

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное автономное образовательное
учреждение высшего образования
«СЕВАСТОПОЛЬСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Е.А. Магдыч, О.В. Ворник

ХИМИЧЕСКОЕ СОПРОТИВЛЕНИЕ МАТЕРИАЛОВ. ХИМИЧЕСКАЯ КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ

Учебное пособие

Часть I

ОСНОВЫ ТЕОРИИ КОРРОЗИИ МЕТАЛЛОВ



Севастополь
СевГУ
2025

УДК 620.193(075.8)

ББК 34.66я73

М12

Р е ц е н з е н т :

Г.В. Кучерик – канд. техн. наук, доцент, заведующий
кафедрой «Радиоэкология и экологическая безопасность»
Института ядерной энергии и промышленности
Севастопольского государственного университета

Магдыч Е. А.

М12 Химическое сопротивление материалов. Химическая коррозия металлов : учебное пособие. Ч. I. Основы теории коррозии металлов / Е. А. Магдыч, О. В. Ворник ; Севастопольский государственный университет. – Севастополь : СевГУ, 2025. – 51 с. – Текст : электронный.

Рассмотрены общие вопросы коррозии, показатели коррозии, закономерности и физико-химические процессы, протекающие при газовой коррозии.

Предназначено для студентов вузов, обучающихся по направлению 18.03.01 и 18.04.01 «Химическая технология» в рамках изучения таких дисциплин как «Химическое сопротивление материалов и защита от коррозии», «Коррозионные процессы конструкционных материалов ядерных энергетических установок». В первой части учебного пособия представлены общие вопросы теории коррозии металлов, количественные характеристики процессов коррозии, а также рассмотрена современная теория газовой коррозии. Учебное пособие соответствует учебному плану указанных дисциплин, преподаваемых на кафедре «Химия и химические технологии» Севастопольского государственного университета.

УДК 620.193(075.8)

ББК 34.66я73

Рассмотрено и рекомендовано к изданию на заседании ученого совета
Института ядерной энергии и промышленности, протокол № 8 от 4 апреля
2025 г.

ВВЕДЕНИЕ

Предлагаемое учебное пособие предназначено для студентов вузов, обучающихся по направлению 18.03.01 и 18.04.01 «Химическая технология» в рамках изучения таких дисциплин как «Химическое сопротивление материалов и защита от коррозии», «Коррозионные процессы конструкционных материалов ядерных энергетических установок». В первой части учебного пособия представлены общие вопросы теории коррозии металлов, количественные характеристики процессов коррозии, а также рассмотрена современная теория газовой коррозии.

Коррозия – процесс и результат физико-химического взаимодействия материала со средой. Коррозия приводит к изменению свойств как самого металла (в основном к ухудшению свойств конструкционного материала), так и среды или технической системы, частью которой этот материал является. Такое определение соответствует международному стандарту ISO 8044. По этой же номенклатуре коррозионным эффектом называют изменение в любой части коррозионной системы, вызванное коррозией. При этом коррозионным повреждением называют коррозионный эффект, не совместимый с назначением металла, среды или технической системы, частью которой он является. Как следует из определения термина «коррозия», корродировать, т. е. разрушаться под действием внешней среды, могут любые материалы: стекло, бетон, пластмассы и т. д.

В данной работе рассматриваются вопросы коррозии только металлов: под термином «металл» понимают как чистые металлы, так и стали, сплавы и металлические покрытия.

Коррозия – неконтролируемый самопроизвольный процесс с негативным результатом, в то время как травление, очистка поверхности, получение солей растворением металла в кислотах или под действием тока имеют тот же механизм, что и коррозионный процесс, но коррозией не называются.

Эффективность методов борьбы с коррозией напрямую зависит от правильного определения механизма коррозионного разрушения, влияния внешних и внутренних факторов на скорость коррозионного процесса, а также выбора адекватного способа защиты металла или сплава от коррозии в конкретных условиях эксплуатации.

Раздел 1. ПРОБЛЕМА КОРРОЗИИ МЕТАЛЛОВ

Тема 1. Введение в курс «Химическое сопротивление материалов и защита от коррозии»

§ 1. Проблема коррозии в промышленности

В современном мире коррозии металлов и защита их от коррозии является одной из важнейших научных и экономических проблем.

Технический прогресс во многих отраслях промышленности тормозится из-за ряда нерешенных проблем борьбы с коррозией. Это является наиболее актуальным в промышленно развитых странах с большим металлофондом (особенно в последние годы) в связи с все более широким использованием в промышленности не только высокопрочных материалов, но и особо агрессивных сред, высоких температур и давлений. В этих условиях значительно возрос удельный вес потерь, вызываемых такими опасными формами коррозии, как коррозионное растрескивание, межкристаллическая коррозия, питтинг и др.

Экономические убытки от коррозии металлов огромны. При этом потери металла, включающие массу вышедших из строя металлических конструкций, изделий, оборудования, составляют от 10 до 20 % годового производства стали.

Различают два вида потерь: прямые и косвенные. Прямые – это безвозвратные потери металла, стоимость замены оборудования, металлоконструкций, расходы на противокоррозионную защиту. Косвенные – простое оборудование, снижение мощности, снижение качества продукции, расход металла на утолщение стенок и т.п.

Весьма актуальны вопросы защиты от коррозии для химической промышленности, так как емкости, реакторы и трубопроводы подвергаются воздействию агрессивных химических сред, температурных перепадов и механических нагрузок. Эффективная защита оборудования позволяет увеличить срок службы, снизить затраты на ремонт и предотвратить аварийные ситуации.

§ 2. Основные термины и определения

Машины и аппараты, изготовленные из металлов и сплавов, при эксплуатации в природных или технологических средах, подвержены коррозии. Коррозия происходит от латинского слова «corrodere» – разъедать. *Коррозией металлов называют самопроизвольное разрушение металлов и сплавов вследствие их взаимодействия с окружающей средой.* В основе этого взаимодействия лежат химические и электрохимические реакции, а иногда и механическое воздействие внешней среды. *Способность металлов сопротивляться воздействию среды называется коррозионной стойкостью или химическим сопротивлением материала.* Металл, подвергающийся

коррозии, называют корродирующим металлом, а среда, в которой протекает коррозионный процесс – коррозионной средой. В результате коррозии изменяются свойства металла и часто происходит ухудшение его функциональных характеристик.

Металл при коррозии может частично или полностью разрушаться. Химические соединения, образующиеся в результате взаимодействия металла и коррозионной среды, называют продуктами коррозии. Продукты коррозии могут оставаться на поверхности металла в виде оксидных пленок, окарины или ржавчины. В зависимости от степени адгезии их с поверхностью металла наблюдаются различные случаи. Например, ржавчина на поверхности железных сплавов образует рыхлый слой, процесс коррозии распространяется далеко вглубь металла и может привести к образованию сквозных язв и свищей. Напротив, при окислении алюминия на поверхности образуется плотная сплошная пленка оксидов, которая предохраняет металл от дальнейшего разрушения.

Коррозия является физико-химическим процессом, и закономерности ее протекания определяются общими законами термодинамики и кинетики гетерогенных систем. Различают внутренние и внешние факторы коррозии. Внутренние факторы характеризуют влияние на вид и скорость коррозии природы металла (состав, структура и т.д.). Внешние факторы определяют влияние состава коррозионной среды и условий протекания коррозии (температура, давление и т.д.).

Противокоррозионной защитой называют процессы или средства, применяемые для уменьшения или прекращения коррозии металла. Основные понятия, термины и определения в области коррозии стандартизированы (ГОСТ 5272-68).

Тема 1.2 Виды коррозии и количественные показатели процесса коррозии

§3. Классификация коррозионных процессов

Коррозионные процессы классифицируют по механизму взаимодействия металлов с внешней средой; по виду коррозионной среды и условиям протекания процесса; по характеру коррозионных разрушений; по видам дополнительных воздействий, которым подвергается металл одновременно с действием коррозионной среды.

1. По механизму процесса различают химическую и электрохимическую коррозию металлов.

Химическая коррозия – это процесс взаимодействия металла с коррозионной средой, при котором окисление металла и восстановление окислительного компонента среды протекают одновременно в одном акте. Продукты взаимодействия пространственно не разделены.

Электрохимическая коррозия – это процесс взаимодействия металла с коррозионной средой (раствором электролита), при которой ионизация

атомов металла и восстановление окислительной компоненты коррозионной среды протекают не в одном акте и их скорости зависят от электродного потенциала.

2. По виду коррозионной среды и условиям протекания различают несколько видов коррозии.

Газовая коррозия – это химическая коррозия металлов в газовой среде при минимальном содержании влаги (как правило не более 0,1%) или при высоких температурах. В химической и нефтехимической промышленности такой вид коррозии встречается часто. Например, при получении серной кислоты на стадии окисления диоксида серы, при синтезе аммиака, получении азотной кислоты и хлористого водорода, в процессах синтеза органических спиртов, крекинга нефти и т.д.

Атмосферная коррозия – это коррозия металлов в атмосфере воздуха или любого влажного газа.

Подземная коррозия – это коррозия металлов в почвах и грунтах.

Биокоррозия – это коррозия, протекающая под влиянием жизнедеятельности микроорганизмов.

Контактная коррозия – это вид коррозии, вызванный контактом металлов, имеющих разные стационарные потенциалы в данном электролите.

Радикационная коррозия – это коррозия, обусловленная действием радиоактивного излучения.

Коррозия внешним током и коррозия блуждающим током. В первом случае – это коррозия металла, возникающая под воздействием тока от внешнего источника. Во втором случае – под воздействием блуждающего тока.

Коррозия под напряжением – коррозия, вызванная одновременным воздействием коррозионной среды и механических напряжений. Если это растягивающие напряжения, то может произойти растрескивание металла. Это очень опасный вид коррозии, особенно для конструкций, испытывающих механические нагрузки (оси, рессоры, автоклавы, паровые котлы, турбины и т.д.).

Если металлические изделия подвергаются циклическим растягивающим напряжениям, то можно вызвать коррозионную усталость. Происходит понижение предела усталости металла. Такому виду коррозии подвержены рессоры автомобилей, канаты, валки прокатных станов.

Коррозионная кавитация – разрушение металла, обусловленное одновременным коррозионным и ударным воздействием внешней среды.

Фреттинг-коррозия – это коррозия, вызванная одновременно вибрацией и воздействием коррозионной среды.

Устранить коррозию при трении или вибрации возможно правильным выбором конструкционного материала, снижением коэффициента трения, применением покрытий и т.д.

3. По характеру изменения поверхности металла или сплава различают несколько видов коррозионных разрушений (рис. 1.1).

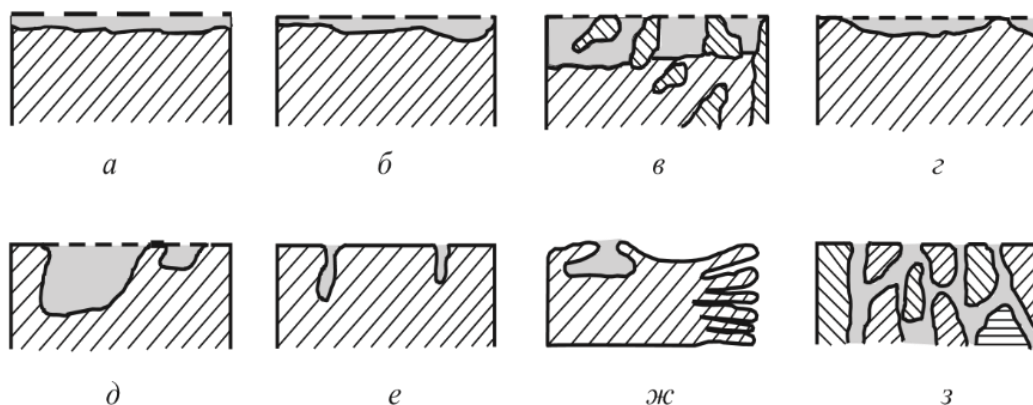


Рис. 1.1. Виды коррозии:

а – сплошная равномерная; б – сплошная неравномерная;
в – структурно-избирательная; г – пятнами; д – язвами; е – точками (питтинговая);
ж – подповерхностная; з – межкристаллитная

Коррозия называется *сплошной* (рис. 1.1, а и б), если она охватывает всю поверхность металла. *Сплошная коррозия* может быть *равномерной* (рис. 1.1, а), если процесс протекает с одинаковой скоростью по всей поверхности металла, и *неравномерной* (рис. 1.1, б), когда скорость процесса неодинакова на различных участках поверхности. Равномерная коррозия наблюдается, например, при коррозии железных труб на воздухе.

При *избирательной коррозии* (рис. 1.1, в) разрушается одна структурная составляющая или один компонент сплава. В качестве примеров можно привести графитизацию чугуна или обесцинкование латуней.

Местная (локальная) коррозия охватывает отдельные участки поверхности металла (рис. 1.1, г, д, е). Местная коррозия может быть выражена в виде отдельных пятен, не сильно углубленных в толщу металла (рис. 1.1, г); язв – разрушений, имеющих вид раковины, сильно углубленной в толщу металла (рис. 1.1, д), или точек (питтингов), глубоко проникающих в металл (рис. 1.1, е).

Первый вид наблюдается, например, при коррозии латуни в морской воде. Язвенная коррозия отмечена у сталей в грунте, а питтинговая – у аустенитной хромоникелевой стали в морской воде.

Подповерхностная коррозия (рис. 1.1, ж) начинается на поверхности, но затем распространяется в глубине металла. Продукты коррозии оказываются сосредоточенными в полостях металла. Этот вид коррозии вызывает вспучивание и расслоение металлических изделий.

Межкристаллитная коррозия (рис. 1.1, з) характеризуется разрушением металла по границам зерен. Она особенно опасна тем, что внешний вид металла не меняется, но он быстро теряет прочность и пластичность и легко разрушается. Связано это с образованием между зернами рыхлых малопрочных продуктов коррозии. Этому виду разрушений особенно подвержены хромистые и хромоникелевые стали, никелевые и алюминиевые сплавы.

Щелевая коррозия вызывает разрушение металла под прокладками, в зазорах, резьбовых креплениях и т.д.

§4. Показатели коррозии

Скорость коррозии может быть определена по изучению зависимости изменения какого-либо показателя процесса во времени. Истинная или мгновенная дифференциальная скорость коррозии в момент времени τ_1 равна первой производной от величины показателя (y) от времени, т.е. $\partial y / \partial \tau$ при $\tau = \tau_1$. Чаще на практике определяют среднюю интегральную скорость процесса за время τ , т.е. $\Delta y / \Delta \tau$. Как правило, чаще всего, используют следующие показатели коррозии: глубинный, изменение массы (массовый показатель), объемный, механический и др.

Глубинный показатель (K_{Π}) оценивает глубину коррозионного разрушения металла в единицу времени (например, мм/год). Возможно также измерение толщины образующейся на металле пленки продуктов коррозии в единицу времени.

Массовый показатель ($K_m^{\pm}$) характеризует изменение массы (m) образца металла в результате коррозии, отнесенное к единице поверхности металла S и к единице времени τ (например, г/м² ч):

$$K_m^{\pm} = \frac{m}{S \cdot \tau}. \quad (1.1)$$

Этот показатель может быть отрицательным, если масса металла за время испытания после удаления продуктов коррозии уменьшилась. Он может быть и положительным, если масса образца за время испытаний увеличилась.

Если известен состав продуктов коррозии металла, то можно сделать пересчет положительного показателя изменения массы в отрицательный по формуле

$$K_m^{-} = K_m^{+} \cdot \frac{n_{\text{ок}} \cdot A_{\text{Me}}}{n_{\text{Me}} \cdot A_{\text{ок}}}, \quad (1.2)$$

где K_m^{-} и K_m^{+} – соответственно отрицательный и положительный массовый показатель коррозии; A_{Me} – атомная масса металла; $A_{\text{ок}}$ – атомная масса окислителя; n_{Me} – валентность металла; $n_{\text{ок}}$ – валентность окислителя.

