

## Тема 2 – Химическая коррозия металлов

---

**Химическая коррозия металлов** – взаимодействие поверхности металла с коррозионной средой, при котором:

- окисление металла и восстановление окислительного компонента коррозионной среды протекают в одном акте;
- не возникает электрический ток;
- протекает механизм гетерогенной окислительно-восстановительной реакции.

Различают:

- химическую коррозию в жидкостях-неэлектролитах;
- химическую газовую коррозию.

**Жидкости-неэлектролиты** — это неэлектропроводные жидкие коррозионные среды неорганического (жидкий бром, расплавленная сера и др.) и органического (нефть, керосин, бензол и др.) происхождения.

**Газовая коррозия** протекает при высоких температурах в газах и парах агрессивных веществ, когда исключена возможность их конденсации на поверхности металла.

Газовые коррозионные агенты:  $O_2$ ,  $CO_2$ ,  $SO_2$ ,  $H_2O$  (пары),  $H_2S$ ,  $Cl_2$  и т.п.

### 2.1. Термодинамическая вероятность химической коррозии металлов

**Первопричина ХК металлов:** термодинамическая неустойчивость в различных средах при данных условиях, т.е. возможность самопроизвольного перехода Me в более устойчивое окисленное (ионное) состояние в результате процесса: **Me + ОК среды = ПР**, с соответствующим уменьшением термодинамического потенциала этой системы.

$\Delta G_{P,T} > 0$  - коррозия невозможна

$\Delta G_{P,T} < 0$  - коррозия возможна

$\Delta G_{P,T} = 0$  - равновесие системы

$$\Delta G_{P,T} = \Delta G_{P,T}^0 - RT \cdot \ln K_p$$

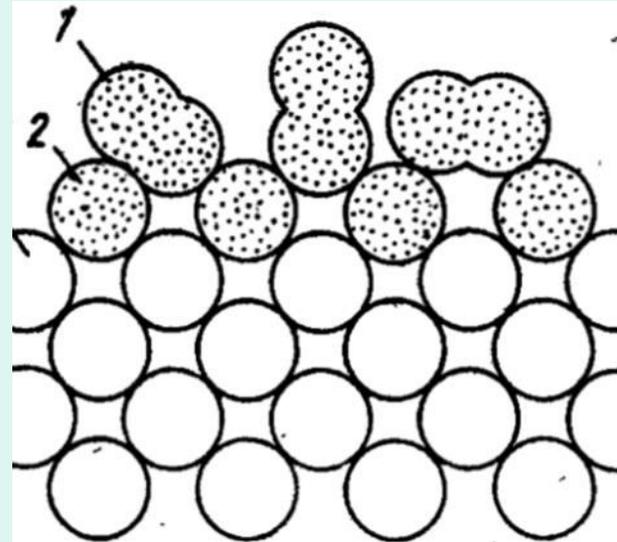
$$\Delta G_{298}^0 = \Delta H_{T}^0 - T \Delta S_{T}^0,$$

**Пример!** У простых (чистых) веществ  $\Delta G_{298}^0 = 0$ ,  
а у оксидов  $\Delta G_{298}^0 < 0$ .

## 2.2. Пленки окислов на металлах

**Стадии образования окисной пленки:**

- 1) адсорбция
- 2) хемосорбция
- 3) пленка окислов



## 2.3 Рост толщины пленок

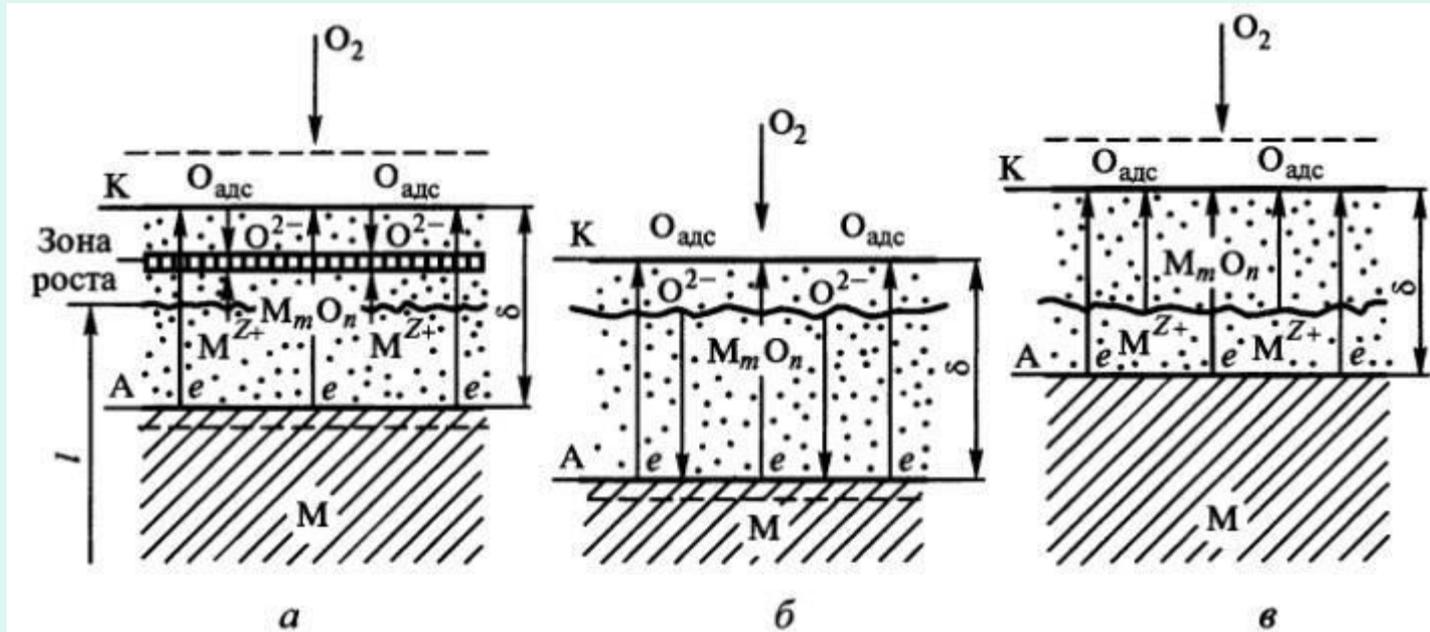


Схема ионно-электронного механизма образования и роста толщины оксидной пленки ( $\delta$ ) на поверхности металлической детали с первоначальным размером, равным  $l$ :

