

ЛЕКЦИЯ 23

ЗАЩИТА МЕТАЛЛОВ ОТ КОРРОЗИИ

План лекции

1. Классификация методов защиты по характеру воздействия.

Классификация методов по характеру воздействия:

Методы защиты от коррозии



Легирование металлов

Введение в состав материала компонентов, вызывающих улучшение механических, физико-химических характеристик, возможна пассивация металла.

Жаростойкость – стойкость по отношению к высокотемпературной (газовой, химической) коррозии, достигается *легированием* стали **Cr, Al, Si**.

На поверхности образуются *плотные защитные пленки оксидов*.

Жаропрочность – свойство материала сохранять **высокую механическую прочность** при высоких T , достигается **легированием** стали **Mo, Mn, Ni**.

Нелегированные стали сохраняют свойства – до **400°C**;

Низколегированные - до **600°C**;

Высоколегированные (аустенитные) – до **700°C** .

Сплавы Cr-Al-Fe –сихромаль, высокая жаростойкость – до **1300°C**.

Нихромы: 80% Ni и 20% Cr ; 65% Ni + 20% Cr + 15% Fe - до **1150°C**

Но! V, Mo, W образуют легкоплавкие и летучие оксиды, ускоряют окисление стали при высоких T .

Легирование – дорогостоящий метод.

Защитные покрытия – металлические, неметаллические.

Неметаллические – органические (силиконовые лаки и др.)

неорганические(эмали, металлокерамические, керамические)

Керметы:

Ni-Al₂O₃ - до **1800°C**

Ni-MgO - до **1800°C**

Защитные покрытия

Неметаллические покрытия

Их **защитная** функция - **изолирующая**, предотвращение доступа окислителя к поверхности материала.

⇒ Основное требование – сплошность, отсутствие пор, эластичность.

Неорганические – неорганические эмали, оксиды металлов, соединения хрома, фосфора;

Органические – лакокрасочные покрытия, покрытие смолами, пластмассами, полимерными пленками, резиной.

Керамические покрытия:

SiO₂ - до **1700°C**

Cr₂O₃ - до **1900°C**

Al₂O₃ - до **2000°C**

TiO₂ - до **2100°C**

ZrO₂ - до **2700°C**

ThO₂ - до **3300°C**.

Металлические покрытия (*катодные и анодные*).

Материалы для М покрытий – чистые металлы Cr, Ni, Zn, Cd, Al, Cu, , Ag и т.д.; сплавы (бронза, латунь и др.)

Катодные покрытия - потенциалы которых в данной среде более положительные, чем потенциал основного металла, напр. Ni, Cu, Sn на Fe.

Анодные покрытия - потенциалы которых в данной среде более отрицательные, чем потенциал основного металла, напр. Zn, Cr, Al на стали.

Пример. Рассмотрим процессы, протекающие на Fe с покрытиями из Sn и Zn в проводящей среде *при pH=3 и доступе воздуха.*

1) луженое железо Sn/Fe (пищевые емкости, консервные банки и др.)

а) Сравниваем стандартные потенциалы основного металла и покрытия:

$$E^0_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}} = -0,136 \text{ В}$$

$$E^0_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} = -0,440 \text{ В} \Rightarrow \text{покрытие катодное.}$$

б) Определяем равновесные потенциалы окислителей в заданной среде (pH=3)

$$E_{\text{O}_2/\text{OH}^-} \approx 1,23 - 0,059\text{pH} \approx 1,05\text{В}$$

$$E_{\text{H}^+/\text{H}_2} \approx -0,059\text{pH} \approx -0,18\text{В}$$

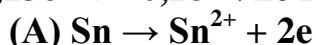
в) Сравниваем значения потенциалов окислителей и металла-анода, делаем вывод о возможности данного процесса коррозии

2 случая:

1. Покрытие не нарушено.

