

Г.Ф. Нафиков, Э.Г. Гарайшина

**Химическое сопротивление
материалов и защита от коррозии**

Учебное пособие

Часть II

2011

УДК (539.3/6:669.018.8)(075.8)

ББК К66-16я73

К392

Химическое сопротивление материалов и защита от коррозии: Учебное пособие. Часть II Г.Ф.Нафиков, Э.Г.Гарайшина. – Нижнекамск, издательство Нижнекамский химико-технологический институт, филиал ГОУ ВПО КГТУ, 2011. - 89 с.

Рассмотрены вопросы теории химической и энергохимической стойкости материалов, методы защиты от коррозии. Содержит дополнительные материалы, облегчающие изучение курса и написание раздела дипломного проекта «Обоснование выбора конструкционных материалов и методов защиты от коррозии»

Предназначены для студентов 3-5 курсов всех форм обучения по специальностям 240401, 240801, 240902, 260601, 261201 и может использоваться при изучении теории, подготовки к лабораторным работам, а также при выполнении дипломных проектов.

Подготовлено на кафедре «Процессы и аппараты химической технологии» Нижнекамского химико-технологического института КГТУ.

Печатается по решению редакционно-издательского совета Нижнекамского химико-технологического института / филиала ГОУ ВПО КГТУ.

Рецензенты: доц. М.А.Закиров

доц. М.Г.Гарипов

1. МЕТОДЫ ЗАЩИТЫ ОТ КОРРОЗИИ

1.1. КЛАССИФИКАЦИЯ МЕТОДОВ ЗАЩИТЫ КОНСТРУКЦИЙ ОТ КОРРОЗИИ

В процессе эксплуатации химического оборудования металлы подвергаются коррозионному разрушению, что приводит к его преждевременному выходу из строя. На скорость коррозии оказывают существенное влияние материал, из которого изготовлено оборудование, его конструктивные особенности, природа агрессивной среды и условия эксплуатации. Для повышения долговечности и надежности вновь проектируемых аппаратов и изделий необходимо правильно выбрать материал для изготовления узлов и деталей и наиболее эффективную защиту от коррозии.

Коррозию металлов можно замедлить изменением их стационарных потенциалов, пассивированием, нанесением защитных покрытий, снижением концентрации окислителя в коррозионной среде, изоляцией поверхности металла от окислителя и т. д. При разработке методов защиты от коррозии используют различные способы снижения скорости коррозии, которые выбираются в зависимости от характера коррозии и условий ее протекания. Выбор того или иного способа определяется его эффективностью, а также экономической целесообразностью. Методы защиты металлов от коррозии различаются по механизму защитного действия и по способу применения защиты.

По механизму защитного действия методы защиты металлов от электрохимической коррозии можно разделить на следующие:

- методы, тормозящие преимущественно катодный процесс (применение катодных ингибиторов, уменьшение концентрации катодных деполяризаторов в

растворе, применение электрохимической катодной защиты, снижение катодных включений в сплаве);

- методы, тормозящие преимущественно анодный процесс (применение анодных ингибиторов или пассиваторов, легирование сплава с целью повышения пассивности, применение анодной электрохимической защиты);

- методы, увеличивающие омическое сопротивление системы (применение изоляционных прокладок между катодными и анодными участками системы);

- методы, снижающие термодинамическую нестабильность коррозионной системы (покрытие активного металла сплошным слоем термодинамически устойчивого металла, легирование термодинамически нестабильного металла значительным количеством стабильного компонента, полная изоляция металла от коррозионной среды);

- смешанные методы, т.е. методы, тормозящие одновременно несколько стадий коррозионного процесса.

Наиболее эффективным методом защиты металлов от коррозии обычно является метод, который преимущественно тормозит основную контролируемую стадию данного электрохимического коррозионного процесса.

Применение методов защиты, уменьшающих степень термодинамической неустойчивости системы, всегда в той или иной степени будет способствовать понижению скорости коррозионного процесса.

При параллельном применении нескольких методов защиты металлов от коррозии, как правило, легче достичь более полной защиты, если все эти методы действуют преимущественно на основную контролируемую стадию электрохимического

коррозионного процесса. Например, при уменьшении коррозии металла добавлением анодных ингибиторов (пассиваторов) усиление эффекта защиты будет достигаться также введением катодных присадок в сплав или дополнительной анодной поляризацией.

По способу применения все методы защиты металлов от коррозии подразделяются на несколько групп: металлические и неметаллические покрытия. Роль защиты от коррозии сводится к повышению термодинамической устойчивости металла и к изоляции изделия от коррозионной среды.

По методу нанесения металлические защитные покрытия подразделяются на горячедиффузионные и гальванические покрытия.

К горячедиффузионным покрытиям относятся покрытия, наносимые механо-физическими методами и основанные на взаимодействии металла изделия с покрываемым металлом, который находится в виде расплава, паров солей или в виде листов.

К этой группе относятся: горячее, диффузионное, металлизационное и плакировочное покрытия.

К гальваническим покрытиям относятся покрытия, наносимые электрохимическим методом.

Защитные свойства неметаллических покрытий сводятся к изоляции защищаемого изделия от коррозионной среды. К неметаллическим покрытиям относятся:

- неорганические покрытия (оксидные, фосфатные, эмалевые покрытия);
- органические покрытия (лакокрасочные, битумные покрытия и полимерные пленки).

