

**ТЕОРИЯ КОРРОЗИИ И
ЗАЩИТЫ МЕТАЛЛОВ
(экзамен)**

ПОНЯТИЯ, ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Коррозия - переход компонентов металлического материала в продукты взаимодействия с компонентами среды.

Химическое и (или) электрохимическое взаимодействие металла или сплава и среды изменяет его свойства и нарушает его функции.

Техническая скорость коррозии— это наибольший показатель коррозии, вероятностью превышения которого нельзя пренебречь.

Показатели коррозии

- массовый $j_m = \frac{\Delta m}{S\tau}$ (1) (г/м²с),
- Линейный $j_l = \frac{j_m}{d}$ (2) (мм/год),
- объемный $j_v = \frac{V}{S\tau}$ (3) (м³/с),
- ТОКОВЫЙ $j_i = \frac{j_m}{A} nF$; $j_i = \frac{j_v}{V_M} nF$ (4) (А/м²),
- время до появления первого очага коррозии,
- доля поверхности, занятая продуктами коррозии, количество точек или язв на единице поверхности.

Δm - изменение массы металла,

d - плотность металла,

V - объём выделившегося или
поглощенного газа,

V_M - молярный объем газа.

Классифициция коррозии

по характеру поражения металла:

- **сплошная или общая** (равномерная, неравномерная, избирательная, например, обесцинкование сплавов)
- **местная** (пятнами, язвами, точечная или питтинг, сквозная, нитевидная, поверхностная, межкристаллитная, ножевая и др.);

по условиям протекания:

- газовая, -в жидких металлах,
- в неэлектролитах,
- в электролитах (кислотная, щелочная, в нейтральных средах),
- атмосферная, - почвенная,
- биокоррозия, - электрокоррозия,
- под напряжением и при другом воздействии внешних факторов;

по условиям контакта с агрессивной средой:

- при полном,
- неполном и периодическом погружении,
- струйная,
- щелевая.

Аспекты коррозии:

- **экономический** (прямые и косвенные потери и расходы на противокоррозионную защиту),
- **экологический** (изменение среды влияет на коррозионную стойкость, а коррозия ведет к ухудшению экологической обстановки),
- **технологический** (создание новых технологий и получение с/ч материалов),
- **биомедицинский** (создание протезов),
- **культурный** (сохранение ист. памятников),
- **стратегический** (дефицит металлов).

ХИМИЧЕСКАЯ КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ

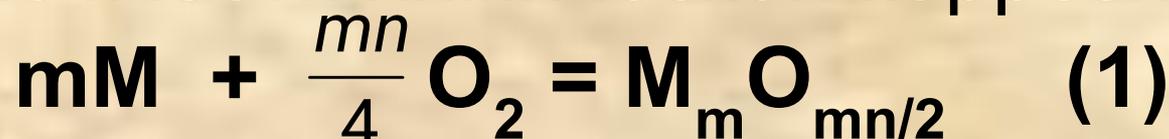
Химическая коррозия – процесс, при котором окисление M и восстановление Ox коррозионной среды (чаще всего O_2) протекает в одном акте при их непосредственном контакте.

Наиболее распространена газовая высокотемпературная коррозия. Коррозионная стойкость при высоких t называется **жаростойкостью**, а способность сохранять механические свойства - **жаропрочностью**.

Термодинамика, кинетика и механизмы химической коррозии

Необходимым условием протекания процесса является термодинамическая неустойчивость М в среде, когда при окислении (1) $\Delta G < 0$.

Из уравнения изотермы химической реакции (2) следует условие возможности химической коррозии (3)



$$\Delta G = RT \ln(P_{O_2})^{-mn/4} - RT \ln(P^\circ_{O_2})^{-mn/4} \quad (2)$$

$$P_{O_2} > P^{\circ}_{O_2} \quad (3)$$

где n –валентность M , P_{O_2} - парциальное давление O_2 в газе , $P^{\circ}_{O_2}$ – его равновесное значение , т.е. давление диссоциации оксида.

Для технических металлов в воздушной атмосфере $P_{O_2} \gg P^{\circ}_{O_2}$. Исключение составляют Au , а также Ag и Cu при повышенных t .

Кинетика окисления определяется свойствами образующейся пленки оксида: **сплошности, однородности и проницаемости**. Чем выше защитные свойства пленки, тем меньше ее толщина. **Условие сплошности основано на соотношении Δ молярных объемов металла V_M и оксида $V_{M_mO_n/2}$**

$$1 < V_{MmOmn/2} / V_M < 2,5 \quad (4)$$

$\Delta < 1$ - пленка несплошная, $\Delta > 2,5$ - возникают внутренние напряжения, разрушающие пленку.

Кинетика коррозии определяется механизмом, т.е. последовательностью стадий с указанием лимитирующей.

Стадии

- Массоперенос окислителя в газовой фазе к поверхности M ,
- его диссоциативная хемосорбция,
- химическая реакция образования оксида,
- массоперенос катионов M^{n+} и O^{2-} в фазе оксида,
- возгонка летучего оксида.

Первая и последняя стадии обычно не лимитируют процесса. Кинетика описывается законами роста пленок во времени t .

При пористой незащитной пленке наиболее замедлена химическая стадия и коррозия описывается линейным законом:

$$d\delta/dt = k_c C_{ox} \quad (5)$$

$$\delta = \delta_0 + k_c C_{ox} t \quad (6)$$

где δ - толщина пленки или масса окислившегося M , δ_0 относится к исходному значению при $\tau = 0$ (воздушная пленка), обычно $\delta_0 \approx 0$, k_c – константа скорости. Линейный закон характерен для ζ и $\zeta/3 M$ (кроме Ve), где $\Delta < 1$; при образовании летучих оксидов (W, Mo) и при малых τ для большинства M .