В случае равномерной коррозии металла можно сделать пересчет от отрицательного показателя изменения массы ($K_{m, \Gamma/\text{м}^2\text{ч}}^{-}$) к глубинному показателю K_{Π} (мм/год):

$$K_{\Pi} = \frac{K_{m, \Gamma/\text{м}^2\text{ч}}^{-} \cdot 8,76}{\rho_{\text{Me}}}, \quad (1.3)$$

где ρ_{Me} – плотность металла; г/см³.

Объемный показатель коррозии (K_V) указывает объем поглощенного или выделившегося в процессе коррозии металла газа ΔV , приведенного к нормальным условиям, и отнесенный к единице поверхности металла и к единице времени (например, см³/см² ч):

$$K_V = \frac{\Delta V}{S \cdot \tau}. \quad (1.4)$$

Используется также *механический показатель коррозии* $K_{\text{мех}}$. Он характеризует изменение какого-либо механического свойства металла за время коррозионного процесса, выраженное в процентах. Например, *прочностной показатель* (K_{σ}):

$$K_{\sigma} = \frac{\Delta\sigma_{\tau}}{\Delta\sigma_{\tau 0}}, \quad (1.5)$$

где σ_{τ} – изменение предела прочности при растяжении за время τ коррозии;
 $\sigma_{\tau 0}$ – предел прочности при растяжении до коррозии.

Существуют также *показатель изменения электрического сопротивления*, применяемый при исследовании коррозии тонкого листового материала, *очаговый показатель* (K_N), характеризующий число очагов коррозии, отнесенное к единице поверхности металла и к единице времени, и др.

Раздел 2. ОСНОВЫ ТЕОРИИ КОРРОЗИИ МЕТАЛЛОВ

Тема 2.1 Газовая коррозия металлов

§1. Общая характеристика процессов газовой коррозии

Газовая коррозия протекает при контакте металлов с газами в отсутствии электропроводящих растворов.

В природных условиях газовая коррозия встречается редко, а в технологических процессах, особенно в металлургических и химических производствах, – достаточно часто.

Как правило, газовая коррозия протекает по химическому механизму.

Химическая коррозия металлов – это самопроизвольный окислительно-восстановительный процесс, подчиняющийся законам гетерогенных химических реакций, которые осуществляются одновременно в одном акте в точке взаимодействия металла с компонентом агрессивной среды. Металл в процессе химической коррозии выступает в роли восстановителя, он отдает электроны и окисляется. Компонент агрессивной среды выступает в роли окислителя, акцептора электронов. В процессе реакции он восстанавливается. В роли окислителей могут быть: O_2 , Cl_2 , HCl , SO_2 , CO_2 и т.д.

Наиболее часто химический механизм реализуется в процессах газовой коррозии и в жидкой среде неэлектролитов.

Для большинства процессов основным условием осуществления химической коррозии является отсутствие на поверхности металла пленки воды. Это требование может быть достигнуто при соблюдении одного из трех условий:

- 1) реагирующие газы содержат минимальное количество влаги (как правило, не более сотых долей процента);
- 2) контакт металла и газов осуществляется при высоких температурах, превышающих «точку росы», когда конденсация влаги на поверхности металла не происходит;
- 3) металл находится в среде неполярных органических соединений.

В технологических процессах часто вводят стадию осушки газов для снижения их коррозионной активности.

Академик П.А. Ребиндер классифицировал формы связи воды с материалом в зависимости от энергии связи. Вода в адсорбционных слоях (физико-химическая связь) отличается от свободной воды как по химическим, так и по термодинамическим свойствам. Диэлектрическая постоянная адсорбированной воды в 40 раз меньше, чем у свободной воды, а температура замерзания на несколько десятков градусов ниже. Предполагают, что при контакте металла с газами, содержащими до 0,05 % H_2O , на поверхности металла находится только физико-химически связанная вода.

Область существования высокотемпературной газовой коррозии определяется интервалом температур. Нижняя граница соответствует температуре конденсации пара на поверхности металла. Это состояние, называемое «точкой росы», зависит от парциального давления паров воды. Для воздуха при атмосферном давлении оно оценивается температурой, равной 240...250 °С, а для отходящих газов теплоэлектростанций – 90...100 °С.

При температурах, превышающих «точку росы», начинается область химической газовой коррозии.

Верхняя температурная граница определяется такими свойствами металла, как *жаростойкость* и *жаропрочность*.

Жаростойкость характеризует способность металла сопротивляться коррозионному воздействию газов при высокой температуре.

Жаропрочность определяет способность материала в условиях высокотемпературного воздействия сохранять хорошие механические свойства, длительную прочность и сопротивление ползучести.

Металл может быть жаростоек, но не жаропрочен, и наоборот – жаропрочен, но не жаростоек.

Так, например, жаропрочные стали на основе железа можно эксплуатировать при температурах до 700 °С, алюминиевые и медные сплавы – до 400...450 °С, свинец – до 150 °С. Эффективное сочетание жаропрочности и жаростойкости достигается в сплавах системы никель-хром – до 1000 °С.

Высокотемпературное взаимодействие металлов с окислительной средой имеет место при многих химических процессах.

Во всех технологических процессах поверхность аппаратов подвергается воздействию агрессивной газовой среды, что должно привести к образованию на металле оксидных или солевых соединений.

§2. Структура металлов и ее влияние на коррозионные процессы

Механизм образования поверхностных соединений, их адгезия к металлу и свойства влияют на процесс коррозии. В свою очередь эти показатели во многом определяются структурой и составом металла.

Большинство металлов за исключением металлических стекол имеют кристаллическую структуру. В узлах кристаллической решетки расположены положительно заряженные ионы, а электроны свободно перемещаются в металле.

Наименьшая часть пространственной решетки, которой присущи все свойства симметрии решетки в целом, называется элементарной ячейкой. Если эта ячейка является кубом, то и соответствующая ей решетка будет кубической. Простой кубической решеткой называется такая решетка, у которой атомами или ионами заняты лишь вершины ее элементарных ячеек. Такой тип решетки имеют, например, кристаллы поваренной соли NaCl.

Решетка, у которой кроме вершин атомом или ионом занят центр, называется объемно-центрированной. Такое кристаллическое строение

имеют литий, натрий, калий, ванадий, хром, α -железо (при температурах до 900 °C).

Гранецентрированной называется такая решетка, у которой материальными частицами заняты центры граней. Такой тип кристаллической решетки имеют алюминий, никель, медь, свинец, серебро, золото, платина, γ -железо (в интервале температур 900...1400 °C).

Гексагональная ячейка имеет в основании шестиугольник. По такому принципу кристаллизуются бериллий, марганец, кадмий, титан и др.

Различают также плотноупакованные кристаллографические плоскости и решетки.

В ряде случаев кристаллографическая структура определяет коррозионную устойчивость металлов и их сплавов.

Реальные металлические материалы, как правило, являются поликристаллическими, то есть состоят из множества отдельных кристаллов, которые в общем случае имеют неправильную форму и называются кристаллитами или зернами. В отличие от идеальных кристаллов, в которых атомы кристаллической решетки расположены строго периодически, реальные кристаллы всегда имеют нарушения регулярности структуры (разупорядоченность), которые называются дефектами. Основными причинами отсутствия у реальных конструктивных металлических материалов идеального кристаллического состояния являются неравновесные условия кристаллизации металла, присутствие в его составе легирующих и примесных элементов, деформация кристаллической решетки вследствие воздействия на нее в процессе изготовления изделий механических, термических, радиационных и других факторов.

В настоящее время существует несколько способов классификации дефектов металлических конструктивных материалов:

1) по морфологическим признакам – наружные, внутренние, внедрения, в сочленениях и др.;

2) по происхождению (генетическим признакам) – литейные, сварочные, термические, деформационные, коррозионные и др.;

3) по структурным признакам – трещины, поры, избыточные фазы, неметаллические включения, границы зерен и др.;

4) по геометрическим размерам – макро- (>1 мм), микро (~200...1000 мкм) и субмикро- (~0,1...200 мкм) дефекты;

5) по геометрическим признакам – точечные, линейные, двумерные.

Дефекты кристаллических решеток изменяют заданные свойства металлов, влияют на его химические и электрохимические характеристики. Дефекты структуры, выходящие на поверхность металла, обладают повышенной реакционной способностью, и они являются первыми очагами коррозии. Посторонние примеси концентрируются у линейных дислокаций и дырок по границам зерен. Эти сегрегации могут увеличивать окисление металла, облегчать образование питтингов. Любой вид неоднородности усиливает как химическую, так и электрохимическую коррозию.

Существует четыре основных типа точечных дефектов – вакансии, примесные атомы замещения и внедрения, дислоцированные атомы, дефекты Френкеля. Вакансии (рис. 2.1, *а*) являются наиболее часто встречающимися точечными дефектами и представляют собой свободные узлы в кристаллической решетке.

Образованию вакансий, в первую очередь, способствуют тепловые колебания атомов. Вакансии возникают также при воздействии на металл механических напряжений, радиоактивного излучения и др. При образовании вакансий кристаллическая решетка искажается, и ближайшие к ней соседние атомы смещаются от своего равновесного положения. Например, для металлов с гранецентрированной кубической (ГЦК) решеткой такое смещение для ближайших соседних атомов составляет 0,84 % межатомного расстояния (в сторону вакансии), для второго слоя атомов – 0,25 % (в сторону от вакансии), для третьего слоя – 0,03 % (в сторону вакансии).

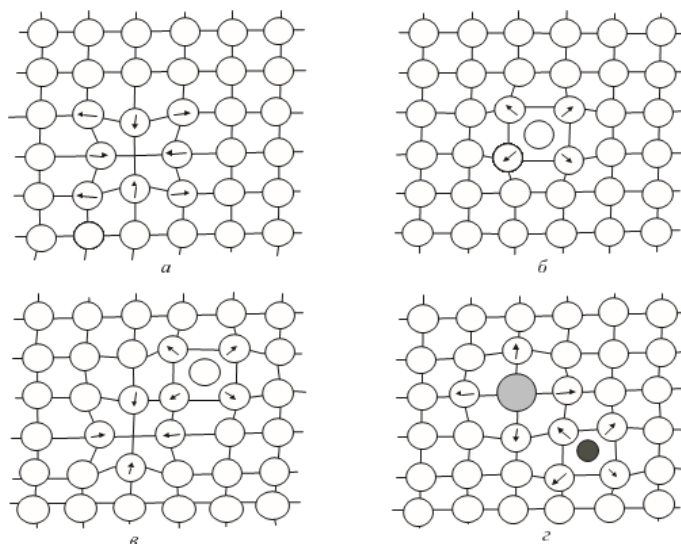


Рис. 2.1. Точечные дефекты в кристаллах:

а – вакансия; б – дислоцированный атом; в – дефект Френкеля; г – примесные атомы внедрения. Стрелками указаны направления смещения атомов в кристаллической решетке

Технически чистые металлы, к которым относятся конструкционные материалы, всегда содержат в структуре примесные атомы внедрения и/или замещения (рис. 2.1, *г*), являющиеся дефектами не только физической, но и химической природы. Примесные атомы замещения располагаются в узлах кристаллической решетки, замещая атомы основного металла. Примесные атомы внедрения располагаются в междоузлиях кристаллической решетки (рис. 2.1, *г*). При образовании сплавов атомы внедрения появляются в том случае, если отношение атомных диаметров растворенного и основного металлов не превышает 0,59.

К похожим дефектам относятся дислоцированные атомы (рис. 2.1, *б*) – атомы основного металла, смещенные из своих равновесных положений в междоузельные пространства. Преимущественными местами расположения дислоцированных атомов являются пустоты наибольшего объема, поскольку в этом случае искажения решетки будут минимальны.

Образование вакансий и дислоцированных атомов может происходить одновременно. В этом случае образуются парные дефекты, называемые дефектами Френкеля (рис. 2.1, в). Энергия, необходимая для их образования, существенно выше, чем энергия, необходимая для образования индивидуальных вакансий или дислоцированных атомов, вследствие чего концентрация дефектов Френкеля в металлических материалах гораздо ниже, чем остальных точечных дефектов.

Точечные дефекты играют существенную роль в процессах диффузии ионов металла при образовании поверхностных оксидных пленок.

При легировании ионы легирующего компонента могут входить в решетку основного металла, образуя твердые растворы замещения или вытеснения.

Линейными (одномерными) дефектами кристаллической решетки являются дислокации. Дислокации возникают как в процессе затвердевания охлаждающегося металла, так и при механических или иных воздействиях на металл. В конструкционных материалах дислокации образуют сплошные сетки. В зависимости от условий изготовления металлических изделий плотность дислокаций в них может изменяться от 10^3 – 10^4 см⁻² (в хорошо отожженных материалах) до 10^9 – 10^{10} см⁻² (в пластически деформированных материалах). Средняя плотность дислокаций в поликристаллических материалах составляет 10^6 – 10^8 см⁻².

В реальных металлических материалах количество дислокаций таково, что они образуют сплошную трехмерную сетку с узлами, в которых происходит пересечение отдельных дислокаций. Расстояние между узлами сетки дислокаций оценивается как $\sim 10^{-4}$ см.

К плоскостным и поверхностным дефектам кристаллической решетки (рис. 2.2 и 2.3) относятся границы, разделяющие различно ориентированные области – границы зерен (рис. 2.2, а, в, г), блоков (разориентированных под малыми углами областей одного зерна, рис. 2.3, б), двойников (кристаллов, решетки которых являются зеркальным отражением друг друга, рис. 2.2, б), а также границы, разделяющие участки решетки с различной упаковкой атомных слоев. Типы границ различаются углом разориентировки Ω (рис. 2.3, а). Величина Ω для блоков обычно составляет 0,01 рад ($\sim 1^\circ$), для зерен эта величина может достигать десятков градусов. В этом случае границы представляют собой широкие полосы нарушения кристаллической структуры, обеспечивающие плавный переход от одной ориентации решетки к другой.

Величина Ω для блоков обычно составляет 0,01 рад ($\sim 1^\circ$), для зерен эта величина может достигать десятков градусов. В этом случае границы представляют собой широкие полосы нарушения кристаллической структуры, обеспечивающие плавный переход от одной ориентации решетки к другой. Чем больше величина Ω , тем выше энергия кристаллической решетки. Во всех случаях энергия решетки, содержащей поверхностные дефекты, выше, чем содержащей линейные дефекты. Граница, все атомы которой одновременно принадлежат обоим соприкасающимся кристаллам

(зернам), называются когерентными (рис. 2.2, б), в противном случае граница некогерентна.

