материального эффекта коррозии  $y(\tau)$ ;
- информацию о коррозионных потерях  $\Delta m(\tau)$
- прогнозирование развития коррозии  $\Delta m(\tau)$ ,  $\Delta m'(\tau)$ ,  $\Delta m''(\tau)$
- разработку комплекса мероприятий по защите от коррозии.

Информационной базой для прогноза служат выходные данные поведения коррелирующего объекта:

$$Y(t) = \sum y_j(t)$$

где  $Y(t)$  — выходная информация о коррозионных потерях металла;

$y_j$  — информация об отдельных параметрах металла (итогах коррозии).

Основой такой методики прогнозирования служит функциональная зависимость материальных коррозионных потерь от свойств агрессивной среды и времени. Такой прогноз резко снижает стоимость выполнения расчетов на ЭВМ.

Данный принцип прогнозирования успешно применен для оценки коррозионной стойкости металлических материалов в различных типах сред. В табл. 19 приведены данные о коррозии и прогнозе коррозии, выполненные на ЭВМ. Прогностической математической моделью процесса коррозии служило уравнение дробно-линейной зависимости коррозии от времени

$$\Delta m = \Delta m_k t / (T+t)$$

где  $\Delta m$  – текущие коррозионные потери (г/м<sup>2</sup>) за время t(ч);

$\Delta m_k$  и T – кинетические константы, рассчитываемые из эксперимента.

Таблица 19

Прогноз коррозии чугунов в условиях конденсации паров H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Экспериментальные данные		Расчетные данные				Прогноз	
t, ч	$\Delta m$ , г/м <sup>2</sup>	t, ч	$\Delta m_k$ , г/м <sup>2</sup>	$\Delta m$ , г/м <sup>2</sup>	погрешность, %	t, ч	$\Delta m$ , г/м <sup>2</sup>
6	1,03	23,75	5,25	1,06	0,68	300	4,86
16	2,11			2,12	0,15	450	4,95
24	2,37			2,64	11,20	500	5,01
48	3,68			3,51	4,80	750	5,09
93	4,08			4,18	2,60	1000	5,13
150	4,27			4,53	6,10		



## РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

### *Общая*

1. Акимов Г. В. Теория и методы исследования коррозии металлов.– М.: АН СССР, 1945.– 414 с
2. Жук Н. П. Курс теории коррозии и защиты металлов.– М.: Metallургия, 1976.– 472 с.
3. Скалли Дж. Основы учения о коррозии и защите металлов.– М.: Мир, 1978.–223 с.
4. Скорчеллетти В. В. Теоретические основы коррозии металлов.– Л.: Химия, 1973.– 263 с.
5. Томашов Н. Д. Теория коррозии и защиты металлов.– М.: Изд-во АН СССР, 1959.– 592 с.
6. Улиг Г. Г. Коррозия металлов.– М.: Наука, 1966.– 306 с.
7. Эванс Ю. Р. Коррозия и окисление металлов.– М.: Машгиз, 1962.– 886 с

### *К первому разделу*

1. Бару Р. Л. Борьба с коррозией – важная народнохозяйственная задача.– М.: Знание, 1978.–106 с.
2. Батраков В.П. В Кн.: Коррозия и защита металлов.–М: Оборонгиз, 1962.– с. 5-81.
3. Зусман Л.Л. Кругооборот металла в народном хозяйства.– М.: Metallургия, 1978.– 200 с.
4. Кубашевский О., Гопкинс Б. Окисление металлов и сплавов.– М.: Metallургия, 1965.– 428 с.
5. Розенфельд И.Л. Коррозия и защита металлов (локальные коррозионные процессы) М.: Metallургия,1970.– 448 с.
6. Тодт Ф. Коррозия и защита от коррозии. Коррозия металлов и сплавов в промышленности.– М-Л.: Химия,1967.– 543 с.

