

# Основы коррозии и защиты металлов



Лихачев Владислав Александрович, к.х.н.,  
доцент



ВЯТСКИЙ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
УНИВЕРСИТЕТ

# Коррозия материалов

## Традиционное определение:

**Коррозия** – это самопроизвольное разрушение **конструкционных материалов** при их химическом, электрохимическом и биохимическом взаимодействии с окружающей средой.



ВЯТСКИЙ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
УНИВЕРСИТЕТ

# Коррозия конструкционных материалов

**С коррозией** конструкционных материалов (**разрушением** их под действием окружающей среды) все отрасли техники сталкиваются повсеместно:

- Коррозия **металлических** конструкций;
- Коррозия **бетона и железобетона**;
- Коррозия **полимерных** материалов;
- Коррозия **керамических** материалов;
- Коррозия (гниение, поражение



ВЯТСКИЙ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
УНИВЕРСИТЕТ

# Коррозия материалов

- Часто вместо понятия **коррозия** используют термин: **химическое сопротивление материала в окружающей среде.**

Более **современное** определение коррозии:

- **Коррозия** – самопроизвольный процесс **потери важнейших** (рабочих) **свойств** конструкционного материала вследствие физико-химического взаимодействия с окружающей средой.
- Всего более подвержен коррозии **металл**. Теории коррозии металлов и их защите и посвящен курс **«Основы коррозии и защиты металлов».**



ВЯТСКИЙ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
УНИВЕРСИТЕТ

# Основы коррозии и защиты металлов

- 18 лекций (36 час)
- 36 часов лабораторного практикума (6 лабораторных работ по 4 часа. (24 часа); 2 коллоквиума (8час); решение задач (4 часа)
- Три домашние контрольные работы.
- Финишная контрольная работа.
- Допуск к экзамену при выполнении всех лабораторных работ, коллоквиумов, задач и контрольных работ.
- Экзамен (два теоретических вопроса и решение задачи).



ВЯТСКИЙ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
УНИВЕРСИТЕТ

# Рейтинговая оценка знаний

Оценка результатов обучения: 85-100 баллов - 5  
75 – 84 балла – 4; 65 – 74 балла - 3

Деятельность	Оценка в баллах	Весовой коэффициент	Максимальное число баллов
Посещение лекций	50% - «3» 75%- «4» 100%-«5»	*3	15
Сдача двух коллоквиумов и решение задач	«3» «4» «5»	*4	20
Лабораторные занятия		*4	20
Выполнение трех контрольных работ		*2	10
Финишная контрольная работа		*1	5
Экзамен		*6	30
		Итого	100



ВЯТСКИЙ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
УНИВЕРСИТЕТ

# Литература

## Основная литература

1. **Семенова, И.В. Коррозия и защита от коррозии: Учеб. пособие / И.В. Семенова, Г.М. Флорианович, В.А. Хорошилов; под ред. И. В. Семеновой. - М., Физматлит, 2002. – 336с, 2006, 376с, 2010, 376с**

## Дополнительная

1. Жук, Н.П. Курс теории коррозии и защиты металлов: Учеб. пособие. /Н.П. Жук. - М., Metallurgy, 1976. – 472с.: ил.
2. Улиг, Г.Г., Ревин Р.У. Коррозия и борьба с ней. Введение в коррозионную науку и технику / Г.Г. Улиг, Р.У. Ревин; Пер. с англ. А.М. Сухотина и др. - Л., Химия, 1989. – 455с.: ил.
3. Справочник химика. Т.3: Химическое равновесие и кинетика. Свойства растворов. Электродные процессы. - М.-Л., Химия, 1964.



ВЯТСКИЙ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
УНИВЕРСИТЕТ

# Литература

## Дополнительная

4. Шлугер М.А. Ажогин Ф.Ф., Ефимов Е.А. Коррозия и защита металлов: Учеб. пособие. – М.: Metallurgiya, 1981.- 200 с.
5. Госты ЕСЗКС.

## Методическая литература

1. Лихачев В. А. Практикум по коррозии металлов [Текст]: учеб. пособие / В. А. Лихачев; ВятГУ, ХФ, каф. ТЭП. - Киров: [б. и.], 2005. - 53 с.
2. Лихачев В. А. Коррозия и защита металлов [Текст]: учеб. пособие / В. А. Лихачев; ВятГУ, ХФ, каф. ТЭП. - Киров: [б. и.], 2010. - 68 с.
3. Лихачев В. А. Коррозия и защита металлов [Текст]: учеб. методич. пособие / В. А. Лихачев; ВятГУ, ХФ, каф. ТЭП. - Киров: [б. и.], 2017. - 98 с.





ВЯТСКИЙ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
УНИВЕРСИТЕТ

## Периодика

- Журнал «Защита металлов» с 2008 г «Физикохимия поверхности и защита металлов», 6 раз в год.
- Журнал «Практика противокоррозионной защиты». Выпускается с 2009 г. 4 раза в год.
- Журнал «Гальванотехника и обработка поверхности»; 6 раз в год
- Гости ЕСЗКС (единая система защиты от коррозии и старения), см. ежегодник



ВЯТСКИЙ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
УНИВЕРСИТЕТ

# Важность изучения курса

Необходимость и важность изучения курса «Основы коррозии и защиты металлов» вызывают 4 основные аспекта:

1. Экономический;
2. Научно-технический;
3. Экологический;
4. Социальный.



ВЯТСКИЙ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
УНИВЕРСИТЕТ

## Экономический аспект

- Коррозия металлов приносит в любом развитом государстве гигантские экономические потери, которые составляют **от 6% до 12%** национального дохода страны.
- Потери различают на **прямые** и **косвенные**.
- Причем эти потери постоянно растут за счет 2 причин:
  1. Увеличения массы эксплуатируемых конструкционных материалов;
  2. Ужесточения условий коррозии.



ВЯТСКИЙ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
УНИВЕРСИТЕТ

# Научно-технический аспект

- Зачастую развитие целого ряда направлений в технике часто связано с предварительным решением коррозионных проблем:
- Авиация (начало прошлого века);
- Получение минеральных удобрений (30 годы);
- Атомные реакторы (послевоенные годы),
- Покорение космоса (шестидесятые годы до настоящего времени).



ВЯТСКИЙ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
УНИВЕРСИТЕТ

## Экологический аспект

- Коррозия приводит к безвозвратным потерям материалов , что в свою очередь вызывает дефицит в рудах, необходимость переработки все более малоконцентрированных руд, усложнению технологии и получению большего количества **отходов** при производстве материалов;
- **Продукты коррозии** в свою очередь загрязняют окружающую среду.
- Загрязнения среды вызываемые **авариями** за счет коррозии.



ВЯТСКИЙ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
УНИВЕРСИТЕТ

## Социальный аспект

- Обострение международных отношений из-за нехватки сырья;
- Социальная напряженность из-за аварий вызываемых коррозией и загрязнениями окружающей среды.