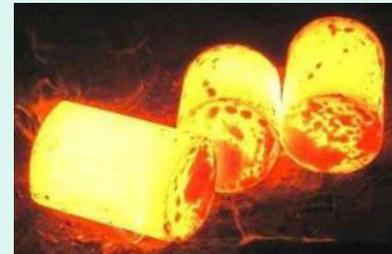
а – одновременно в обоих направлениях,  $\gamma_{дифф} O^{2-} \approx \gamma_{дифф} M^{Z+}$ ;

б – преимущественно в направлении металла,  $\gamma_{дифф} O^{2-} > \gamma_{дифф} M^{Z+}$ ;

в – преимущественно в направлении газовой среды,  $\gamma_{дифф} O^{2-} < \gamma_{дифф} M^{Z+}$ .

### 2.4 Классификация пленок на металлах по толщине

1. Тонкие (невидимые) – до  $400 \text{ \AA} = 40 \text{ нм}$
2. Средние (дающие цвета побежалости) –  $400 \div 5000 \text{ \AA} = 40 \div 500 \text{ нм}$
3. Толстые (видимые)  $> 5000 \text{ \AA} = 500 \text{ нм}$



#### Свойства защитных пленок на металлах:

1. Сплошность
2. Беспористость
3. Химическая инертность к агрессивной среде
4. Высокая твердость
5. Высокая износостойкость
6. Высокая адгезия
7. Близкий к металлу коэффициент термического расширения

### 2.5 Условие сплошности пленок на металлах

**Условие сплошности Пиллинга-Бедворса:** Молекулярный объем соединения, возникающего из металла и окислителя ( $V_{OK}$ ), должен быть больше объема металла, израсходованного на образование молекулы соединения ( $V_{Me}$ ):  $V_{OK} > V_{Me}$ .

$\alpha$  – фактор сплошности Пиллинга-Бедворса

$$\alpha = \frac{V_{OK}}{V_{Me}} = \frac{M_{OK} \cdot \rho_{Me}}{\rho_{OK} \cdot t \cdot M_{Me}}$$

$\alpha < 1$  - несплошные пленки.

$\alpha \geq 1$  - сплошные пленки.

$1,0 < \alpha < 2,5$  - сплошные пленки с защитными свойствами.

**Пример!**

$\alpha < 1$	$1,0 < \alpha < 2,5$	$\alpha \gg 2,5$
K, Li, Na, Ba, Ra, Mg	Al, Zn, Ti, Cr, Cu, Fe, Ta, Be	W, Mo

## 2.6 Кинетика химической коррозии металлов

### Показатели химической коррозии

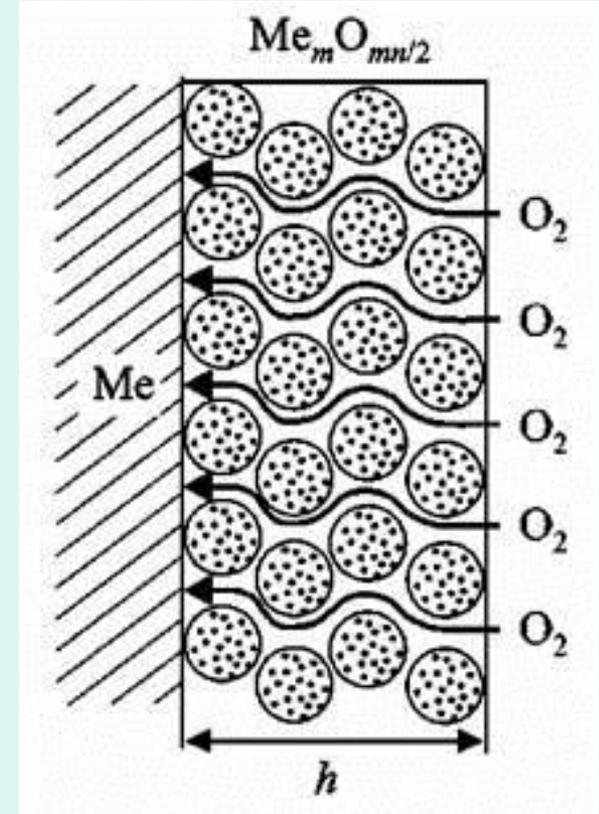
№	Название, обозначение показателя	Описание показателя	Формула
1	<b>Глубинный</b> $K_{\Pi}$	глубина коррозионного разрушения ( $\Pi$ ) в единицу времени ( $t$ ), мм/год.	$K_{\Pi} = \frac{\Pi}{t}$
2	<b>Изменения толщины пленки</b> $K_h$	Изменение толщины образующейся на металле пленки продуктов коррозии ( $\Delta h$ ) в единицу времени ( $t$ ), мм/год.	$K_h = \frac{\Delta h}{t}$
3	<b>Изменения массы,</b> $K_m^{\pm}$	Изменение массы образца металла ( $\Delta m$ ) в результате коррозии, отнесенное к единице площади поверхности металла ( $S$ ) и единице времени ( $t$ ), $\frac{\text{г}}{(\text{м}^2 \cdot \text{ч})}$ .	$K_m^{\pm} = \frac{\Delta m}{S \cdot t}$
4	<b>Объемный,</b> $K_{\text{объемн}}$	Объем поглощенного или выделившегося в процессе коррозии металла газа ( $\Delta V$ ), отнесенный к единице поверхности металла ( $S$ ) единице времени ( $t$ ), $\frac{\text{см}^3}{(\text{см}^2 \cdot \text{ч})}$ .	$K_{\text{объемн}} = \frac{\Delta V}{S \cdot t}$
5	<b>Механический,</b> $K_{\sigma}$	Изменение какого-либо показателя механических свойств металла за определенное время коррозионного процесса, выраженное в процентах, %.	$K_{\sigma} = \frac{\Delta \sigma_{\text{в}}}{\sigma_{\text{в}0}} \cdot 100$
6	<b>Изменения электрического сопротивления,</b> $K_R$	Изменение электрического сопротивления образца за определенное время коррозионного процесса, %.	$K_R = \frac{\Delta R}{R_0} \cdot 100$

