

# Основы химической коррозии

# Термодинамика химической коррозии

Первопричиной химической коррозии металлов является их **термодинамическая неустойчивость** в различных средах при данных внешних условиях.

Стремление металла перейти из металлического в ионное состояние характеризуется величиной **уменьшения свободной энергии**, что и составляет сущность процесса химической коррозии.

В качестве критерия равновесия и самопроизвольности процессов коррозии металлов наиболее удобно пользоваться изобарно-изотермическим потенциалом.

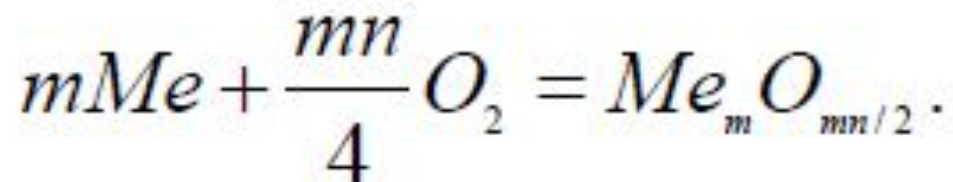
$\Delta G$  – функцией состояния системы, убыль которой в обратимом процессе при постоянных давлениях и температуре равна максимальной полезной работе.

Таким образом, процесс можно охарактеризовать тремя состояниями системы:

- 1) коррозионный процесс невозможен  $\Delta G > 0$ ;
- 2) коррозионный процесс возможен  $\Delta G < 0$ ;
- 3) система находится в равновесии  $\Delta G = 0$ .

Наиболее общим методом расчета  $\Delta G$  является определение его из данных химического равновесия по уравнению изотермы химической реакции.

Так, для наиболее распространенного процесса коррозии металлов реакция окисления металла кислородом описывается уравнением:



Уравнение изотермы химической реакции будет представлено следующим образом:

$$\Delta G_T = RT \ln \frac{1}{P_{O_2}^{m_a n / 4}} + \Delta G_T^0,$$

где  $P_{O_2}$  – парциальное давление кислорода;

$\Delta G_T^0 = -RT \ln T_p$  – изменение стандартного изобарно-изотермического потенциала;

$m_a$  – число атомов металла в молекуле оксида;

$n$  – валентность металла.

## По уравнению можно оценить возможность протекания процесса

Так, если  $P_{O_2} > (P_{O_2})_{равн}$ , то процесс окисления возможен, так как  $\Delta G < 0$ .

Если  $P_{O_2} < (P_{O_2})_{равн}$ , то процесс окисления невозможен, поскольку  $\Delta G > 0$ .

Большинство коррозионных реакций являются обратимыми, и при помощи законов термодинамики можно определить вероятность образования соединения.

Изменение внутренней энергии связано с количеством выделяемой теплоты  $Q$  и величиной совершаемой

$$\Delta U = Q - A.$$

Энергия вещества при постоянном давлении характеризуется энтальпией:

$$H = U + PV.$$

$$\Delta H_p = -Q,$$

где  $\Delta H_p$  – энтальпия при постоянном давлении

Движущей силой процесса является **изобарно-изотермический потенциал**

$\Delta G$ , который является свойством вещества, выражающим одновременно как **энтальпию**, т.е. энергию, так и **энтропию** – степень беспорядка. Эти величины связаны уравнениями:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S;$$

$$\Delta G = -RT \ln K,$$

$K$  – константа равновесия.



# **Структура металлов и ее влияние на коррозионные процессы.**

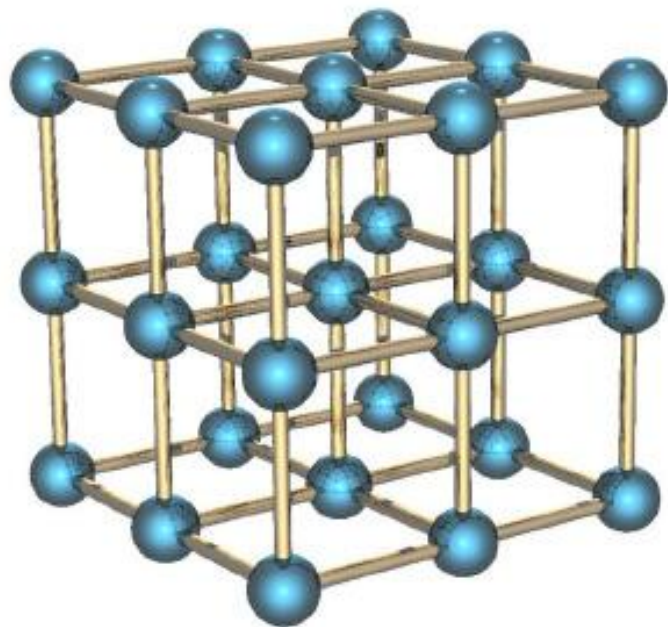
***вливают на процесс коррозии:***

- Механизм образования поверхностных соединений.
- Адгезия поверхностных соединений к металлу

**Эти показатели во многом определяются структурой и составом металла**

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

Металлы имеют кристаллическую структуру, в узлах которой расположены положительно заряженные ионы, а электроны свободно перемещаются в металле.