ВЯТСКИЙ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
УНИВЕРСИТЕТ

# Типы коррозии

- В системе ЕСЗКС есть очень старый ГОСТ 1968 года, который называется **«Термины коррозии»**.
- Согласно этого ГОСТа коррозия металлов подразделяется на **ТИПЫ** и **ВИДЫ**.
- Согласно ГОСТ различают два типа коррозии металлов:
  1. **Химическая коррозия;**
  2. **Электрохимическая коррозия**



## Химическая коррозия

### Определение

Химической коррозией называется самопроизвольный процесс разрушения металлов под действием **сухих газов и неэлектролитов**, при котором окисление металла и восстановление окислителя протекают в виде **одной гетерогенной химической реакции**





ВЯТСКИЙ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
УНИВЕРСИТЕТ

## Виды химической коррозии

# Химическая коррозия

## Газовая коррозия

Топочные  
газы

**Сухой воздух**

Газы химической  
промышленности

## Коррозия в не электролитах

Органические  
жидкости

Нефть и  
продукты её перегонки



ВЯТСКИЙ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
УНИВЕРСИТЕТ

## Термодинамика химической коррозии металлов

**Первопричиной химической коррозии металлов является их термодинамическая неустойчивость** в различных средах при данных внешних условиях, т.е. возможность **самопроизвольного** перехода металлов в более устойчивое окисленное состояние в результате процесса:

Металл + Окислительный компонент среды =  
Продукт коррозии

В реальной практике чаще всего окислителем является кислород и основная реакция химической коррозии это:  $2\text{Me} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{MeO}$



ВЯТСКИЙ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
УНИВЕРСИТЕТ

# Термодинамика химической коррозии металлов

Принципиальная возможность или невозможность самопроизвольного протекания химического процесса определяется знаком изменения термодинамического потенциала. В качестве критерия **самопроизвольности** процессов коррозии металлов наиболее удобно пользоваться изобарно-изотермическим потенциалом  $G^*$ .



ВЯТСКИЙ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
УНИВЕРСИТЕТ

## Расчет изменения изобарно-изотермического потенциала

- Если изобарно-изотермический потенциал при протекании какой-либо реакции уменьшается, т.е.  $\Delta G < 0$ , то реакция протекает самопроизвольно.
- Для реакции  $2\text{Me} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{MeO}$   
 $\Delta G = -RT \ln K$  и может быть теоретически рассчитан.

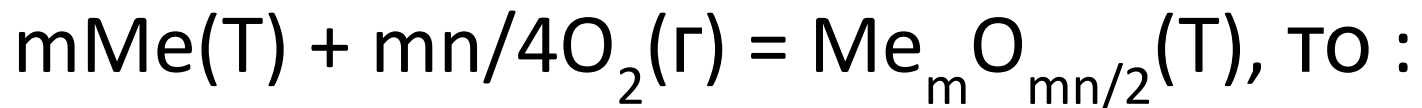
Величина  $\Delta G$  зависит от температуры.



ВЯТСКИЙ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
УНИВЕРСИТЕТ

# Расчет изменения изобарно-изотермического потенциала

- Для реакции окисления металла  $O_2$  ( $P, T = \text{const}$ ):



$$\Delta G_T = RT2,303 \lg 1/p_{O_2}^{mn/4} - RT3,303 \lg^*$$

$$* 1/(p_{O_2})^{mn/4} = RT2,303 \lg 1/p_{O_2}^{mn/4} -$$

$$RT2,303 \lg K_p = RT2,303 \lg 1/p_{O_2}^{mn/4} + \Delta G_T^\circ$$

Измеряя потенциометрическим методом max э.д.с. элемента, определяют  $\Delta G_T$  реакции :

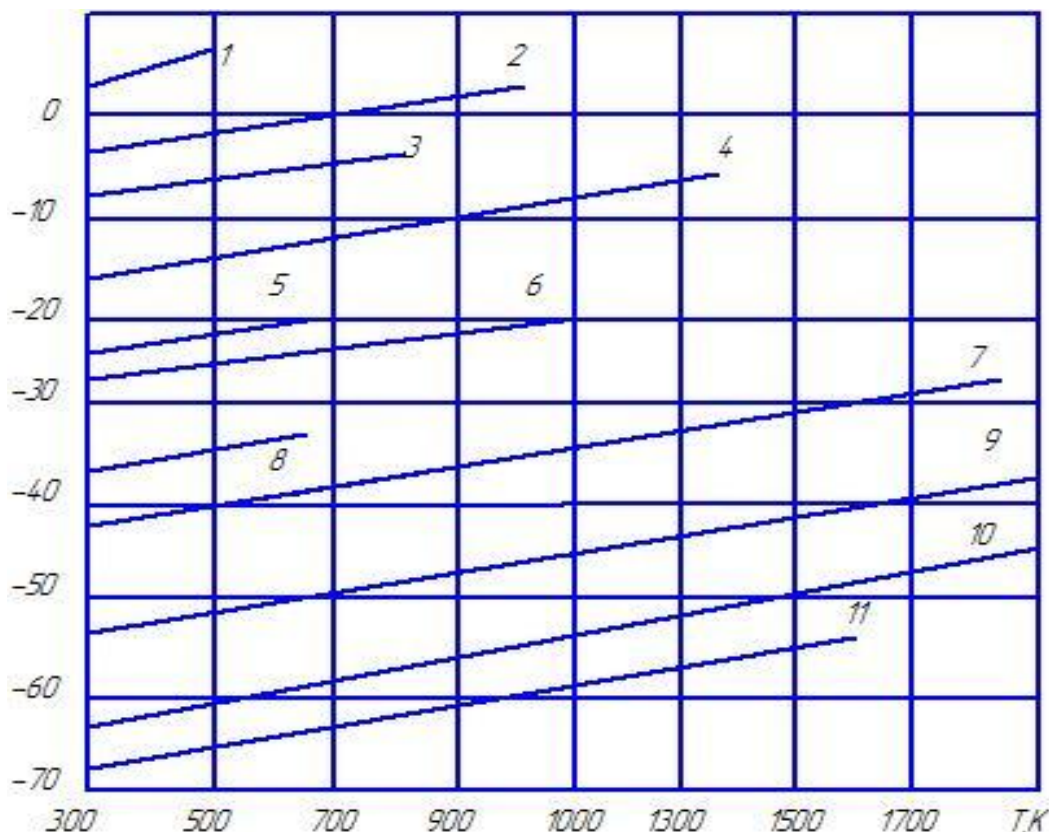
$$\Delta G_T = -FmnE_{\text{max}} = \Delta H_T - FmnT(dE/dT)_p$$



ВЯТСКИЙ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
УНИВЕРСИТЕТ

# Термодинамика химической коррозии металлов

Влияние температуры на  $\Delta G/mn$  образования оксидов металлов:



- 1 – Au<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;
- 2 – Ag<sub>2</sub>O;
- 3 – PtO;
- 4 – Cu<sub>2</sub>O;
- 5 – PbO;
- 6 – MoO<sub>3</sub>;
- 7 – Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;
- 8 – ZnO;
- 9 – TiO<sub>2</sub>;
- 10 – ZrO<sub>2</sub>;
- 11 – BeO.



ВЯТСКИЙ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
УНИВЕРСИТЕТ

# Термодинамика химической коррозии металлов

- Таким образом согласно термодинамическим оценкам все технические металлы, за исключением золота, должны корродировать под действием кислорода воздуха, при этом на поверхности металла протекает гетерогенная химическая реакция



в результате которой на металле появляются продукты в виде оксидов (и



ВЯТСКИЙ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
УНИВЕРСИТЕТ

# Кинетика химической коррозии

- При химической газовой коррозии можно выделить 2 основных этапа :
  - 1 Этап первоначального окисления металла с получением первых слоев оксида;
  - 2 Этап роста оксида
- На 1ом этапе стадийность процесса коррозии следующая:
- 1. диффузия  $O_2$  к поверхности Me
  - 2. адсорбция  $O_2$
  - 3. хемосорбция кислорода на металле
  - 4. образование оксида MeO





ВЯТСКИЙ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
УНИВЕРСИТЕТ

# Кинетика химической коррозии

- Все эти стадии протекают быстро, поэтому коррозия на первоначальном этапе идет **быстро** для большинства металлов, а для титана, например, окисление поверхности происходит в доли секунды.
- 1 этап химической коррозии заканчивается быстро и существенного влияния в целом на скорость химической коррозии не оказывает.



