

№ 1004

Ю.А. Пустов
А.Г. Ракоч
В.А. Баутин

Коррозия и защита металлов в газовых средах

Практикум

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ

№ 1004

НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ



Кафедра защиты металлов и технологии поверхности

Ю.А. Пустов

А.Г. Ракоч

В.А. Баутин

Коррозия и защита металлов в газовых средах

Практикум

Допущено учебно-методическим объединением по образованию в области металлургии в качестве учебного пособия для студентов высших учебных заведений, обучающихся по направлениям 150100 – Металлургия и 150700 – Физическое материаловедение, специальностям 150701 – Физико-химия процессов и материалов, 150702 – Физика металлов

УДК 620.197
П89

Рецензент
канд. техн. наук, доц. *Н.И. Полушин*

Пустов Ю.А., Ракоч А.Г., Баутин В.А.

П89 Коррозия и защита металлов в газовых средах: Практикум. –
М.: Изд. Дом МИСиС, 2009. – 101 с.
ISBN 978-5-87623-283-0

Практикум включает задачи по второй части курса «Коррозия и защита металлов» – «Коррозия и защита металлов в газовых средах». Представлены задачи различной степени сложности по термодинамике и кинетике высоко-температурного окисления и защите металлов от коррозии в газовых средах.

Практикум предназначен для студентов металлургических и материаловедческих профилей бакалавриата, специальностей «Физико-химия процессов и материалов», «Физика металлов», а также студентов других специальностей и направлений, изучающих общий курс «Коррозия и защита металлов». Пособие может быть использовано при изучении специального курса «Коррозионностойкие и жаростойкие материалы» студентами, обучающимися по специальности «Физико-химия процессов и материалов».

УДК 620.197

ISBN 978-5-87623-283-0

© Пустов Ю.А., Ракоч А.Г.,
Баутин В.А., 2009

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие.....	4
1. Термодинамическая возможность газовой коррозии металлов	5
Примеры решения задач	9
Задачи для самостоятельного решения	12
2. Защитные свойства оксидных пленок на металлах	22
Задачи для самостоятельного решения	24
3. Кинетика коррозии металлов в газовых средах. Законы роста оксидных пленок на металлах	27
3.1. Линейный закон окисления металлов.....	27
3.2. Параболический закон окисления металлов	29
3.3. Ионно-электронная модель параболического окисления металлов	34
3.4. Логарифмический закон окисления металлов	35
Примеры решения задач	37
Задачи для самостоятельного решения	41
4. Влияние температуры на скорость окисления металлов	51
Примеры решения задач	55
Задачи для самостоятельного решения	59
5. Защита металлов от газовой коррозии.....	71
5.1. Жаростойкое легирование	71
5.2. Защитные покрытия	73
5.3. Защитные атмосферы	75
Примеры решения задач	78
Задачи для самостоятельного решения	84
Библиографический список	91
Приложения	92

Предисловие

Вопросы взаимодействия металлов и сплавов с газами при высоких температурах являются ключевыми при эксплуатации конструкционных металлических материалов.

Фундаментальные представления о высокотемпературном окислении, обезуглероживании, диффузионном насыщении и других процессах, протекающих вследствие контакта металлов с различными газовыми средами, являются основой для разработки современных промышленных сплавов, применяемых в космической технике, энергетике, авиастроении и т.д.

Цель пособия – научить студентов использовать теоретические положения, излагаемые в лекционном курсе, для решения конкретных проблем коррозии металлов в газах при высоких температурах; привить навыки проведения термодинамических и кинетических расчетов коррозионных процессов и использования справочной литературы.

При написании практикума в значительной степени использован материал пособия «Коррозия и защита металлов», раздел «Коррозия металлов в газовых средах», изданного в 1986 г. (авторы Н.И. Исаев, Ю.А. Пустов, В.И. Телков, В.Б. Яковлев); несколько задач взяты из пособия, изданного в 1994 г. (авторы А.Г. Ракоч, А.С. Микаелян, А.В. Казакевич). Исправлены неточности, допущенные в этих пособиях, добавлены новые задачи, приведены примеры решения задач.

Физические величины, а также необходимые для решения задач диаграммы приведены в приложениях 1 – 9.

Задачи, отмеченные звездочкой, являются задачами повышенной сложности или трудоемкости и рекомендуются студентам, обучающимся по специальностям 150701 «Физико-химические исследования процессов и материалов» и 150702 «Физика металлов», а также студентам специальности 150701, изучающим специальный курс «Теория коррозионных процессов и методов защиты от коррозии».

1. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ВОЗМОЖНОСТЬ ГАЗОВОЙ КОРРОЗИИ МЕТАЛЛОВ

Газовой коррозией металлов (высокотемпературным окислением) принято называть разрушение металлов при соприкосновении их с сухими газами (воздухом, кислородом, сероводородом и т.п.) при высоких температурах. Газовая коррозия – сложный физико-химический процесс, представляющий собой совокупность ряда процессов: физическая и химическая адсорбция окислителя; образование и рост оксидной пленки; разрушение окалины вследствие отслаивания, сублимации или плавления оксидов; избирательное окисление и др. В общем случае газовую коррозию рассматривают как химическую гетерогенную реакцию на границе раздела металл–окислитель. Однако очень часто оксидная пленка, образующаяся на поверхности металла, обладает свойствами твердого электролита, и перенос ионов (металла, кислорода) и электронов через эту пленку можно представлять как прохождение тока через электролит. Именно на основе представлений о существовании гальванического элемента с пространственно разделенными электродными процессами (электрохимическая модель) и построены современные теории высокотемпературного окисления металлов.

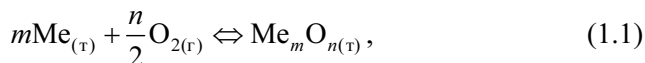
* * *

Поведение металлов при высоких температурах имеет большое практическое значение и описывается с помощью двух важных характеристик – жаростойкости и жаропрочности. *Жаростойкость* – это способность металлов оказывать сопротивление воздействию газов при высоких температурах. *Жаропрочность* определяет способность материала сохранять в этих условиях высокие механические свойства.

Движущей силой реакции металл–окислитель является изменение энергии Гиббса G_T системы, обусловленное образованием продуктов реакции из реагентов. Любой самопроизвольный процесс, протекающий при постоянном давлении и температуре, сопровождается убылью величины G_T . Если при заданных условиях $\Delta G_T < 0$, коррозионный процесс термодинамически возможен. При $\Delta G_T > 0$ процесс окисления невозможен и при наличии уже существующих продуктов коррозии (например, оксид или сульфид металла) происходит их диссоциация. При $\Delta G_T = 0$ имеет место равновесие: если оксид образовался, то в данных условиях его рост не происходит. Для решения вопроса о возможности или невозможности протекания коррозион-

ного процесса в заданных условиях необходимо воспользоваться справочными данными или произвести соответствующий расчет.

Наиболее важным и общим методом расчета изменения энергии Гиббса является его определение из данных химического равновесия, которое можно рассмотреть на примере окисления металла (Me) кислородом:



Согласно уравнению изотермы Вант-Гоффа для химической реакции (1.1) изменение энергии Гиббса может быть представлено в виде

$$\Delta G_T = -RT \ln \frac{1}{(p_{\text{O}_2})_p^{n/2}} + RT \ln \frac{1}{p_{\text{O}_2}^{n/2}} = \frac{n}{2} RT \ln \frac{(p_{\text{O}_2})_p}{p_{\text{O}_2}}, \quad (1.2)$$

где $R = 8,314$ Дж/(моль·К) – универсальная газовая постоянная; T – абсолютная температура, К; p_{O_2} – парциальное давление кислорода во внешней среде, атм; $(p_{\text{O}_2})_p$ – парциальное давление кислорода в равновесном состоянии, равное давлению (упругости) диссоциации оксида, атм; $\frac{1}{(p_{\text{O}_2})_p^{n/2}} = K_p$ – константа химического равновесия.

Из уравнения (1.2) следует, что окисление металла термодинамически возможно ($\Delta G_T < 0$) при условиях $p_{\text{O}_2} > (p_{\text{O}_2})_p$.

Равновесное давление кислорода $(p_{\text{O}_2})_p$ можно рассчитать по формуле

$$\Delta G_T^0 = -RT \ln K_p = \frac{n}{2} RT \ln (p_{\text{O}_2})_p, \quad (1.3)$$

где ΔG_T^0 – стандартное изменение энергии Гиббса (при $p_{\text{O}_2} = 1$ атм = $1,013 \cdot 10^5$ Па)*.

ΔG_T^0 , отвечающее заданной температуре T , можно вычислить с помощью уравнения Гиббса–Гельмгольца:

* При проведении термодинамических расчетов следует учитывать, что давление должно быть выражено в атмосферах.

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - T\Delta S_T^0, \quad (1.4)$$

где ΔH_T^0 и ΔS_T^0 – стандартное изменение энтальпии (тепловой эффект) и энтропии соответственно в результате протекания реакции при заданной T .

Расчет ΔG_T^0 по уравнению (1.4) не требует знания константы равновесия соответствующей реакции и может быть проведен с помощью таблиц термодинамических величин (см. Приложение 1) для простых веществ и их соединений в стандартном состоянии ($p_{O_2} = 1,013 \cdot 10^5$ Па; $T = 293$ К). Следует, однако, отметить, что проведение такого расчета является весьма трудоемко в связи с необходимостью учета температурной зависимости ΔH_T^0 и ΔS_T^0 . При этом уравнение (1.4) приобретает вид

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0 - T \int_{298}^T \frac{dT}{T^2} \int_{298}^T \Delta c_p dT, \quad (1.5)$$

где Δc_p – разность сумм мольных теплоемкостей продуктов реакции и исходных веществ, взятая с учетом стехиометрических коэффициентов.