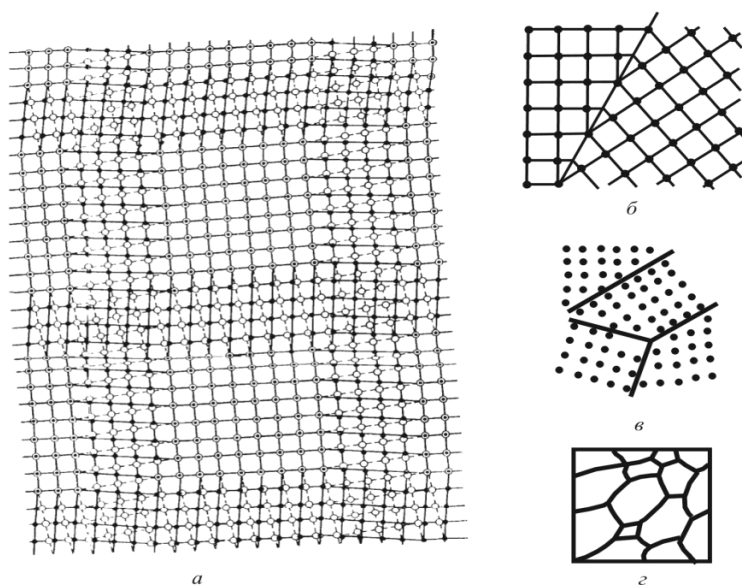


Рис. 2.2. Строение границ в простой кубической решетке:
а – граница скручивания; б – двойник с когерентной границей; в, г – границы зерен, разориентированные под большим углом (г – общий вид)

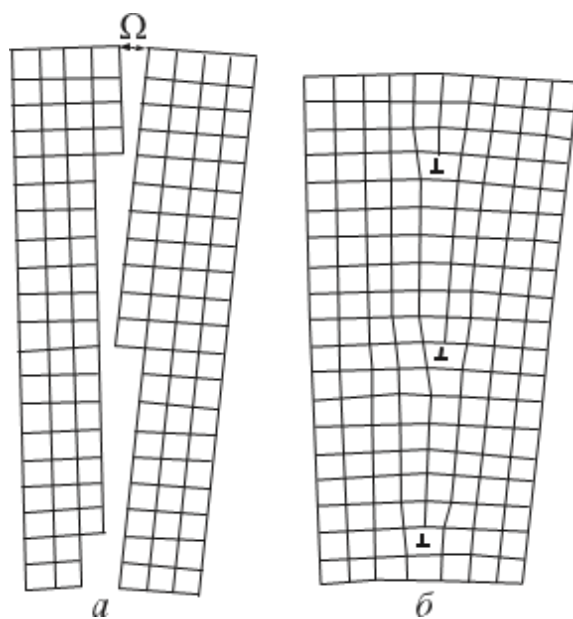


Рис. 2.3. Образование малоугловой границы:
а – расположение двух кристаллов с углом разориентировки Ω ; б – малоугловая граница

Дефекты кристаллической решетки способствуют протеканию в металле процессов диффузии и фазовых превращений. Так, например, хорошо известен вакансионный механизм диффузии, когда атомы легирующих или примесных элементов перераспределяются в металле вследствие последовательного перемещения в вакантные узлы. Взаимодействие дефектов, приводящее к снижению энергии

кристаллической решетки, является распространенным для металлических материалов явлением.

Основная часть металлических конструкционных материалов производится путем выплавки, технологии осуществления которой многоступенчаты и определяются требуемыми свойствами производимого материала. Общей чертой процессов выплавки металлов и сплавов является нагрев рудных материалов и полуфабрикатов до высоких температур, превышающих температуру плавления наиболее тугоплавкого компонента, и последующее охлаждение до температуры затвердевания и далее до комнатной температуры. Зависимость температур плавления элементов от их номера в периодической системе Менделеева приведена на рис. 2.4.

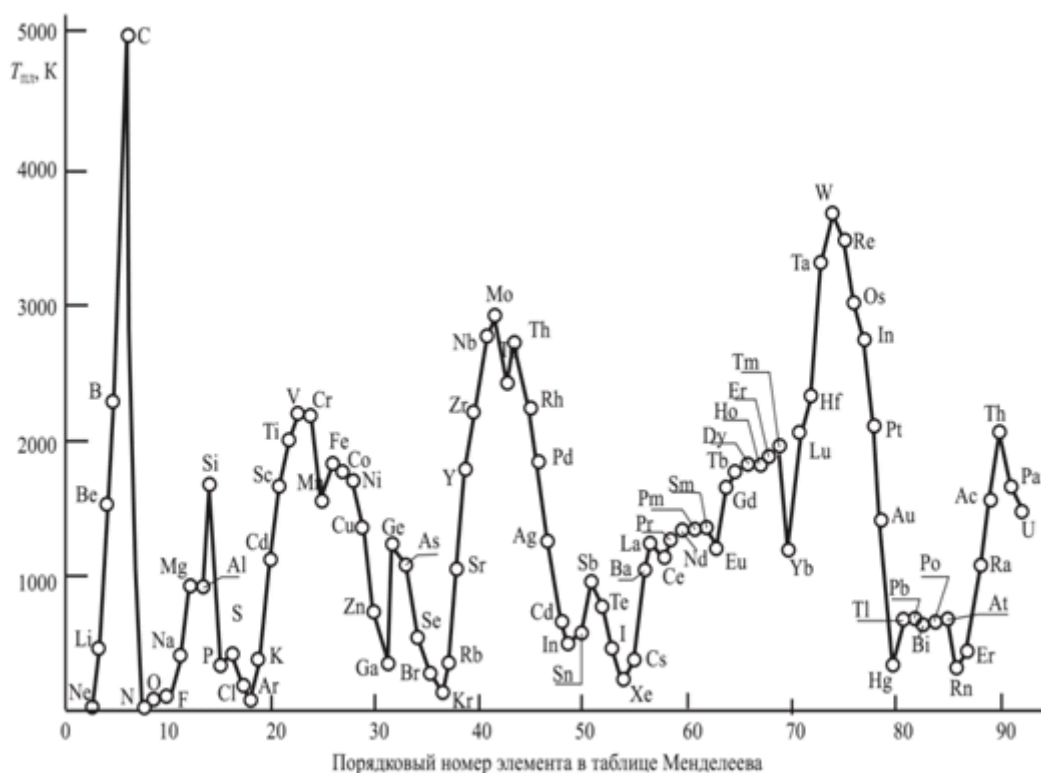


Рис. 2.4. Зависимость температур плавления элементов от их номера в периодической системе Менделеева

Процесс затвердевания жидкого металла сопровождается изменением его агрегатного состояния с жидкого на твердое. Структура ближнего порядка, когда упорядоченное расположение атомов распространяется только на наиболее близких соседей (характерно для жидких тел или твердых тел, находящихся в аморфном состоянии), изменяется при этом на структуру дальнего порядка, когда практически во всем объеме материала соблюдается регулярное расположение атомов (характерно для кристаллических твердых тел).

Объем тела при его затвердевании уменьшается на 2 - 6 %, что является следствием уменьшения межатомных расстояний. Эффект тем больше, чем более компактная решетка характерна для затвердевшего металла.

Вследствие уменьшения объема металла при его затвердевании в структуре реального слитка, как правило, присутствуют макродефекты – трещины, раковины, полости. Кроме макродефектов затвердевший металл содержит большое количество микродефектов – вакансий, дислокаций, дефектов упаковки, границ раздела.

Любой вид неоднородности: по составу, наличию примесей, очагов остаточного напряжения, электропроводности отдельных участков, приводит к увеличению скорости коррозии. Для того, чтобы устранить или уменьшить эти явления, проводят такие технологические операции как закалка, отжиг и др.

В подавляющем большинстве металлические конструкционные материалы являются многокомпонентными сплавами, в состав которых входят легирующие (вводимые специально для придания материалу необходимых свойств) и примесные (попадающие в материал с рудными материалами в процессе выплавки и металлургических переделов) элементы. Вступая друг с другом во взаимодействие компоненты сплавов могут образовывать фазы – однородные по структуре (кристаллическому строению) и составу (концентрации компонентов) области, ограниченные поверхностями раздела. Конструкционные материалы, как правило, содержат несколько фаз, относительное количество которых может существенно различаться.

Фазы постоянного состава называют химическими соединениями или интерметаллоидами.

Многие металлы испытывают аллотропическое превращение. Аллотропическим или полиморфным превращением называют изменение решетки кристаллического тела. Такое изменение происходит изотермически и характеризуется температурой фазового равновесия (T_0) двух аллотропических разновидностей.

Например, железо при температурах до 910 °С и при 1401...1539 °С образует α -фазу и кристаллизуется в виде кубической объемноцентрированной решетки, а в интервале температур 910...1401 °С образует γ -фазу в виде кубической гранецентрированной решетки.

В сплавах могут существовать твердые растворы. Твердые растворы называются непрерывными, если они образуются при любом соотношении компонентов.

Различают твердые растворы замещения и внедрения. В растворах замещения атомы компонентов могут замещать друг друга в любом узле решетки. В растворах внедрения атомы растворенного компонента располагаются в междоузлиях решетки растворителя.

Для описания сплавов используют диаграмму состояния или диаграмму равновесия, представляющую собой зависимость фазового строения, химического состава от температуры.

Простейшим примером является сплав, имеющий в своем составе два химических элемента (компонента). Согласно правилу фаз Гиббса число степеней свободы (число независимых переменных, действующих на

систему, которые можно изменять, не нарушая количество и состав существующих фаз) равновесной системы (C_{CB}) определяется количеством ее компонентов ($K_{ком}$), количеством фаз (Φ) и количеством переменных параметров $П$. Для металлических материалов внешними независимыми параметрами чаще всего являются температура T и давление P , т.е. $П_{нар} = 2$. В общем случае:

$$C_{CB} = K_{ком} - \Phi + П. \quad (2.1)$$

§3. Основы термодинамики процессов коррозии металлов

Многие реакции, протекающие при коррозии, являются обратимыми. Законы термодинамики дают возможность определить вероятность образования соединения в тех или иных условиях.

На целенаправленном смещении равновесия основан один из методов защиты металлов от газовой коррозии – создание защитных атмосфер.

Для определения состояния вещества в термодинамике используют такие понятия, как внутренняя энергия (U), энтальпия (H), энтропия (S), изобарно-изотермический потенциал (ΔG), химический потенциал (μ).

Изменение внутренней энергии в процессе связано с количеством выделяемой теплоты (Q) и величиной совершаемой системой работы (A):

$$\Delta U = Q - A. \quad (2.2)$$

В случае химической реакции, протекающей при постоянном объеме системы, изменение внутренней энергии равно взятому с обратным знаком тепловому эффекту реакции.

Энергия вещества при постоянном давлении характеризуется энтальпией (H). Последняя больше внутренней энергии на величину работы, которую может совершить система при постоянном давлении:

$$H = U + PV. \quad (2.3)$$

При постоянном давлении и при условии, что в ходе процесса совершается только работа расширения:

$$A = P\Delta V \quad (2.4)$$

или

$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V. \quad (2.5)$$

Сравнивая уравнение (2.2) с уравнением (2.3) видим, что

$$\Delta H_p = -Q, \quad (2.6)$$

где ΔH_p – энтальпия при постоянном давлении.

Равновесие связано не только с различием в энергии молекул, но и с вероятностью состояний исходных веществ и продуктов реакции, с возможностью протекания реакций.

Величина, которая позволяет количественно определить вероятность состояния, называется энтропией, ее изменение обозначается ΔS , а размерность – Дж/моль град.

В химических реакциях, идущих при постоянном давлении, одновременно изменяются и энтальпия, и энтропия, а процесс протекает в направлении, при котором уменьшается общая движущая сила реакции.

Движущая сила называется свободной энергией или изобарным потенциалом (ΔG). По международному соглашению 1961 г. изобарный потенциал назван «свободной энергией Гиббса». Его размерность – Дж/моль. Изобарный потенциал является свойством вещества, выражающим одновременно как его энтальпию (энергию), так и присущую ему энтропию (степень беспорядка).

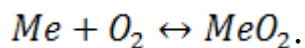
Основное уравнение термодинамики, связывающее эти величины, имеет вид:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S. \quad (2.7)$$

Изобарный потенциал связан с константой равновесия простым соотношением:

$$\Delta G = -RT \ln K. \quad (2.8)$$

Рассмотрим реакцию окисления металла:



В газовой атмосфере, содержащей кислород, уравнение для изобарно-изотермического потенциала будет иметь вид:

$$\Delta G = -RT \ln K - RT \ln a_{O_2}. \quad (2.9)$$

Выражая изменение энергии Гиббса через величины равновесного a_{O_2} и парциального a_{O_2} давлений кислорода, получим:

$$\Delta G = -RT \ln \frac{1}{P_{O_2}'} - RT \ln P_{O_2} = -RT \ln \frac{P_{O_2}}{P_{O_2}'}. \quad (2.10)$$

Уравнение позволяет оценить возможность протекания процесса окисления. Если $P_{O_2} > P_{O_2}'$, то процесс окисления возможен, так как в этих условиях $\Delta G < 0$. Если $P_{O_2} < P_{O_2}'$, то окисление невозможно, т.к. при этом $\Delta G > 0$.

Этот принцип используют для предотвращения газовой коррозии в ряде технологических операций, например, в металлургии. Снижая парциальное давление P_{O_2} в газовой среде, предохраняют металл от окисления при высоких температурах.

§4. Коррозия металлов в неэлектролитах

Коррозия в неэлектролитах – это коррозия в жидкостях, не проводящих электрический ток. К неэлектролитам относятся, например, бром, расплавленная сера, многие органические вещества (бензол, хлороформ, фенол и т.д.), жидкое топливо (нефть, керосин, бензин), смазочные масла.

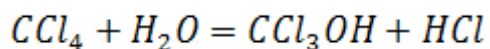
Коррозия металлов и сплавов в безводных растворах неэлектролитов протекает с меньшей скоростью, чем в растворах электролитов, и преимущественно по химическому механизму. Однако все же приводит к значительным разрушениям металлической аппаратуры.

Расплавленная сера химически активна и реагирует почти со всеми металлами. В ее присутствии сильно корродирует медь, олово, свинец, в меньшей степени – углеродистая сталь и титан, и незначительно – алюминий.

Влажный хлор вызывает сильную коррозию аппаратуры. В его среде стойек только титан и неметаллические материалы. При снижении концентрации влаги до 0,04 % возможно применение стальной аппаратуры. Для увеличения коррозионной стойкости стальных поверхностей при возможных проскоках недостаточно осушенного хлора рекомендуется покрывать стальные детали защитным слоем никеля. Так, при толщине никелевого слоя 30 мкм такие детали сохраняют коррозионную стойкость при 20 °С в хлоре, влажность которого составляет 0,3 %.

Жидкий бром взаимодействует при комнатной температуре со многими металлами. К ним относятся медь, серебро, алюминий, олово, титан, хром, железо, углеродистые стали и т.д. Для хранения жидкого брома предложены стальные емкости, гомогенно освинцованные внутри. Применяют также покрытия из чистого никеля.

Большинство органических жидкостей, не содержащих воды и других примесей, инертны по отношению к стали. Но присутствие влаги, даже в незначительных количествах, создает агрессивную среду, химическая коррозия переходит в электрохимическую, и процесс окисления металла ускоряется. Так, сталь в тетрахлориде углерода является коррозионностойкой. При попадании следов влаги происходит гидролиз CCl_4 :



Образуется агрессивная электропроводная среда, которая вызывает сильную коррозию стали.

Коррозионная активность нефти и продуктов ее переработки определяется содержанием в ней соединений серы – сероводорода, и меркаптанов (тиоспиртов с общей формулой (R-SH)). Эти соединения вызывают коррозию кобальта, никеля, свинца, олова, меди и других металлов за счет образования на поверхности сульфидов и меркаптидов металла типа RS-Me-SR.

Чем больше в жидких продуктах серы, тем сильнее коррозия. Так, в мазуте, содержащем 3,7 % серы, скорость коррозии стали (0,12 % С) в 6 раз больше, чем в мазуте, содержащем 0,5 % серы.

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

Металлические изделия, работающие в растворах неэлектролитов, готовят из материалов, устойчивых в данной среде. Высокохромистые стали используют при изготовлении аппаратуры для переработки нефти. Широко применяют нанесение на поверхность стали защитных покрытий.

Тема 2.2 Физико-химические закономерности газовой коррозии металлов

§5. Термодинамическая вероятность образования продуктов окисления на поверхности металла

В природных условиях большинство металлов находятся в связанном состоянии в виде оксидов или солей. Следовательно, для них это состояние является термодинамически наиболее устойчивым. Для того, чтобы из природных соединений получить металлы или сплавы, которые используются как конструкционные материалы, нужно затратить энергию. Таким образом, в промышленных условиях большинство металлов и сплавов находятся в термодинамически неустойчивом состоянии.