ВЯТСКИЙ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
УНИВЕРСИТЕТ

# Кинетика химической коррозии

- 2-ой этап, этап роста оксида зависит от того какой получается оксид: **сплошной или не сплошной**.
- **Не сплошной** оксид получается в двух случаях:
  1. объем оксида мал, меньше объема корродирующего металла и пленка оксида получается **очень пористая**.

$$1 > V_{\text{ок}} / V_{\text{ме}}$$

2. Объем оксида очень велик и он не может удержаться на поверхности корродирующего металла и постоянно отскакивает и поверхность металла оголяется

$$V_{\text{ок}} / V_{\text{Ме}} > 2,5 \div 3,5$$



ВЯТСКИЙ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
УНИВЕРСИТЕТ

# Кинетика химической коррозии

При образовании **пористой пленки**, когда

$$V_{\text{ок}}/V_{\text{Me}} < 1,$$

кислород воздуха легко проникает через поры к поверхности металла, образующаяся пленка не может защитить металл и не оказывает тормозящего влияния на скорость коррозии.

Это характерно при коррозии **щелочных и щелочноземельных металлов** (K, Na, Ca, Mg), в связи с чем они не только эксплуатируются, а даже хранятся на воздухе при любых температурах не могут.



ВЯТСКИЙ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
УНИВЕРСИТЕТ

# Рост пористой пленки не защищающей металл.

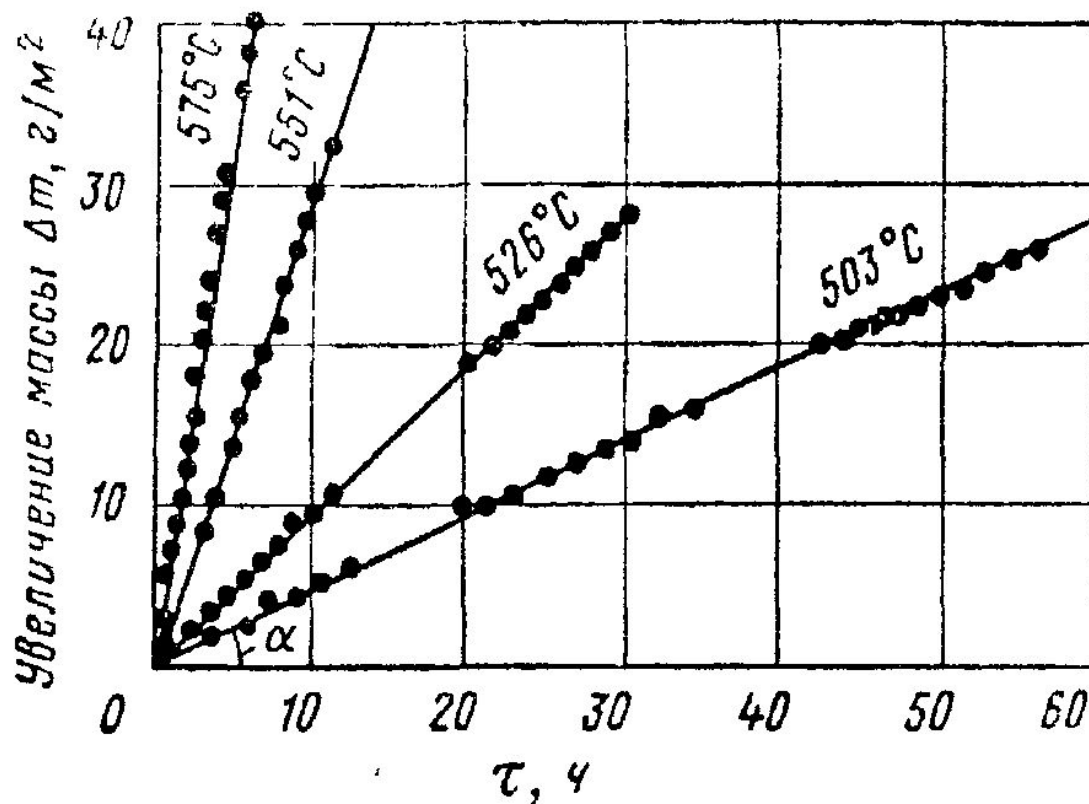
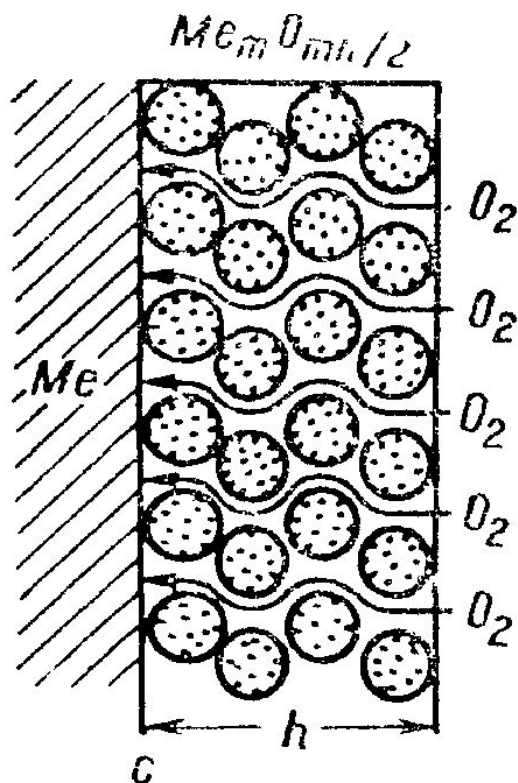


Рис. 22. Схема процесса образования пористой оксидной пленки на металле

Рис. 23. Окисление магния в кислороде при различных температурах (линейный закон роста окисной пленки)



ВЯТСКИЙ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
УНИВЕРСИТЕТ

# Кинетика химической коррозии

- **Сплошная** защитная пленка не может получиться также, если  $V_{ок}/V_{Me} > 2,5 \div 3,5$ . В этом случае в пленке возникают высокие внутренние напряжения, она разрушается и отслаивается от поверхности корродирующего металла (W, Mo, V) (коррозия вольфрама при температурах выше 600°C).



# Кинетика химической коррозии

**Сплошная** защитная пленка образуется, если выполняется условие сплошности:

- $1 < V_{\text{ок}}/V_{\text{Me}} < 2,5 \div 3,5$ ,

- где  $V_{\text{ок}}$  – объем продуктов коррозии,
- $V_{\text{Me}}$  – объем корродирующего металла.



## Определение сплошности оксида

- Узнать какой получается оксид сплошной или не сплошной можно расчетным путем:
- Для этого нужно определить объем оксида:  $V_{\text{ox}} = M_{\text{ox}} / n g_{\text{ox}}$ , где,  $M_{\text{ox}}$  – молекулярная масса оксида,  $n$  – количество атомов металла в оксиде;  $g_{\text{ox}}$  - плотность оксида.
- Далее определить объем металла:  $V_{\text{Me}} = A / g_{\text{Me}}$ , где,  $A$  – атомный вес металла,  $g_{\text{Me}}$  – плотность металла;
- И, наконец, определить величину отношения  $V_{\text{ox}} / V_{\text{me}}$

Оксид	$V_{\text{ox}} / V_{\text{me}}$	Оксид	$V_{\text{ox}} / V_{\text{me}}$	Оксид	$V_{\text{ox}} / V_{\text{me}}$
$K_2O$	0,48	$Al_2O_3$	1,31	Fe O	1,77
CaO	0,63	$Cr_2O_3$	2,02	$Fe_2O_3$	2,14



ВЯТСКИЙ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
УНИВЕРСИТЕТ

## Химическая (газовая) коррозия при образовании сплошного оксида

- Таким образом, все **технические металлы** дают **сплошной оксид**, т.е. условие сплошности для них выполняется:

$$1 < V_{\text{ок}} / V_{\text{Me}} < 2,5 \div 3,5 ,$$

- Кинетика коррозии при образовании сплошного оксида кардинально меняется.