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*

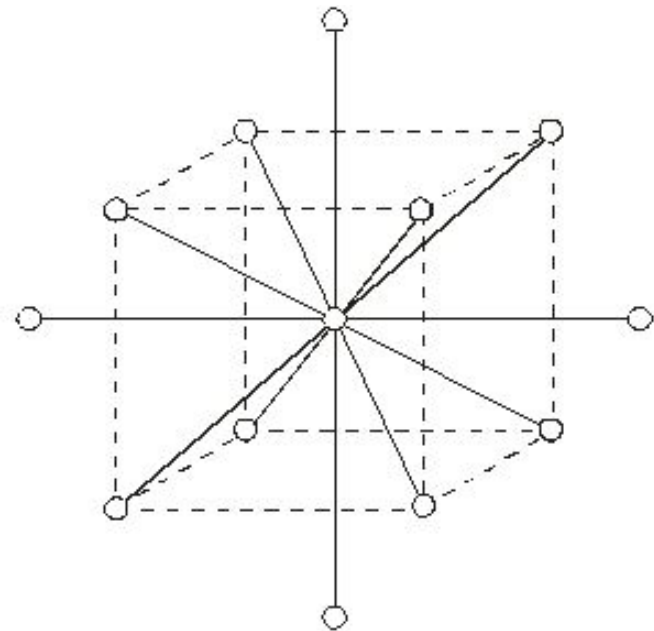
# Кристаллические структуры металлов

## 1. Объемноцентрированная кубическая решетка (ОЦК)

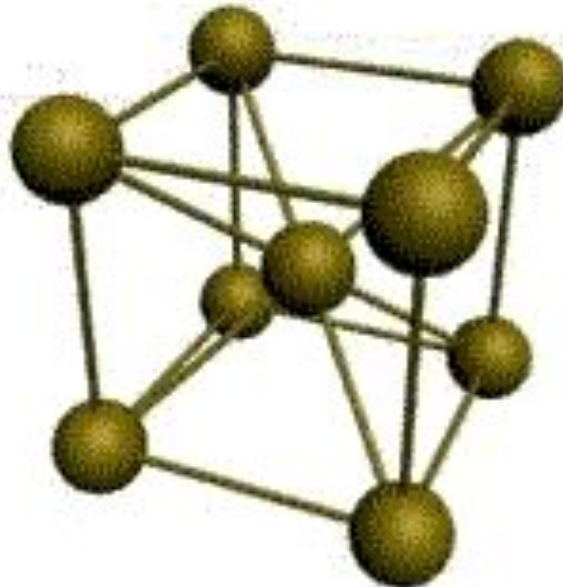
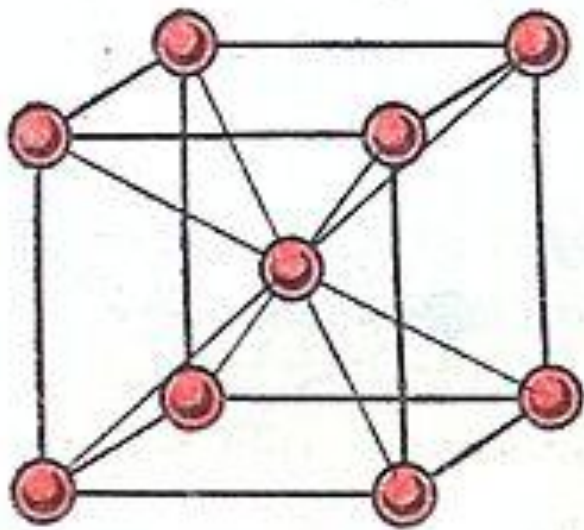
(Na, K,  $\alpha$ -Fe,  $\delta$ -Fe, V, Cr, Mo, W)

координационное число: к.ч. = 8

коэффициент упаковки:  $\rho = 68 \%$



Решетка, у которой кроме вершин атомом или ионом занят центр, называется **объемно-центрированной**. Такое кристаллическое строение имеют литий, натрий, калий, ванадий, хром,  $\alpha$ -железо (при температурах до  $912^\circ\text{C}$ ).