1.2. ЛЕГИРОВАНИЕ МЕТАЛЛОВ

Легирование железа такими металлами, как никель, хром, марганец, кремний, алюминий, молибден, вольфрам, позволяет повысить коррозионную устойчивость металла за счет образования на его поверхности коррозионностойкой оксидной пленки.

По составу сплавы железа подразделяются на низколегированные (до двух процентов легирующих компонентов) и высоколегированные, когда железо легируют одним или несколькими легирующими компонентами (общее содержание легирующих компонентов свыше 15%), например, нержавеющая сталь 12Х18Н10Т.

Теория коррозионностойкого легирования металлов, устойчивых к электрохимической коррозии, основывается на учении о контролирующих факторах коррозии - омическом, катодном и анодном торможении процесса коррозии. На основе этих факторов разработаны три направления повышения коррозионной устойчивости сплавов:

1. Создание сплавов, образующих более совершенный защитный слой продуктов коррозии на своей поверхности. В металл вводят компоненты, способствующие образованию плотной защитной пленки на поверхности металла. Торможение коррозии достигается как за счет увеличения омического сопротивления, так и за счет экранирующего слоя, тормозящего доставку к металлической поверхности веществ, необходимых для протекания катодного процесса или удаление продуктов электродной реакции. Например, при легировании железа медью наступает пассивное состояние железа, но этот метод имеет ограниченное применение, так как при электрохимической коррозии трудно достичь полного экранирования поверхности.

2. Уменьшение катодной активности металлов. Защитные свойства металлов повышаются вследствие уменьшения площади микрокатодов или увеличения перенапряжения выделения водорода на микроэлектродах, т. е. происходит торможение катодного процесса. При легировании железа сурьмой, висмутом, мышьяком увеличивается перенапряжение выделения водорода.

3. Снижение анодной активности металлов. Защитные свойства металлов повышаются в результате уменьшения активности анодной фазы путем введения компонентов, повышающих или термодинамическую устойчивость сплава, или его пассивность. Повышение коррозионной стойкости, например, стали, достигается легированием ее хромом, хромом и никелем, хромом, никелем и небольшими добавками палладия.

Какой из приведенных методов повышения коррозионной устойчивости сплавов надежнее и перспективнее, можно определить исходя из конкретных условий. При кислотной коррозии в восстановительных средах с выделением водорода и в отсутствии возможности повышения склонности к пассивированию весьма полезными могут оказаться методы уменьшения катодной активности сплавов или повышения термодинамической устойчивости анодной фазы. В условиях возможности установления пассивного состояния, наоборот, совершенно не эффективны методы снижения катодной активности, а окажутся полезными все методы, снижающие анодную активность сплавов.

При возможности установления пассивного состояния сплава эффективен метод введения активных катодов. Однако этот метод окажется вредным, если по условиям коррозии (восстановительная среда, наличие

ионов хлора) установление стойкого пассивного состояния невозможно.

Повышение коррозионной стойкости металлов в кислотах достигается кислотостойким легированием. Коррозия металлов в кислотах с неокисляющимся анионом (разбавленная серная кислота, соляная кислота) протекает, в основном, с водородной деполяризацией. При коррозии в окисляющих кислотах (азотная кислота, концентрированная серная кислота) основным катодным процессом является восстановление аниона кислоты.

Коррозионную стойкость сплавов в окисляющих кислотах можно повысить, вводя легко пассивирующиеся металлы, например хром. Сталь, легированная хромом, имеет повышенную стойкость в азотной кислоте. Стойкость металлов в кислотах, в которых возможно наступление пассивного состояния, повышается также в результате легирования металлами, являющимися эффективными катодами. Так, легирование стали типа X18H10 палладием повышает стойкость сплава в серной кислоте.

Для повышения коррозионной стойкости в неокисляющих кислотах сплавы легируют молибденом и медью. Кислотостойкость молибдена объясняется его склонностью к пассивированию и образованию защитных пленок. Кислотостойкость меди связана с ее термодинамической устойчивостью в условиях коррозии с водородной деполяризацией. При коррозии легированных медью сплавов их поверхность обогащается медью вследствие ее более высокой коррозионной стойкости.

1.2.1. КЛАССИФИКАЦИЯ КОРРОЗИОННО-УСТОЙЧИВЫХ СПЛАВОВ

Жаростойкими называют сплавы, обладающие способностью сопротивляться химическому воздействию окислительных газов при высоких температурах. Если детали машин и аппаратов, используемые при высоких температурах, подвергаются механическому воздействию, то металл должен обладать и жаропрочными свойствами.

При жаростойком легировании на поверхности сплава образуется защитная оксидная пленка легирующего компонента, затрудняющая диффузию реагентов и окисление основного металла. Оксидная пленка легирующего элемента должна быть сплошной, т. е. ее объем должен быть больше объема металла, из которого она образована. Чтобы препятствовать встречной диффузии ионов металла, электронов и ионов кислорода, оксидная пленка должна иметь высокое электрическое сопротивление. Размер ионов легирующего компонента меньше, чем размер ионов основного металла, что облегчает диффузию легирующего компонента на поверхность сплава, где образуется оксидная пленка. При этом кристаллическая решетка легирующего компонента с меньшими параметрами препятствует диффузии основного металла. Оксид легирующего компонента должен иметь высокие температуры плавления и возгонки и не образовывать низкоплавких эвтектик в смеси с другими оксидами. С основным металлом легирующий компонент образует твердый раствор, необходимый для равномерного распределения его в металле и создания оксидной пленки на всей поверхности сплава. В зависимости от целей применения и условий эксплуатации коррозионно-устойчивые сплавы классифицируются по трем признакам:

- по составу: сплавы на железной основе, медные, никелевые, цинковые, алюминиевые, магниевые, сплавы благородных металлов и др.;

- по характеру коррозионной устойчивости: нержавеющие стали, т. е. устойчивые в атмосферных условиях, в водных растворах солей, кислот и оснований; кислотостойкие сплавы - устойчивые в растворах кислот; жаростойкие сплавы - устойчивые в газовой атмосфере при высокой температуре; сплавы специальных видов коррозионной устойчивости (эрозионно-устойчивые, устойчивые против коррозионного растрескивания и др.);

- по структуре: твердые растворы, бинарные сплавы с анодным фоном, бинарные сплавы с катодным фоном, более сложные гетерогенные сплавы.

Низколегированные стали содержат, в основном, небольшие количества меди, хрома, кремния, никеля, алюминия и др. По коррозионной стойкости они превосходят обычные железоуглеродистые стали только в слабоагрессивных средах, поэтому применяются ограниченно. Легирование низкоуглеродистой стали медью (0,3-0,8%) повышает ее коррозионную стойкость в атмосферных условиях, что связано с образованием на поверхности стали пленки с высокими защитными свойствами. Легирование стали небольшими количествами хрома (до 2%) повышает прочность стали, не изменяя ее коррозионной стойкости. Добавка никеля в небольших количествах (до 1%) повышает коррозионную стойкость стали в атмосферных условиях. Стали, содержащие большое количество хрома, никеля и кремния, обладают высокой коррозионной стойкостью и называются высоколегированными. Наибольшее распространение

получили хромистые и хромоникелевые аустенитные нержавеющие стали.

Высокохромистые стали. Железо и хром образуют непрерывный ряд твердых растворов на основе кристаллической решетки феррита и аустенита, хром также образует карбиды с углеродом. Химическая устойчивость сплавов железо-хром основана на их пассивируемости. Хром, находясь в твердом растворе с железом, в значительной степени повышает способность железа к пассивированию. Чем больше в сплаве хрома, тем легче наступает пассивность и тем труднее сталь переходит в активное состояние. Коррозионная устойчивость нержавеющих сталей определяется также условиями среды. Одни среды способствуют возникновению пассивного состояния, другие, наоборот, разрушают пассивную пленку. Например, окислители, анодная поляризация, понижение температуры среды способствуют образованию пассивной пленки. Наступление пассивного состояния хромистых сталей до некоторой степени подчиняется правилу Таммана о границах устойчивости твердых растворов. Первая граница устойчивости появляется при содержании хрома в стали свыше 12%. При этом электродный потенциал резко облагораживается, сталь переходит в пассивное состояние и скорость коррозии резко падает. Сталь устойчива в разбавленной азотной кислоте и в нейтральных растворах. При дальнейшем повышении содержания хрома способность стали пассивироваться усиливается, и при содержании хрома 17% в стали появляется новая граница устойчивости. Такая сталь устойчива в горячей разбавленной азотной кислоте и в атмосфере, насыщенной водяным паром. При содержании хрома 35,8% появляется третья граница

устойчивости. Сталь коррозионно-стойка к таким активным средам, как 30% раствор хлорного железа.

Коррозионные свойства хромистых сталей сильно зависят от содержания в них углерода. Чем больше в сплаве углерода, тем больше хрома участвует в образовании карбидов хрома и тем больше его необходимо ввести в сплав, чтобы получить устойчивую ферритную структуру.

Хромистые стали обладают высокой жаростойкостью, т. е. способностью против окисления при высоких температурах. Жаростойкость хромистых сталей целиком определяется содержанием в них хрома.

Коррозионная стойкость хромистых сталей зависит также от режимов их термической обработки. После закалки хром и углерод находятся в твердом состоянии, и сплав обладает высокой коррозионной стойкостью. При отпуске после закалки выпадают карбиды хрома, в результате чего коррозионная стойкость сплава снижается. Поэтому для обеспечения высокой коррозионной стойкости хромистой стали с увеличением содержания углерода необходимо вводить в нее дополнительное количество хрома.

В качестве коррозионно-стойких конструкционных сталей получили распространение три группы сплавов:

— Стали с содержанием 12-14% хрома и различных количеств углерода с полным или частичным фазовым превращением. В зависимости от содержания углерода различают следующие марки сталей: 08X13, 12X13, 20X13. Максимальная коррозионная стойкость этих сталей наблюдается после закалки с отпуском, что соответствует максимальному содержанию хрома в твердом растворе. Эти стали устойчивы в пресной воде, а также в атмосферных условиях. В морской воде и морской атмосфере сильно корродируют. Устойчивы в

холодной разбавленной азотной кислоте. В соляной и серной кислотах сильно корродируют.

— Стали с содержанием 17-18% хрома, полуферритные стали с частичным фазовым превращением: 08X17, 12X17, 12X18. Стали этого класса более коррозионностойки как в условиях воздействия окислительных сред, так и в высокотемпературных газовых средах. У этих сталей ухудшаются механические свойства, особенно ударная вязкость, затрудняется сварка.

— Стали с содержанием 25-30% хрома не имеют фазовых превращений. К ним относятся стали типа 15X25, 15X28. Эти стали не подвергаются закалке, обладают высокой пластичностью. Однако при сварке снижается пластичность сварных швов и появляется склонность к межкристаллитной коррозии в зоне термического влияния. Добавка к этим сталям небольших количеств благородных металлов, например палладия или платины, способствует переходу высокохромистых сталей в пассивное состояние и в неокисляющих кислотах (соляной и разбавленной серной кислотах).