Если она выражается степенным рядом $\Delta c_p = \Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2 + \Delta c'T^{-2}$, где Δa , Δb , Δc и $\Delta c'$ – разность сумм соответствующих коэффициентов в уравнениях мольных теплоемкостей (для продуктов реакции и исходных веществ), то для упрощения расчета можно воспользоваться *методом М.И. Темкина и Д.А. Шварцмана*, на основе которого при введении величин

$M_0 = \ln \frac{T}{298,2} - 1 + \frac{298,2}{T}$ и $M_n = \frac{T}{n(n+1)} + \frac{(298,2)^{n+1}}{(n+1)T} - \frac{(298,2)^n}{T}$ при $n \neq 0$ (где $n = 1; 2$ и -2), уравнение (1.5) может быть представлено следующим образом:

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0 - (M_0\Delta a + M_1\Delta b + M_2\Delta c + M_{-2}\Delta c')T. \quad (1.6)$$

Значения M_0 , M_1 , M_2 , M_{-2} при различных температурах приведены в Приложении 2.

Для приближенных расчетов может быть использован метод М.Х. Карапетьянца, с помощью которого установлено существование параллелизма между теплотами ΔH_T^0 (энтальпия) и энергией

Гиббса ΔG_T^0 образования различных веществ. При этом параллелизм находит свое выражение в приближенном соотношении

$$\Delta G_T^0 \approx A\Delta H_T^0 + B, \quad (1.7)$$

где A и B – постоянные для данной группы соединений при условии, что ΔH_T^0 и ΔG_T^0 сопоставляются в одготипных реакциях (например, в реакции образования сульфидов, оксидов или хлоридов и т.д.) и отнесены к одному и тому же количеству простого вещества (например, к 1 г-ат), общего для всех соединений (соответственно серы, кислорода, хлора).

Так, для реакций образования сульфидов и оксидов значение A одинаково и составляет 0,99, в то время как величина B соответственно равна 0,71 и 25,43 кДж/г-ат.

В тех случаях, когда при коррозионной реакции изменение теплоемкости $\Delta c_p \approx 0$, расчет ΔG_T^0 можно проводить с помощью приближенного уравнения Карапетьянца:

$$\Delta G_T^0 \approx \Delta H_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0. \quad (1.8)$$

Наиболее точно значение ΔG_T^0 определяют с помощью измерения электродвижущей силы (ЭДС) своеобразного гальванического элемента $\text{Me}|\text{MeO}|\text{O}_2$, у которого поверхность металла на границе с пленкой, где происходит образование катионов и квазисвободных электронов, служит анодом, а поверхность пленки на границе с газовой фазой, где происходит ассимиляция электронов кислородом, – катодом (теория высокотемпературного окисления Вагнера и Хауффе). Оксидная пленка, обладающая ионной и электронной проводимостью, является одновременно и внутренней, и внешней частью этого гальванического элемента.

ЭДС такого гальванического элемента определяется соотношением:

$$E_{\text{изм}} = E_{\text{max}}(t_k + t_a) = E_{\text{max}}(1 - t_e), \quad (1.9)$$

где E_{max} – максимальная ЭДС, соответствующая изменению энергии Гиббса в реакции окисления; t_k , t_a и t_e – число переноса катионов, анионов и электронов соответственно ($t_k + t_a + t_e = 1$).

Учитывая уравнение (1.9), имеем:

$$\Delta G_T = -mnFE_{\max} = -mnF \frac{E_{\text{изм}}}{(t_k + t_a)} = -mnF \frac{E_{\text{изм}}}{(1 - t_e)}, \quad (1.10)$$

где F – постоянная Фарадея (96500 Кл/г-экв или 26,8 А·ч/г-экв); n – заряд иона металла или число ионов кислорода в молекуле оксида.

Термодинамическая возможность окисления зависит от температуры, при которой протекает процесс. Влияние температуры выявляется с помощью уравнения изобары Вант-Гоффа:

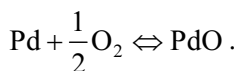
$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H_T^0}{RT^2}. \quad (1.11)$$

Поскольку образование оксидов сопровождается выделением тепла (экзотермический процесс, $\Delta H_T^0 < 0$), знак производной $\frac{d \ln K_p}{dT}$ отрицательный. Следовательно, с ростом температуры константа равновесия уменьшается, а поскольку $K_p = \frac{1}{(p_{O_2})_p^{n/2}}$, равновесное давление возрастает. Таким образом, в соответствии с уравнением (1.2), с ростом температуры термодинамическая возможность окисления падает.

Примеры решения задач

1.1. Определить возможно ли окисление палладия в воздухе ($p_{O_2} = 0,21$ атм) и кислороде при 1123 К, если равновесное давление кислорода при этой температуре $(p_{O_2})_p = 0,667 \cdot 10^5$ Па (0,658 атм).

Решение. Реакция окисления палладия может быть записана в виде



Так как в воздухе $p_{O_2} = 0,213 \cdot 10^5$ Па (0,21 атм), $(p_{O_2})_p > p_{O_2}$ и процесс окисления невозможен.

К тому же результату приводит и расчет изменения энергии Гиббса для реакции: