

### ЛЕКЦІЯ 3. «ХІМІЧНА КОРОЗІЯ»

Результатом корозійного процесу є перехід атома металу з металевих ґрат в іонний стан, тобто утворення розчинних, типу окислу, гідроокису або складніших комплексних з'єднань металу. Залежно від шляху, по якому здійснюється цей перехід, слід розрізняти два основні можливі механізми корозійного процесу - хімічний і електрохімічний.

Під **хімічною корозією** мають на увазі взаємодію металевої поверхні з навколишнім середовищем по механізму хімічних гетерогенних реакцій, тобто коли атом металу з валентними електронами, що знаходяться в його сфері, безпосередньо взаємодіє з молекулою реагенту, наприклад кисню, води, кислоти. Звідси, перехід металу в іонний стан (окислення металу) і відновлення окислювального компонента не є незалежними зв'язаними стадіями, розділеними в часі або просторі (як при електрохімічній корозії), а відбуваються одночасно. В даному випадку не передбачається перехід валентного електрона атома металу до частинки реагенту відновника (акцептору) через компактний метал. Електронний перехід здійснюється безпосередньо від атома металу до акцептора і, отже, цей механізм не вимагає існування вільних електронів в металі і іонів в розчині (хоча їх наявність також не перешкоджає протіканню реакції по цьому механізму).

Прикладом хімічної корозії є взаємодія металу з рідкими неелектропровідними середовищами (бензином, нафтою, розплавленою сіркою та ін.) або сухими газами. Практично найбільш важливим видом хімічної корозії є **газова корозія**, тобто процес окислення металу (взаємодія з киснем) або хімічна взаємодія металів з активними газовими середовищами (сірчистий газ, сірководень, галоїди, водяні пари, вуглекислота і ін.) при підвищених температурах.

Багато відповідальних деталей інженерних конструкцій сильно руйнуються від газової корозії (лопатки газових турбін, сопла ракетних

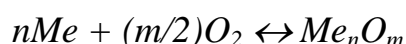
двигунів, елементи електродвигунів, колосники печей і так далі). Великі втрати від газової корозії несе металургійна промисловість при процесах гарячої обробки металів.

Механізм хімічного (газового) окислення металів представляється в основному як рух часток, що дифундують та беруть участь в реакції окислення з утворенням продуктів окислення - плівки. Залежно від основного напрямку руху часток, що дифундують, визначається і зона зростання плівки. Можливі три випадки, що обумовлюють ту або іншу зону зростання плівки: а) зовнішня поверхня плівки - при дифузії іонів металу і електронів через плівку назовні і взаємодії їх з атомами окислювача (киснем повітря); б) межа між плівкою і металом - при дифузії через плівку головним чином окислювача і взаємодії його з металом; в) усередині плівки - при зустрічній дифузії зі відповідними швидкостями металу і кисню. Для більшості реакцій окислення характерний перший випадок, що пояснюється помітно меншою величиною радіусів іонів металу в порівнянні з радіусом іона кисню. У загальному випадку можна вважати, що від металу через плівку дифундують іони металу і електрони, а у зворотному напрямі, вглиб плівки, атоми окислювача. На газову корозію металів окрім розібраних причин, впливають і багато інших чинників, пов'язаних із зовнішніми причинами. Особливо сильно на газову корозію впливає склад газової фази.

На більшості металів при зіткненні з повітрям навіть при кімнатній температурі мимоволі утворюється невидима якнайтонша захисна плівка окисної природи. Така плівка часто значною мірою змінює поведінку самого металу. Так, наприклад, поверхня заліза, отримана у вакуумі, не взаємодіє з концентрованою азотною кислотою, тоді як поверхня заліза, що знаходилася в контакті з повітрям, пасивується в тієї ж кислоті. Товщина природно утворених плівок на металах різна - від мономолекулярної до  $400 \text{ \AA}$ , тобто такі плівки невидимі. Встановлено, що більшість плівок мають кристалічну структуру, проте дуже тонкі захисні плівки, утворені при порівняно низьких температурах, можуть бути і аморфними. Припускають, що якнайтонші плівки

безпористі, тоді як тонкі плівки і тим більше плівки середньої товщини і товсті містять найдрібніші пори. У ряді випадків структура захисних плівок не відрізняється від структури відповідного фазового оксиду (наприклад,  $Fe_2O_3$ ,  $Cu_2O$ ). Проте відомі плівки на металах, структура яких помітно відрізняється від фазового оксиду металу.

Найбільш поширені процеси газової корозії в результаті окислення металів при високих температурах киснем повітря по реакції



або киснем топкових газів.