ВЯТСКИЙ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
УНИВЕРСИТЕТ

# Кинетика химической коррозии

- **2-ой этап роста оксида (сплошная пленка)**
- **Стадийность процесса коррозии резко меняется:**
  1. диффузия  $O_2$
  2. адсорбция и хемосорбция кислорода
  3. Ионизация кислорода  $O_{адс} + 2e = O^{2-}$
  4. ионизация  $Me$ ,  $Me - 2e = Me^{2+}$
  5. перенос ионов  $Me^{2+}$  в слое оксида
  6. перенос электронов в слое оксида
  7. перенос ионов  $O^{2-}$  в слое оксида
  8. образование оксида.

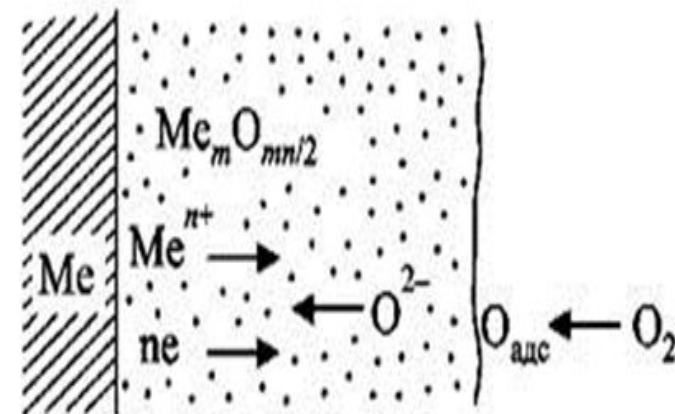


Рис. 1.2. Схема процесса образования оксидной пленки на металле



ВЯТСКИЙ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
УНИВЕРСИТЕТ

# Кинетика химической коррозии

Из перечисленных стадий наиболее замедленными являются:

- **Перенос** ионов металла  $Me^{2+}$  в слое оксида (5);
- **Перенос** ионов кислорода  $O^{2-}$  в слое оксида (7)

Причем эти две стадии идут параллельно и важно знать какие ионы движутся быстрее.

А более быстро будут двигаться более маленькие по размеру ионы, сл-но нужно знать размер ионов кислорода и металла



## Размеры ионов и молекул

O	O <sup>-2</sup>	Fe	Fe <sup>+2</sup>	Fe <sup>+3</sup>	Al	Al <sup>+3</sup>	Ni <sup>+2</sup>	Cr <sup>+3</sup>	Cr <sup>+6</sup>
0,060 нм	<b>0,140</b>	0,126	0,075	0,067	0,143	0,050	0,078	0,065	0,052

Таким образом, более быстро движутся ионы металла

Ионы в оксиде движутся за счет двух сил:

- 1. Электростатического поля** и такое движение называется миграция;
- 2. Градиента концентраций** – диффузия.

И миграция и диффузия ионов идет по дислокациям, поэтому скорость движения ионов, а, следовательно, и скорость коррозии зависят от **упорядоченности, плотности** получающегося оксида.



ВЯТСКИЙ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
УНИВЕРСИТЕТ

# Кинетика химической коррозии

- **Упорядоченность, плотность оксида**

зависит от 3-х факторов::

1. температуры;
2. состава коррозионной среды;
3. природы металла.



## Кинетика химической коррозии



- При низких температурах ( $< 180 - 300^\circ\text{C}$ ) скорость основной реакции (1) еще не очень высока, при образовании кристаллографической решетки оксида, ионы металла и кислорода успевают встать в узлы решетки оксида и оксид получается **плотный, упорядоченный**. В нем диффузия ионов  $\text{Me}^{2+}$  и  $\text{O}^{2-}$  затруднена, движение идет за счет **миграции**. Как показывает опыт, оксид в таком случае растет по логарифмическому закону:

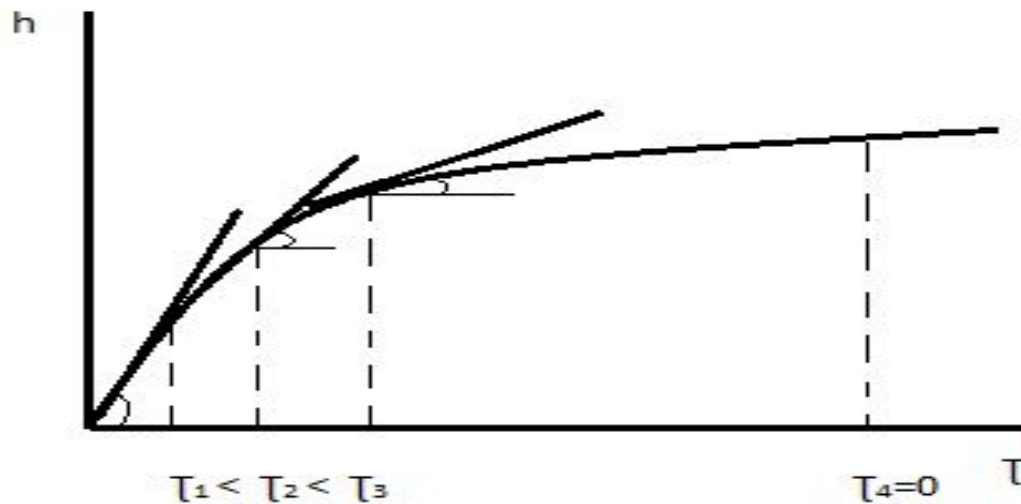
- $h = k \lg (\tau + b)$



ВЯТСКИЙ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
УНИВЕРСИТЕТ

## Логарифмический закон роста оксидной пленки

$$h = k \lg (\tau + b)$$



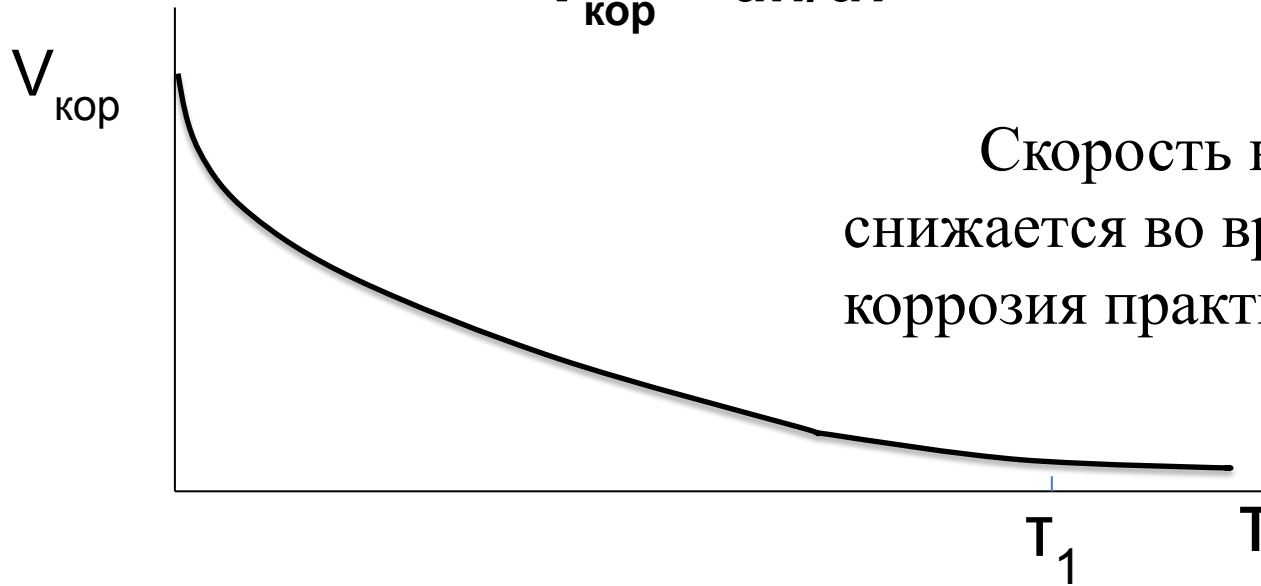
Сначала оксид  $MeO$  растет быстро, а затем рост оксида затрудняется, так как появляются все новые слои оксида, толщина его растет и перенос ионов в пленке оксида затрудняется.