- 0,136 < 1,05 \Rightarrow возможна коррозия с поглощением кислорода

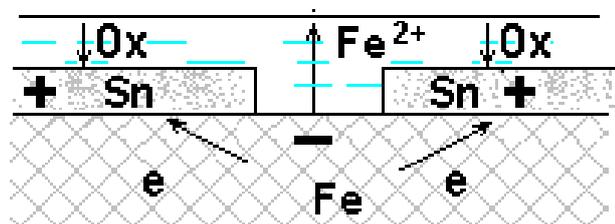
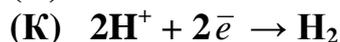
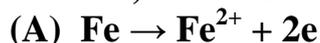
- 0,136 > -0,18 \Rightarrow не возможна коррозия с выделением водорода



2. Покрытие нарушено.

- 0,44 < 1,05 \Rightarrow возможна коррозия с поглощением кислорода

- 0,44 < -0,18 \Rightarrow возможна коррозия с выделением водорода



При повреждении катодного покрытия возникает коррозионный ГЭ, в котором основной материал – **анод растворяется**, а на материале покрытия – **катоде** выделяется водород или поглощается кислород.

2) оцинкованное железо Zn/Fe (пищевые емкости, консервные банки и др.)

а) Сравниваем стандартные потенциалы основного металла и покрытия:

$$E^0_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0,763 \text{ В}$$

$$E^0_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} = -0,440 \text{ В} \Rightarrow \text{покрытие анодное.}$$

образом электрохимически, участвуя в анодном процессе.

Электрохимическая защита от коррозии (защита внешним потенциалом)

Если на изделие **извне** наложить более отрицательный потенциал, чем анод коррозионной пары, то анод растворяться не будет.

Два метода:

1. Протекторная защита: к изделию, подвергающемуся электрохимической коррозии, подсоединяют протектор- металл с более отрицательным значением электродного потенциала, чем металл изделия.

Материалы протекторов - Al, Mg и Zn в виде пластин, брусков и др., которые непосредственно прикрепляются к защищаемому изделию.

В коррозионной среде протектор - анод, разрушается, изделие - катод, остается неизменным.

ПРИМЕР: протектор $\text{Al} \rightarrow \text{Al}^{3+} + 3e$ или $\text{Mg} \rightarrow \text{Mg}^{2+} + 2e$,

на стальном: $2\text{H}_2\text{O} + 2e \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$

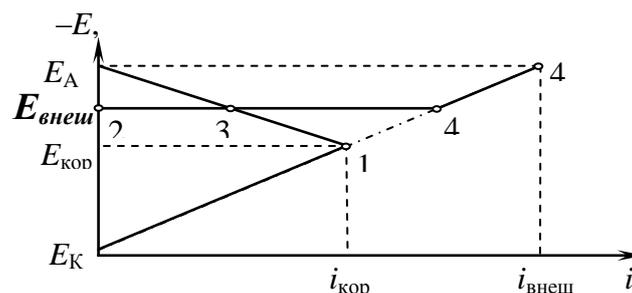
изделии $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$

Например, бронзовый подшипник (Sn/Cu) и шейка вала гребного винта (Fe) корабля создают **коррозионную пару**, в которой разрушается поверхность стального вала, что очень опасно (потеря винта). Если в непосредственной близости прикрепить к корпусу цинковую пластину, то она будет растворяться и держать под отрицательным потенциалом возникшую коррозионную пару, запрещая ее работу.

2. Катодная защита - от внешнего потенциала, то есть от внешнего источника постоянного тока. Конструкцию (изделие) подключают к отрицательному полюсу – это **катод**, **анод** (жертвенный анод) – **разрушается**, вспомогательный (обычно стальной) электрод (например, отработанный рельс).

Катодная поляризация используется для защиты подземных трубопроводов, кабелей, шлюзовых ворот, подводных лодок, водных резервуаров, морских трубопроводов и оборудования химических заводов, корпусов автомобилей.

Катодная защита внешним потенциалом.