Хромоникелевые стали. Никель образует с железом непрерывный ряд твердых растворов и способствует образованию аустенитных сталей. Наибольшее применение в промышленности находят хромоникелевые стали типа 12X18Н10, содержащие 17-20% хрома и 8-16% никеля. Эти стали обладают высокой коррозионной стойкостью, хорошими механическими и технологическими свойствами, хорошо поддаются сварке. Однако в хромоникелевых сталях может возникать склонность к межкристаллитной коррозии, особенно после длительного или повторного нагрева закаленной стали,

вследствие выпадения по границам зерен карбидов. Опасными зонами при сварке аустенитных сталей являются зоны по линиям сплавления.

Для снижения склонности стали к межкристаллитной коррозии рекомендуется: легирование карбидообразующими элементами - титаном, ниобием, танталом, которые обладают большим сродством к углероду, чем хром; снижение содержания углерода до 0,015% и менее; длительный нагрев при температуре 870°C с целью коагуляции карбидов хрома, нарушения сплошности карбидной сетки и выравнивания концентрации хрома, что приводит к повышению пассивируемости зон около границ зерен.

Коррозионная стойкость хромоникелевых сталей может быть повышена легированием их молибденом, медью и кремнием. Стали 10X17H13M2T устойчивы в средах, содержащих хлор-ионы, и в органических кислотах. Для более агрессивных сред, например при производстве серной кислоты, применяют стали с повышенным содержанием хрома и никеля типа 06X23H28MDT. Эта сталь обладает высокой пластичностью, хорошей свариваемостью и имеет повышенную коррозионную стойкость.

1.3. МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ ЗАЩИТНЫЕ ПОКРЫТИЯ

Защитными металлическими покрытиями называют искусственно созданные на поверхности защищаемого изделия слои металла с целью защиты от коррозии. Если наряду с защитой от коррозии покрытие служит также для декоративных целей, его называют защитно-декоративным. Роль покрытия, как средства защиты от коррозии, сводится, в основном, к изоляции металла от внешней среды, к прекращению работы

гальваноэлементов на поверхности металла и повышению термодинамической устойчивости металла.

1.3.1. КЛАССИФИКАЦИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ

Металлические покрытия различаются по назначению, условиям эксплуатации, методам нанесения, механизму защиты.

По назначению металлические покрытия подразделяются на:

- защитные, применяемые для предохранения основного металла от коррозии;
- защитно-декоративные, применяемые для деталей, требующих, наряду с защитой от коррозии, также и декоративной отделки;
- покрытия, применяемые для специальных целей, например, для повышения твердости, износостойкости, антифрикционных свойств деталей и др.

По условиям эксплуатации покрытия подразделяются на эксплуатируемые в агрессивной среде, в атмосферных условиях, при высоких температурах.

По методам нанесения металлические покрытия подразделяются на гальванические, горячие, термодиффузионные, металлизационные, плакировочные.

К гальваническим относятся покрытия, которые получают путем осаждения слоя металла из электролита, содержащего ионы этого металла, под действием постоянного тока.

Горячие покрытия получают при погружении защищаемого изделия в ванну с расплавленным металлом (например, покрытие листового железа, проволоки, морозильных агрегатов некоторых типов

холодильников расплавленным цинком, оловом или свинцом).

Термодиффузионные покрытия образуются в результате насыщения поверхностных слоев защищаемого металла атомами защищающего металла при высоких температурах.

Металлизация - способ нанесения металлических защитных покрытий путем распыления расплавленного металла струей сжатого воздуха или инертного газа.

Плакировочное покрытие получается путем нанесения на обе стороны защищаемого металла слоя коррозионно-стойкого металла. Прочное соединение получается в результате взаимной диффузии на границе двух металлов в процессе горячей прокатки.

Независимо от способа нанесения, все металлические покрытия должны удовлетворять следующим основным требованиям:

- быть прочно-сцепленными с основой и не отслаиваться при любых условиях эксплуатации;
- быть плотными, мелкокристаллическими, обеспечивающими коррозионную стойкость изделия;
- иметь минимальную пористость;
- удовлетворять специальным требованиям к покрытию: твердости, износостойкости, удельному электросопротивлению, оптическим свойствам, антифрикционным свойствам и др.

По механизму защиты металлические покрытия подразделяются на анодные и катодные. К катодным покрытиям относятся покрытия, потенциалы которых в данной среде имеют более положительное значение, чем потенциал основного металла. По отношению к стали катодными покрытиями являются медные, никелевые, золотые, серебряные, палладиевые и др. Катодные покрытия могут служить надежной защитой от

коррозии только при отсутствии в них пор, трещин и других дефектов, т.е. при условии их сплошности. При повреждении покрытия или наличии пор возникает коррозионный элемент, в котором основной металл служит анодом и растворяется, а материал покрытия - катодом, на котором идет процесс или восстановления водорода, или ионизации кислорода. Анодные покрытия имеют более отрицательный потенциал, чем потенциал основного металла. По отношению к стали анодными покрытиями являются цинковое, кадмиевое, марганцевое и др. В случаях применения анодных покрытий условие сплошности необязательно. При наличии дефектов в покрытии при действии агрессивных растворов возникает коррозионный гальванический элемент, в котором основной металл будет катодом, а металл покрытия - анодом, поэтому защищаемое изделие не будет корродировать.