Стремление металлов перейти из металлического в ионное состояние характеризуется величиной уменьшения свободной энергии (ΔG^0) и составляет сущность процессов химической коррозии.

Ниже (табл. 2.1) приводятся данные по изменению энергии Гиббса для реакций перехода металла в ионное состояние при взаимодействии их с кислородом.

В начале таблицы расположены наименее коррозионно-устойчивые металлы (K, Ca, Na, Mg). Реакция ионизации этих металлов сопровождается убылью свободной энергии и вероятность перехода их в окисленное состояние тем больше, чем значительнее уменьшение ΔG^0 . Эти металлы в природе встречаются в виде руд и солей.

Таблица 2.1 - Изменение свободной энергии для реакций окисления металлов в атмосферных условиях (25 С; 0,1МПа)

Реакция	Изменение свободной энергии при образовании оксида, кДж/г-экв	Реакция	Изменение свободной энергии при образовании оксида, кДж/г-экв
$K \leftrightarrow K^+$	-360,9	$Ni \leftrightarrow Ni^{2+}$	-102,6
$Ca \leftrightarrow Ca^{2+}$	-356,3	$Sn \leftrightarrow Sn^{2+}$	-91,8
$Na \leftrightarrow Na^+$	-340,3	$Pb \leftrightarrow Pb^{2+}$	-90,9
$Mg \leftrightarrow Mg^{2+}$	-307,3	$Cu \leftrightarrow Cu^{2+}$	-46,14
$Al \leftrightarrow Al^{3+}$	-239,5	$Hg \leftrightarrow \frac{1}{2} Hg_2^{2+}$	-9,42
$Mn \leftrightarrow Mn^{2+}$	-192,2	$Ag \leftrightarrow Ag^+$	-8,51
$Zn \leftrightarrow Zn^{2+}$	-153,6	$Pb \leftrightarrow Pb^{2+}$	+16,54
$Cr \leftrightarrow Cr^{3+}$	-150,3	$Ir \leftrightarrow Ir^{3+}$	+17,84
$Fe \leftrightarrow Fe^{2+}$	-127,3	$Pt \leftrightarrow Pt^{2+}$	+36,0
$Cd \leftrightarrow Cd^{2+}$	-117,2	$Au \leftrightarrow Au^{3+}$	+65,73
$Co \leftrightarrow Co^{2+}$	-105,5		

В конце таблицы находятся наиболее коррозионно-устойчивые металлы (Pd, Ir, Pt, Au). Положительное значение изменения свободной энергии системы указывает на невозможность самопроизвольного

протекания реакций ионизации. В природных условиях золото, платина, иридий и палладий являются термодинамически устойчивыми. Они, как правило, встречаются в самородном состоянии.

Таблица 2.1 дает общую приближенную характеристику. В зависимости от условий эксплуатации устойчивость металла может в значительной степени меняться. Например, в растворах азотной кислоты алюминий и хром устойчивее меди. А в растворах щелочей магний более стоек, чем алюминий или цинк, что объясняется образованием поверхностных защитных пленок.

На равновесие реакций ионизации оказывает влияние температура и давление. Для заключения о возможности осуществления коррозионного процесса при изменении внешних параметров необходимо определить знак изменения изобарного потенциала.

При изучении влияния давления исходят из примерных границ технически возможного применения парциального давления кислорода P_{O_2} от 10^{-5} до 10^9 Па.

Как показывают справочные данные (рис. 2.5) для значительного количества металлов с повышением температуры термодинамическая вероятность процесса окисления металла снижается. Это же относится и к образованию солей.

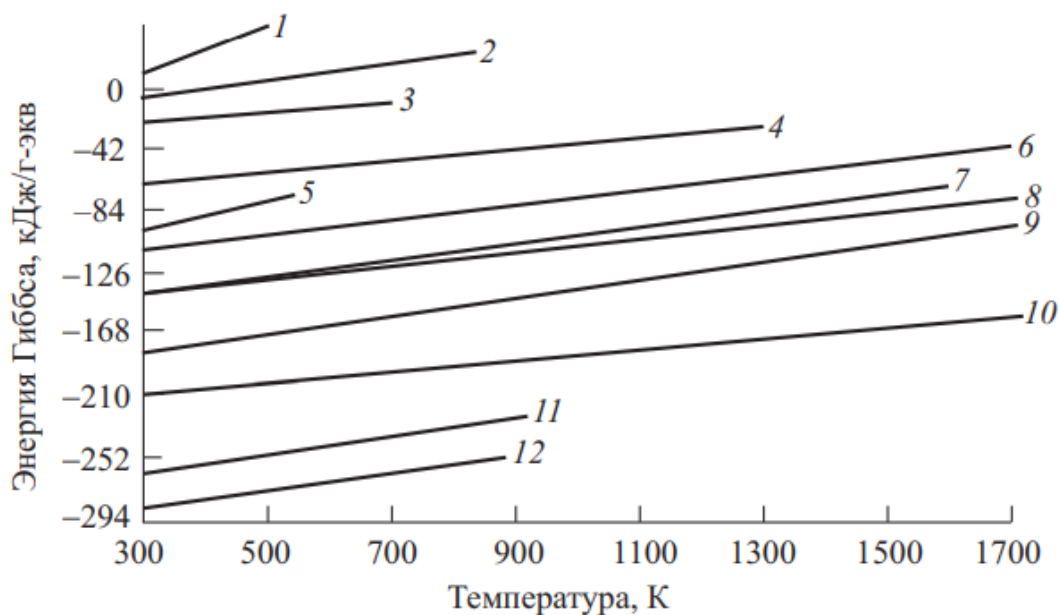


Рис. 2.5. Влияние температуры на ΔG^0 образования некоторых оксидов металла:
 1 – Au_2O_3 ; 2 – Ag_2O ; 3 – PtO ; 4 – CuO ; 5 – PbO ; 6 – NiO ; 7 – FeO ; 8 – Fe_2O_3 ; 9 – Cr_2O_3 ;
 10 – TiO_2 ; 11 – Al_2O_3 ; 12 – MgO

§6. Основные стадии газовой коррозии металлов

Образование продуктов коррозии осуществляется в результате протекания ряда последовательных и параллельных реакций. На рис. 2.6

представлена схема образования сплошной оксидной пленки при окислении металла кислородом из газовой фазы.

Процесс окисления металла протекает в несколько стадий:

- 1) ионизация металла и переход его в форме ионов и электронов в слой оксида;
- 2) перемещение ионов металла Me^{n+} и электронов в слое оксида;
- 3) перенос кислорода из газового потока к поверхности оксида;
- 4) адсорбция кислорода на поверхности;
- 5) превращение адсорбированного кислорода в ион O^{2-} ;
- 6) перемещение ионов кислорода O^{2-} в слое оксида;
- 7) реакция образования оксида.

В некоторых случаях отдельные стадии процесса могут выпадать или трансформироваться. Но в общем все стадии процесса взаимосвязаны и протекают последовательно. Суммарная скорость процесса определяется скоростью самой медленной реакции. Например, если медленно протекает стадия (3), то процесс лимитируется внешней диффузией, если (1), (2) или (6) – имеет место внутридиффузионный контроль процесса.

Отличительной особенностью газовой коррозии металла является в отдельных случаях затухание процесса во времени. Это происходит тогда, когда на поверхности металла образуется защитная пленка. Если эта пленка является сплошной и имеет хорошую адгезию с поверхностью, то она изолирует металл от контакта с агрессивной средой и коррозия прекращается.

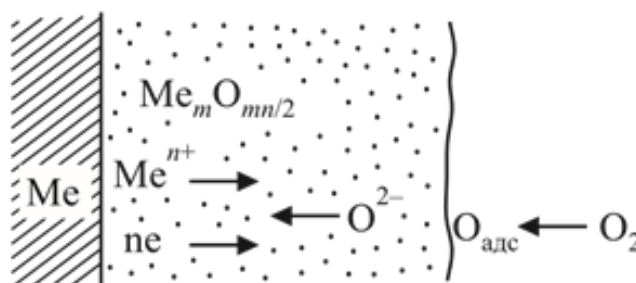


Рис. 2.6. Схема процесса образования оксидной пленки на металле

Первым этапом этого процесса должна быть адсорбция окислителя на поверхности, закономерности которой будут разобраны ниже.

§7. Адсорбция газов на поверхности металлов

Адсорбцией называют изменение концентрации вещества на границе раздела фаз. Адсорбционное равновесие, т.е. равновесное распределение вещества между пограничным слоем и граничащими фазами, является динамическим и быстро устанавливается.

Частицы, которые находятся на поверхности твердого тела, обладают избыточной энергией. За счет этого молекулы окружающей среды притягиваются к металлу и концентрируются на его поверхности. Этот

процесс протекает всегда самопроизвольно и с положительным тепловым эффектом.

Различают два вида адсорбции: физическую и химическую.

Физическая адсорбция обусловлена вандер-ваальсовскими силами. Энергия связи между молекулами адсорбата и поверхностью металла невелика (порядка 40...50 кДж/моль). Равновесие устанавливается быстро. Адсорбированные вещества могут быть легко удалены с поверхности. Физическая адсорбция наиболее отчетливо проявляется при низких температурах, близких к температуре конденсации адсорбата.

Хемосорбцией называется процесс адсорбции, сопровождающийся химической реакцией между молекулами адсорбированного вещества и металлом. Энергия связи между атомами оценивается величинами 150...160 кДж/моль. Связь, возникающая между металлом и окислителем, имеет ионный характер. Металл отдает атому адсорбированного вещества электроны. Процесс хемосорбции протекает очень быстро (доли секунды). Внешняя поверхность адсорбированной пленки при этом заряжается отрицательно, а внутренняя – положительно.

Количество адсорбированного вещества, отнесенное к единице поверхности, зависит от температуры среды и концентрации адсорбата в газовой или жидкой фазе.

Функциональная зависимость между равновесным количеством адсорбата на поверхности твердого тела и концентрацией или давлением P (если адсорбат является газом) при $T = \text{const}$ называется изотермой адсорбции.

Впервые теоретическое обоснование изотермы адсорбции было дано Ленгмюром. Им было сделано несколько допущений, упрощающих модель процесса.

Предполагалось, что:

- поверхность адсорбента энергетически однородна;
- частицы адсорбата на поверхности никак не взаимодействуют друг с другом;
- на один активный центр поверхности приходится одна частица адсорбированного вещества;
- может образовываться только мономолекулярный адсорбционный слой.

Скорость процесса адсорбции $v_{\text{ад}}$ будет прямо пропорциональна давлению газа P и величине свободной поверхности металла $(1 - \Theta)$:

$$v_{\text{ад}} = K_{\text{ад}} \cdot P \cdot (1 - \Theta), \quad (2.11)$$

где $K_{\text{ад}}$ – константа, характеризующая скорость процесса адсорбции.

Скорость обратного процесса – десорбции – будет прямо пропорциональна поверхности, занятой реагирующими молекулами:

$$v_{\text{дес}} = K_{\text{дес}} \cdot \Theta, \quad (2.12)$$

где $K_{\text{дес}}$ – константа, характеризующая процесс десорбции, Θ – доля поверхности металла, занятая частицами адсорбата.

При установлении равновесия скорость адсорбции равна скорости десорбции:

$$v_{\text{ад}} = v_{\text{дес}}. \quad (2.13)$$

Приравнивая правые части уравнений (2.11) и (2.12), получаем:

$$K_{\text{ад}} \cdot P \cdot (1 - \Theta) = K_{\text{дес}} \cdot \Theta. \quad (2.14)$$

Решая уравнение (2.14) относительно Θ , получим:

$$\Theta = \frac{K_{\text{ад}} \cdot P}{K_{\text{дес}} + K_{\text{ад}} \cdot P}. \quad (2.15)$$

Разделив числитель и знаменатель на $K_{\text{дес}}$ и обозначив $\frac{K_{\text{ад}}}{K_{\text{дес}}} = b$, получим

$$\Theta = \frac{b \cdot P}{1 + b \cdot P}, \quad (2.16)$$

где b – адсорбционный коэффициент.

Уравнение (2.16) носит название изотермы. Ее графическое выражение дано на рис. 2.7.

При $\Theta = 1$ получается горизонтальный участок, отвечающий образованию заполненного монослоя.

При слабой адсорбции (Θ мала) или при низком давлении газа (мало P) можно принять, что $1 + bP \cong 1$ и тогда из (2.16) получим:

$$\Theta = bP. \quad (2.17)$$

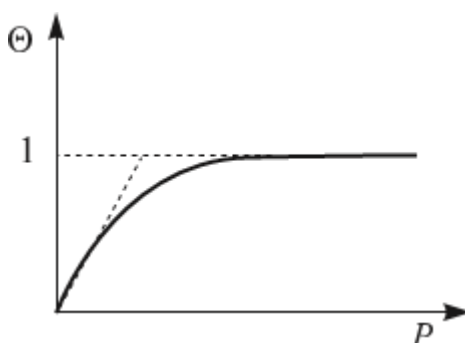


Рис. 2.7. Изотерма Ленгмюра

При этих условиях степень заполнения поверхности мала и пропорциональна давлению.

Выражение (2.17) отражает закон распределения и носит название изотермы Генри.

При высоком давлении справедливо допущение $1 + bP \cong 1$ и мы получаем из уравнения (2.16):

$$\Theta = 1.$$

Это означает, что все активные центры на поверхности металла полностью заполнены адсорбированным веществом и дальнейшее увеличение его парциального давления в газовой фазе не влияет на количество вещества, адсорбированного на поверхности твердого тела. Этому состоянию отвечает правый участок на кривой изотермы, т.е. прямая линия (рис. 2.7).

Если на поверхности металла адсорбируется смесь газов, то степень заполнения поверхности i -м газом рассчитывается по уравнению:

$$\Theta = \frac{b_i \cdot P_i}{1 + \sum_n b_i \cdot P_i}, \quad (2.18)$$

где сумма берется по всем « n » компонентам газовой смеси.

В большинстве случаев поверхность твердого металла энергетически неоднородна. Она представляет собой серию элементарных площадок, обладающих различной теплотой адсорбции.

Экспериментальные данные более точно описываются уравнением:

$$\Theta = \frac{1}{f} \ln a_0 P, \quad (2.19)$$

где f – коэффициент, отражающий функцию распределения, a_0 – адсорбционный коэффициент при наибольшей теплоте адсорбции.

Выражение (2.19) получило название логарифмической изотермы адсорбции. Экспериментально она впервые была описана в работах А.Н. Фрумкина и А.И. Шлыгина. Теоретический вывод уравнения этой изотермы сделан М.И. Темкиным.

Адсорбция может быть мономолекулярной и полимолекулярной. В последнем случае на поверхности адсорбента образуется несколько слоев. Первый мономолекулярный слой обусловлен силами взаимодействия между поверхностью твердого тела и адсорбатом. Второй и последующие слои удерживаются ван-дер-ваальсовскими силами. Слои адсорбата распределяются по поверхности неравномерно. На некоторых участках их может быть два или три слоя. Одновременно могут остаться участки, закрытые монослоем или совсем свободные от адсорбата. На рис. 2.8 представлена схема заполнения поверхности металла адсорбированным веществом по теории Брунауэра.

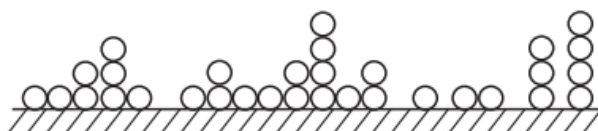


Рис. 2.8. Схема заполнения поверхности адсорбента при многослойной адсорбции

На рис. 2.9 представлена изотерма адсорбции кислорода. Участки ab и bc отвечают мономолекулярной адсорбции, участок cd – полимолекулярной.