ВЯТСКИЙ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
УНИВЕРСИТЕТ

## Изменение скорости коррозии во времени при низких температурах

$$V_{\text{кор}} = dh/dt$$



Скорость коррозии резко снижается во времени и после  $\tau_1$  коррозия практически прекращается.

Таким образом, химическая коррозия в сухих газах при низких температурах **неопасна**, металл сам себя защищает за счет образования упорядоченного **плотного оксида**.



ВЯТСКИЙ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
УНИВЕРСИТЕТ

# Кинетика химической коррозии

При температуре больше  $300^{\circ}\text{C}$  скорость реакции (1) увеличивается, ионы не успевают встать в узлы решетки, оксид получается неупорядоченный. Высокотемпературный неупорядоченный оксид называется – **окалина**. В таком оксиде с большим количеством дефектов облегчается диффузия. Рост оксида идет по параболическому закону:

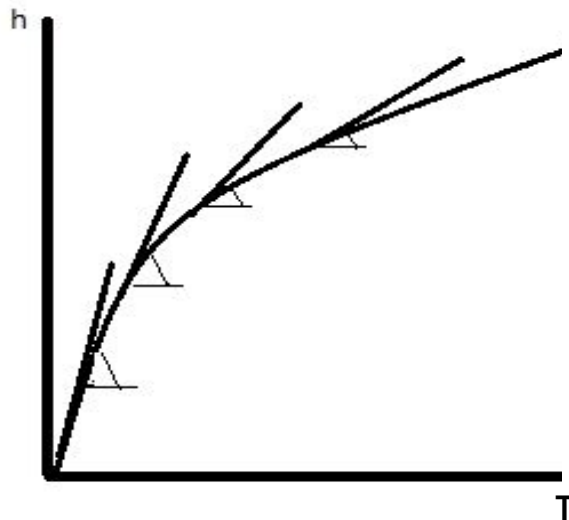
$$h^2 = kt.$$



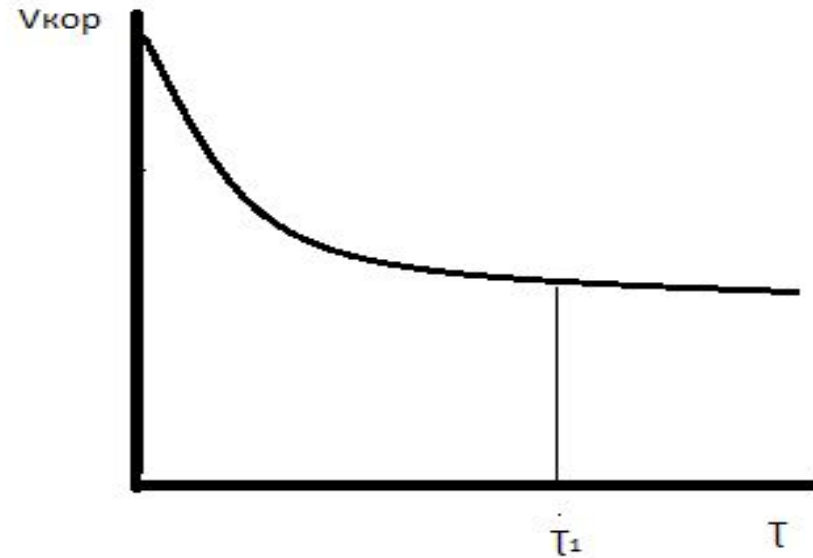


ВЯТСКИЙ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
УНИВЕРСИТЕТ

## Кинетика химической коррозии



Параболический закон  
роста оксидной пленки



Изменение скорости коррозии  
при параболическом законе  
роста оксидной пленки.

**При параболическом законе роста оксидной пленки металл необходимо защищать**



ВЯТСКИЙ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
УНИВЕРСИТЕТ

# Кинетика химической коррозии

- Для каждого металла существует своя температура перехода к параболическому закону – температура **окалинообразования**. Поэтому температура окалинообразования является характеристикой **жаростойкости** металла.



ВЯТСКИЙ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
УНИВЕРСИТЕТ

## Кинетика химической коррозии

- Переход от логарифмического закона к параболическому не идет скачком. В некотором интервале температур оксид растет по степенному закону:

$$h^n = kt,$$

Где,  $n$  – числа от 3 до 9.

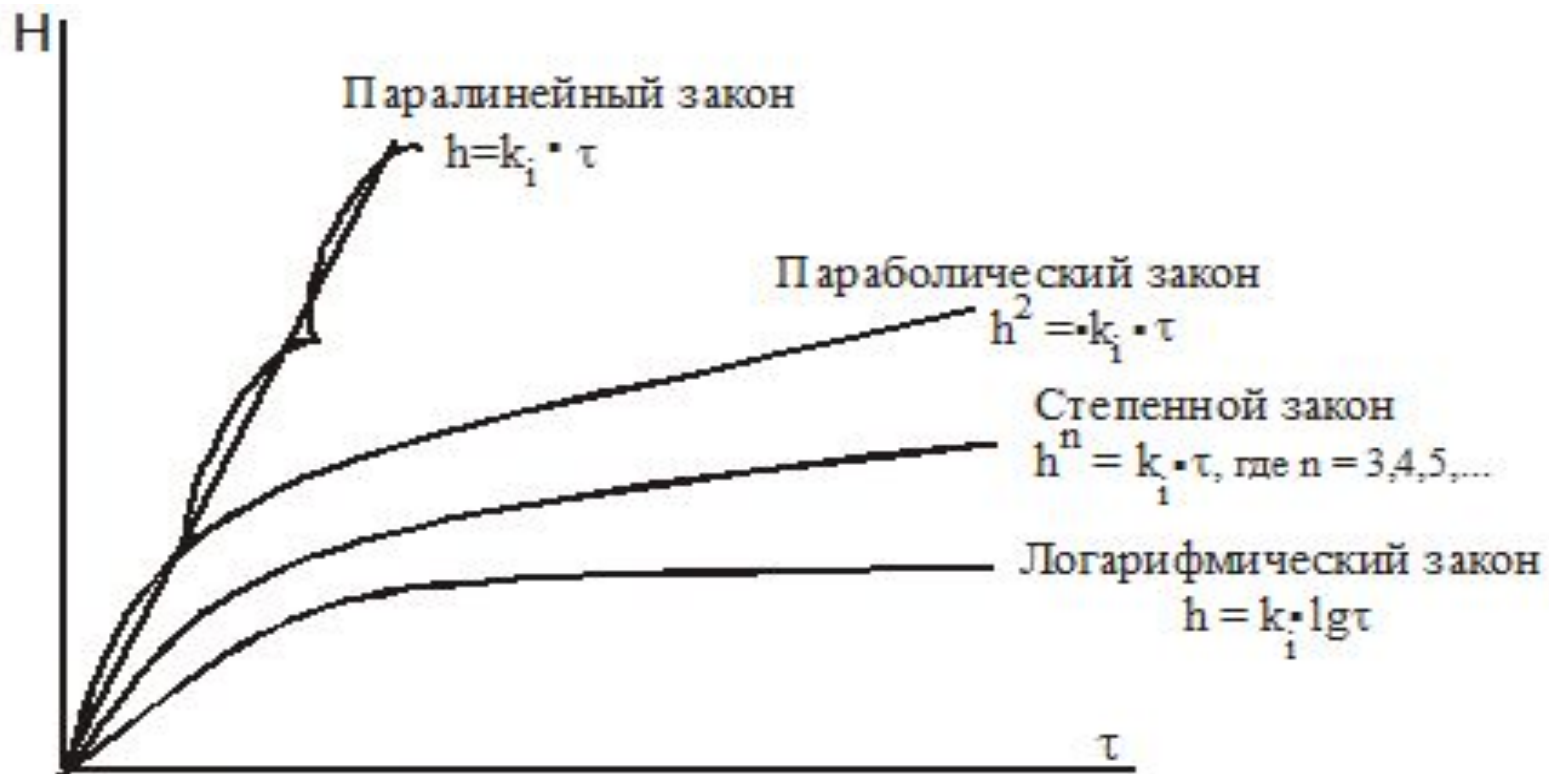
При  $n = 2$  – параболический закон;  
при  $n = 10$  – логарифмический закон.