Защитные свойства и продолжительность срока службы анодных покрытий зависят от их толщины, а катодных покрытий - не только от толщины, но и от их сплошности. При выборе покрытия, наряду с конструктивными соображениями, необходимо учитывать условия эксплуатации детали, коррозионную стойкость металлов, допустимость гальванических пар, возникающих при сопряжении деталей в узлы, и характеристику защитных свойств покрытия. Вид покрытия выбирается с учетом электрохимических свойств металлов основы и покрытия. Величиной, определяющей электрохимические свойства металла, является электродный потенциал.

При сопряжении деталей в узлы не допускается образования гальванических пар, вызывающих коррозию металла. В справочниках машиностроителя имеются специальные таблицы, где приведены

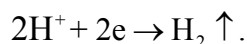
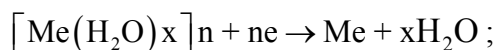
допустимые и недопустимые гальванические пары, например, хром, олово, медь и ее сплавы, нержавеющая сталь образуют недопустимые гальванические пары с цинком и его сплавами. Гальванические покрытия, как защитные покрытия от коррозии, нашли широкое применение во многих отраслях промышленности благодаря надежной защите от коррозии, высокой экономичности процессов и легкой управляемости.

Для электроосаждения металла используется установка, состоящая из электролизера и источника постоянного тока с регулировкой величины силы тока. Электролизер состоит из гальванической ванны, электролита и электродов.

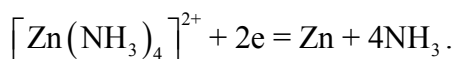
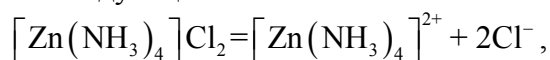
Электроосаждение металлов проводят в гальванической ванне под действием постоянного тока. Защищаемая деталь навешивается на катодную штангу, подключенную к отрицательному полюсу источника тока, и в результате ионно-электронного перехода на границе металл - электролит, т. е. реакции восстановления ионов, происходит осаждение металла на поверхности детали. В состав электролита входят простые или комплексные соли металла, осаждающегося на катоде, а также вещества, повышающие электропроводность и буферные свойства электролита, поверхностно - активные, блескообразующие и выравнивающие добавки, способствующие получению мелкокристаллических, ровных, полублестящих или блестящих покрытий.

В электролите соль осаждаемого металла подвергается диссоциации, и на катоде протекает реакция разряда гидратированного иона металла с последующим вхождением образовавшихся атомов металла в состав кристаллической решетки покрытия. Одновременно с разрядом металла на катоде может

протекать реакция выделения водорода. Катодный процесс в общем виде можно записать следующими уравнениями:



Для получения мелкокристаллических, равномерных по толщине, полублестящих и блестящих покрытий осаждение во многих случаях ведут из комплексных электролитов, в которых ионы металла образуют комплексные ионы. В этом случае процесс разряда протекает из комплексных ионов, что сопровождается значительно большей поляризацией. Например, электроосаждение цинка из аммиакатных электролитов протекает по следующей схеме:



Мелкозернистую структуру осадков, полученных из комплексных электролитов, обычно связывают с величиной катодной поляризации, которая при разряде из комплексных растворов значительно больше, чем из простых растворов солей тех же металлов. Высокая катодная поляризация обусловлена затруднениями, которые определяются природой комплексных ионов и механизмом их разряда, а также характером изменения энергетического состояния поверхности катода при электролизе. Константы нестойкости большинства комплексных ионов металлов значительно меньше, чем их простых солей. Согласно приведенной выше схеме, при разряде комплексного иона присоединение электрона к центральному иону (цинку) и освобождение лиганда (аммиака) представляют собой одновременно протекающие процессы. При этом состав

разряжающихся комплексных ионов может отличаться от состава комплексных ионов, преобладающих в растворе, и зависеть от концентрации лиганда, кислотности раствора, что в конечном итоге влияет на структуру и качество покрытий.

Для повышения электропроводности электролита в раствор добавляют соли щелочных или щелочноземельных металлов, а в отдельных случаях соответствующие кислоты или щелочи. В водных растворах всегда присутствуют ионы водорода, их концентрация играет большую роль при электроосаждении металлов, особенно выделяющихся при значительных электроотрицательных потенциалах (цинк, никель, кадмий, железо и др.). При электролизе водных растворов простых солей этих металлов уже при небольшой концентрации водородных ионов происходит выделение на катоде водорода совместно с осаждаемым металлом, вследствие чего выход металла по току снижается. Чем больше кислотность раствора, тем ниже выход металла по току. Помимо снижения выхода по току, выделение водорода совместно с металлом часто вызывает изменение структуры и физико-механических свойств осадка. Включаясь в катодный осадок, водород повышает внутренние напряжения, вызывает хрупкость, растрескивание, пузырчатые вздутия, питтинг.

