

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, 12X5MA – 550-600° С;
- 15X6CM - 650-700° С;
- 10X9C2Ю, 12X13 - 700 – 750° С;
- 12 X17, 08X17T - 800-850° С;
- 12X25T, 15X28, 15X28H – 1100-1200° С;
- Аустенитные стали 20X23H18 (печи),
20X25H20C2 (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 800 °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.

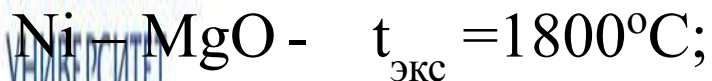
Хром – термохромирование, алюминий – термоалитирование, кремний – термосилицирование

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.