## 2.7 Законы роста пленок

### Рост пористой (незащитной) пленки

#### Стадии:

- а) Перенос окислителя к поверхности раздела «металл-газ». #  $O_2$
- б) Адсорбция окислителя на поверхности металла  
 $Me (\tau) + O_2 (\gamma) = Me (\tau) / 2O (\text{адс})$
- в) Реакция образования окисла  
 $mMe (\tau) + (mn/2) O(\text{адс}) = mMe^{n+} + (mn/2) O^{2-} =$   
 $= Me_m O_{mn/2} (\tau)$
- г) Отвод продуктов коррозии из реакционной зоны



# Тема 2 – Химическая коррозия металлов

## Рост сплошных (защитных) пленок

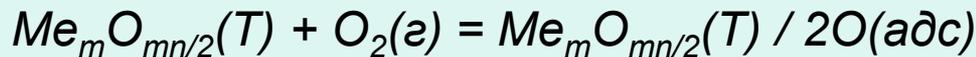
### Стадии:

а) Переход металла в форме ионов и электронов из металлической фазы в окисел:  $Me(T) = Me^{n+} + ne$

б) перемещение ионов  $Me^{n+}$  и электронов в слое окисла  $Me_m O_{mn/2}$

в) Перенос кислорода к поверхности раздела «окисная пленка-газ». # воздух

г) Адсорбция кислорода на поверхности окисной пленки



д) ионизация адсорбированного кислорода:  
 $O(адс) + 2e = O^{2-}$

е) перемещение ионов  $O^{2-}$  в слое окисла  $Me_m O_{mn/2}$

ж) реакции образования окисла:

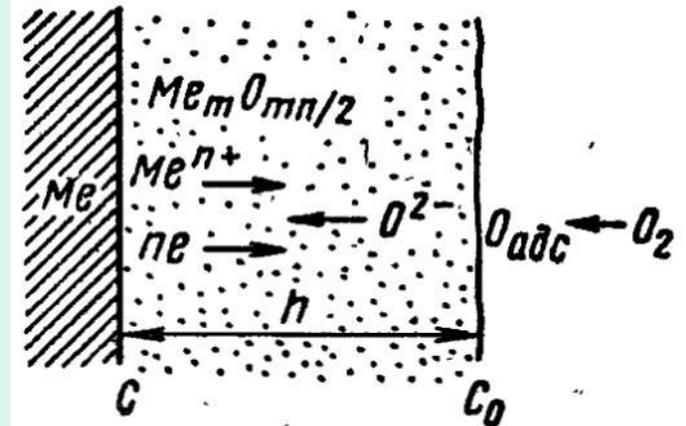
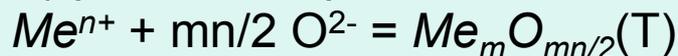


Схема процесса образования сплошной окисной пленки на металле

# Тема 2 – Химическая коррозия металлов

## Законы роста окисных пленок на металлах

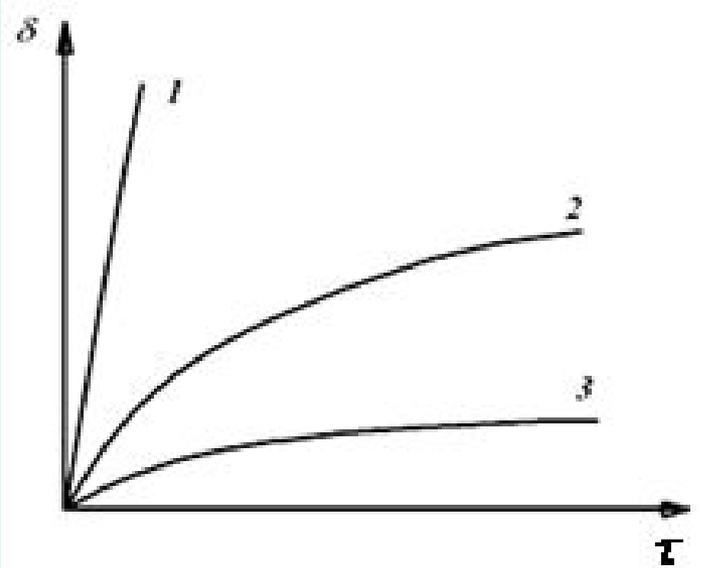
Скорость процесса окисления во время газовой коррозии  $v$  определяется скоростью роста толщины  $\delta$  оксидной пленки за время  $t$ :

$$v = \frac{d\delta}{dt}$$

Закон роста толщины пленки	Уравнение скорости процесса окисления		Координаты линейной зависимости
	дифференциальное	интегральное	
Линейный	$\frac{d\delta}{dt} = k' \quad \delta = k't + A$	$\int d\delta = k' \int dt$	$\delta - t$
Параболический	$\frac{d\delta}{dt} = \frac{k''}{\delta} \quad \delta = \sqrt{2k''t + 2B}$	$\int \delta d\delta = k'' \int dt$	$\delta - \sqrt{t}$
Логарифмический	$\frac{d\delta}{dt} = \frac{k'''}{t} \quad \delta = k''' \ln t + C$	$\int d\delta = k''' \int \frac{dt}{t}$	$\delta - \ln t$

**Примечание.**  $k', k''$  и  $k'''$  – некоторые постоянные. Если в начальный момент времени на поверхности металла не было оксидной пленки, то постоянные интегрирования  $A=B=C=0$ .

## Тема 2 – Химическая коррозия металлов



Законы роста окисной пленки :

- 1 – линейный;
- 2 – параболический;
- 3 – логарифмический.