Увеличение pH раствора выше определенного предела приводит к выпадению в осадок гидроксидов металлов, которые, включаясь в катодное покрытие, ухудшают его внешний вид, приводят к повышению внутренних напряжений, растрескиванию осадка, вызывают их хрупкость. Во избежание образования и накопления гидроксидов у катода кислотность растворов в процессе электролиза должна быть

постоянной. Для этого в электролиты добавляют специальные вещества, позволяющие поддерживать в определенном интервале pH раствора. Такими веществами являются слабо диссоциирующие неорганические и органические кислоты (борная, уксусная, аминоксусная и т.д.) и их соли, слабые основания и их соли. При электролизе простых солей электроположительных металлов (медь, серебро, висмут, палладий, золото) избыток ионов водорода не влияет на выход металла по току, так как в этих условиях потенциал восстановления водородных ионов не достигается. В этом случае повышение кислотности растворов необходимо, прежде всего, для предупреждения гидролиза солей и увеличения электропроводности растворов.

В настоящее время электроосаждение большинства металлов производят из растворов их комплексных солей. В этих растворах концентрация водородных ионов влияет как на состав комплексных ионов, так и на их устойчивость, что отражается на величине катодной поляризации и структуре осадков. Повышение значения pH электролита, в большинстве случаев, способствует образованию более сложных по составу и более прочных комплексных ионов.

На структуру и свойства гальванических покрытий влияют многие факторы. Структура металлических покрытий во многом определяет химические, физические и механические свойства гальванических осадков. Согласно современным представлениям, электрокристаллизация вначале происходит не на всей поверхности электрода, а лишь на его активных участках. Остальная часть поверхности грани кристалла при этом остается пассивной. К активным местам относятся вершины углов и ребер кристаллов,

искажения кристаллической решетки и другие дефекты поверхности катода. На них и возникают первые зародыши, которые растут и образуют новый слой за счет присоединения к грани структурных элементов - атомов. Структура гальванического осадка определяется соотношением скоростей образования кристаллических зародышей и их роста. Чем выше относительная скорость образования зародышей, тем более мелкозерниста структура покрытия. Образование кристаллических зародышей, особенно на чужеродной поверхности катода, сопряжено с большей затратой энергии по сравнению с их ростом. Поэтому повышение катодной поляризации способствует образованию мелкозернистых покрытий, которые обладают лучшими защитными свойствами.

К факторам, влияющим на катодную поляризацию, а следовательно, и на структуру осадка, относятся, главным образом, состояние поверхности катода, природа и концентрация разряжающихся ионов, плотность тока, температура, специальные добавки к электролиту органических и неорганических веществ.

Как было показано выше, для электроосаждения большинства металлов применяют комплексные электролиты. Применение комплексных солей вместо простых приводит к повышению поляризации выделения металлов и, как следствие, к получению мелкокристаллических полублестящих и блестящих покрытий.

Большое влияние на структуру электролитических осадков оказывают поверхностно-активные вещества. В зависимости от природы и концентрации этих веществ в электролите осадки на катоде получают мелкозернистыми, полублестящими или блестящими. Изменение структуры осадков в присутствии ПАВ

происходит из-за повышения катодной поляризации, т. е. затруднения процесса электроосаждения металла. Действие ПАВ связано с адсорбцией их на границе раздела металл-раствор. Поверхностно-активные вещества полностью или частично закрывают поверхность катода, вследствие чего выделение металла тормозится. При этом структура и свойства осадков будут зависеть от относительных скоростей процессов адсорбции ПАВ и осаждения металла. Если скорость адсорбции ПАВ мала по сравнению со скоростью осаждения металла и пассивируются лишь отдельные активные участки поверхности катода, то возможно периодическое чередование процессов адсорбции и десорбции пассиватора (ПАВ), приводящее к затуханию роста одних микроучастков катода и образованию новых кристаллов на других. Происходит как бы равномерное перераспределение тока на поверхности катода. Благодаря этому осадок металла становится более однородным по структуре, ровным и блестящим.

Если скорость адсорбции велика, катод покрывается сплошным слоем ПАВ. Выделение металла происходит в результате разряда ионов, равномерно проникающих к поверхности электрода через адсорбционную пленку. Для проникновения ионов через плотный слой адсорбированного вещества необходима повышенная энергия активации, поэтому процесс осаждения металла протекает при значительной поляризации катода. При этом поверхность катода становится энергетически однородной, и ионы металла разряжаются с одинаковой скоростью на всех участках катода, благодаря чему образуется мелкозернистый и равномерный электролитический осадок. Поверхностно-активные вещества применяют также в качестве блескообразующих и выравнивающих добавок,

обеспечивающих получение блестящих покрытий непосредственно в процессе электролиза. Повышение плотности тока приводит к увеличению поляризации и, следовательно, увеличению числа одновременно растущих активных мест поверхности катода. Это способствует образованию на катоде мелкокристаллического осадка. Однако при очень высоких плотностях тока (вблизи предельного тока) образуются рыхлые дендритообразные осадки. Образование дендритов объясняется преимущественным ростом кристаллов на отдельных участках катода, на которых, вследствие неравномерного распределения тока, устанавливается плотность тока, превышающая допустимую для данного электролита. Поэтому катодная плотность тока должна выбираться в зависимости от состава электролита, концентрации соли выделяемого металла, температуры и степени перемешивания раствора. Чем выше концентрация металла, температура электролита и интенсивность перемешивания, тем больше допустимая плотность тока. Повышение температуры электролита снижает катодную поляризацию, способствуя образованию крупнозернистых осадков. При этом может быть увеличена допустимая катодная плотность тока и, следовательно, скорость осаждения металла. Кроме того, при повышении температуры электролита возрастает выход по току, уменьшаются внутренние напряжения и хрупкость осадков.

Качество и свойства гальванических покрытий определяются не только их структурой, но и равномерностью распределения металла по толщине на поверхности покрываемых деталей.

