

Коррозия и защита металлов от коррозии



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

Методы защиты от химической коррозии

1. Изменение природы металла
(жаростойкое легирование)
2. Применение жаростойких защитных покрытий
3. Применение защитных атмосфер

Жаростойкое легирование

Существуют **3** теории жаростойкого легирования

1. Теория уменьшения дефектности, получающегося оксида.

Справедлива для низкого легирования. Оксид легирующего компонента, внедряясь в оксид основного металла, уменьшает его дефектность.



Жаростойкое легирование

Легирующий компонент должен:

- обладать большим сродством к кислороду;
- растворяться в оксиде основного;
- валентность должна быть больше валентности основного, если оксид основного металла имеет избыточные атомы в междоузлии. (ZnO);
- валентность должна быть меньше валентности основного, если основные дефекты в оксиде основного металла - вакансии. (NiO).

Жаростойкое легирование

2. Теория защитного оксида

Теория справедлива для среднего и высокого легирования. Является **основной теорией** и находится в хорошем соответствии с опытом.

Согласно этой теории при легировании каким-то компонентом на поверхности защищаемого металла образуется оксид легирующего компонента. Этот оксид должен быть упорядоченным и плотным.

Легирующий элемент также должен обладать рядом свойств.



Жаростойкое легирование

Легирующий компонент должен:

- Легко окисляться;
- Размер его должен быть меньше основного;
- Оксид его должен быть упорядоченным и плотным;
- Количество легирующего компонента должно быть достаточным, чтобы оксид образовался на всей поверхности металла.

Теория образования высокозащитных двойных окислов

- Согласно теории, наиболее полно сформулированной В.И. Архаровым для сплавов на железной основе, легирующий элемент может образовывать с основным металлом двойные оксиды типа шпинели, обладающие более повышенными защитными свойствами по сравнению с оксидами компонентов сплава.

Теория образования высокозащитных двойных оксидов

- Оптимальными по этой теории являются такие легирующие элементы, которые уменьшают возможность образования вюститной фазы, наименее защитной в окалине на стали при высоких температурах, и благоприятствуют образованию двойных оксидов шпинельной структуры с малым параметром решетки : FeCr_2O_4 ($\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$), FeAl_2O_4 ($\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$), NiFe_2O_4 ($\text{NiO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$), NiCr_2O_4 ($\text{NiO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$) и др.

Жаростойкое легирование

- Основные элементы жаростойкого легирования **Cr, Al, Si**.
- Самый главный элемент **Cr**, вводится в количестве от **4-5%** до **30%**;
- **Al** и **Si** – дополнительные компоненты,
- **Al** вводится в количестве **0 – 5%**;
- **Si** – в количестве **0-4%**

Примеры жаростойких сталей

- 15X5M, 12X5МА – 550-600° С;
- 15X6CM - 650-700° С;
- 10X9C2Ю, 12X13 - 700 – 750° С;
- 12 X17, 08X17Т - 800-850° С;
- 12X25Т, 15X28, 15X28Н – 1100-1200° С;
- Аустенитные стали 20X23Н18 (печи),
20X25Н20С2 (печи) – 1000 – 1100
- Жаропрочность аустенитных сталей
значительно более высокая

Жаростойкое легирование

Никелевые сплавы

- **Нихром** ХН60ВТ, ХН70МВТЮБ
- **Нимоник** 18-21 % Cr, 2-20% Co, 1,8-2,7 % Ti.
- **Хастеллой** 15-23% Cr, 9-18% Mo, 0,5 – 4,5% W,
4 – 18% Fe, 1 - 5% Co
1100-1200° C
- **Хромель** 10% Cr + Ni - 1150 – 1200° C
- **Алюмель** 2% Al, 2% Mn. 1% Si + Ni - 1100° C

Жаростойкие покрытия

Вид покрытия	Рабочие температуры	Примечание
Силиконовый лак	До 550 °С	Цепочка Si-Si-Si
Металлические жаростойкие покрытия	В зависим. От вида	Гальванические (временные), плакирование
Неорганические эмали	до 900 °С	Не выдерживают температурных перепадов
Покрытия оксидами (керамические покрытия)	до 2000 °С	-»-
Покрытия композицией металл –оксид (керметовые покрытия)	до 1700 °С	-»-
Термодиффузионные покрытия	до 900 °С	Поверхностное легирование
Покрытия тугоплавкими	до 900 °С	Азотирование, борирование

Жаростойкие покрытия

1. Из наиболее широко применяемых жаростойких покрытий применяются – неорганические эмали. Их получают при сплавлении оксидов металлов и солей (плавней). Недостаток эмалей – не выдерживают температурных перепадов. Требуют при их использовании тепловой изоляции.

Жаростойкие покрытия

1. **Термодиффузионные покрытия** – поверхностное легирование стали жаростойкими компонентами.

Хром – термохромирование, алюминий – термоалитирование, кремний – термосилицирование

2. **Покрытие тугоплавкими материалами** (боридами, нитридами) (Наносятся при химико-термической обработке)

3. **Керамические покрытия** – самый жаростойкий вид покрытий. Недостаток – не выдерживают температурных перепадов, вместо них используют **керметовые** покрытия.

Керметы

- Материалы получаемые методом порошковой металлургии.
- В состав входят: металлическая связка и керамические компоненты (оксиды, карбиды, бориды, нитриды).
- В керметах сочетаются химическая стойкость керамических материалов и механическая прочность металлов.
- Они применяются для изготовления турбинных лопаток, режущих частей металлообрабатывающего и бурового оборудования, сопел.
- Примером таких покрытий являются:



Защитные атмосферы

1. Применяются широко при **сварке**. Сварка идет при температуре выше температуры плавления стали, и при ее проведении всегда используются флюсы. **Флюс** разлагается и частично вытесняет кислород из зоны сварки.
1. Нержавеющие стали, алюминий, титан не могут вариться даже под слоем флюса, а только в атмосфере инертного газа: **аргона** или углекислого газа.
3. Применяются при **термообработке** (прежде всего при отжиге). Отжиг проводят в герметичных печах, куда специально закачивается инертная атмосфера или она формируется в печи за счет сжигания угля.

Химическая коррозия в не электролитах

- Органические жидкости, в частности, продукты перегонки нефти (бензин, керосин, лигроин, масла и т.д.) к металлам достаточно инертны. Масла часто используются для защиты металлов (консервационные масла). Опасность в них представляют примеси, и, прежде всего, соединения серы, например, меркаптаны (тиоспирты, R-S-H) и сероводород. Стадийность химической коррозии в этом случае следующая:
 1. Диффузия реагента к металлу;
 2. Хемосорбция реагента;

Химическая коррозия в не электролитах

3. Химическая реакция реагента с металлом;
4. Диффузия продуктов коррозии от металла.

Так как концентрация примесей всегда не высокая скорость химической коррозии определяется их концентрацией и контролируется стадией диффузии.

Меркаптаны опасны для Fe, Cu, Ni, Pb, Ag, которые разрушаясь образуют

Химическая коррозия в не электролитах

- **Сероводород** действует на Fe, Cu, Pb, Ag с образованием сульфидов.
- Очень опасна в органических жидкостях вода, т.к. меняется тип коррозии.

Защита

1. Подбор материалов;
2. Защитные покрытия.