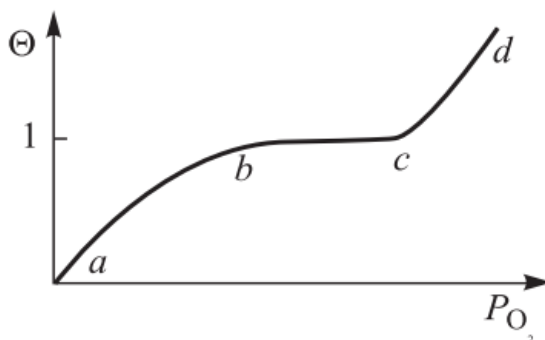


Рис. 2.9. Изотерма адсорбции кислорода

§8. Адсорбция кислорода на поверхности металла и образование оксида

Молекулы O_2 адсорбируются на поверхности металла обратимо. Количество адсорбата на единицу поверхности возрастает с увеличением соотношения $\frac{P_{O_2}}{P_s}$ где P_{O_2} – давление кислорода над адсорбатом, а P_s – давление насыщенного пара кислорода при изучаемой температуре. Как видно из рис. 2.10 вид экспериментальной зависимости сходен с изотермой на рис. 2.9.

Первоначально происходит мономолекулярная адсорбция, а начиная с некоторого значения $\frac{P_{O_2}}{P_s}$, имеет место многослойная физическая адсорбция.

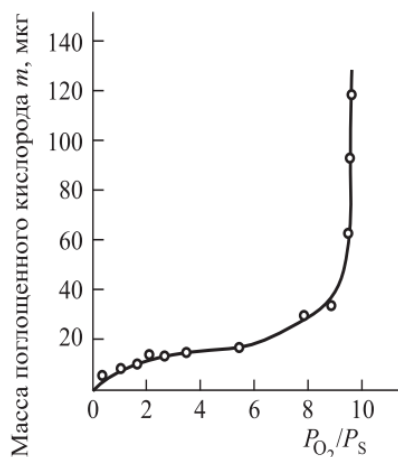


Рис. 2.10. Изотерма адсорбции кислорода на алюминии при 77K (по данным Скорчеллетти)

Скорость адсорбции, как правило, возрастает во времени и происходит тем быстрее, чем выше температура. На рис. 2.11 приведены кинетические кривые адсорбции кислорода на серебре.

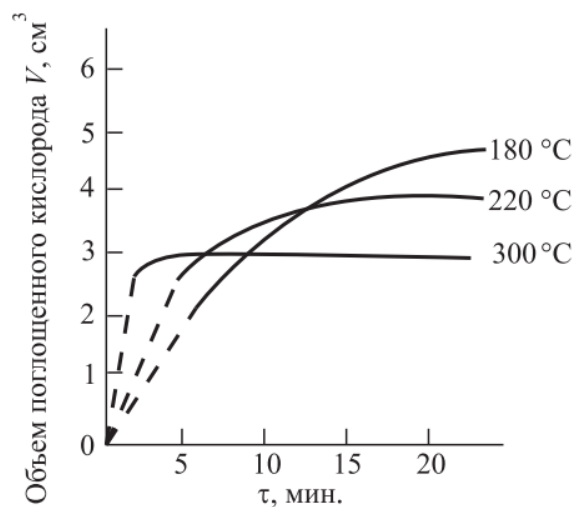


Рис. 2.11. Кинетика адсорбции кислорода на серебре при различных температурах ($P_{O_2} = 200$ мм рт. ст.)

Существует мнение, что первоначально образуется адсорбционный слой, который позже превращается в слой оксида.

Первые порции кислорода поглощаются с выделением значительного количества теплоты и, следовательно, с понижением изобарного потенциала, т.е. самопроизвольно. Тепловой эффект адсорбции кислорода имеет тот же порядок, что и теплота образования оксида. Поэтому адсорбцию кислорода можно рассматривать как химическое взаимодействие O_2 с поверхностью металла. Последующие порции кислорода поглощаются с меньшим тепловым эффектом.

Химическая связь между адсорбированным кислородом и металлом имеет ионный характер. Электроны металла притягиваются к атомам кислорода. Последние превращаются в отрицательные частицы O_2^- . Пока на поверхности имеется только монослой кислорода, образование оксида как новой фазы не происходит. Оксид будет сформирован в том случае, когда взаимное расположение катионов металла и анионов O^{2-} будет отвечать структуре кристаллической решетки оксида. Существует мнение, что переход от хемосорбированного слоя кислорода к оксиду происходит легче, если существует кристаллохимическое соответствие между решетками металла и оксида и расстояние между ионами металла в оксиде и в решетке металла близки.

Адсорбированные ионы O^{2-} могут проникать под поверхность металла и формировать оксид в глубине. Схемы строения хемосорбированного слоя и оксида металла представлены на рис. 2.12.

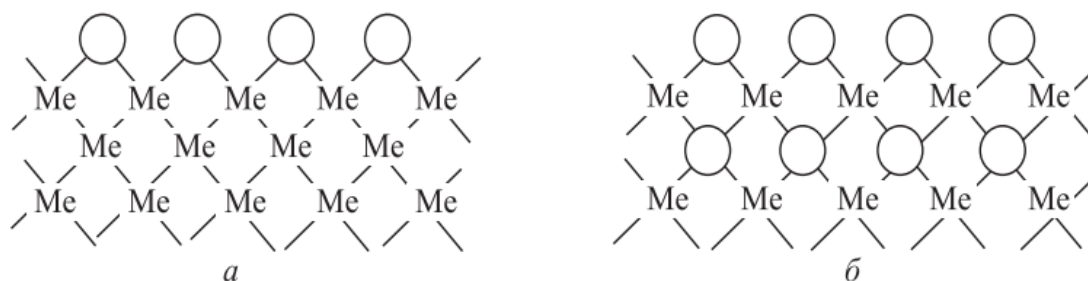


Рис. 2.12. Схема строения слоя хемосорбированного кислорода на металле (а) и строения оксида (б): Me – металл; O – кислород

Образование хемосорбированного слоя кислорода происходит быстро. Стадия проникновения ионов кислорода вглубь и формирование оксида протекает обычно в 10^4 - 10^5 раз более медленно.

Тонкий слой оксида (в несколько десятков ангстрем) имеет мелкокристаллическую структуру. При повышении температуры на нем возникают отдельные более крупные зародыши. С течением времени зародыши захватывают всю поверхность металла и первичная мелкокристаллическая пленка оксида нацело перекристаллизовывается в более крупные кристаллы.

В атмосферных и промышленных условиях большинство металлов покрыто пленкой продуктов коррозии. Жаростойкость металлов во многом определяется свойствами пленок.

§9. Пленки на поверхности металлов

Поверхностная пленка, которая образуется на металле, определяет его коррозионную устойчивость в агрессивной среде. Пленки классифицируют в зависимости от их толщины. Различают:

- 1) тонкие (невидимые) пленки толщиной от мономолекулярного слоя до 40 нм;
- 2) средние пленки (видимые благодаря интерференционному окрашиванию как цвета побежалости), имеющие толщину 40...500 нм;
- 3) толстые (видимые) пленки толщиной более 500 нм.

Толщина образуемых пленок во многом определяется условиями окисления. В табл. 2.2 приведены данные значений толщины пленок и оксидных слоев на железе в зависимости от условий их образования.

Продукты коррозии, которые образуются на поверхности металла, могут тормозить дальнейший процесс коррозии.

Одним из основных условий, характеризующих эту способность, является сплошность получаемой пленки.

Таблица 2.2 - Толщина пленок на железе

Металл	Условия получения		Толщина пленки, нм	Классификация
Железо (0,04% С)	Выдержка несколько дней в сухом воздухе при комнатной температуре		1,5–2,0	Тонкие пленки
Железо	Нагревание на воздухе при 400 °С		46 52 58 68 72	Пленки средней толщины
	Время нагрева, мин	Цвет пленки		
	1	желтый		
	1,5	оранжевый		
	2,0	красный		
	2,5	фиолетовый		
	3,0	синий	72	
	Нагревание на воздухе в течение 7 суток при 900 °С		~600 мк	Толстые пленки

Критерий сплошности впервые был сформулирован Пиллингом и Бедворсом. Условие сплошности выполняется тогда, когда молекулярный объем химического поверхностного соединения (например, оксида) больше объема металла, израсходованного на образование молекулы оксида. Соотношение объемов образованного оксида и исходного металла может быть легко подсчитано.

Предположим, что окисляется 1 грамм-атом металла. Его объем можно определить по формуле

$$V_{Me} = \frac{A_{Me}}{\rho_{Me}}, \quad (2.20)$$

где A_{Me} – атомная масса металла; ρ_{Me} – плотность металла.

Объем полученного оксида будет равен:

$$V_{Oк} = \frac{M_{Oк}}{n \cdot \rho_{Oк}}, \quad (2.21)$$

где $M_{Oк}$ – молекулярная масса оксида; n – число атомов металла в молекуле оксида; $\rho_{Oк}$ – плотность оксида.

Соотношение между объемом оксида и объемом металла:

$$\frac{V_{Oк}}{V_{Me}} = \frac{M_{Oк} \cdot \rho_{Me}}{n \cdot \rho_{Oк} \cdot A_{Me}}. \quad (2.22)$$

Очевидно, что при $\frac{V_{Oк}}{V_{Me}} > 1$ образуется сплошная пленка, при $\frac{V_{Oк}}{V_{Me}} < 1$ пленка не получается сплошной.

Значения указанного соотношения для некоторых оксидов металлов приведены в табл. 2.3. На основании данных таблицы можно определить металлы, оксиды которых не образуют сплошной пленки.

Таблица 2.3 - Соотношение объемов оксида и исходного металла

Металл	Оксид	$V_{Oк}/V_{Me}$	Металл	Оксид	$V_{Oк}/V_{Me}$
K	K ₂ O	0,45	Al	Al ₂ O ₃	1,28
Na	Na ₂ O	0,55	Zn	ZnO	1,55
Li	Li ₂ O	0,59	Ag	Ag ₂ O	1,58
Ca	CaO	0,63	Ni	NiO	1,65
Sr	SrO	0,66	Cu	CuO	1,74
Mg	MgO	0,79	Cr	Cr ₂ O ₃	2,07
Ba	BaO	0,73	Fe	Fe ₂ O ₃	2,14
Cd	CdO	1,21	W	WO ₃	3,35

Пример. Металлы K, Na, Li, Ca, Sr, Mg, Ba – представители щелочных и щелочноземельных металлов, – имеют отношение $\frac{V_{Oк}}{V_{Me}} < 1$. По условию сплошности Пиллинга и Бедворса они образуют рыхлые пористые пленки.

Сплошность пленки является необходимым, но недостаточным условием для проявления защитных свойств. Реально, когда $V_{Oк} \cdot V_{Me}^{-1} \gg 1$, может происходить такое возрастание внутренних напряжений, которое приводит к вспучиванию и отслаиванию пленки, что снижает ее защитные свойства.

Ориентировочно можно считать, что достаточно хорошими защитными свойствами обладают пленки на металлах, удовлетворяющие условию:

$$2,5 > \frac{V_{Oк}}{V_{Me}} > 1.$$

Дополнительными условиями, обеспечивающими защитные свойства пленки, являются их хорошая адгезия к металлу и физико-химические свойства. Так, например, при окислении меди при 500 °С образуется пленка, которая легко отслаивается от металла. Поэтому медь не используется как жаростойкий материал.

Поверхностная пленка должна быть прочной, эластичной и иметь близкий с основным металлом коэффициент термического расширения.

§10. Кинетика газовой коррозии металлов

Скорость коррозии определяют количественно, изучая во времени изменение какого-либо показателя коррозионного процесса. Наиболее часто при изучении коррозии используют следующие показатели:

- 1) изменение толщины образующейся пленки продуктов коррозии (глубинный показатель K_{Π} , мм/год);
- 2) изменение массы образца металла (массовый показатель $K_m^{\pm}$, г/м² ч;
- 3) объем поглощенного или выделившегося в процессе коррозии металла газа (объемный показатель K_v , см³/см² ч.

В процессе изучения кинетики устанавливают функциональную зависимость между выбранным показателем процесса (K) и временем:

$$K = f(\tau).$$

Полученное уравнение называют кинетическим. Скорость газовой коррозии наиболее часто выражают через скорость роста оксидной пленки:

$$v = dh/d\tau,$$

где v – скорость процесса; h – толщина оксидной пленки; τ – время процесса.

Существует несколько вариантов зависимости скорости роста пленки во времени.

10.1. Линейный закон роста пленки

Рассмотрим случай, когда пленки не образуют сплошного и плотного слоя ($\frac{V_{Ox}}{V_{Me}} < 1$), не являются защитными, и окисляющий газ может свободно проникать через них к поверхности металла и вступать с ним в химическую реакцию. Схематически такой процесс представлен на рис. 2.13.

Скорость реакции в этом случае не зависит от толщины пленки и может быть выражена уравнением:

$$\frac{dh}{d\tau} = k_c C_0, \quad (2.23)$$

где h – толщина пленки на металле; τ – время коррозии металла; k_c – константа скорости химической реакции; C_0 – концентрация окислителя на поверхности металла.

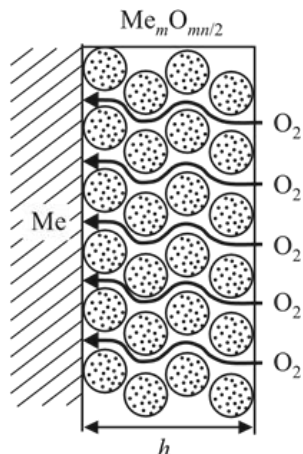


Рис. 2.13. Схема процесса образования пористой оксидной пленки на металле

После разделения переменных и интегрирования получим:

$$h = K_1 \tau + A_h, \quad (2.24)$$

где $K_1 = k_c C_0$ – величина, постоянная для данной концентрации окислителя; A_h – постоянная интегрирования, численно равная толщине пленки перед опытом.

В большинстве опытов значение постоянной близко к нулю, и тогда уравнение (2.24) принимает вид:

$$h = K_1 \tau. \quad (2.25)$$

Таким образом, рост пористой (незащитной) пленки контролируется скоростью химической реакции окисления (кинетический контроль) и протекает во времени по линейному закону.

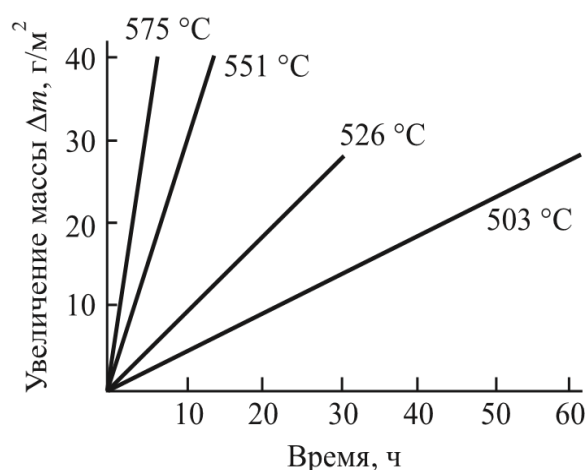


Рис. 2.14. Окисление магния в кислороде при различных температурах

Линейный закон наблюдается при высокотемпературном окислении на воздухе щелочных и щелочноземельных металлов, а также металлов, оксиды которых возгоняются при высоких температурах (например, вольфрам, молибден). В качестве примера на рис. 2.14 приведены экспериментальные кривые окисления магния.

10.2. Параболический закон роста пленок

Параболический закон окисления металлов впервые был установлен Г. Тамманом для случая взаимодействия серебра с парами йода.

Если на поверхности металла образуется сплошная защитная пленка ($\frac{V_{ок}}{V_{мет}} > 1$), то процесс коррозии во времени будет замедляться. На скорость коррозии будет влиять диффузия компонента через слой пленки и в этом случае следует воспользоваться уравнением Фика:

$$\frac{dh}{d\tau} = K_d \frac{dc}{dh}, \quad (2.26)$$

где K_d – коэффициент диффузии.