ВЯТСКИЙ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
УНИВЕРСИТЕТ

# Кинетика химической коррозии

Изменение толщины оксида во времени при различных законах роста оксидной пленки





ВЯТСКИЙ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
УНИВЕРСИТЕТ

## Кинетика химической коррозии

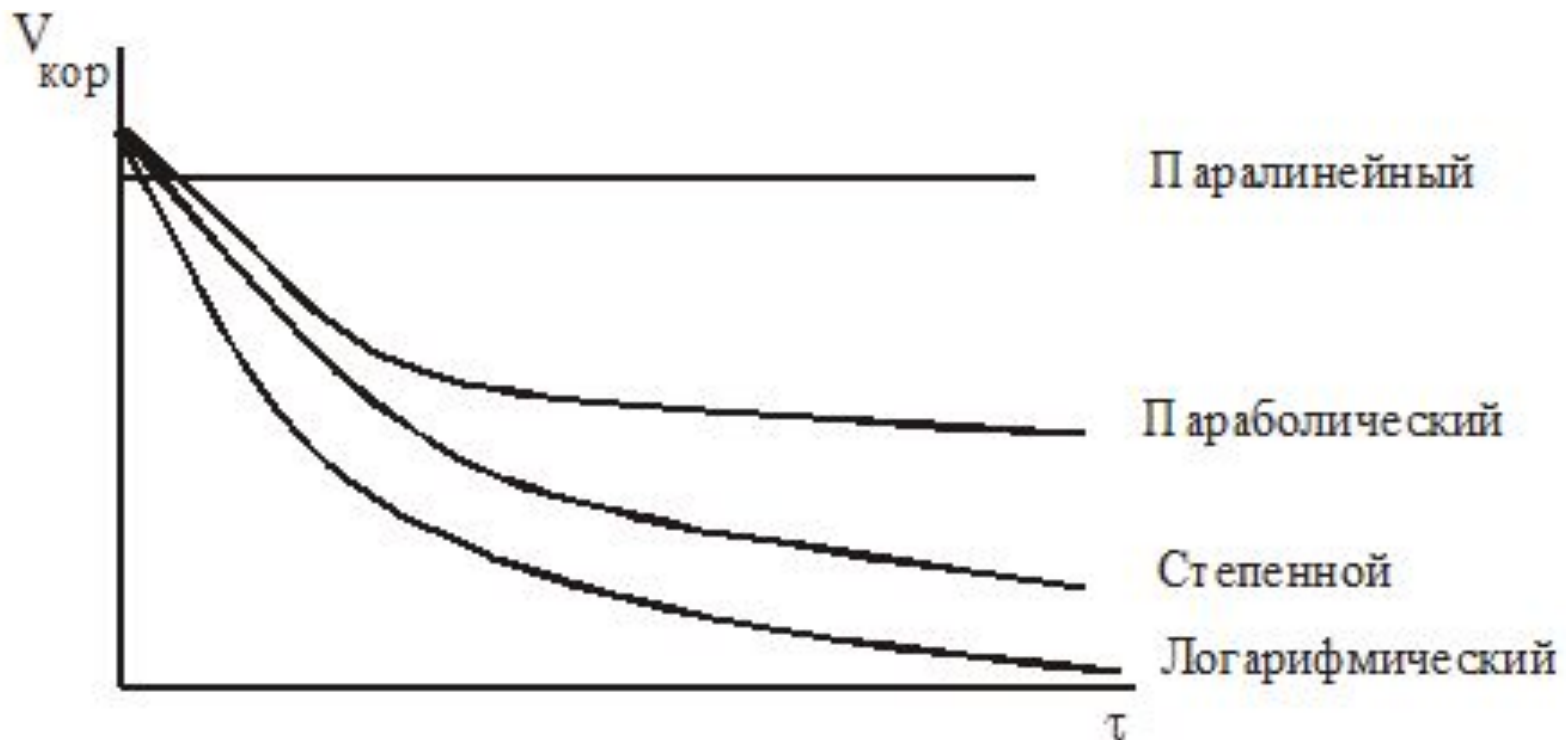
- При очень высоких температурах 800-900°C на металлах наблюдается **паралинейный** закон роста оксидной пленки.
- За счет высоких внутренних напряжений пленка оксида периодически отскакивает и скорость его роста периодически увеличивается. Если кривую усреднить, то получается линейный закон роста оксидной кривая 4)



ВЯТСКИЙ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
УНИВЕРСИТЕТ

# Кинетика химической коррозии

Изменение скорости коррозии во времени при различных законах роста оксидной пленки

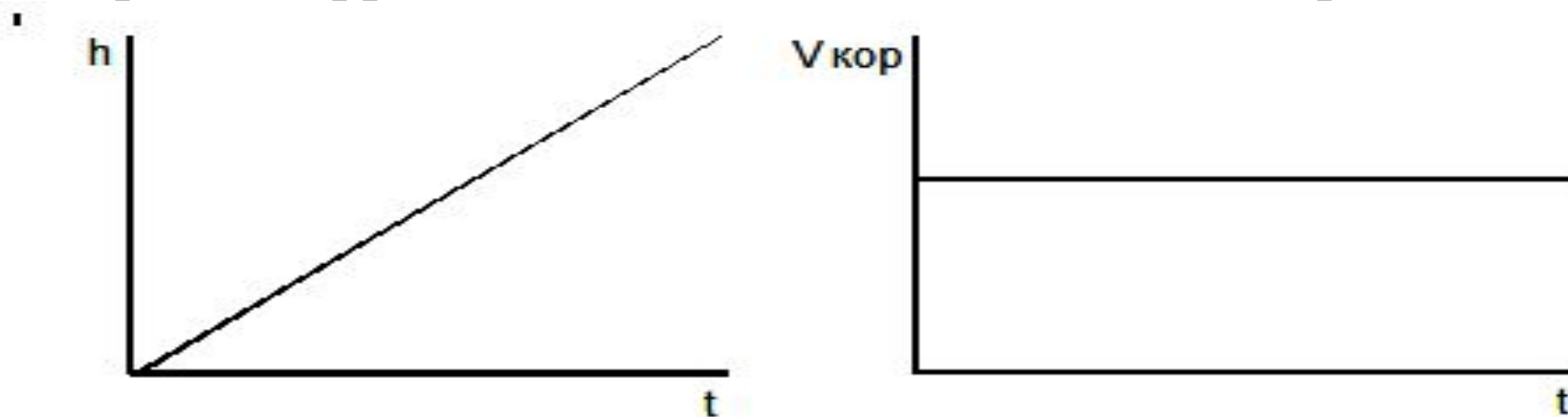




ВЯТСКИЙ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
УНИВЕРСИТЕТ

# Кинетика химической коррозии

При очень высоких температурах близких к температуре плавления металла иногда наблюдается линейный закон роста оксидной пленки. Он возможен тогда, когда оксид плавится раньше, чем металл за счет флюсов в коррозионной среде, или оксид способен возгоняться. В этом случае скорость коррозии очень велика и постоянна во времени.