Можливість протікання наведеної реакції залежить від пружності дисоціації оксиду при даній температурі. Якщо пружність дисоціації оксиду мала, то реакція протікає зліва направо. Якщо пружність дисоціації оксиду велика, то окислення не буде, тобто оксид металу при цій температурі існувати не може. Пружність дисоціації оксидів металів зростає з підвищенням температури, тобто термодинамічна спорідненість металу до кисню з підвищенням температури падає.

Проте пружність дисоціації оксиду металу свідчить лише про можливість протікання газової корозії в окислювальному середовищі. Визначальними в розвитку газової корозії є властивості виникаючих захисних плівок, головними з яких є суцільність, однорідність і ступінь їх опору корозії.

Якщо захисна плівка, що утворилася, суцільна, безпориста, то вона гальмує подальше окислення металу і, навпаки, несцільна, пориста плівка не створює міцного захисту металу від подальшого окислення.

**Піллінг і Бедворте** вперше встановили наступну закономірність. Метали, для яких відношення об'єму виникаючого оксиду  $V_{ок}$  (см<sup>3</sup>), до об'єму металу  $V_{Me}$  (см<sup>3</sup>), що створює цей оксид, більше одиниці, стійкі в умовах високотемпературного окислення, тобто на них утворюються плівки, що володіють хорошими захисними властивостями.

Наведену закономірність можна представити у вигляді наступного співвідношення:

$$\frac{V_{\text{ок}}}{V_{\text{Me}}} = \frac{Md_{\text{Me}}}{nD_{\text{ок}}A} > 1$$

де  $A$  – атомна вага металу;  $d_{\text{Me}}$  – щільність металу,  $\text{г/см}^3$ ;  $M$  – молекулярна вага оксиду;  $n$  – число атомів металу в молекулі оксиду;  $D$  – щільність оксиду,  $\text{г/см}^3$ . Це рівняння отримало назву **умови суцільності плівок**.

Внаслідок того, що стійкість металу проти окислення залежить не тільки від суцільності, але й від ряду інших властивостей плівки, рівняння в такому вигляді дозволяє тільки приблизно судити про хімічну стійкість металів в умовах газової корозії.

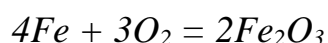
В реальних умовах росту плівки у неї можуть виникати такі внутрішні напруження, що починають руйнувати її і тим самим значно зменшувати її захисні властивості. Отже плівки, для яких  $\frac{V_{\text{ок}}}{V_{\text{Me}}} \gg 1$  не можуть бути захисними, наприклад  $\text{MoO}_3$  або  $\text{WO}_3$ . Таким чином, приблизно можна вважати, що захисними можуть бути плівки при дотриманні умови

$$2,5 > \frac{V_{\text{ок}}}{V_{\text{Me}}} > 1$$

Хоча умова суцільності виведена для оксидних плівок, її також можна використовувати і до інших плівок продуктів корозії на металах.

## 1. Газова корозія та її кількісні показники

Газова корозія зустрічається досить часто. З нею ми стикаємося при корозії металів у печах, вихлопних трубах та ін. Найбільш небезпечними для металів компонентами газового середовища є кисень  $\text{O}_2$ , пари води  $\text{H}_2\text{O}$ , оксид вуглецю (IV)  $\text{CO}_2$ , оксид сірки (IV)  $\text{SO}_2$ . Корозійне руйнування заліза і його сплавів на повітрі обумовлено окисленням його киснем:



З підвищенням температури швидкість газової корозії збільшується.

Корозія металу при його нагріванні в печах – це чисто хімічний процес. В результаті хімічної взаємодії заліза з киснем повітря на його поверхні утворюється шар оксидів – окалина. Відношення об'єму оксиду, що утворюється до об'єму вихідного металу (заліза) більше за одиницю, або, іншими словами, шар продуктів корозії (оксидів) виявляється суцільним. Тому кінетика росту плівки оксидів визначається швидкістю дифузії молекул кисню в шарі оксиду (при більш точному розрахунку необхідно враховувати швидкість дифузії атомів металу, що рухаються назустріч молекулам кисню).

Залежно від місця взаємодії атомів металу з киснем утворюються різноманітні оксиди заліза. На зовнішній стороні плівки оксиду, де є велика кількість кисню, утворюються вищі оксиди  $Fe_2O_3$ , на внутрішній стороні оксидного шару, де кисню менше, утворюється  $FeO$ . Відповідно з цими особливостями окалина уявляє собою багат шарове покриття, яке складається з шару  $FeO$ , що безпосередньо примикає до металу, шару  $Fe_3O_4$  і зовнішнього шару окалини, що складається з  $\alpha$  і  $\gamma$ - $Fe_2O_3$ . Властивості цих оксидів найвищою мірою залежать від температури. Так, наприклад,  $FeO$  (вюстит) стійкий вище  $570^\circ C$ , а при більш низьких температурах він розпадається на  $Fe$  і  $Fe_3O_4$  ( $4 FeO = Fe + Fe_3O_4$ ). Полуторний оксид  $Fe_3O_4$  (магнетит), що утворюється при розпаді  $FeO$ , стійкий в окислювальному середовищі, починаючи від кімнатної температури і до  $220^\circ C$ . При  $220^\circ C$  спостерігається перехід магнетиту в  $\gamma$  -  $Fe_2O_3$ , а при підвищенні температури до  $550^\circ C$   $\gamma$ - $Fe_2O_3$  переходить в  $\alpha$ -  $Fe_2O_3$  (гематит). Гематит або немагнітний оксид заліза стійкий до температури плавлення ( $1565^\circ C$ ).