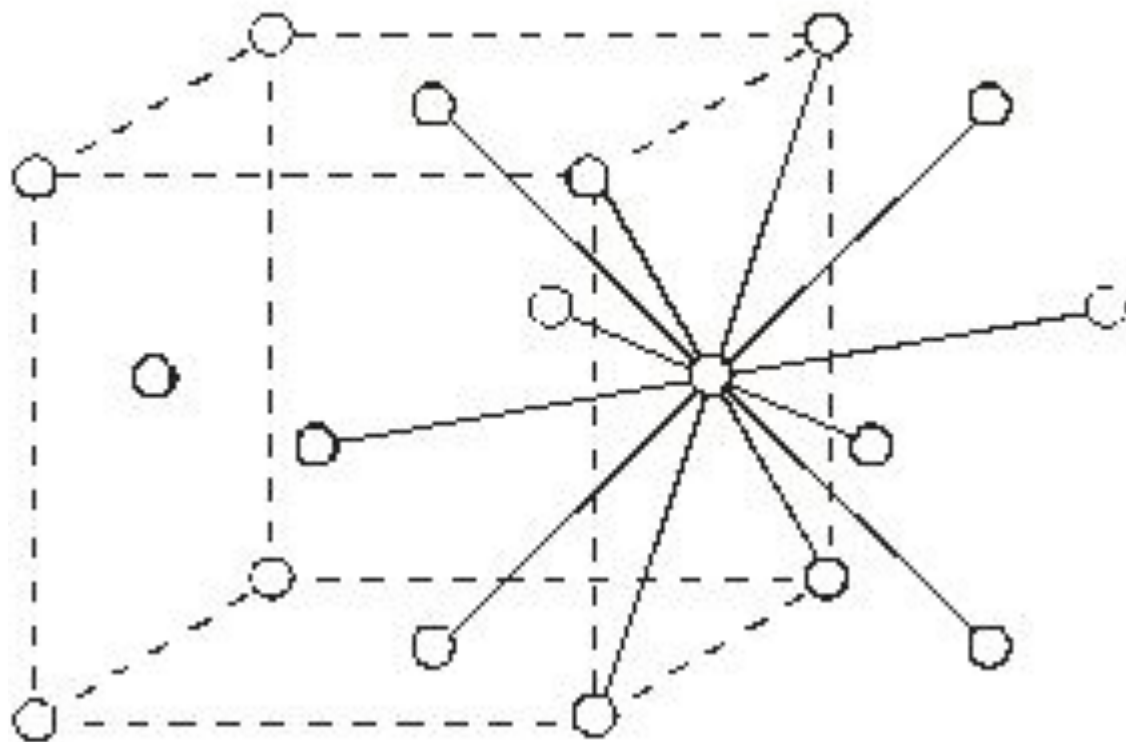


## 2. Гранецентрированная кубическая решетка (ГЦК).

Решетка куба с центрированными гранями ( $\gamma$ -Fe, Al, Ag, Ni, Pb, Cu, Ca, Ir, Pt, Pd, Au).

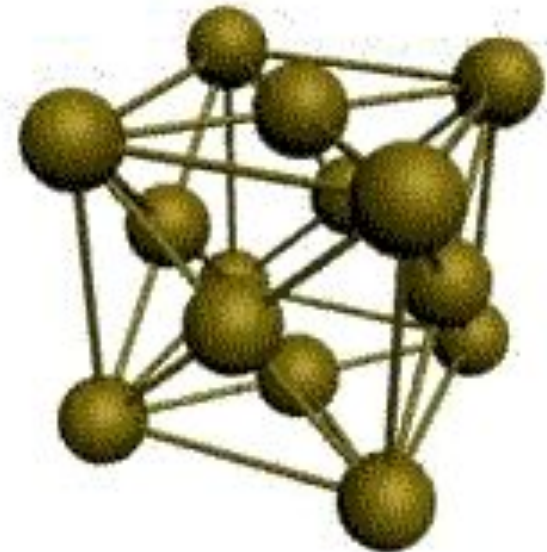
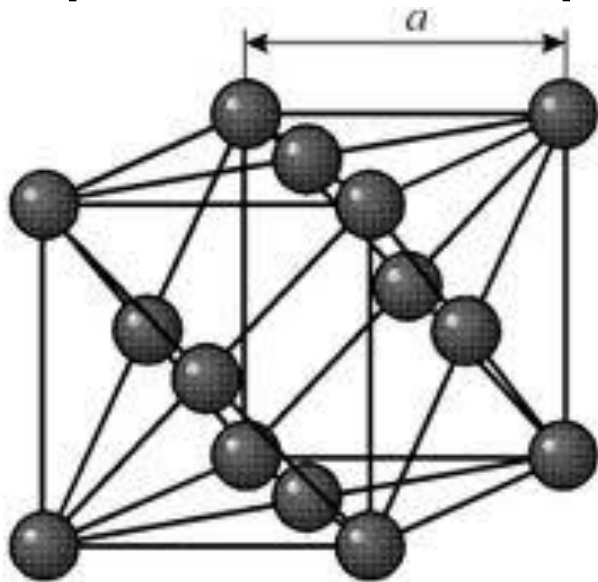
$$\text{к.ч.} = 12$$