Если принять, что в процессе окисления устанавливается стационарный режим диффузии, т.е. не происходит накопления диффундирующего

вещества в каком-либо сечении пленки, то производную $\frac{dc}{dh}$ можно заменить соотношением:

$$\frac{dc}{dh} = \frac{c_0 - c_1}{h}, \quad (2.27)$$

где C_0 – концентрация кислорода на внешней поверхности пленки на границе с воздухом; C_1 – концентрация кислорода на внутренней поверхности пленки на границе с металлом.

Тогда скорость коррозии на единицу площади сечения будет равна:

$$\frac{dh}{d\tau} = K_d \frac{c_0 - c_1}{h}. \quad (2.28)$$

Если внутренняя диффузия лимитирует скорость всего процесса, то весь кислород, достигший металла, успевает вступить в реакцию и $C_0 \rightarrow 0$. Тогда

$$\frac{dh}{d\tau} = K_d \frac{c_0}{h}. \quad (2.29)$$

После интегрирования получим

$$h^2 = K_2 \tau. \quad (2.30)$$

В этом уравнении

$$K_2 = 2K_d C_0. \quad (2.31)$$

Уравнение (2.31) характеризует параболический закон роста пленок.

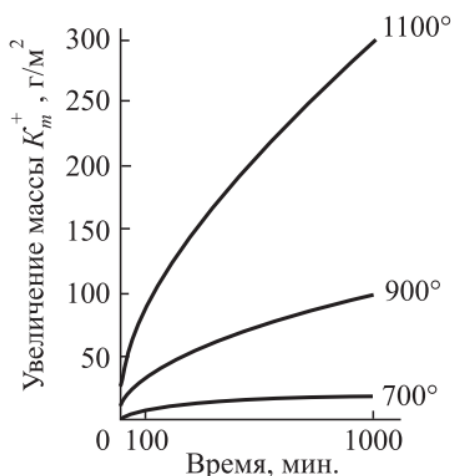


Рис. 2.15. Параболические кривые окисления железа на воздухе при повышенных температурах

В качестве примера на рис. 2.15 приведены экспериментальные зависимости скорости окисления железа при различных температурах.

Параболический закон роста оксидной пленки за исключением начальных участков, наблюдается при окислении вольфрама, меди, железа, никеля, а также при образовании галогенидных пленок на серебре.

10.3. Сложные законы роста пленок

Диффузионно-кинетический контроль кинетики процесса имеет место в том случае, когда скорости диффузии и химической реакции окисления соизмеримы.

Уравнение, описывающее такой процесс, носит название уравнения Эванса и имеет вид

$$\frac{h^2}{2K_d} + \frac{h}{k_c} = C_0 \tau. \quad (2.32)$$

С введением принятых обозначений $K_1 = k_c C_0$ и $K_2 = 2K_d C_0$ имеем:

$$K_1 h^2 + K_2 h = K_1 K_2 \tau. \quad (2.33)$$

Уравнение отражает сложно-параболический закон роста пленок.

Если пленка очень тонкая, что отвечает начальной стадии окисления, то первый член уравнения значительно меньше второго. Поэтому можно пренебречь первым членом уравнения, и тогда получаем линейный закон роста пленки.

Если же толщина пленки велика, то, пренебрегая вторым членом уравнения, получаем уравнение параболического закона роста пленки.

Иногда рост пленки по толщине происходит медленнее, чем это должно следовать из диффузионного механизма процесса окисления. Затухание процесса коррозии в таких случаях объясняют уплотнением пленки или появлением дефектов, которые тормозят диффузию.

Для ряда металлов установлена логарифмическая зависимость скорости окисления от времени, которая описывается уравнением:

$$h = \ln(k\tau), \quad (2.34)$$

где k – константа.

Логарифмический закон роста пленки установлен экспериментально для окисления на воздухе алюминия и цинка в интервале 25...225 °С, никеля до 650 °С, железа до 375 °С, меди до 100 °С.

Проанализируем приведенные зависимости. Щелочные и щелочноземельные металлы, которые имеют отношения объема оксида к объему металла $\frac{V_{ок}}{V_{ме}}$ меньше единицы, окисляются по линейному закону. По уменьшению скорости окисления эти металлы располагают в ряд:

$$K > Na > Ba > Ca > Mg$$

Линейный ход кинетической зависимости характерен и для металлов, оксиды которых летучи при высоких температурах.

К этой группе относятся металлы Mo, Os, Ru, Ir, V, W.

Для ряда технически важных металлов наблюдается параболическая зависимость скорости окисления во времени. Приблизительно по возрастанию устойчивости к газовой коррозии в атмосфере воздуха можно расположить в ряд следующие металлы: $W < Fe < Co < Cu < Ni$. К этой же группе относятся и Mn, Be, Zn, Ti.

В группу металлов, дающих пленки с наиболее высокими защитными свойствами и окисляющихся по логарифмическому закону, входят Si, Al, Cr. Они расположены в ряд по возрастанию устойчивости.

Нужно отметить, что окисление некоторых металлов (Fe, Ni, Cu, Al, Zn, Ti, Ta) с изменением внешних условий происходит по разным законам.

Можно определить общую тенденцию к снижению самоторможения окисления металлов с ростом температуры.

§11. Оксидные пленки на поверхности железа

При высоких температурах на железе возможно образование следующих соединений: закись железа FeO , закись-окись железа Fe_3O_4 и оксид железа $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Все эти соединения обнаружены в окалине. Непосредственно к металлу примыкает закись железа FeO , далее следуют Fe_3O_4 и Fe_2O_3 . Соотношение толщин оксидов $\text{FeO}:\text{Fe}_3\text{O}_4:\text{Fe}_2\text{O}_3$ близко к 100:10:1.

Закись железа FeO носит название вюстит и имеет кубическую решетку. Кристаллографическая ячейка содержит четыре иона Fe^{2+} и четыре иона O^{2-} . Оксид устойчив при температурах выше 570...575 °С. В окалине вюстит находится в метастабильном переохлажденном состоянии. В этом оксиде содержится кислород в количествах, превышающих стехиометрические. Растворяющийся в оксиде кислород ионизируется, отбирая электроны у части двухвалентных ионов железа Fe^{2+} , которые переходят в трехвалентные ионы Fe^{3+} . Как показали рентгенографические исследования, при таком процессе образуется большое количество вакансий в кристаллической решетке. Это создает благоприятные условия для диффузии Fe^{2+} и перемещения электронов посредством перехода $\text{Fe}^{2+} \leftrightarrow \text{Fe}^{3+} + e$.

Как будет показано далее, вюстит не обладает защитными свойствами.

Закись-окись железа Fe_3O_4 носит название магнетит и имеет кристаллографическую решетку типа шпинели. В решетке на каждый ион Fe^{2+} приходится два иона Fe^{3+} в правильном кристаллографическом чередовании. Fe_3O_4 обладает электронной проводимостью. Это объясняется тем, что строгое чередование ионов $\text{Fe}^{3+}\text{--Fe}^{2+}\text{--Fe}^{3+}$ в структуре оксида обеспечивает легкость перехода электрона от одного катионного узла к другому. Магнетит устойчив во всем интервале температур от комнатной до точки плавления железа (1538 °С). Защитные свойства выше, чем у вюстита.

При нагревании в окислительной среде до 220 °С магнетит переходит в $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. В этом случае изменяется состав оксида с Fe_3O_4 на Fe_2O_3 без изменения кристаллографической структуры. При нагревании до 400...500 °С образуется $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Оксид железа (III) – Fe_2O_3 – носит название гематит и имеет структуру ромбоэдрической решетки. Гематит существует в широком интервале температур, но выше 1100 °С частично диссоциирует.

§12. Механизм химической коррозии

В процессе образования защитных пленок участвуют частицы Me^{n+} , O^{2-} и электроны. Электрически заряженные частицы и электроны перемещаются в кристаллической решетке продуктов коррозии. Зона роста пленки связана со скоростью движения частиц. Если превалирует скорость диффузии ионов или атомов металла, то образование оксида происходит на внешней поверхности пленки. Наоборот, если сквозь пленку диффундирует

главным образом кислород, то зоной роста пленки будет граница между пленкой и металлом. В большинстве случаев скорости диффузии частиц соизмеримы, и тогда зона роста находится внутри пленки. Схематично это положение изображено на рис. 2.16.

Принято считать, что для большинства случаев основным направлением диффузии является движение атомов или ионов металла через пленку наружу, и, в меньшей степени, диффузия кислорода в обратном направлении.

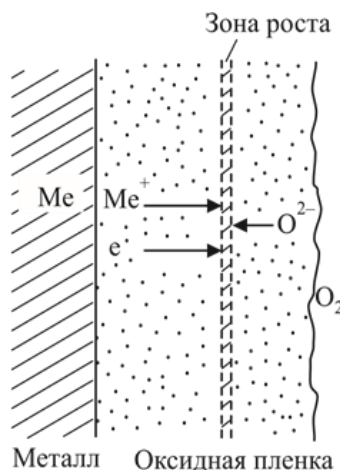


Рис. 2.16. Схема процесса окисления металла по Вагнеру

Оксидные и солевые пленки на металлах имеют ионную кристаллическую структуру. Они обладают, как правило, ионной, а в некоторых случаях, и электронной проводимостью.

Металлы (электронные проводники) имеют величину удельной проводимости при обычной температуре от 10^6 до 10^4 Ом⁻¹ см⁻¹. Проводимость определяется движением свободных электронов.

Полупроводники имеют величину удельной проводимости при обычной температуре от 10^5 до 10^{-10} Ом⁻¹ см⁻¹. Движение электронов может быть обусловлено тепловой флуктуацией (n-проводимость) или перемещением связанных ковалентных электронов по вакантным местам (дыркам) валентной зоны (p-проводимость).

Носителями зарядов являются также положительно или отрицательно заряженные ионы. Ионная проводимость обозначается как $n_k + n_a = 1$, где n_k и n_a – числа переноса катионов и анионов.

Ионные кристаллы обладают различными типами проводимости: ионной ($n_k + n_a = 1$), электронной ($n_z = 1$) и смешанной ($n_k + n_a + n_z = 1$). Здесь n_z – число переноса электронов.

Следует различать два типа направленного перемещения частиц в пленке:

- движение ионов в сторону их меньшей концентрации, т.е. процесс диффузии;
- перемещение ионов под влиянием электрического поля, или миграцию.

В таблице 2.4 приведены атомные и ионные радиусы некоторых элементов. Как показывают данные таблицы, ион металла имеет меньший радиус, чем соответствующий атом металла. Следовательно, от металла сквозь пленку будут двигаться, в основном, ионы металла и электроны (см. рис. 2.16). Диффузия ионов кислорода происходит навстречу ионам металла. Ионизация кислорода при этом осуществляется на внешней поверхности пленки.

Радиус ионов металлов меньше, чем радиус иона кислорода. Поэтому металлические ионы имеют большую подвижность при диффузии и зона роста пленки сдвинута к внешней границе.

Диффузия в твердом теле при температурах ниже температуры плавления кристаллов может осуществляться по одному из двух механизмов:

1) движением атомов или ионов между узлами кристаллической решетки;

2) движением атомов или ионов через пустые узлы в решетке или по дислокациям и границам зерен.

Первый механизм (рис. 2.17) реализуется при образовании оксидов, ионы металлов которых имеют небольшие размеры по сравнению с параметрами решетки. По такому принципу образуются пленки AgCl, ZnO, Al₂O₃.

Второй механизм более вероятен в том случае, когда возможно образование оксидов с пустыми узлами в кристаллической решетке. По такому механизму образуются пленки Cu₂O, FeO (рис. 2.18). При этом превалирует диффузия катионов металла и электронов через пленку наружу.

Таблица 2.4 - Атомные и ионные радиусы (по Паулингу)

Название элемента	Символ атома	Атомный радиус,	Ион	Ионный радиус,
Водород	H	–	H ⁺	1,27
Алюминий	Al	1,43	Al ³⁺	0,50
Магний	Mg	1,62	Mg ²⁺	0,65
Калий	K	2,23	K ⁺	1,33
Кальций	Ca	1,97	Ca ²⁺	0,99
Титан	Ti	1,49	Ti ³⁺	0,69
Хром	Cr	1,25	Cr ³⁺	0,65
			Cr ⁶⁺	0,52
Железо	Fe	1,26	Fe ²⁺	0,75
			Fe ³⁺	0,67
Кобальт	Co	1,25	Co ²⁺	0,82
Никель	Ni	1,25	Ni ²⁺	0,78
Медь	Cu	1,28	Cu ⁺	0,96
Цинк	Zn	1,31	Zn ²⁺	0,74
Молибден	Mo	1,39	Mo ⁶⁺	0,62
Серебро	Ag	1,44	Ag ⁺	1,26
Свинец	Pb	1,74	Pb ²⁺	1,21
Кислород	O	0,6	O ²⁻	1,40
Сера	S	1,04	S ²⁻	1,84
Хлор	Cl	1,07	Cl ⁻	1,81

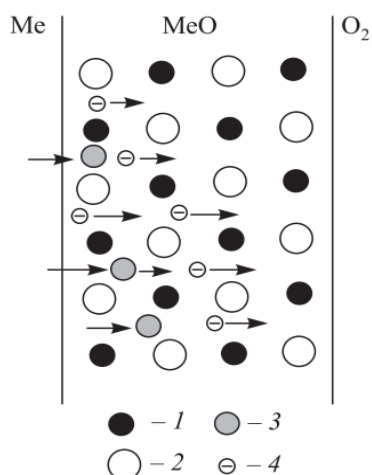


Рис. 2.17. Схема диффузии при росте пленки типа ZnO. Избыточные катионы Zn и эквивалентные им электроны находятся в междоузельном пространстве и могут в нем перемещаться: 1 – катионы металла в узле решетки; 2 – анион кислорода; 3 – катион металла в междоузельном пространстве; 4 – электрон

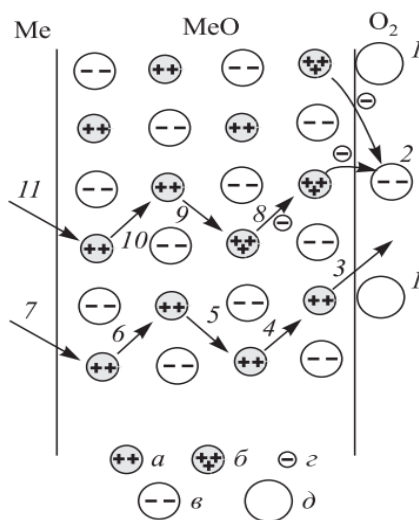


Рис. 2.18. Схема диффузии при росте пленки Cu_2O :

1 – адсорбированный атом кислорода; 2 – атом кислорода, ассимилируя от соседних ионов металла два электрона, превращается в ион; 3, 4, 5, 6, 7 – катион металла перемещается по пустым местам; 8, 9, 10, 11 – электрон переходит от катиона меньшей валентности к катиону большей валентности; а, б – двух- и трехвалентный катион металла; в – анион кислорода; г – электрон; д – атом кислорода

В соответствие с приведенными механизмами различают два типа оксидов:

1) оксиды с избытком ионов металла по сравнению со стехиометрическим составом; эти оксиды увеличивают свою электропроводимость при нагреве в восстановительной атмосфере;

2) оксиды с избытком ионов кислорода по сравнению со стехиометрическим составом; эти оксиды увеличивают электропроводимость при нагреве в окислительной атмосфере.

Ионно-электронная теория окисления металлов, которая сейчас наиболее признана, была разработана Вагнером. Им был выдвинут постулат о том, что в пленке происходит не только диффузия ионов за счет градиента

концентраций, но осуществляется, главным образом, направленная миграция ионов в электрическом поле, создаваемом разницей потенциалов на внешней и внутренней поверхностях оксида.