Кількість окалини, що утворюється на поверхні заліза, залежить не тільки від часу, але й від температури.

Масу окалини  $m$  (г/м<sup>2</sup>) можна розрахувати за наступною формулою Марковича:

$$m = 4,3623 - 0,0075\tau^{0,25}(1500 - t),$$

де  $\tau$  – час, мін;  $t$  - температура, °C.

Швидкість корозії може бути визначена в результаті вивчення залежності змінення якогось показника процесу в часі. Частіше за все на практиці визначають середню інтегральну швидкість процесу за якийсь час  $\tau$ :

$$V_{cp} = \Delta y / \Delta \tau$$

де  $y$  - характеристика властивостей матеріалу, що змінюється в часі.

Найбільш часто користуються наступними показниками процесу корозії:

1. Глибинний показник корозії:

$$K_n = \Delta \Pi / \Delta \tau,$$

де  $\Delta \Pi$  - глибина (середня або максимальна) корозійного руйнування;

$\Delta \tau$  - час корозії.

2. Показник змінення товщини плівки продуктів корозії, що утворюється на металі:

$$K_n = \Delta h / \Delta \tau,$$

де  $\Delta h$  - змінення товщини плівки продуктів корозії, що утворюється на металі;

$\Delta \tau$  - час корозії.

3. Показник змінення маси:

$$K_m = \Delta m / S * \Delta \tau,$$

де  $\Delta m$  – змінення маси кородуючого металу;

$S$  – поверхня корозії;

$\Delta \tau$  – час корозії.

4. Об'ємний показник корозії:

$$K_v = \Delta V / S * \Delta \tau,$$

де  $\Delta V$  – об'єм газу, що виділяється або поглинається в процесі корозії, зведений до нормальних умов;

$\Delta t$  - час корозії;

$S$  - поверхня корозії.

5. Механічний показник корозії:

$$K_{\sigma} = (\Delta\sigma/\Delta t) * 100\%,$$

де  $\Delta\sigma$  - відносне зміння характеристики механічної властивості;

$\Delta t$  – час корозії.

6. Показник зміння електричного опору:

$$K_R = (\Delta R/\Delta t) * 100\%,$$

де  $\Delta R$  – відносне зміння електроопору зразку;

$\Delta t$  - час корозії.

## 2. Вплив зовнішніх і внутрішніх чинників на хімічну корозію

Швидкість і характер процесу хімічної корозії металів залежать від багатьох чинників. **Зовнішніми** називають чинники, пов'язані зі складом корозійного середовища і умовами корозії (температура, тиск, швидкість руху середовища та ін.). **Внутрішніми** називають чинники, пов'язані зі складом і структурою сплаву, внутрішньою напругою в металі, характером обробки поверхні та ін. Розглянемо докладніше головні з них.

**1. Температура.** Температура дуже сильно впливає на швидкість процесів хімічної корозії металів. З підвищенням температури процеси окислення металів протікають значно швидше, не дивлячись на зменшення їх термодинамічної можливості. Коливання температури, особливо поперемінні нагрівання і охолодження, збільшують швидкість окислення металів, оскільки в захисній окисній плівці внаслідок виникнення в ній термічної напруги утворюються тріщини і вона може відшаруватися від металу.

**2. Склад газового середовища.** Вплив складу газового середовища на швидкість корозії металів великий, специфічний для різних металів і змінюється з температурою. Склад газового середовища має великий вплив на швидкість окислення заліза і сталі. Особливо сильно впливають кисень, з'єднання сірки і водяні пари. Насичення повітря парами води збільшує швидкість корозії сталі в два-три рази. За наявності в газовому середовищі з'єднань сірки залізо і сталь часто піддаються міжкристалтній корозії, особливо при температурах вище 1000 °С. Якщо газовим середовищем є продукти горіння палива, то газова корозія вуглецевих і низьколегованих сталей тим сильніша, чим вище коефіцієнт витрати повітря, з яким згоряє паливо. Присутність в газовому середовищі  $SO_2$  значно збільшує корозію вуглецевих сталей. Значний вплив на корозію сталей і сплавів мають продукти горіння палива, що містять ванадій.