$$\rho = 74 \%$$

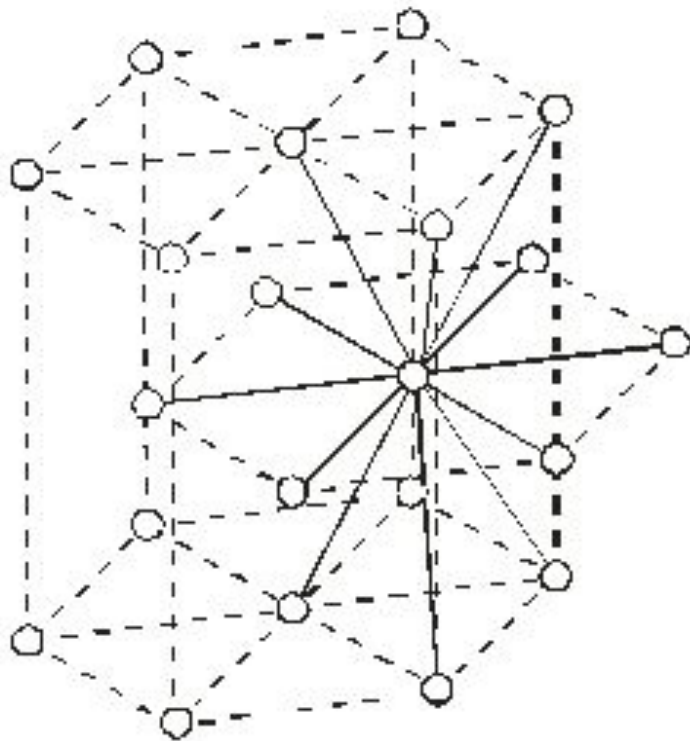


**Гранецентрированной** называется такая решетка, у которой материальными частицами заняты центры граней.

Такой тип кристаллической решетки имеют алюминий, никель, медь, свинец, серебро, золото, платина,  $\gamma$ -железо (в интервале температур 900–1394 °С).



**3. Гексагональная решетка с гексагональной плотной упаковкой (ГПУ).** Каждый атом окружен 12тью атомами, находящимися на одинаковом расстоянии от центрального атома (Be, Mg, Cd, Hg, Zn, Sc, Y, La, Ti, Hf, Zr, Tc, Re, Ru, Os).



$$\text{к.ч.} = 12$$

$$\rho = 74 \%$$

В отличие от идеальных кристаллов, в которых атомы кристаллической решетки расположены строго периодически, реальные кристаллы всегда имеют нарушения регулярности структуры (разупорядоченность), которые называются **дефектами**.

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.



Известны четыре типа точечных дефектов:

- Вакансии;
- Примесные атомы замещения и внедрения;
- Дислоцированные атомы;
- дефекты Френкеля;