По линейному закону ( $\alpha < 0$ )

$K > Na > Ba > Ca > Mg$



скорость коррозии

По параболическому закону

$W < Fe < Co < Cu < Ni$

Устойчивость к газовой коррозии (воздух)

Mn, Be, Zn, Ti

По логарифмическому закону

Si, Al, Cr

Стойкость к коррозии

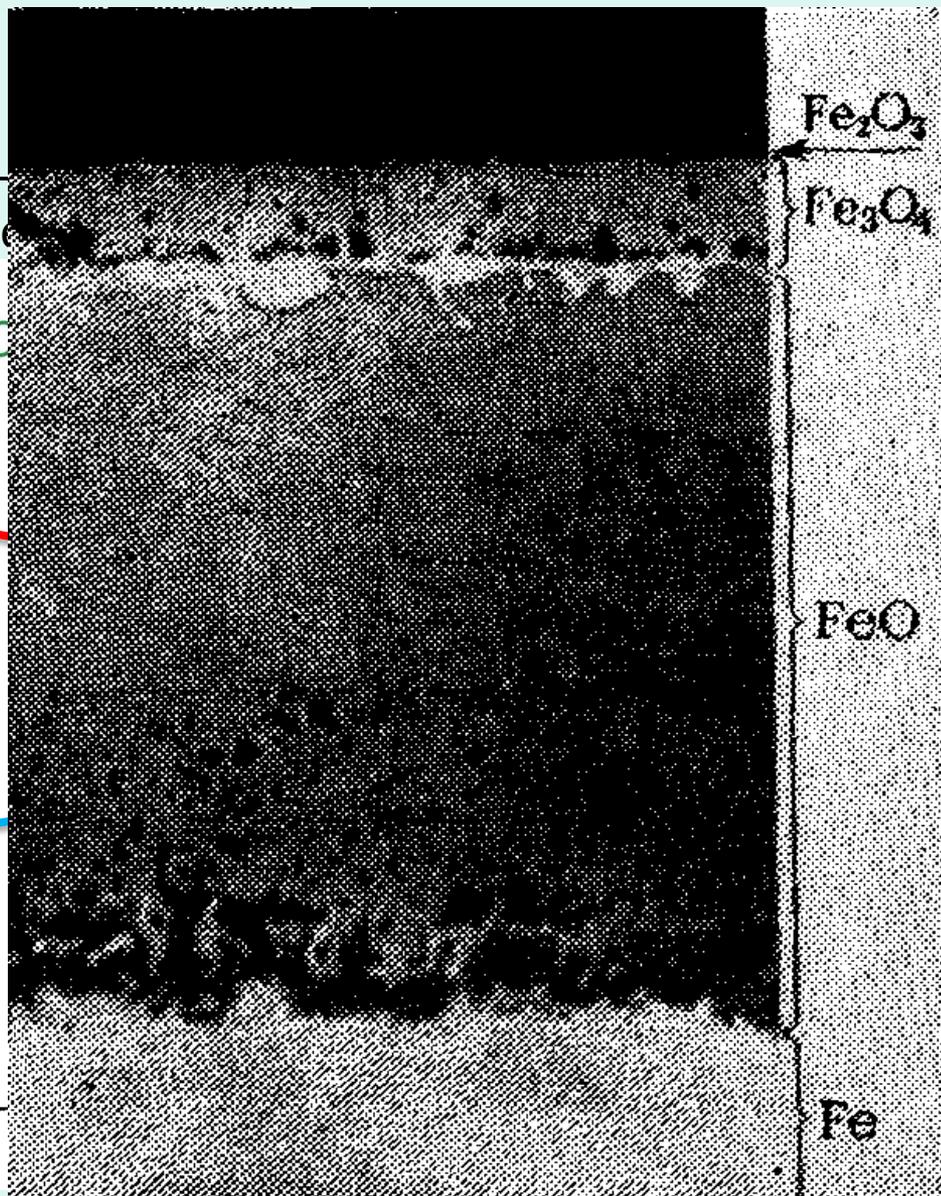
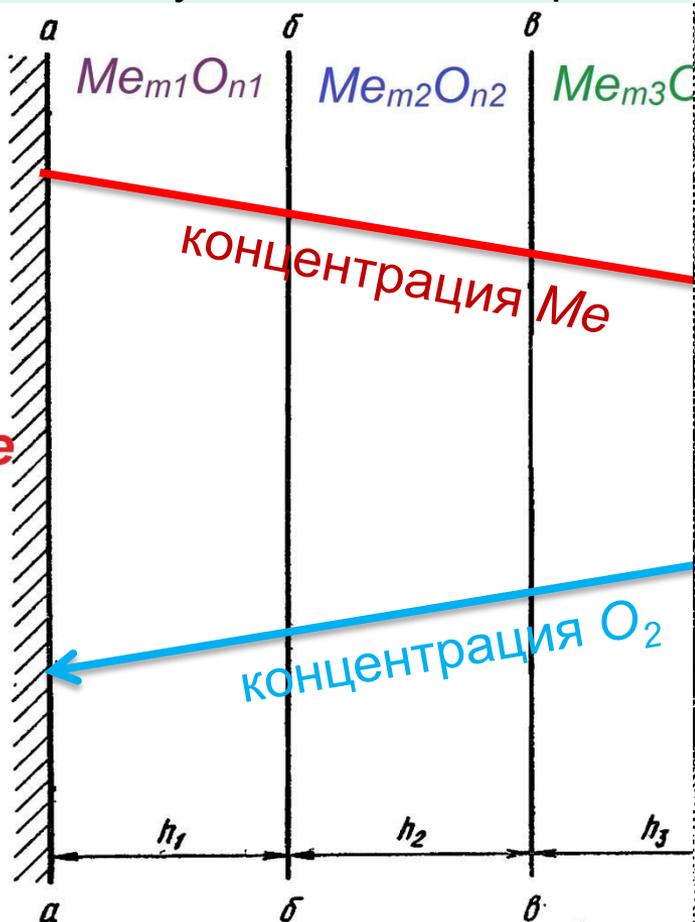
Законы роста оксидной пленки на титане при разных температурах

Температура, °C	Закон роста толщины оксидной пленки
<350	логарифмический
630–830	параболический
>850	линейный

## 2.8 Многослойные толстые пленки

Многослойные пленки:

- многослойные многофазные
- двухслойные однофазные

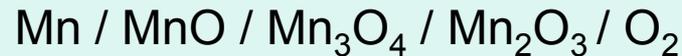


ельным  
и при  
скольк  
азуется  
кислая

)».

## Тема 2 – Химическая коррозия металлов

Примеры многослойных толстых пленок:



**Двухслойная однофазная пленка** один и тот же окисел, но при этом состоит из двух слоев:

- внутреннего пористого,
- наружного компактного.

**Примеры!**  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{Cu}_2\text{S}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{NiO}_2$



### **Стадии формирования многослойных толстых пленок:**

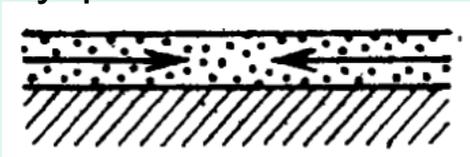
**Первая стадия** - окисление чистого металла с образованием компактной однослойной окалины.

**Вторая стадия** - окисление металла, сопровождающееся образованием микропустот между металлом и окалиной. Внутренний слой окалины становится рыхлым, а наружный обогащается металлом и уплотняется.

**Формируется окисная пленка одного соединения, но разная по структуре!!!**<sup>13</sup>

## 2.9 Напряжения в защитных пленках

1) внутренние сжимающие



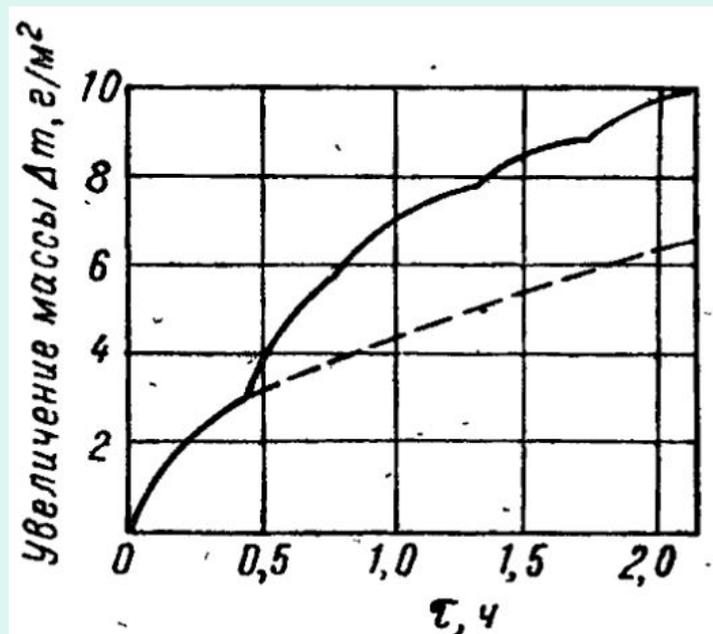
2) внутренние напряжения сжатия на неровной поверхности металла



3) внутренние напряжения при изменении температуры в защитной пленке

Металл	$\alpha_1, \cdot 10^6 \text{ град}^{-1}$	Окисел	$\alpha_2, \cdot 10^6 \text{ град}^{-1}$
Al	22,9	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,0
Fe	11,2	FeO	13,4
Ti	8,4	TiO <sub>2</sub>	8,2
Mn	21,6	MnO	11,0

4) механические напряжения при работе детали в конструкциях



## Тема 2 – Химическая коррозия металлов

### Факторы, влияющие на сохранность плёнок:

- 1) величина и характер внутренних напряжений и внешних, механических нагрузок;
- 2) механические свойства защитной пленки, в первую очередь ее прочность и пластичность;
- 3) сцепление защитной пленки с металлом;
- 4) разность линейных и объемных коэффициентов теплового расширения металла и защитной пленки.

### Типы разрушений окисных пленок при их росте на металлах:

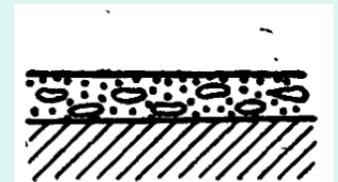
**а** – пузыри



**б** – пузыри с разрывом



**в** – микропузыри



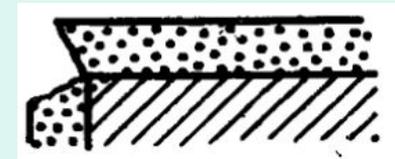
**г** – отслаивание



**д** – сдвиг



**е** – растрескивание  
на углах



## 2.10 Окисление сплавов

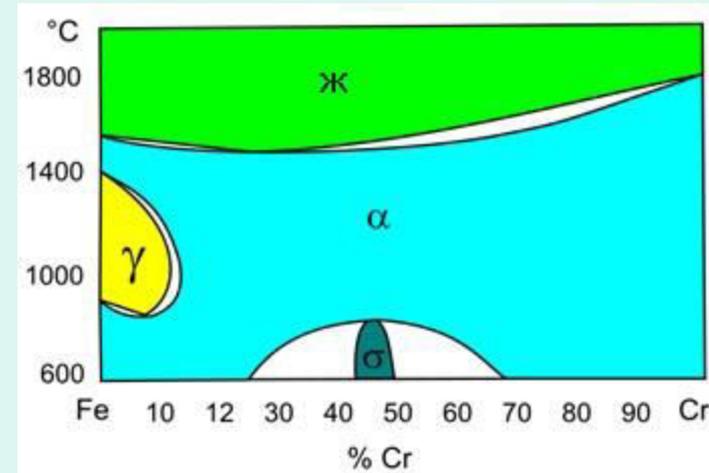
Сплав  $xMe + yMt$ :