### *Ко второму разделу*

1. Ажогин Ф. Ф. Коррозионное растрескивание и защита высокопрочных сталей. — М.: Металлургия, 1974.—256 с.
2. Бабаков А. А., Приданцев М. В. Коррозионностойкие стали и сплавы.— М.: Металлургия, 1971.—257 с.
3. Жуков А. П., Малахов А. И. Основы металловедения и теории коррозии.— М.: Высшая школа, 1978.— 168 с.
4. Мелехов Р. К. Коррозионное растрескивание титановых и алюминиевых сплавов.— Киев: Техника, 1979.—302 с.
5. Постников Н. С. Коррозионностойкие алюминиевые сплавы.— М.: Металлургия, 1976.—158 с.
6. Розенфельд И.Л. Коррозия и защита металлов (локальные коррозионные процессы) М.: Металлургия,1970.— 448 с.
7. Синявский В. С., Вальков В. Д. Будов Г. М. Коррозия и защита алюминиевых сплавов.— М.: Металлургия, 1979.—162 с.
8. Тодт Ф. Коррозия и защита от коррозии.— М.—Л.: Химия. Т. 1,4 1966; т. 2, 1967.
9. Томашов Н. Д.,Чернова Г. П. Коррозия и коррозионностойкие сплавы. М.: Металлургия, 1973.— 275 с.
10. Туфанов Д. Г. Коррозионная стойкость нержавеющей сталей и чистых металлов. Справочник.— М.: Металлургия, 1973.—468 с.

### *К третьему разделу*

1. Акимов Г. В. Основы учения о коррозии и защите металлов. — М.: Металлургиздат, 1946.— xxx с.
2. Кеше Г. Коррозия металлов.— М.: Металлургия,1984.— 400 с.
3. Жуков А. П., Малахов А. И. Основы металловедения и теории коррозии.— М.: Высшая школа, 1986.— 168 с.
4. Томашов Н.Д., Чернова Г.П. Теория коррозии и коррозионностойкие конструкционные сплавы.— М.: Металлургия, 1973.— 232 с.

### *К четвертому разделу*

1. Альтовский Р.М., Панов А.С. Коррозия и совместимость бериллия. М.: Атомиздат.– 1975 128 с.
2. Герасимов В.В. Коррозия алюминия и его сплавов.– М.: Metallургия, 1967.– 114 с.
3. Гуляев А.П. Коррозионностойкие сплавы тугоплавких металлов.– М.:Наука 1982.– 120 с.
4. Коррозия: Пер. с англ./Под ред. Шрайера Л.Л.– М.: Metallургия, 1981.– 631 с.
5. Парфенов В.Г. Герасимов В.В., Венедиктова Г.И. Коррозия циркония и его сплавов.– М.: Атомиздат, 1976.– 258 с.
6. Томашов Н.Д., Альтовский Р.М. Коррозия и защита титана. –М.:Машгиз, 1963.– 168 с.

### *К пятому разделу*

1. Белый В. А., Довгяло В. А., Юркевич О. Р. Полимерные покрытия.– Минск: Наука и техника, 1976.–362 с.
2. Молотова В. А. Промышленное применение кремнийорганических лакокрасочных покрытий.– М.: Химия, 1978.– 173 с.
3. Тодт Ф. Коррозия и защита от коррозии. Коррозия металлов и сплавов. Методы защиты от коррозии. М-Л.:Химия,1966.– 543 с.
4. Лайнер В.И. Защитные покрытия металлов.– М.: Metallургия ,1974.– 559 с.
5. Новые материалы и защита от коррозии: Науч.тр./Химическое машиностроение М.:НИИХИММАШ, 1982.– 208 с.
6. Авдеев Н. В. Металлирование.– М.: Машиностроение, 1978.
7. Грилихес С. Я. Оксидные и фосфатные покрытия металлов. Л.: Машиностроение, 1978.
8. Зверев А. И., Шаривкер С. Ю., Астахов Е. А. Детонационное напыление покрытий. Л., Судостроение, 1979.