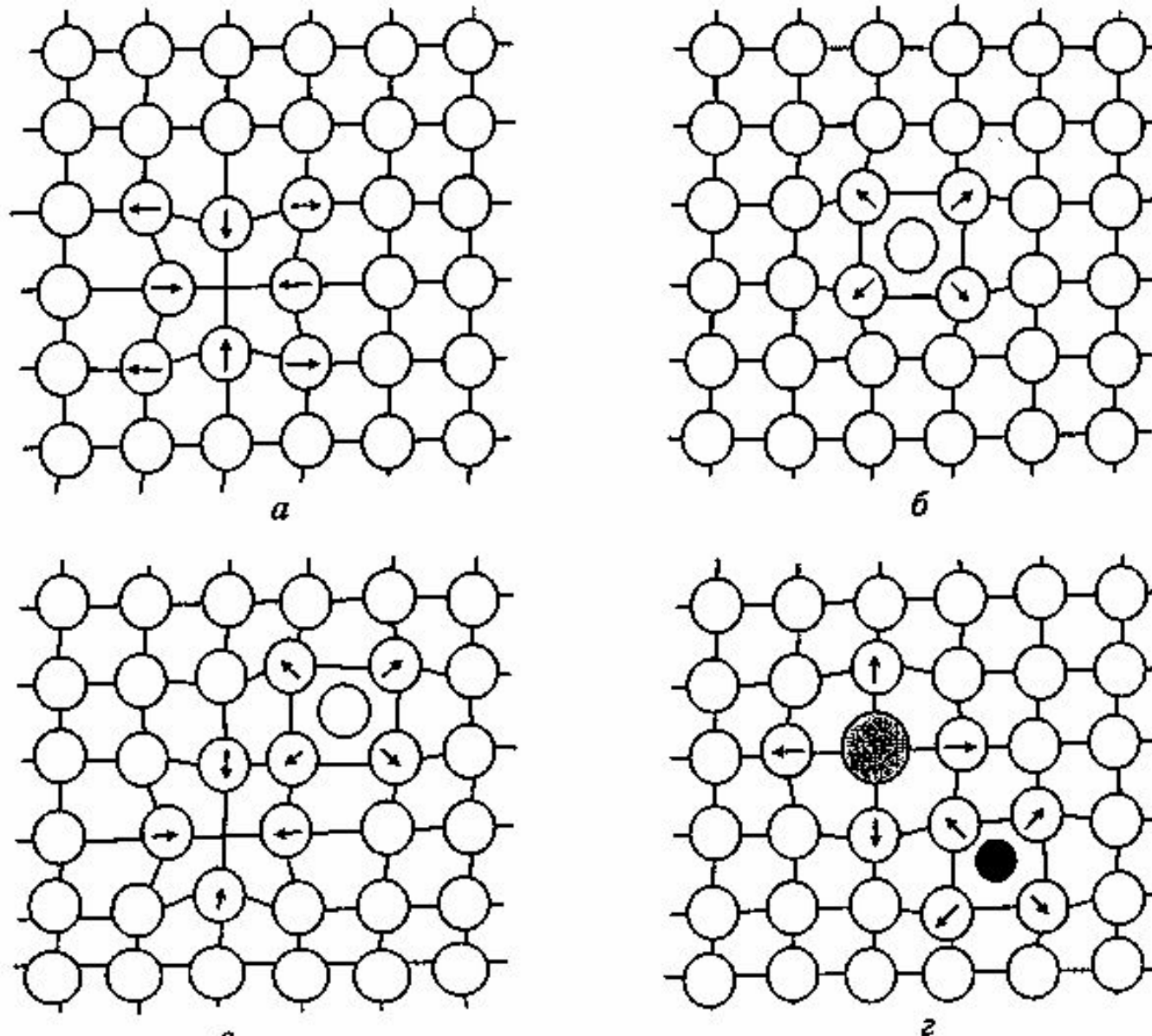


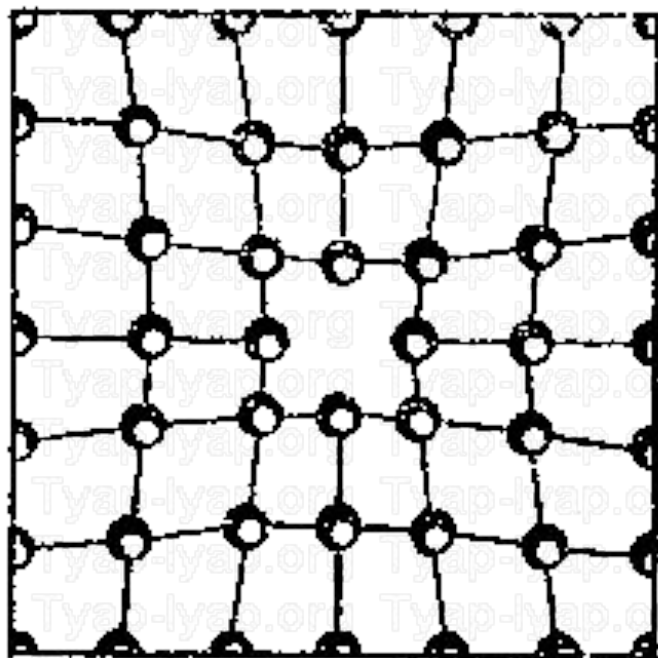
Рис. Точечные дефекты в кристаллах:

*a* – вакансия; *б* – дислоцированный атом; *в* – дефект Френкеля;

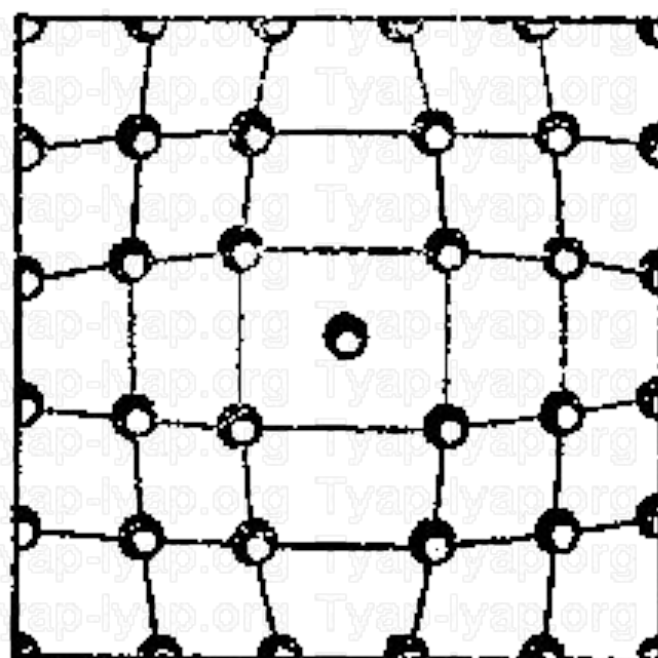
*г* – примесные атомы внедрения

(стрелками указаны направления смещения атомов в кристаллической решетке)

**Вакансии** (рис. а) – наиболее часто встречающиеся точечные дефекты, которые представляют собой свободные узлы в кристаллической решетке.



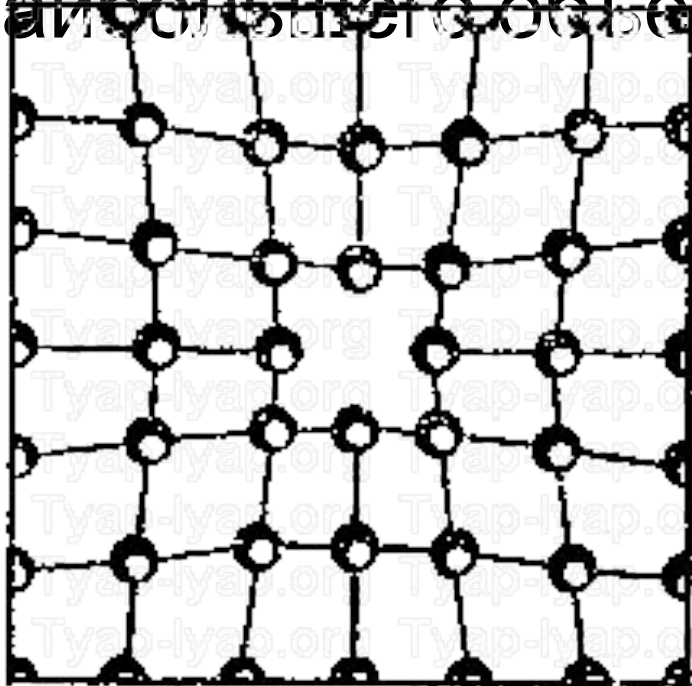
а)