Предполагалось, что процесс роста пленки – результат работы своеобразного гальванического элемента, у которого поверхность металла на границе с пленкой является анодом, т.е. поставляет катионы и электроны, а поверхность пленки на границе с реагентом – катодом, на котором атомы кислорода принимают электроны. Пленка, обладая смешанной ионно-электронной проводимостью, работает одновременно как внутренняя и внешняя цепь замкнутой ячейки.

Образовавшиеся на поверхности металла положительные ионы и электроны перемещаются в пленке раздельно.

Электроны перемещаются с большей скоростью. Диффузия ионов протекает в результате перемещения их по дефектным местам кристаллической решетки оксида.

Адсорбированные из газовой фазы молекулы кислорода диссоциируют на внешней поверхности оксида. Атомы кислорода, принимая электроны, превращаются в ионы O^{2-} , которые начинают двигаться навстречу ионам металла. Таким образом, внешняя поверхность пленки, на которой кислород принимает электроны, является катодной поверхностью.

Встречная диффузия ионов металла и кислорода протекает в электрическом поле. Это означает, что уравнения кинетики и ее основные константы могут быть выведены, исходя из электрических параметров и закономерностей: величин ионной и электронной проводимости, чисел переноса ионов и электронов, закона Ома.

Соответствующие расчеты приведены в специальной литературе. Рассчитанные по Вагнеру и экспериментально полученные значения констант скорости реакции при газовой коррозии некоторых металлов обнаруживают большую сходимость. Например, при окислении Cu до Cu_2O при $1000\text{ }^{\circ}C$ $K_{расч} = 6,6 \cdot 10^{-9}$, а $K_{опыт} = 6,2 \cdot 10^{-9}$. Для образования $AgBr$ при взаимодействии с газообразным Br – соответственно $2,7 \cdot 10^{-11}$ и $3,8 \cdot 10^{-11}$.

Константа скорости окисления тем больше при прочих равных условиях, чем больше изменение свободной энергии и чем выше удельная электропроводимость материала пленки. Если оксид обладает электроизолирующими свойствами, дальнейшее окисление не происходит. Этим объясняется, например, стойкость алюминия к процессам окисления.

§13. Влияние внутренних и внешних факторов на скорость газовой коррозии

13.1. Влияние состава пленки

Защитные свойства поверхностных пленок зависят от природы и состава сплава.

При высоких температурах (выше 800 °С) скорость окисления стали уменьшается по мере повышения содержания в ней углерода. Обезуглероживание сталей при этом также уменьшается. Это связано с интенсификацией процесса образования оксида углерода (II) – CO. Сера, фосфор, никель и марганец, присутствующие в сплаве, практически не влияют на высокотемпературное окисление железа, а титан, медь, кобальт и бериллий незначительно снижают скорость газовой коррозии. Хром, алюминий и кремний сильно замедляют окисление железа из-за образования прочных защитных оксидных пленок. Эти элементы широко применяют для легирования стали с целью повышения ее жаростойкости (рис. 2.19). Хром, введенный в сталь в количестве до 30 %, значительно повышает ее жаростойкость.

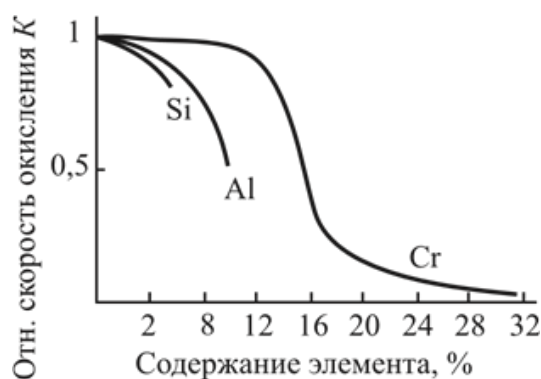


Рис. 2.19. Влияние легирующих элементов на относительную скорость газовой коррозии стали

Алюминий вводят в сталь в количестве до 10 %, что еще больше повышает ее жаростойкость. Аналогичным свойством обладает кремний при введении его в сталь в количестве до 5 %. Однако стали с высоким содержанием алюминия и кремния обладают повышенной хрупкостью и твердостью, что затрудняет их обработку. Поэтому основой жаростойкого легирования является система Fe–Cr с добавочным введением кремния и алюминия в количестве до 4 - 5 %.

Ванадий, вольфрам и молибден сильно ускоряют окисление стали при высокой температуре. Это обусловлено летучестью и легкоплавкостью образуемых ими оксидов.

При высокой температуре более жаростойкой является аустенитная структура стали. С увеличением содержания феррита жаростойкость двухфазных сталей уменьшается, а степень окисления повышается. Это объясняется тем, что на двухфазных сталях образуются пленки с большими внутренними напряжениями, что приводит к их разрушению.

Деформация металла также способствует разрушению пленки и увеличивает скорость коррозии.

13.2 Влияние температуры

Температура оказывает значительное влияние на процессы газовой коррозии. Как было показано ранее, термодинамическая вероятность осуществления большинства реакций, которые приводят к образованию защитных пленок, с повышением температуры падает. В то же время рост температуры способствует увеличению скорости реакции. Поэтому в пределах термодинамической возможности (когда значение энергии Гиббса меньше нуля) с увеличением температуры скорость коррозии возрастает (рис. 2.20).

Температура оказывает влияние на константу скорости химической реакции и на коэффициент массопередачи в процессе диффузии.

Для обоих случаев имеет место экспоненциальная зависимость:

$$k = A \cdot e^{-\frac{E}{RT}}, \quad (2.35)$$

где k – константа скорости химической реакции или коэффициент диффузии; A – постоянная, формально равная k при экстраполяции на $\frac{1}{T} = 0$; E – энергия активации химической реакции или процесса диффузии; R – газовая постоянная, равная 8,32 кДж/моль; T – абсолютная температура.

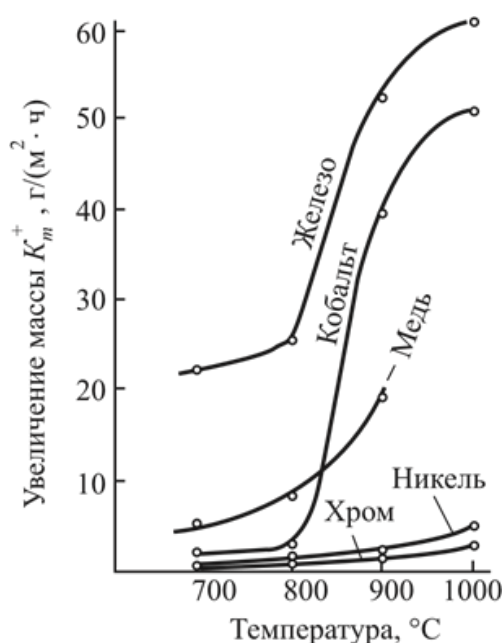


Рис. 2.20. Скорость окисления некоторых металлов в атмосфере кислорода

Если прологарифмировать уравнение (2.35), то получим:

$$\lg k = -A - \frac{E}{2,3RT}. \quad (2.36)$$

Таким образом, температурная зависимость в координатах $1/T - \lg k$ выражается прямой линией, для которой $E/2,3RT$ равно тангенсу угла наклона.

При окислении металлов могут наблюдаться случаи, когда при невысоких температурах процесс идет в кинетической области, т.е.

лимитируется скоростью химической реакции. При повышении температуры коэффициент скорости химической реакции возрастает в несколько раз быстрее, чем коэффициент диффузии. Это приводит к тому, что при определенной температуре (для многих металлов – 800...900 °С) скорость химической реакции уравнивается со скоростью диффузии, а потом и превышает ее. Процесс начинает контролироваться стадией диффузии.

На зависимости $1/T - \lg k$ этот эффект будет отмечен изломом, изменением наклона прямой линии.

Температура может оказывать также влияние на состав образующихся пленок. На рис. 2.21 приведена температурная зависимость окисления железа на воздухе, а в табл. 2.5 – состав образующихся пленок.

Таблица 2.5 - Состав оксидных пленок на железе в зависимости от температуры

Температура, °С	Состав пленки	Закон роста
400	Fe ₂ O ₃	Логарифмический
400–575	Fe ₃ O ₄ ; Fe ₂ O ₃	Параболический
575–730	FeO; Fe ₃ O ₄ ; Fe ₂ O ₃	Параболический

Как показывают экспериментальные данные (рис. 2.21), в координатах $\lg K_m^+ - 1/T$ отмечено четыре участка (ограничены штриховой линией) с изменением наклона. Три нижних участка отвечают изменению состава оксидной пленки и кинетическому закону роста. Верхний участок при температуре более 800 °С может быть связан с изменением лимитирующей стадии процесса.

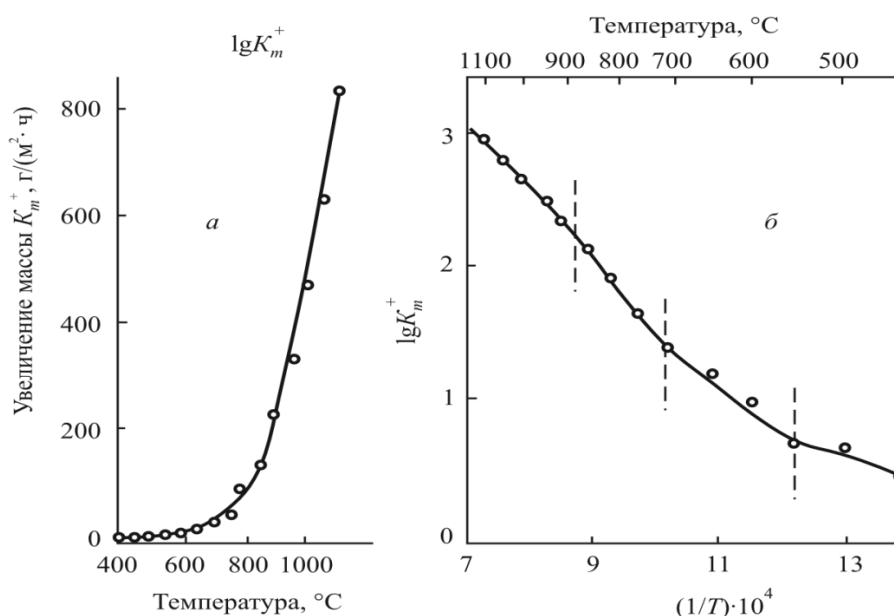


Рис. 2.21. Температурная зависимость окисления железа в координатах K_m^+ – температура (а) и $\lg K_m^+ - 1/T$ (б).

Вертикальными линиями отмечено изменение наклона

Колебания температуры при нагреве металла, попеременные нагрев и охлаждение увеличивают скорость окисления металлов. В оксидной пленке

возникают термические напряжения, образуются трещины, и она начинает отслаиваться от металла.

13.3 Влияние давления и состава газа

Если парциальное давление окислителя ниже давления диссоциации образующего соединения, то, как было показано ранее, термодинамически окисление металла прекращается.

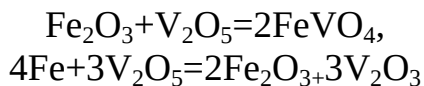
Если окисление металла лимитируется химической реакцией, то скорость коррозии увеличивается пропорционально корню квадратному от величины давления кислорода.

Если скорость реакции определяется процессом диффузии в защитной пленке, то четкой зависимости от давления газа не наблюдается.

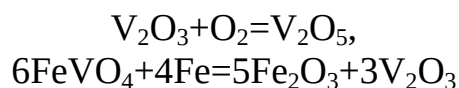
Существенное увеличение скорости окисления металла с повышением содержания и концентрации кислорода в газовой среде наблюдается только при невысокой концентрации кислорода в какой-либо нейтральной атмосфере. Дальнейшее увеличение парциального давления кислорода в газовой смеси не сопровождается пропорциональным увеличением скорости газовой коррозии. Например, скорость окисления железа и меди при 800...1000 °С в чистом кислороде примерно вдвое больше, чем на воздухе, хотя парциальное давление кислорода меняется в пять раз. Скорость окисления металлов в рассматриваемых случаях контролируется диффузией катионов в защитной пленке. На лимитирующую стадию парциальное давление кислорода непосредственного влияния не оказывает.

Большое влияние оказывают примеси. Загрязнение воздуха CO₂, SO₂, парами воды вызывает повышение скорости газовой коррозии низкоуглеродистой стали в 1,3–2,0 раза. При увеличении содержания оксида углерода (II) – CO – скорость окисления стали понижается. Это явление связывают с тем, что при большом содержании CO на границе сталь–газ устанавливается равновесие: $2\text{CO} \leftrightarrow \text{C} + \text{CO}_2$. Образующийся при этом атомарный углерод диффундирует в сталь с образованием карбида железа – цементита. Происходит науглероживание стали. Аналогичный процесс при высоких температурах может иметь место и в атмосфере углеводородов. Например, в среде метана устанавливается равновесие: $\text{CH}_4 \leftrightarrow \text{C} + 2\text{H}_2$ и также отмечается науглероживание стали.

В процессе горения топлива возможно образование оксида ванадия. Зола с V₂O₅ попадает на поверхность стальных деталей и способствует повышению скорости окисления стали. Явление получило название *ванадиевой коррозии*. Причина ванадиевой коррозии заключается в легкоплавкости V₂O₅ и способности растворять железо и оксидные пленки на железе с образованием соединений ванадия:

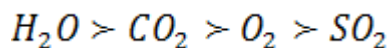


Образующиеся V₂O₃ и FeVO₄ принимают участие в последующих реакциях:



Аналогичным образом оксид пятивалентного ванадия V_2O_5 реагирует с оксидами никеля и хрома. При этом защитная пленка разрушается, в ней образуются поры и скорость коррозии металла увеличивается.

В технике аппаратура, изготовленная из стали и чугуна, часто подвергается воздействию температуры и других газов: CO_2 , SO_2 , паров воды. Проведенные исследования показали, что при 900°C скорость окисления железа изменяется в ряду:



Влияние состава газовой среды на примере O_2 , H_2O , CO_2 и SO_2 и температуры на коррозию отдельных металлов показано на рис. 2.22.