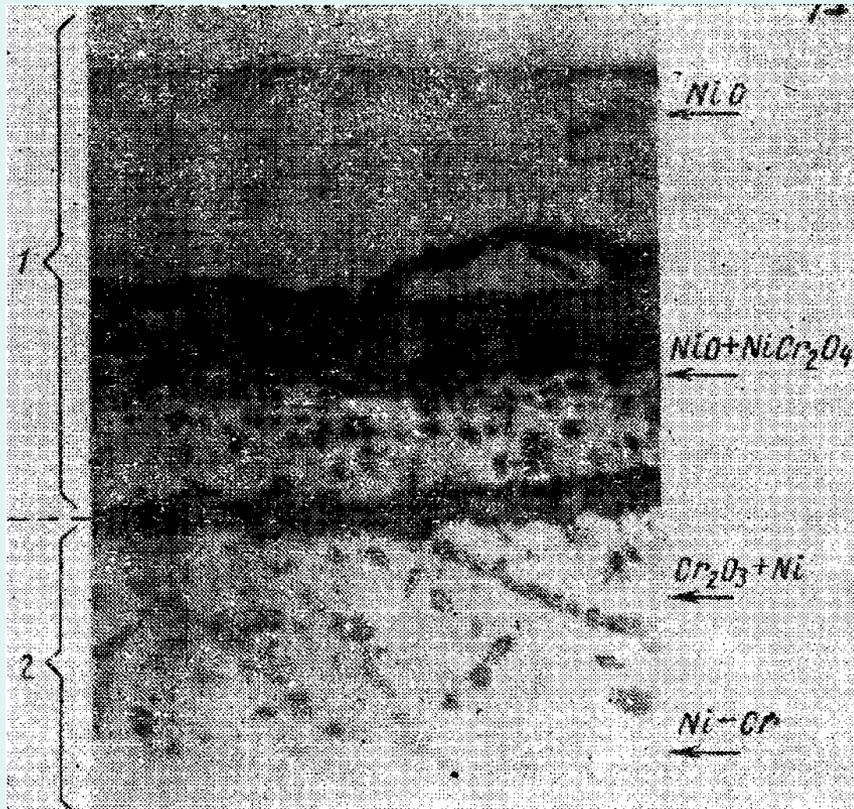
$Me$  – менее благородный металл,  
 $Mt$  – более благородный металл.

Условно разделяют на три области концентраций:

- 1)  $y \gg x$  – На поверхности образуется только окисное соединение  $Mt$ ; но в нем может находиться и незначительное количество соединения  $Me$ .
- 2)  $x \gg y$  – На поверхности образуется только соединение  $Me$  в чистом виде, либо в виде раствора с небольшим количеством соединения  $Mt$ ;
- 3)  $x \approx y$  (средняя область концентраций). На поверхности могут образовываться:
  - а) отдельные слои соединений двух металлов;
  - б) слой смеси окислов;
  - в) слой двойного соединения типа шпинели, например  $MtMe_2O_4$ .

Шпинели – группа минералов с кристаллической решеткой, аналогичной решетке метаалюмината магния  $MgAl_2O_4$ .





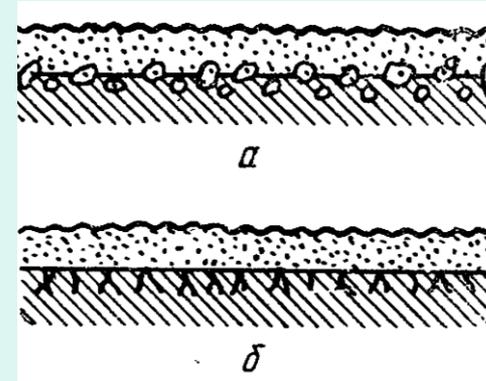
Сплав Ni + 4% Cr, окисленный в течение 2 ч при 1200° С:

- 1 - внешнее окисление;
- 2 - внутреннее окисление.

**Подокалина** – слой, обогащенный *Mt* и содержащего растворенный кислород и частицы окисла *Me*.

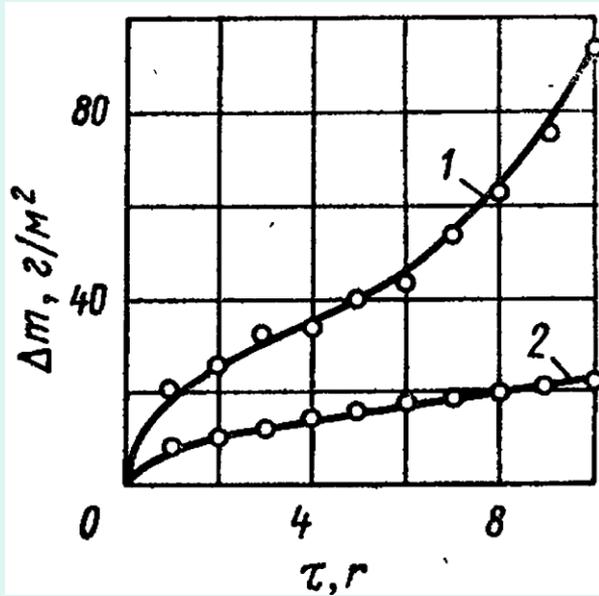
### Внутреннее окисление

- у меди при легировании ее Si, Bi, As, Mn, Ni, Sn, Ti, Zn,
- у серебра – при легировании его многими металлами,
- у никеля – при легировании его Al, Cr или Fe.



Укоренение окалина на сплавах в результате образования подокалины:  
а - островковой;  
б – межкристаллитной.

## Тема 2 – Химическая коррозия металлов



Окисление стали X25 без добавки (1) и с 0,9% иттрия (2) при циклическом нагреве (1 ч при 1200°С, охлаждение до 23°С и т.д.)

### Условия защитного действия промежуточных слоёв:

- 1) промежуточный слой должен образовывать когерентное (сцепленное) покрытие на металле без образования таких дополнительных каналов диффузии, как трещины или проницаемые межзеренные границы;
- 2) скорости диффузии катионов ( $Me^{n+}$  и  $Mt^{n+}$ ) и анионов в этом слое должны быть малы;
- 3) поверхностные окислы не должны образовывать легкоплавких эвтектик.

### 2.11 Химическая коррозия металлов в жидких средах

#### Неэлектролиты:

- жидкий бром,
- расплавленная сера,
- органические вещества:
  - органические растворители (бензол),
  - жидкое топливо (нефть, керосин, бензин),
  - смазочные масла.

#### Стадии процесса коррозии в жидких средах:

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 объём неэлектролита.