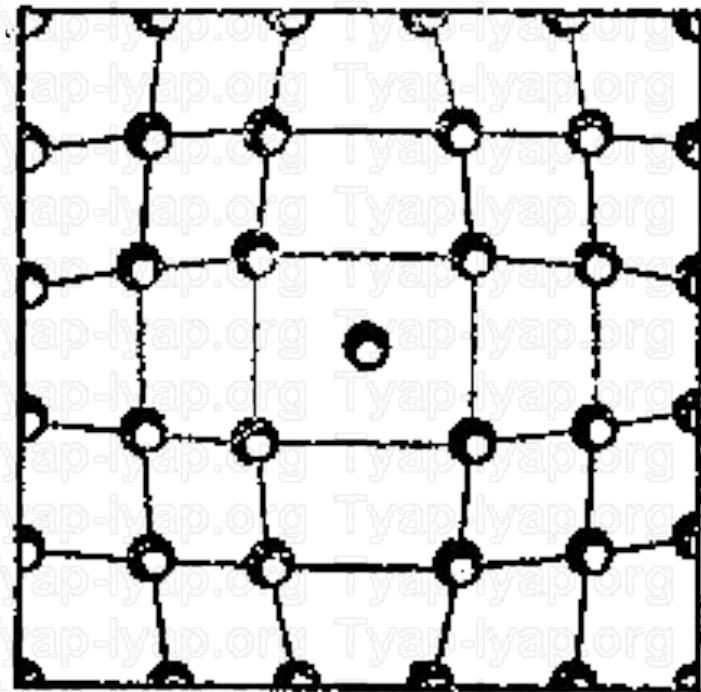
б)

- Вакансии возникают за счет тепловых колебаний атомов, при воздействии на металл механических напряжений, радиоактивного излучения и других факторов.
- При образовании вакансий кристаллическая решетка искажается, а ближайшие атомы смещаются от своего равновесного состояния.

**Дислоцированные атомы** (рис. б) – атомы основного металла, смещенные из своих равновесных положений в межузельные пространства; местами их расположения являются пустоты наибольшего объема.



а)



б)

Если вакансии и дислоцированные атомы образуются одновременно, то возникают парные дефекты, называемые дефектами Френкеля (рис. в), концентрация которых в металлических материалах ниже, чем остальных точечных дефектов.

Точечные дефекты существенно влияют на процессы диффузии ионов металла при образовании поверхностных оксидных пленок.

В реальных металлических материалах дислокации образуют сплошную трехмерную сетку с узлами. В узлах происходит пересечение отдельных дислокаций, расстояние между которыми оценивается как  $\approx 10^{-6}$  м

К плоскостным и поверхностным дефектам кристаллической решетки относят границы, разделяющие различно ориентированные области

## Строение границ в

### простой кубической решетке:

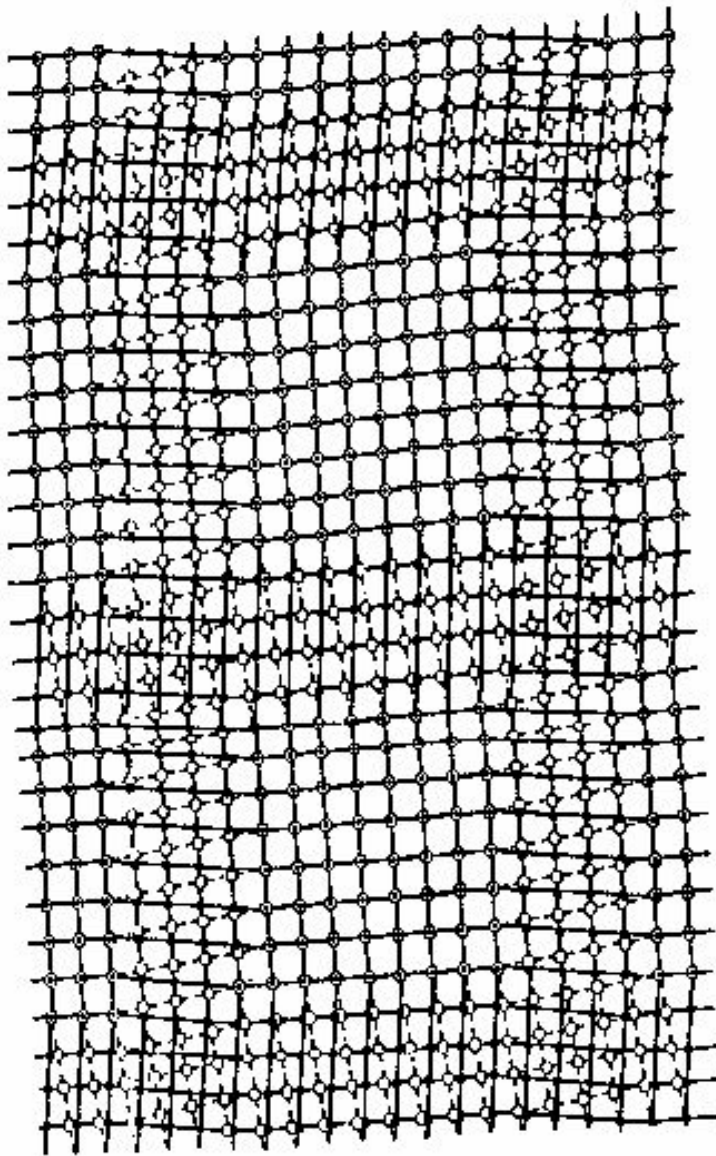
*а* – граница  
скручивания;