При прохождении через электролит ток распределяется по поверхности электрода

неравномерно, особенно при покрытии деталей сложной конфигурации. Вследствие неравномерного распределения тока фактическая толщина покрытия отличается от расчетной: на одних участках поверхности катода она больше, на других меньше. Это может отрицательно сказаться на защитных свойствах покрытий. Способность электролита давать более равномерные по толщине покрытия на рельефной поверхности детали по сравнению с первичным распределением тока называют рассеивающей способностью. Факторы, влияющие на рассеивающую способность электролита, подразделяются на электрохимические и геометрические. Электрохимические факторы - это изменение катодного потенциала в зависимости от плотности тока, электропроводность раствора и зависимость выхода металла по току от плотности тока. Геометрические факторы - это размеры и форма электродов, их расположение относительно друг друга. Равномерность толщины осаждаемого покрытия улучшается с увеличением электропроводности электролита, ростом поляризации, плотности тока, увеличением расстояния между катодом и анодом. Наибольшей рассеивающей способностью обладают комплексные электролиты.

1.3.2. ПОДГОТОВКА ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛА

Одним из основных условий получения прочно сцепленного с основой металлического покрытия является тщательная очистка поверхности покрываемого изделия от жировых, окисных и других загрязнений. Межатомные силы, которые обуславливают сцепление между основой и гальваническим покрытием, заметно проявляются при

расстоянии между атомами порядка 10-3 мкм. При увеличении этого расстояния прочность сцепления уменьшается приблизительно в геометрической прогрессии.

Для подготовки поверхности изделий перед нанесением покрытия применяются механические, химические и электрохимические способы.

Механическая подготовка поверхности может состоять из шлифования, полирования, крацевания и пескоструйной обработки.

Шлифование - процесс удаления с поверхности металла грубых неровностей путем снятия тонкого слоя металла острыми гранями мелких зерен абразивных материалов с целью получения ровной и сравнительно гладкой поверхности. Шлифование осуществляют на специальных шлифовально-полировальных станках с помощью абразивных кругов. Применяются круги двух типов: твердые, состоящие из зерен абразивного материала на цементирующей связке, и эластичные, состоящие из эластичного материала (войлочные, бязевые, фетровые, кожаные, брезентовые и др.), на периферийную поверхность которых наклеиваются абразивные зерна клеем или жидким стеклом. Абразивным материалом являются мелкие зерна (200-75 мкм и менее) корунда, наждака, кварца и др.

Шлифование в барабанах, а также вибрационная обработка производятся с применением указанных выше абразивов или обкатанного боя абразивных кругов.

Полирование - процесс удаления с поверхности изделий малейших неровностей и сообщения ей блестящего, зеркального вида. Полирование осуществляют с помощью эластичных кругов, на рабочую поверхность которых наносится слой

полировальной пасты. Для полирования кругами применяют абразивные материалы с более мелкими (50-5 мкм) зернами, чем при шлифовании (венская известь, оксид хрома, оксид алюминия, оксид железа и др.). Зерна этих абразивов связываются полутвердыми жирами (стеарин, воск, парафин и др.), образуя полировальные пасты, которые наносят на периферию круга во время его вращения. Линейная скорость вращения круга - от 20 до 35 м/с в зависимости от обрабатываемого материала. Для полирования углеродистых и нержавеющей сталей применяют хромовую пасту следующего состава (%): оксид хрома-80%, стеарин-15%, олеиновая кислота-5%. Для полирования никеля, меди и ее сплавов используют пасту состава: оксид алюминия-65%, техническое сало-8%, стеарин-10%, церезин-14%, скипидар-3%. Шлифование и полирование мелких деталей может производиться во вращающихся барабанах. Такая обработка называется галтовкой. Для полирования мелких деталей во вращающихся барабанах применяют стальные шарики диаметром 1-8 мм, обрезки кожи, фетра, войлока, древесные опилки и др.

Крацевание - обработка поверхности изделий металлическими дисковыми щетками на станках с целью матирования, очистки от заусенцев, окислов травильного шлама, а также для уплотнения некоторых гальванических покрытий (оловянного, серебряного). Такая обработка производится стальными или латунными щетками с применением жидкости (воды, раствора мыла, поташа и др.) или без нее.

Пескоструйная обработка заключается в том, что поверхность изделий подвергается действию сильной струи сухого песка под давлением сжатого воздуха. В последнее время применяют так называемую

гидроабразивную очистку: поверхность изделия обрабатывают струей воды, содержащей во взвешенном состоянии зерна абразивного материала.

Поверхность металла, как правило, покрыта жировыми загрязнениями и оксидной пленкой. Такая поверхность не смачивается электролитом и препятствует осаждению металла. Поэтому все изделия перед нанесением гальванического покрытия подвергаются обезжириванию и травлению с целью удаления с поверхности жировых загрязнений и оксидных пленок.

Обезжиривание проводят в щелочных растворах или органических растворителях с целью удаления жиров животного и растительного происхождения (омыляемых жиров), а также минеральных масел. Под действием щелочи омыляемые жиры разлагаются, образуя растворимые в воде соли жирных кислот и глицерин.

Минеральные масла химически не разлагаются щелочами, но под действием сил поверхностного натяжения пленка масла разрушается и собирается в капельки. Для полного освобождения поверхности металла от масла необходимо присутствие в растворе поверхностно-активных веществ, обладающих моющими и эмульгирующими свойствами, а также движение жидкости за счет нагревания или перемешивания раствора.