## Тема 2 – Химическая коррозия металлов

### Влияние вида неэлектролита на скорость коррозии:

Вид неэлектролита	Влияние		
	сильное	меньше	незначительное
Жидкий бром	Углеродистая сталь Ti	Ni	Fe Pb Pt Au
Расплавленная сера	Cu Sn Pb	Углеродистая сталь Ti	Al
Жидкое топливо: нефть бензин крекинг-бензин и сырые фенолы	Co, Ni, Pb, Cu, Ag, Fe все технически важные металлы  Fe, Cu, Mg, Zn (устойчивы Al и коррозионностойкие стали)		

## Тема 2 – Химическая коррозия металлов

---

### Химическая коррозия металлов в жидкометаллических теплоносителях

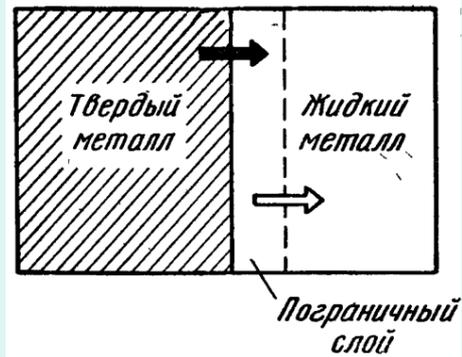
Разрушение твердых металлов в жидкометаллических средах происходит в результате физического и химического воздействия внешней среды.

#### Разрушение металлов в жидкометаллических средах складывается из:

- 1) Растворение твердого металла в жидком;
- 2) Термический перенос массы;
- 3) Межкристаллитное растворение;
- 4) Образование твердых растворов и соединений между твердым и жидким металлом в результате диффузии;
- 5) Взаимодействие с примесями в жидком металле.



## 1) Растворение твердого металла в жидком



## 2) Термический и изотермический перенос массы



## 3) Межкристаллитное растворение

Причины:

- 1) более высокий уровень потенциальной энергии атомов, находящихся в межкристаллитных зонах, по сравнению с атомами внутри кристаллов;
- 2) более высокая скорость диффузии легкорастворимого элемента по границам зерен, чем по их объему;
- 3) взаимодействие жидких металлов с примесями, располагающимися по границам зерен, и др.

## 4) Образование твердых растворов и соединений

Образующийся слой твердого раствора или интерметаллического соединения обычно хрупкий, что снижает пластичность всего изделия.

### 5) Взаимодействие с примесями в жидком металле

**Кислород** приводит к:

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

Разрушение твердых металлов жидкими усиливают и другие примеси, например, N, H и Cl.

### Кавитационно-эрозионное воздействие жидких металлов

**Эрозия** — это износ и выбивание частиц, из поверхности твердого металла под влиянием потока жидкого металла.

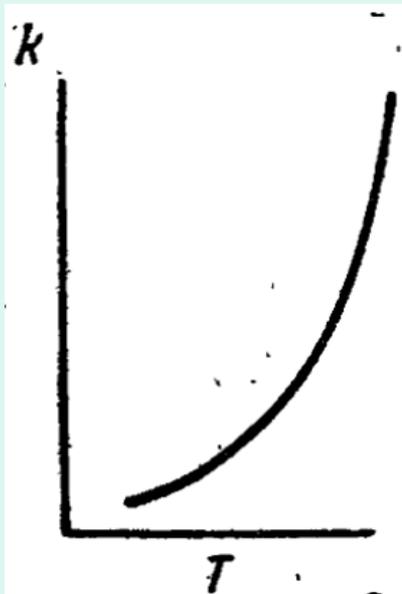
**Кавитация** — разрушение твердого металла под микроударным воздействием жидкометаллической среды.

**Кавитация** — это усталостный процесс, протекающий в микрообъемах поверхностного слоя твердого металла.

## 2.12 Влияние внешних и внутренних факторов на химическую коррозию металлов

### Внешние факторы

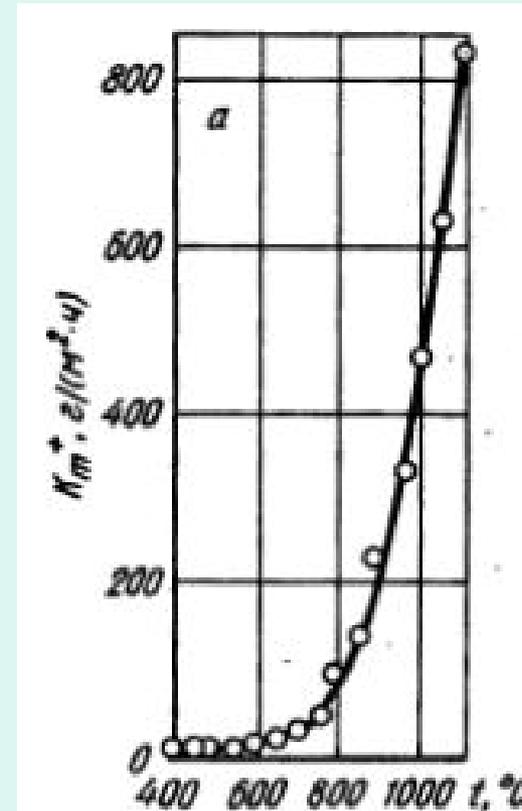
#### 1) Температура



уравнение  
Аррениуса:

$$k = Ae^{-\frac{Q}{RT}}$$

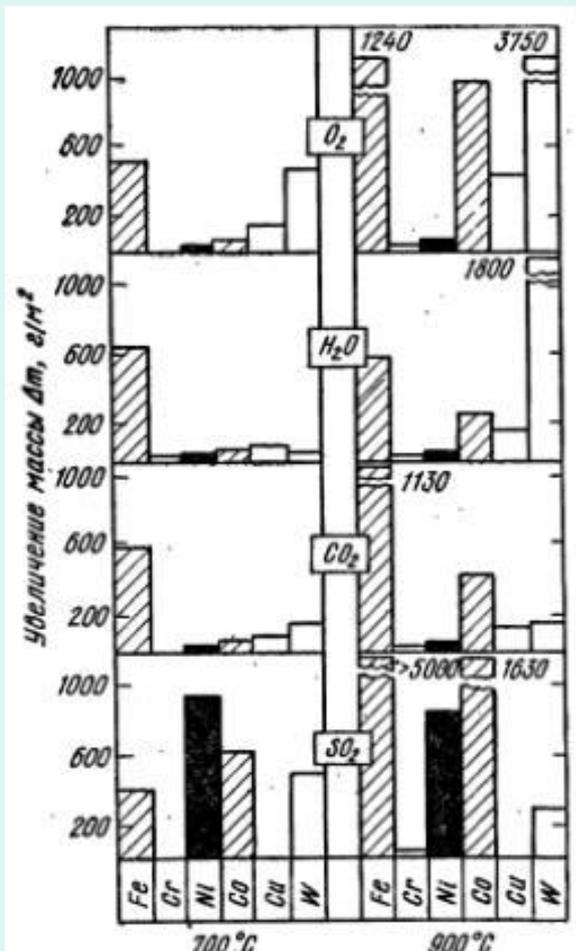
Температурная зависимость константы скорости химической реакции