*б* – двойник с  
когерентной  
границей;

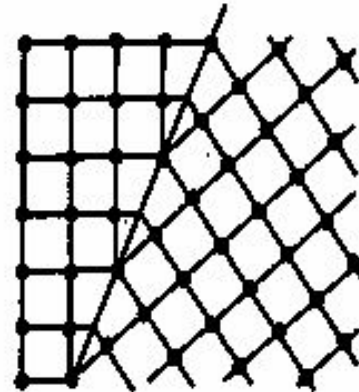
*в, г* – границы зерен,  
разориентированны

*е* под большим  
углом;

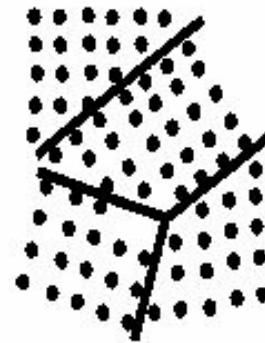
*з* – общий вид



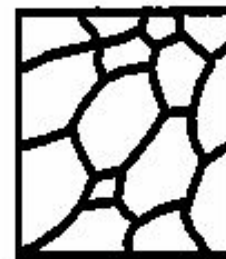
*а*



*б*



*в, г*



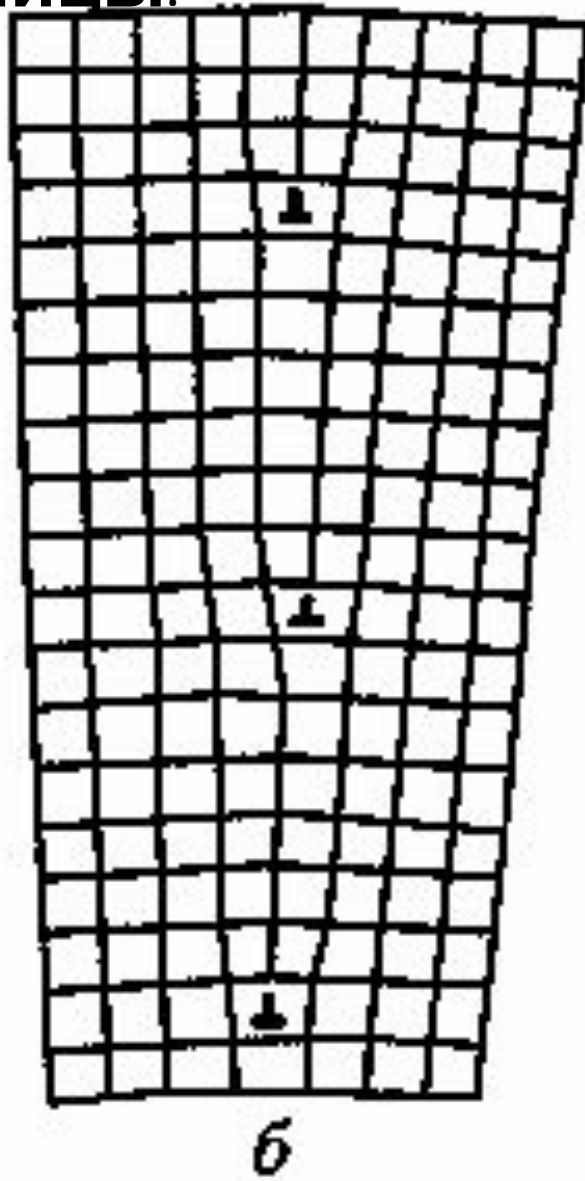
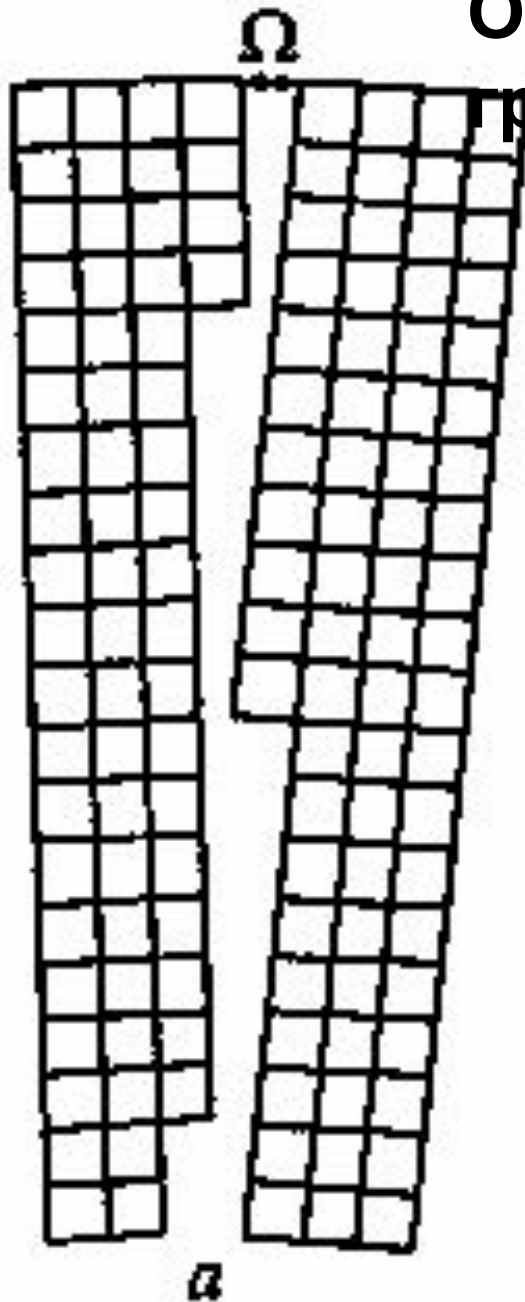
*з*