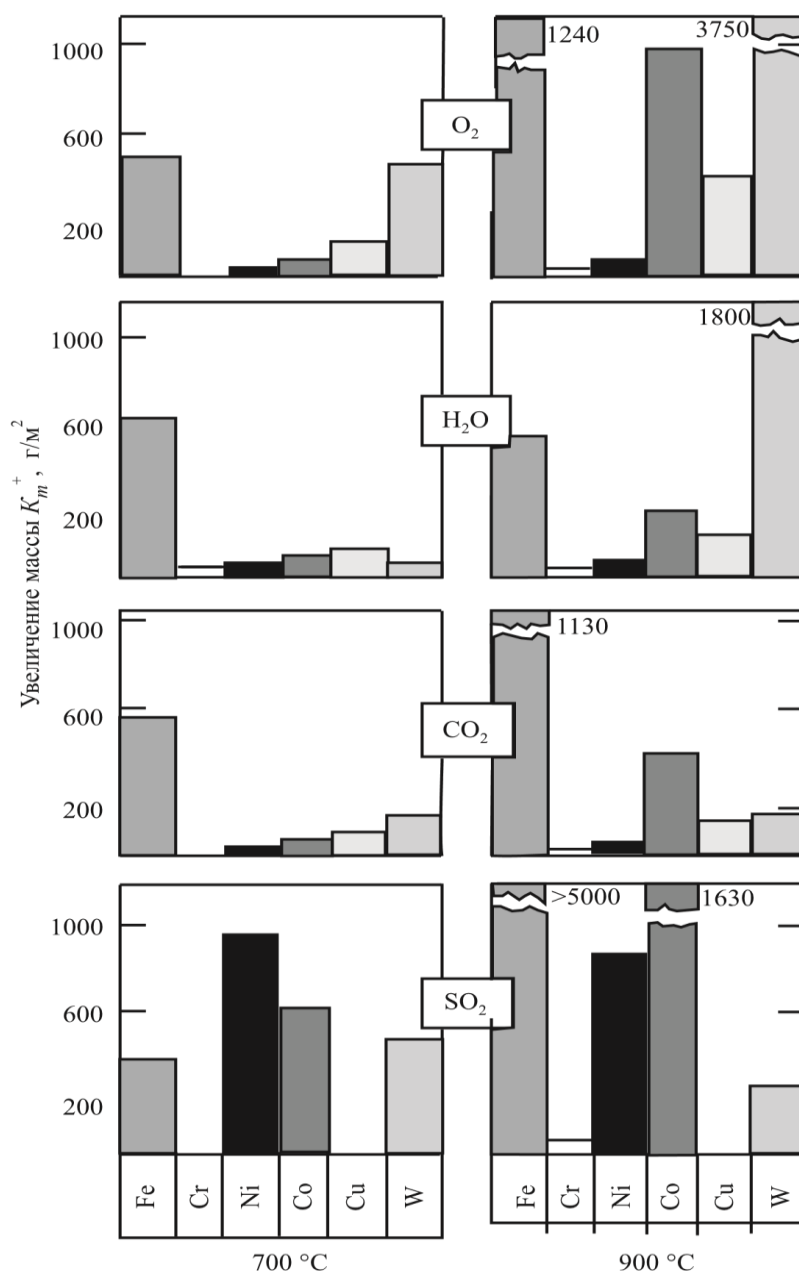


Рис. 2.22. Скорость газовой коррозии некоторых металлов в атмосферах: O_2 , H_2O , CO_2 и SO_2 за 24 часа при 700°C и 900°C

Железо обнаруживает достаточно высокую коррозию во всех исследованных газовых средах, которая значительно увеличивается в интервале 700...900 °С.

Хром обладает высокой жаростойкостью во всех четырех атмосферах.

Никель относительно устойчив в среде O_2 , H_2O и CO_2 , но сильно корродирует в атмосфере SO_2 .

Кобальт наибольшую скорость коррозии имеет в среде SO_2 , которая значительно возрастает при переходе от температуры 700 °С к 900 °С.

Медь наиболее быстро корродирует в атмосфере кислорода, но устойчива в среде SO_2 .

Принято считать, что различия в скорости коррозии металлов в различных газах в значительной степени определяются защитными свойствами образующихся на металле пленок продуктов коррозии.

§14. Теории жаростойкого легирования

Во многих химических процессах металлические конструкции и изделия эксплуатируются в жестких условиях, при повышенных температурах, больших давлениях, высокой агрессивности среды.

Чистые металлы, как правило, являются коррозионно-стойкими, и требуют дополнительных мер защиты.

Современная техника противокоррозионной защиты располагает рядом эффективных способов для увеличения стойкости металлов и сроков их эксплуатации. Применительно к условиям газовой коррозии одним из наиболее часто используемых способов является жаростойкое легирование с целью получения сплавов, обладающих повышенной коррозионной устойчивостью.

В настоящее время существует три наиболее обоснованные теории жаростойкого легирования, которые не противоречат, а скорее дополняют друг друга.

Согласно первой теории, разработанной Вагнером и Хауффе, *небольшая добавка легирующего элемента окисляется и, растворяясь в оксиде основного металла, уменьшает число дефектов в кристаллической решетке основного металла.* Это приводит к упорядочиванию структуры и снижает скорость диффузии ионов в защитной пленке.

Данная теория имеет довольно ограниченную область применения. Если скорость окисления металла определяется не диффузией ионов или при легировании в оксидной пленке образуется новая фаза, то изложенные выше предположения жаростойкого легирования неприменимы.

Согласно второй теории, разработанной А.А. Смирновым, Н.Д. Томашовым и др., *на поверхности металла образуется защитный оксид легирующего элемента, который препятствует окислению основного металла.*

Применительно к этой теории легирующий компонент должен обладать перечисленными ниже основными свойствами.

1. Оксид легирующего элемента должен удовлетворять условию сплошности, т.е. отношение объемов оксида и металла должно быть больше единицы: $\frac{V_{\text{ок}}}{V_{\text{Ме}}} > 1$. В табл. 2.6 приведены обобщающие данные по некоторым свойствам оксидов хрома, алюминия и кремния. Эти элементы являются основными добавками для повышения жаростойкости железа. Как показывают данные таблицы это условие для вышеназванных элементов выполняется.

2. Легирующий элемент должен образовывать оксид с высоким электрическим сопротивлением. Большое омическое сопротивление (низкая электропроводимость) является одним из основных условий для формирования защитных свойств пленки, так как при этом движение ионов в слое оксида затрудняется.

Таблица 2.6 - Некоторые свойства оксидов элементов, повышающих жаростойкость железа

Свойства	Оксид				
	FeO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	SiO ₂
Отношение $\frac{V_{\text{ок}}}{V_{\text{Ме}}}$	–	2,14	1,28	2,07	1,9
Электропроводимость, Ом ⁻¹ см ⁻¹ при 1000 °С (порядок значения)	10 ²	–	10 ⁷	10 ¹	10 ⁶
Ионный радиус металла в оксиде, Å	0,75	–	0,54	0,6	0,41
Теплоты образования: кДж/моль кДж/атом	269,2	801,8	1674,7	1122,0	818,2
	269,2	400,9	837,4	561,0	818,2

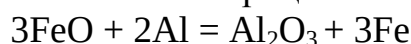
3. Энергия образования оксида легирующего элемента должна быть больше энергии образования оксида основного металла, т.е.

$$(\Delta G_T^0)_{\text{Ме}'_{\text{м}}\text{О}_{\text{м}} \text{ n/2}} < (\Delta G_T^0)_{\text{Ме}_{\text{м}}\text{О}_{\text{м}} \text{ n/2}},$$

где $\text{Ме}'$ – легирующий компонент; Ме – основной металл.

Это условие обеспечивает стойкость оксида легирующего компонента в присутствии основного металла. Оксид компонента добавки оказывается более устойчивым, чем оксид основного металла. Если это условие не соблюдается, то оксид легирующего элемента будет восстанавливаться основным металлом.

Приведенные в таблице 2.6 данные по теплотам образования оксидов железа, Al₂O₃, Cr₂O₃ и SiO₂ подтверждают сформулированное выше правило. Более того, если первоначально образуется смешанный оксид, то в дальнейшем в соответствии с условиями термодинамического равновесия, он переходит в чистый оксид легирующего компонента. Например, при окислении железа, легированного алюминием, имеет место образование оксида железа FeO. Но далее возможен процесс:



4. Размер ионов легирующего элемента должен быть меньше, чем размер иона основного металла (см. табл. 2.6). Это облегчает диффузию легирующего элемента к поверхности сплава, на котором образуется защитная пленка.

5. Оксиды легирующих компонентов должны иметь высокие температуры плавления и возгонки и не образовывать низкоплавких эвтектик. Это требование обеспечивает сохранение оксида при высоких температурах в твердой фазе. Переход оксида в жидкое состояние облегчил бы протекание в нем диффузионных процессов. Частичная возгонка оксида увеличила бы пористость пленки, что способствует снижению ее защитных свойств.

6. Легирующий компонент и основной металл должны образовывать твердый раствор при данном составе сплава. Только при этом условии удастся обеспечить сплошную пленку оксида легирующего компонента по всей поверхности сплава.

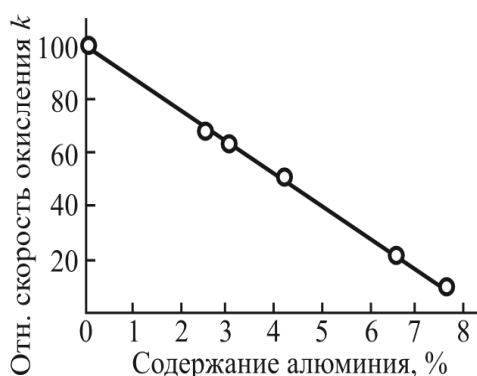


Рис. 2.23. Влияние легирования железа алюминием на относительную скорость окисления на воздухе при 900 °С
Скорость окисления чистого железа (k) принята за 100

Эта теория жаростойкого легирования находится в хорошем согласии с целым рядом практических данных.

Экспериментально было установлено наличие защитного слоя оксида, преимущественно образованного легирующим компонентом сплава (хрома или алюминия) для ряда жаростойких железных сплавов. На рис. 2.23 показано значительное снижение скорости окисления железа от концентрации легирующей добавки — алюминия.

Третья теория жаростойкого легирования основана на постулате об образовании двойных оксидов, обладающих высокими защитными свойствами.

Эта теория применительно к сплавам железа была наиболее полно сформулирована В.И. Архаровым. Повышение жаростойких свойств железных сплавов может быть достигнуто при соблюдении двух условий:

1) устранение при окислении железа на поверхности соединений со структурой вюстита;

2) образование на поверхности сплава оксидов типа шпинели с возможно меньшими параметрами кристаллической решетки.

Как известно, при окислении железа образуются различные оксиды, отличающиеся по составу и защитным свойствам. Оксиды со структурой вюстита (FeO) обладают меньшим защитным действием при газовой коррозии, чем другие оксиды железа со структурой шпинели (Fe_3O_4 , Fe_2O_3).

Пониженные защитные свойства вюстита объясняются тем, что в структуре FeO легко осуществляется диффузия ионов металла. Скорость окисления железа заметно возрастает при температурах 500...600 °С. Этот эффект совпадает с началом образования вюститной фазы.

Если в состав железа ввести легирующие элементы, способствующие образованию двойных оксидов типа FeCr_2O_4 , FeAl_2O_4 , NiFe_2O_4 , NiCr_2O_4 и др., то возможность возникновения вюститной фазы будет затруднена. Экспериментально это выражается в повышении температуры образования вюстита, фиксируемого рентгенографическими методами (табл. 2.7).

Данные таблицы показывают, что даже при низкопроцентном легировании основные легирующие компоненты жаростойких железных сплавов заметно повышают температуру начала появления вюститной фазы.

Более высокие защитные свойства наблюдают у оксидов Fe_3O_4 и $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, характеризующихся структурой шпинели. Эта структура имеет более плотную решетку с меньшими расстояниями между отдельными узлами и характеризуется отсутствием дефектов. Поэтому шпинельная структура препятствует диффузии ионов.

Установлено, что железо в пассивном состоянии, а также легированные стали имеют поверхностные слои с кристаллографической решеткой шпинельного типа.

Еще более высокими защитными свойствами обладают поверхностные сложные оксиды типа $\text{FeO} \cdot \text{Me}_2\text{O}_3$ или $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{MeO}$, если легирующий компонент имеет меньший ионный радиус по сравнению с железом (см. табл. 2.6).

Таблица 2.7 - Минимальная температура образования вюстита при легировании железа

Состав	Температура в °С, при которой рентгенографически замечены первые следы FeO в оксиде
Чистое Fe (Армко)	575
Fe+1,03% Cr	600
Fe+1,5% Cr	650
Fe+1,0% Co	650
Fe+10% Co	700
Fe+1,14% Si	750
Fe+0,4% Si +1,1% Al	800
Fe+0,5% Si+2,2% Al	850

Отмечают закономерную связь между уменьшением параметров кристаллической решетки и эффектом повышения жаростойкости. Очевидно, что внедрение в структуру шпинели новых катионов с меньшим ионным

радиусом будет уменьшать параметры решетки и затруднять диффузию ионов кислорода и основного металла.

Установлено, что слой оксидной пленки, примыкающий к поверхности высокохромистой стали, имеет состав $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$, а внешний слой – $\alpha(\text{Fe}, \text{Cr})_2\text{O}_3$.

На хромоникелевых сплавах при высоких температурах образуется защитная пленка шпинельной структуры – $\text{NiO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$, а на хромоалюминиевых железных сплавах – сложные оксиды: $m(\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3) + n(\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3)$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Семенова И. В. Коррозия и защита от коррозии / И. В. Семенова. – Москва : Физматлит, 2002. – 232 с.
2. Хохлачева, Н. М. Коррозия металлов и средства защиты от коррозии : учебное пособие / Н. М. Хохлачёва, Е. В. Ряховская, Т. Г. Романова. – Москва : ИНФРА-М, 2020. – 118 с.
3. Коррозия и защита металлических конструкций и оборудования: учебное пособие / И. М. Жарский, Н. П. Иванова, Д. В. Куис, Н. А. Свидунович. – Минск : Вышэйшая школа, 2012. – 320 с.
4. Попова, А. А. Методы защиты от коррозии. Курс лекций : учебное пособие / А. А. Попова. – 2-е изд., перераб. и доп. – Санкт-Петербург : Лань, 2014. – 272 с.
5. Ракоч, А. Г. Коррозия и защита металлов Газовая коррозия металлов. Курс лекций : учебное пособие / А. Г. Ракоч, Ю. А. Пустов, А. А. Гладкова. – Москва : МИСИС, 2013. – 56 с.
6. Пучков, Ю. А. Теория коррозии и методы защиты металлов : учебное пособие / Ю. А. Пучков, М. Р. Орлов, С. Л. Березина. – Москва : МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2014. – 67 с.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	2
РАЗДЕЛ 1. ПРОБЛЕМА КОРРОЗИИ МЕТАЛЛОВ	4
Тема 1. Введение в курс «Химическое сопротивление материалов и защита от коррозии»4	
§1. Проблема коррозии в промышленности	4
§2. Основные термины и определения	4
Тема 1.2. Виды коррозии и количественные показатели процесса коррозии	5
§3. Классификация коррозионных процессов	5
§4. Показатели коррозии.....	8
РАЗДЕЛ 2. ОСНОВЫ ТЕОРИИ КОРРОЗИИ МЕТАЛЛОВ.....	10
Тема 2.1. Газовая коррозия металлов	10
§1. Общая характеристика процессов газовой коррозии	10
§2. Структура металлов и ее влияние на коррозионные процессы	11
§3. Основы термодинамики процессов коррозии металлов.....	18
§4. Коррозия металлов в неэлектролитах	19
Тема 2.2. Физико-химические закономерности газовой коррозии металлов.....	21
§5. Термодинамическая вероятность образования продуктов окисления на поверхности металла	21
§6. Основные стадии газовой коррозии металлов.....	22
§7. Адсорбция газов на поверхности металлов	23
§8. Адсорбция кислорода на поверхности металла и образование оксида	27
§9. Пленки на поверхности металлов.....	29
§10. Кинетика газовой коррозии металлов	31
10.1. Линейный закон роста пленки	31
10.2. Параболический закон роста пленок.....	32
10.3. Сложные законы роста пленок.....	33
§11. Оксидные пленки на поверхности железа	35
§12. Механизм химической коррозии	35
§13. Влияние внутренних и внешних факторов на скорость газовой коррозии	39
13.1. Влияние состава пленки	39
13.2. Влияние температуры	41
13.3. Влияние давления и состава газа	43
§14. Теории жаростойкого легирования	45
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	50

У ч е б н о е и з д а н и е

**Магдыч Екатерина Александровна
Ворник Ольга Владимировна**

**ХИМИЧЕСКОЕ СОПРОТИВЛЕНИЕ МАТЕРИАЛОВ.
ХИМИЧЕСКАЯ КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ**

Учебное пособие

Часть I

ОСНОВЫ ТЕОРИИ КОРРОЗИИ МЕТАЛЛОВ

В авторской редакции

Изд. № 102/2025. Объем 3,25 п.л. Усл. печ. л. 3,02. Уч.-изд. л. 3,185.
Издательский центр ФГАОУ ВО «Севастопольский государственный университет»