Температурная зависимость скорости окисления железа на воздухе

# Тема 2 – Химическая коррозия металлов

## 2) Состав газовой среды



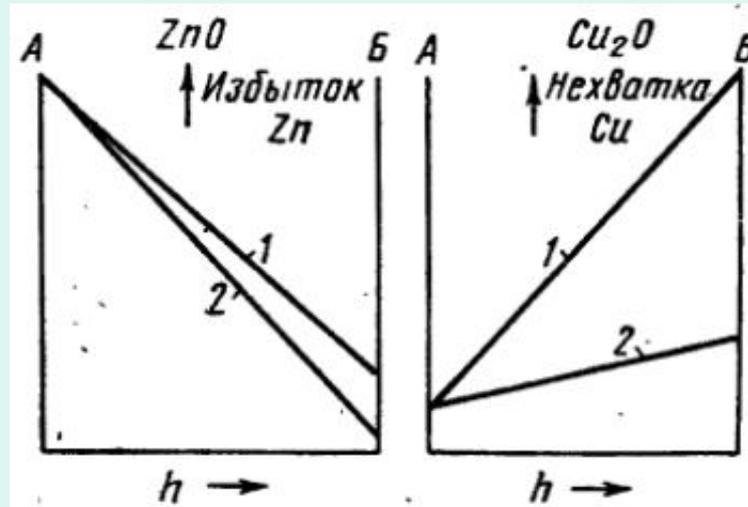
Данные о зависимости относительной скорости коррозии (%) стали с 0,17% С от состава газовой среды при 900°C (по Гатфилду):

Чистый воздух .....	100
Чистый воздух + 2% SO <sub>2</sub> .....	118
Чистый воздух +5% H <sub>2</sub> O .....	134
Кислород .....	200
Воздух+5% SO <sub>2</sub> +5% H <sub>2</sub> O .....	276

Газовая коррозия некоторых металлов в O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> и SO<sub>2</sub> при 700 и 900° С за 24 ч

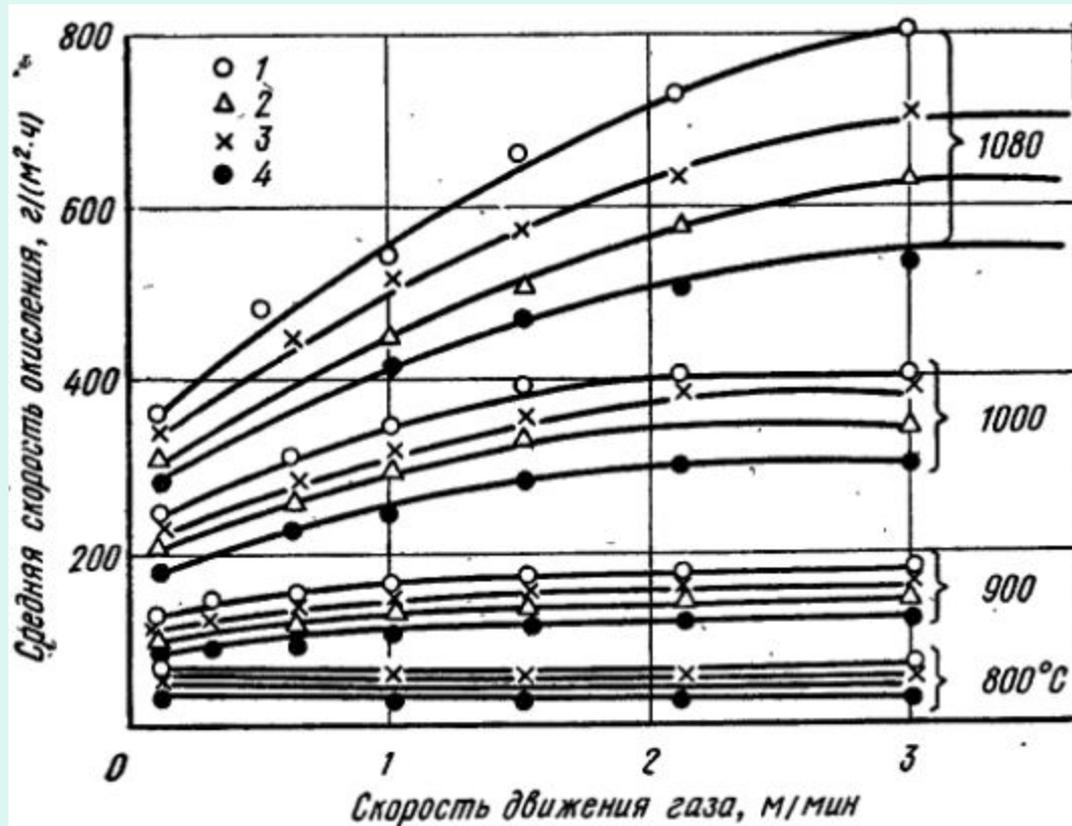
## Тема 2 – Химическая коррозия металлов

### 3) Давление газов



Концентрационные градиенты в окиси цинка и закиси меди при давлении кислорода: 1 - 0,1 атм; 2 - 0,001 атм; А – граница окисел-металл; Б - граница окисел-газ

## 4) Скорость движения газовой среды



Влияние скорости давления газа (20% CO<sub>2</sub> + 20% H<sub>2</sub>O + 60% N<sub>2</sub>) на среднюю (2 ч) скорость окисления сталей ряда марок при разных температурах, °C:  
1 - сталь 60; 2 - 60С2; 3 – У10А; 4 - ШХ15

## 5) Режим нагрева

## Внутренние факторы

- 1) Состав сплава
- 2) Структура металла
- 3) Деформация металла
- 4) Характер обработки поверхности металла