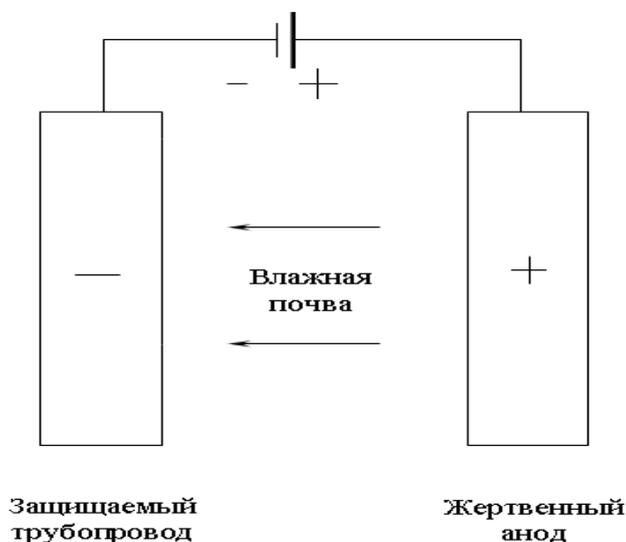


$i_{кор}$ - коррозионный ток без защиты;

2-3 – коррозионный ток при катодной защите потенциалом $E_{внеш}$

3-4 – ток от внешнего источника

$i_{внеш}$ – ток от внешнего источника при $E_{внеш} = E_A$, $i_{кор} = 0$



Анодная защита - наложение на **конструкцию** **положительного потенциала** и перевод ее в **пассивное состояние**. Требуется **строгий контроль потенциала**, что трудно осуществимо на практике.

Электрозащита от коррозии применяется при работе гидростанций, морских портовых устройств и т. д.

Изменение свойств коррозионной среды

(основной метод в теплоэнергетике)

- 1) Уменьшение концентрации коррозионно опасных компонентов: O_2 , Cl_2 , CO_2 , кислот.
- 2) Введение ингибиторов - специальных добавок, замедляющих коррозию.
- 3) Уменьшение выбросов в атмосферу (NO_x , SO_2);
осушение воздуха при хранении;
уменьшение концентрации кислорода O_2 :
 - деаэрация (кипячение),
 - барботаж неактивного газа (N_2),
 - восстановление с помощью сульфитов, гидразина и др.
$$O_2 + N_2H_4 = N_2 + 2H_2O$$
$$2Na_2SO_3 + O_2 = 2Na_2SO_4$$
- 4) Уменьшение концентрации растворенного CO_2 :
($CO_2 + H_2O \leftrightarrow H_2CO_3 \leftrightarrow H^+ + HCO_3^- \leftrightarrow 2H^+ + CO_3^{2-}$)
$$NH_3 + H_2CO_3 = NH_4HCO_3$$
- 5) Снижение концентрации ионов H^+ (гидразин-аммиачный режим ТЭС, $pH=9-9,2$); (нейтральный режим АЭС).
- 6) Снижение общего содержания солей (различные методы водоочистки).

7) Замена более агрессивных ионов (Cl^-) менее агрессивными (SO_4^{2-}).

Ингибиторы – вещества-замедлители коррозии. Применяют в замкнутых системах (при постоянном объеме раствора: химические аппараты, системы охлаждения, парогенераторы и др.)



Ингибиторы для нейтральных растворов - неорганические вещества анионного типа (*нитриты, хроматы* и т.д.). Действие - окисление поверхности М или образованием пленки трудно растворимого соединения с М. Тормозят анодную реакцию, смещая потенциал в положительную сторону.

Ингибиторы кислотной коррозии – в основном органические соединения. Действие - адсорбция на границе раздела М/кислота. В результате адсорбции - торможение анодных и катодных процессов. Усиление действия при одновременном введении ПАВ.

ВЫВОД Выбор методов защиты от коррозии определяется природой защищаемого металла, параметрами коррозионной среды и экономическими соображениями.

Рациональное конструирование изделий

- исключение или максимальное сокращение числа и размеров особо опасных с точки зрения коррозии участков в изделиях и конструкциях: сварные швы, узкие щели, контактов разнородных по электродным потенциалам металлов и др.;
- специальная защита металла этих участков от коррозии.