- Типы границ различаются углом разориентировки ( $\Omega$ )

- Чем больше величина угла разориентировки, тем выше энергия кристаллической решетки, но всегда энергия решетки, содержащей поверхностные дефекты, выше, чем содержащей линейные
- Дефекты кристаллической решетки способствуют протеканию в металле процессов диффузии и фазовых превращений.
- Взаимодействие дефектов, приводящее к снижению энергии кристаллической решетки, – характерное явление для металлических материалов.

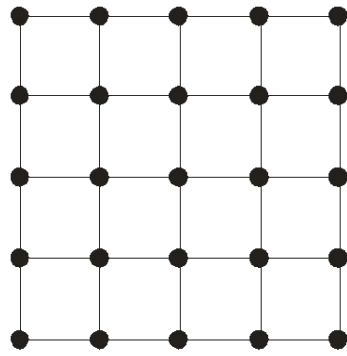
# Образование малоугловой границы:



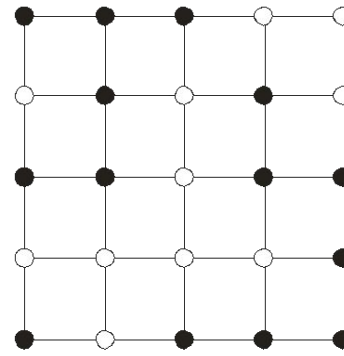
*a* –  
расположение  
двух кристаллов  
с углом  
разориентировки  
;  
*б* – малоугловая  
граница

- Любой вид дефекта приводит к увеличению скорости коррозии. Для повышения коррозионной стойкости металла производят технологические операции, такие как закалка, отжиг и др.
- **Легирование** повышает коррозионную стойкость металла, и он становится многокомпонентным сплавом. Легирующие и примесные элементы могут вступать друг с другом во взаимодействие, образуя фазы, однородные по структуре и составу (интерметаллиды) и ограниченные поверхностями раздела.

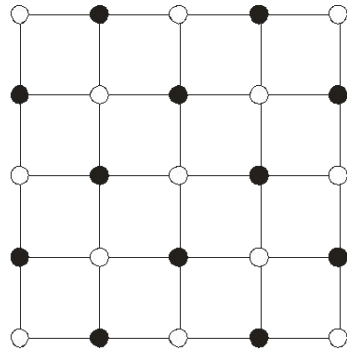
- В сплавах могут существовать **твердые растворы замещения и внедрения.**
- В ***растворах замещения*** атомы компонентов могут замещать друг друга в любом месте узла кристаллической решетки.
- В ***растворах внедрения*** атомы растворенного компонента располагаются между узлами решетки растворителя.



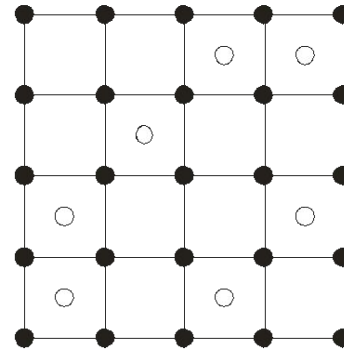
а



б



в



г

Схемы образования твердого раствора (или смешанного кристалла) в металлах: а – решетка металла-растворителя; б – твердый раствор замещения; в – фаза со сверхструктурой; г – твердый раствор внедрения.

# 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.