**Вывод: Чем выше температура, тем опасней химическая коррозия.**



# Влияние состава коррозионной среды на скорость химической коррозии

В воздухе возможно появление следующих газов:

$\text{H}_2\text{O}$  (пары),  $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{H}_2$  и т.д.

1) Пары воды даже в очень небольшом количестве (5%)

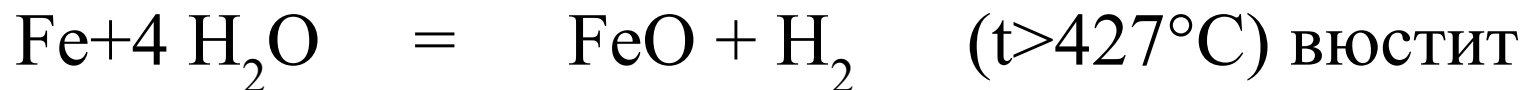
при высоких температурах играют роль

дополнительного окислителя и снижают температуру

окалинообразования железа до  $427^\circ\text{C}$



магнетит (сложный оксид и упорядоченный)



увеличение скорости коррозии



## Влияние состава коррозионной среды на скорость химической коррозии



ВЯТСКИЙ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
УНИВЕРСИТЕТ

- 2) серосодержащие газы (доли %)  $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{Cl}_2$ , проявляют себя, как дополнительные окислители.
- При обычных температурах действие таких газов не проявляется, но при  $t > 300^\circ\text{C}$  на стали протекают следующие реакции:
  - $3\text{Fe} + \text{SO}_2 = \text{FeS} + 2\text{FeO}$  ( в результате усложняется состав окалина, за счет FeS она делается менее плотной скорость коррозии увеличивается)
  - $6\text{Cu} + \text{SO}_2 = \text{Cu}_2\text{S} + 2\text{Cu}_2\text{O}$  ( $\text{SO}_2$  дополнительный окислитель, окалина менее плотная)



ВЯТСКИЙ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
УНИВЕРСИТЕТ

## Влияние состава коррозионной среды на скорость химической коррозии

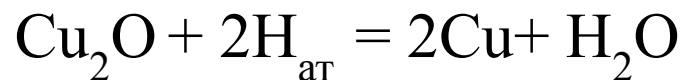
- $\text{H}_2\text{S}$  при низких температурах не опасен, опасность возникает при температурах больших  $300\text{ }^\circ\text{C}$ :
- $$\text{Fe} + \text{H}_2\text{S} = \text{FeS} + \text{H}_2$$
- $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$  – действие этих газов проявляется только при очень высоких температурах  $900\text{ }^\circ\text{C}$  и выше:
- $$\text{Fe}_3\text{C} + \text{CO}_2 = 3\text{Fe} + 2\text{CO}$$
- При высоких температурах  $\text{CO}$  образует карбонилы, они возгоняемые, увеличивают скорость коррозии:
- $$\text{Fe} + 5\text{CO} = \text{Fe}(\text{CO})_5$$



ВЯТСКИЙ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
УНИВЕРСИТЕТ

## Влияние состава коррозионной среды на скорость химической коррозии

В атмосфере, содержащей  $\text{H}_2$ , металл может охрупчиваться (водородная хрупкость). Она чаще наблюдается на железе, но может наблюдаться на  $\text{Cu}$ , хоть и  $\text{H}_{\text{ат}}$  плохо диффундирует в  $\text{Cu}$ :



Сухой  $\text{Cl}_2$  до  $t=300-400^\circ\text{C}$  не опасен. Свыше  $t=500^\circ\text{C}$  появляется

красная окалина:  $2\text{Fe} + 3\text{Cl}_2 = 2\text{FeCl}_3$  (реакция идет с большим

выделением тепла и  $\text{Fe}$  буквально сгорает в атмосфере  $\text{Cl}_2$ .



ВЯТСКИЙ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
УНИВЕРСИТЕТ

## Влияние на кинетику химической коррозии природы металла

Поведение металла при высоких температурах описывается двумя характеристиками:

- **Жаростойкость** – способность металла сопротивляться химической коррозии при высоких температурах.
- **Жаропрочность** – способность металла сохранять свои механические характеристики при высоких температурах.



ВЯТСКИЙ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
УНИВЕРСИТЕТ

## Понятие о жаростойком металле

Жаростойкий металл – это металл который даёт упорядоченный оксид до температуры близкой к температуре плавления. т.е. сохраняет логарифмический закон роста оксидной пленки до температуры плавления



ВЯТСКИЙ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
УНИВЕРСИТЕТ

## Жаростойкие металлы

**Al:**  $t_{\text{пл}} = 658^{\circ}\text{C}$  упорядоченная  
плёнка, упорядоченный оксид  
до температуры плавления  $t_{\text{пл}}$

**Cr:**  $t_{\text{пл}} = 1857^{\circ}\text{C}$

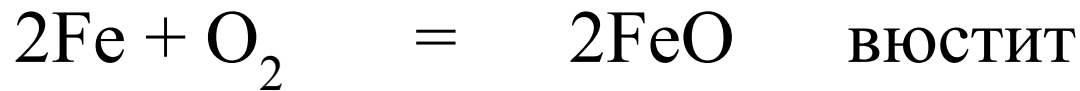
$t_{\text{окалинообразования}} = 1300^{\circ}\text{C}$



ВЯТСКИЙ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
УНИВЕРСИТЕТ

## Поведение железа и его сплавов в условиях химической коррозии

При химической коррозии железа, углеродистых и низколегированных сталей на их поверхности могут образоваться



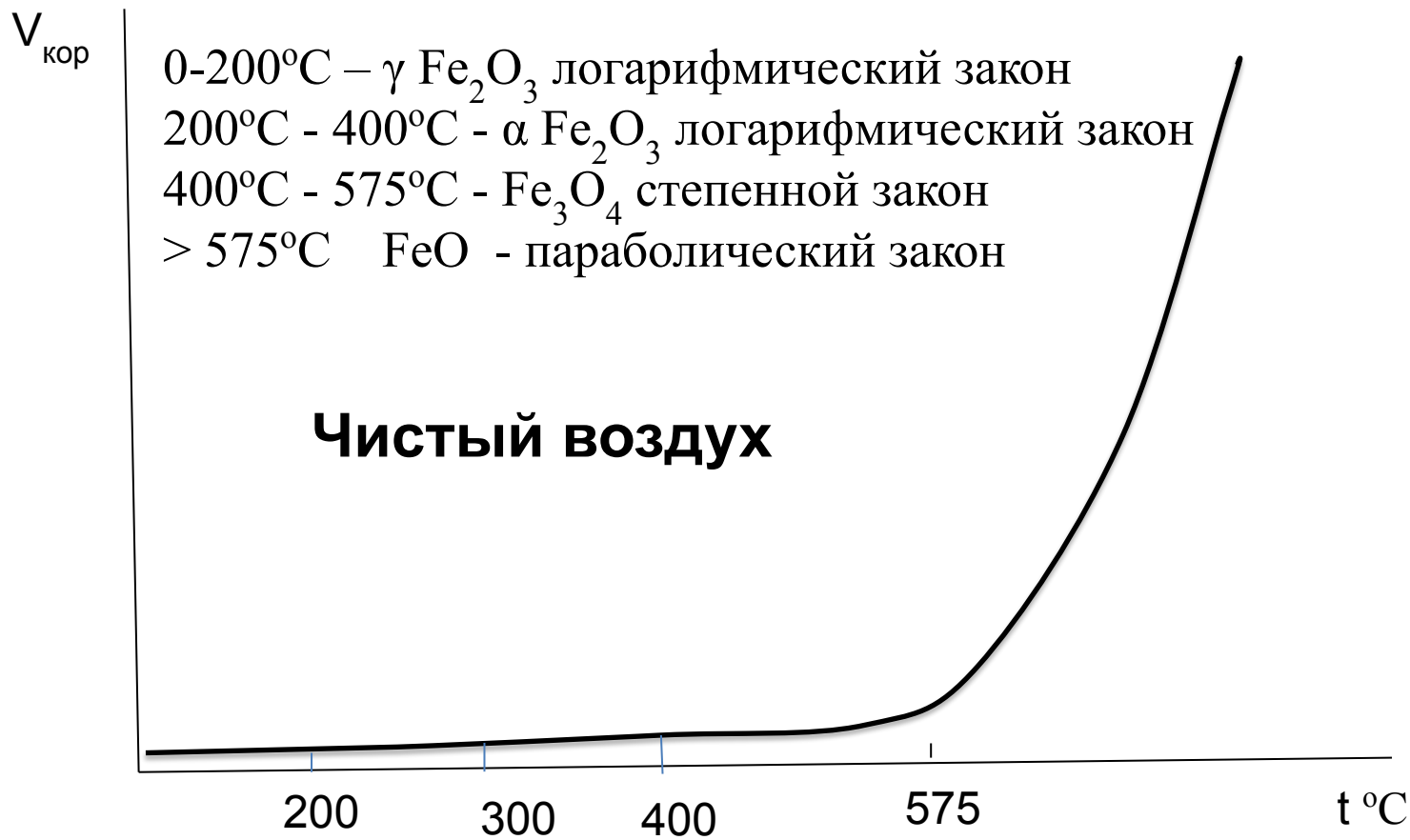
Вюстит – неупорядоченный не плотный оксид