Толстые пленки (окалины): коррозия протекает с **диффузионно-кинетическим** или **диффузионным** контролем. Зона роста пленки, где химическая реакция находится внутри, а расстояние до нее от границ раздела **пленка – М** и **пленка - газ** зависит от соотношения $D_{O^{2-}}$ и $D_{M^{n+}}$.

Чаще зоны роста ближе к наружной поверхности.

При соизмеримых скоростях окисления и стационарной диффузии:

$$d\delta/d\tau = k_c C = D (C_0 - C)/\delta \quad (7)$$

где C_0 и C – концентрации реагента в объеме и в зоне роста. Из (7) получаем сложно-параболический закон:

$$\delta^2/2D + \delta/k_c = \text{const} + C_0\tau \quad (8)$$

При $\text{const}=0$ записывает уравнением (9) или (10)

$$\delta^2 + k_1\delta = k_2\tau \quad (9)$$

$$\delta^p = k\tau, \quad (10)$$

где $1 < p < 2$. Если $D \gg k_c$, уравнение (8) переходит в (6), а при $D \ll k_c$, т.е. при диффузионном контроле с учетом того, что $C=0$, - в параболический закон (11).

$$\delta^2 = 2DC_0\tau + \text{const} \quad (11)$$

При низких $t < 150-300^\circ\text{C}$ диффузия в пленке затруднена, а электроны туннелируют через нее. За счет повышенных $C_{M^{n+}}$ на границе **М-оксид** и на границе **оксид-газ** возникает сильное электрическое поле и ускоряется миграция ионов. При этом возможны следующие варианты.

При контроле процесса переносом электронов путем туннельного эффекта имеет место логарифмический закон:

$$d\delta/dt = k_3 C \exp(-p) \quad (12)$$

$$\delta = \text{const} + k_4 \lg t \quad (13)$$

При замедленной стадии переноса катионов в электрическом поле работает квадратичная парабола (14), (15) для полупроводников **n- типа** и кубическая (16), (17) для полупроводников **p-типа**.

$$d\delta/d\tau = A_1/\delta \quad (14)$$

$$\delta^2 = 2A_1\tau + \text{const} \quad (15)$$

$$d\delta/d\tau = A_2/\delta^2 \quad (16)$$

$$\delta^3 = 3A_2\tau + \text{const} \quad (17)$$

Для очень тонких пленок из полупроводника **n-типа** при высоком градиенте потенциала, когда процесс лимитируется выходом ионов с поверхности М, соблюдается обратный логарифмический закон:

$$\delta^{-1} = A_3 - k_5 \ln t \quad (18)$$

Закон роста пленок, особенно толстых, может меняться во времени: **линейный,**

сложно-параболический, параболический, что сопровождается ростом защитных свойств пленки. В толстые пленки входят все устойчивые оксиды и в идеальном случае образуются многослойные пленки, где от внутренней границы к внешней убывает содержание M, например,



Газовая высокотемпературная коррозия

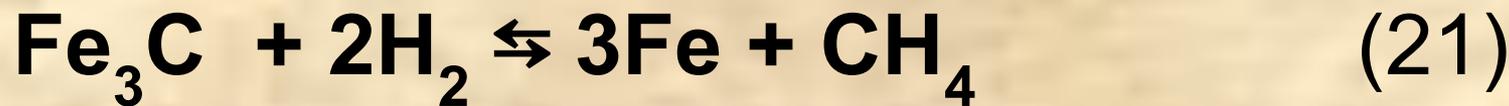
При $\Delta < 1$ процесс самоускоряется и наступает возгорание.

Для технически важных М (Fe, Ni, Cu, Mn, Ti) при снижении t растет показатель степени в параболе и возможен переход к логарифмическому закону. При растрескивании пленки показатель степени падает.

- Неблагородные металлы как компоненты жаростойких сплавов и покрытий (Zn, Al, Cr) дают пленки с высокой защитной способностью, которые растут по логарифмическому закону.
- При образовании летучих оксидов на V, W, Mo, Ru, Os процесс определяется скоростью возгонки. Благородные металлы термодинамически устойчивы.

При газовой коррозии возможна высокотемпературная пассивация, когда рост скорости по мере увеличения при некотором критическом времени меняется на резкое падение за счет создания условий для формирования высокозащитной пленки. Критическое время падает с ростом скорости газового потока.

В слабоокислительных средах, где образование окалина затруднено, возможны науглероживание и обезуглероживание сталей с участием цементита:



В основе обезуглероживания лежит процесс разложения цементита. Сталь теряет способность закаливаться и снижает прочность. При возрастании в газе содержания CO , H_2 и CH_4 обезуглероживание снижается и становится возможным науглероживание.

Особые виды газовой коррозии: **образование водородной хрупкости и ванадиевая коррозия.** В водородной атмосфере кроме обезуглероживания снижение жаропрочности обусловлено абсорбцией водорода, образованием твердого раствора водорода в железе и появлением растрескивания по границам зерен из-за образования H_2O и CH_4 .

Несмотря на очистку стали от ванадия, он попадает в виде продуктов горения жидкого топлива. Оксиды ванадия катализируют окисление по реакциям (22), (23), а легкоплавкий V_2O_5 , особенно при наличии соединений щелочных металлов, флюсует соединения окарины.