**3. Тиск газів.** При зниженні парціального тиску окислювального компонента нижче за тиск дисоціації сполуки, що утворюється, метал стає термодинамічно стійким і його окислення припиняється. Якщо швидкість окислення металу визначається швидкістю поверхневої реакції, то швидкість окислення пропорційна кореню квадратному з величини тиску газу. Така закономірність спостерігається, якщо газ впливає на незахищену поверхню металу, тобто у відсутності захисної плівки. Якщо швидкість загальної реакції взаємодії металу з газовою фазою визначається швидкістю процесу дифузії в шарі створеного продукту корозії, то залежність швидкості окислення від тиску окислювального газу може бути абсолютно іншою і різною для різних поверхневих сполук. Швидкість дифузії реагентів в захисних плівках залежить від концентрації в них дефектів. Вплив тиску окислювального газу на концентрацію дефектів також позначається на швидкості дифузії реагентів.

**4. Високотемпературна пасивація.** По Вагнеру, метал або сплав можна назвати пасивним, коли кількість, принаймні, одного компонента, що витрачається в хімічній або електрохімічній реакції за один і той же час, значно менше при його більшій спорідненості до кисню, чим при меншій.



Явище високотемпературної пасивації (тобто значного уповільнення корозійного процесу при тиску вище за критичний) характерне для цілого ряду металів (*Ti, Ni, Cr* і ін.).

**5. Швидкість руху газового середовища.** Експериментальні дані про вплив швидкості руху газового середовища на швидкість окислення металів, згідно з яким вже при невеликих швидкостях газового потоку досягаються граничні значення швидкості окислення металів при даній температурі, вказують на те, що окислення металів, які створюють при окисленні напівпровідникові оксиди *p-типу*, контролюється не тільки дифузією реагентів через шар окалини, але й перенесенням окислювача до поверхні розділу окалина - газ, тобто зовнішньою масопередачею. Таким чином, збільшення швидкості руху газового середовища якоюсь мірою еквівалентно підвищенню парціального тиску окислювача.

**6. Режим нагріву.** Коливання температури при нагріві або експлуатації металів при високих температурах, особливо змінні нагрівання і охолодження, збільшують швидкість окислення металів, наприклад, заліза і сталей, оскільки в захисній окисній плівці унаслідок виникнення в ній термічної напруги утворюються тріщини, і вона може відшаровуватися від металу, тобто порушується збереження захисної плівки у зв'язку з низькою її термостійкістю. У ряді випадків термостійкість може бути підвищена за рахунок внутрішнього окислення сплаву, що сприяє встановленню окалини в метал.

**7. Склад сплаву.** Захисні властивості плівки продуктів корозії і, отже, корозійна стійкість сплаву залежать від його складу. Стосовно найбільш важливого і поширеного матеріалу - сплавів на залізній основі і найбільш поширеного процесу хімічної корозії металів - газової корозії - можна відзначити наступне. При високих температурах (від 800°C і вище) зі збільшенням вмісту вуглецю в сталі швидкість її окислення і зневуглецювання зменшується внаслідок більш активного утворення *CO*, що знижує

окислювальний потенціал газової фази. Сірка, фосфор, нікель, марганець практично не впливають на швидкість окислення заліза. Титан, мідь, кобальт, берилій помітно знижують швидкість окислення заліза. А такі елементи, як хром, алюміній, кремній сильно уповільнюють окислення заліза.

**8. Структура металу.** Характер зміни структурної залежності швидкості окислення заліза в області алотропічного перетворення вказує на те, що при високих температурах більш жаростійкою є аустенітна структура, при якій спостерігається повільніше зростання швидкості окислення із збільшенням температури. Менша жаростійкість двофазних сталей пов'язана з більшою неоднорідністю захисної окисної плівки, по складу і розподілу в ній внутрішньої напруги, що виникає в процесі її зростання, що приводить до великої неоднорідності захисних властивостей і часткового саморуйнування цієї плівки.

**9. Деформація металу.** Попередня деформація може впливати на окислення сталі при температурах, що не перевершують температуру рекристалізації. Встановлено, що попередня деформація металу дещо прискорює окислення в його початковій стадії унаслідок підвищеної енергії металу і впливу на структуру первинної окисної плівки, що утворюється, а напруга, що розтягує, збільшує можливість протікання місцевої, зокрема, міжкристалітної, корозії.

**10. Характер обробки поверхні металу.** Чим ретельніше оброблена поверхня сталі, тим менше швидкість її окислення. Це обумовлено не тільки відмінністю дійсних початкових поверхонь металу, що окислюється, але і гіршим збереженням захисних плівок на нерівних поверхнях, а також збільшенням мікрогетерогенності окисної плівки на цих поверхнях, що погіршує її захисні властивості.