Магнетит и гематит (плотные упорядоченные оксиды)



ВЯТСКИЙ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
УНИВЕРСИТЕТ

## Поведение железа и его сплавов в условиях химической коррозии



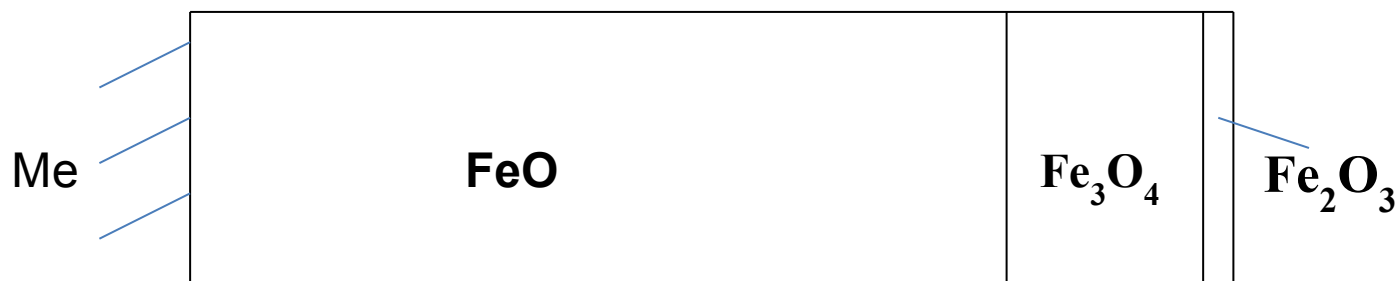




ВЯТСКИЙ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
УНИВЕРСИТЕТ

# Поведение железа и его сплавов в условиях химической коррозии

## Строение окалины



**Соотношение по толщине**





ВЯТСКИЙ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
УНИВЕРСИТЕТ

## Влияние состава коррозионной среды на газовую коррозию СтЗ

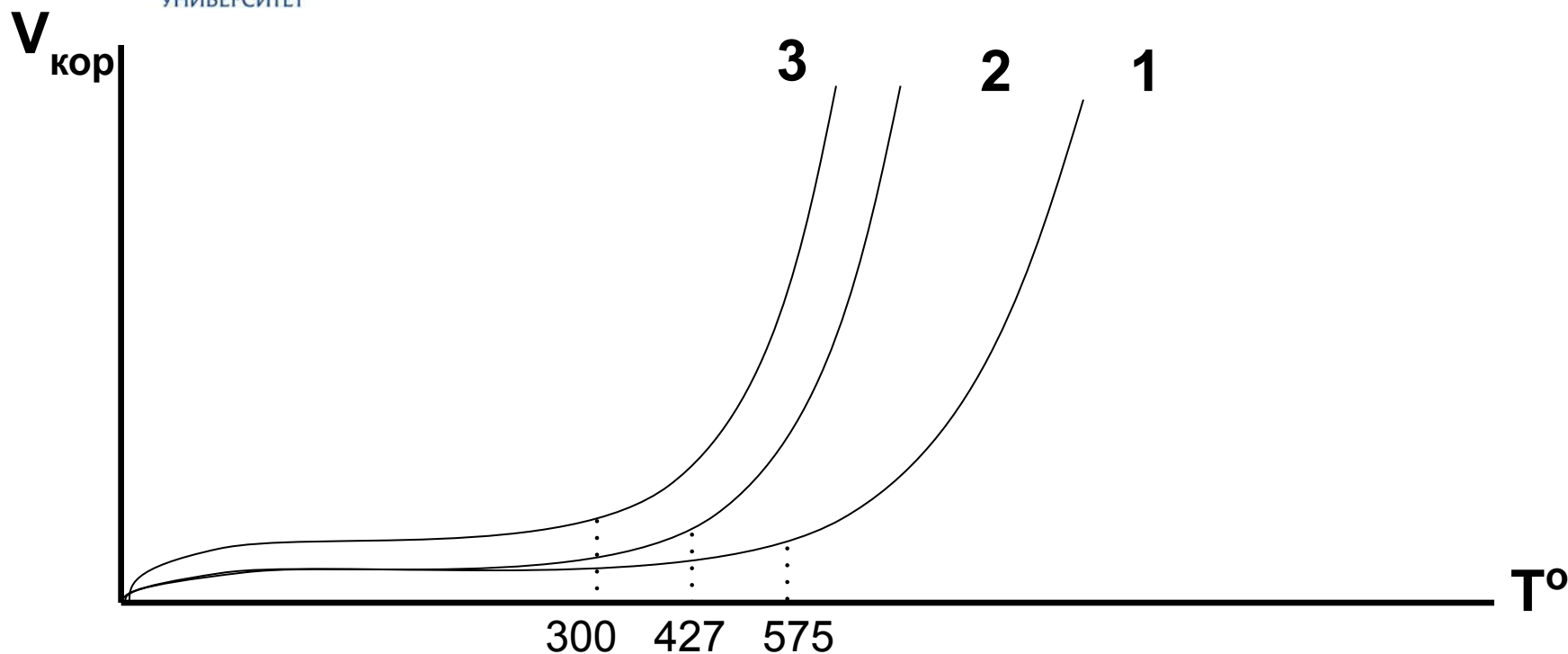


Рис.1.5 Поведение железа в условиях химической коррозии

1 - железо в чистом воздухе

2 - железо в чистом воздухе с 5% парами воды.

3 - железо в воздухе+пары воды + 0,02% серосодержащих газов( $SO_2$ ,  
 $SO_3$ ,  $H_2S$ )



ВЯТСКИЙ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
УНИВЕРСИТЕТ

## Влияние состава коррозионной среды на газовую коррозию Fe

- Наиболее часто встречающаяся ситуация 3, поэтому можно сделать вывод, что реальной температурой окалинообразования железа, углеродистых и низколегированных сталей является **300 ° C**.
- Т.Е. до температуры в **300 ° C** эти материалы в условиях химической коррозии можно не защищать, а выше защита обязательна.



ВЯТСКИЙ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
УНИВЕРСИТЕТ