Для обезжиривания деталей из стали, меди и ее сплавов применяют растворы следующих составов (г/л):

- натрий едкий - 30-50°, натрий углекислый - 20-30°, тринатрийфосфат - 50-70°, жидкое стекло - 10-15°; температура - 60-80°C.

- тринатрийфосфат - 25-35°, натрий углекислый - 25-35°, полиэтиленгликолевый эфир - 20-30°; температура раствора - 70-90°C.

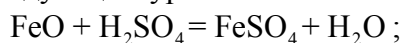
Обезжиривание в органических растворителях сводится к обычному процессу растворения жиров. Для этой цели применяют керосин, бензин, хлорированные углеводороды (трихлорэтилен, дихлорэтилен, дихлорэтан и др.). К недостаткам органических растворителей следует отнести то, что бензин и керосин легко воспламеняются, а хлорированные углеводороды токсичны.

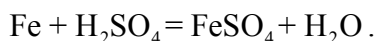
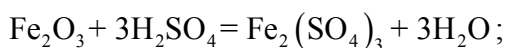
Электрохимическое обезжиривание проводится на катоде или аноде в щелочных растворах примерно того же состава, что и при химическом обезжиривании. Эффективность электрохимического обезжиривания выше химического. Механизм процесса электрохимического обезжиривания сводится к уменьшению смачиваемости маслом поляризованной поверхности. Кроме того, эмульгирование масел и жиров облегчается выделяющимися пузырьками газов водорода или кислорода. Обезжиривание проводят при температуре раствора 60-80°C и плотности тока 300-1000 А/м².

Недостатком катодного обезжиривания, особенно при обработке изделий из высокоуглеродистой стали, является снижение механической прочности металла, появление хрупкости за счет наводороживания. В таких случаях применяют комбинированную обработку (сначала на катоде, а затем на аноде) или анодную обработку.

Травление производят с целью удаления окалина и толстых оксидных пленок.

При химическом травлении черных металлов применяют, главным образом, серную и соляную кислоты. Травление стальных изделий в серной кислоте протекает по следующим уравнениям:





Скорость растворения оксидов зависит от концентрации и температуры кислоты. Травление проводят в растворах, содержащих 5-10% серной кислоты или 10-15% соляной при температуре 40-60°C в первом растворе и 20-40°C - во втором. Для травления специальных сортов сталей, например нержавеющей, применяют растворы, содержащие серную, соляную и азотную кислоты. При травлении стальных изделий часто происходит перетравливание и наводороживание поверхности. Для предотвращения этих явлений в растворы добавляют ингибиторы травления, которые, практически не влияя на скорость растворения оксидов железа, замедляют или прекращают растворение металлического железа.

В качестве ингибиторов применяют органические вещества: смолы, алифатические амины, белковые вещества, спирты и их производные и др. Наибольшее распространение получили ингибиторы ЧМ - хинолиновые основания, ПБ-5 - продукт конденсации анилина с уротропином, катапин, КПИ-1 и др. Содержание ингибиторов в травильном растворе составляет 0,1-2,0%.

Травление меди и ее сплавов проводят обычно в концентрированных растворах смеси азотной, серной и соляной кислот. В частности, глянцевое травление меди и ее сплавов проводят в растворе, содержащем 1 л азотной кислоты (плотность 1,38 г/см³), 1 л серной кислоты (плотность 1,84 г/см³) и 5-10 г поваренной соли при комнатной температуре в течение 5-10 с.

1.3.3. ДИФФУЗИОННЫЕ, ГОРЯЧИЕ, МЕТАЛЛИЗИРОВАННЫЕ И ПЛАКИРОВАННЫЕ ПОКРЫТИЯ

Способ горячего нанесения металлических покрытий заключается в погружении детали (после обезжиривания и травления) в расплавленный металл. Для получения покрытий горячим способом необходимы следующие условия:

- металл покрытия должен образовывать химическое соединение или твердый раствор с основным металлом, в противном случае расплавленный металл не смачивает поверхность металла и образование покрытия невозможно;
- металл покрытия должен иметь более низкую температуру плавления, чем температура плавления основного металла.

Этот метод используют для покрытия стальных изделий цинком, оловом, сплавами свинца и алюминия. Горячее лужение применяется в основном для защиты от коррозии аппаратов и изделий пищевой и медицинской промышленности. Горячее цинкование используют для защиты листов кровельного железа, проволоки, ленты и готовых изделий от коррозии в атмосфере, воде и ряде нейтральных растворов. В химическом машиностроении большое распространение получило покрытие сплавами свинца. Расплавленный свинец не смачивает железо, поэтому в него добавляют олово или сурьму, которые растворяются и в свинце, и в стали.

Метод погружения в расплавленный металл имеет ряд недостатков:

- трудность регулирования толщины покрытия;
- неравномерность толщины покрытия;
- большой расход металла.

Лужение осуществляют погружением изделия в расплавленный металл или натираем. Качество горячего покрытия во многом зависит от предварительной обработки изделия: обезжиривания, травления, обработки поверхности флюсом. Обработка флюсом удаляет оставшиеся на поверхности изделия после травления соли, оксиды, шлаковые включения. При этом удаляется влага, которая при последующем погружении изделия может вызвать разбрызгивание расплавленного олова, а также поверхность предохраняется от окисления в момент погружения изделия в расплавленный металл, что способствует лучшему смачиванию поверхности в расплаве. В качестве флюса используют концентрированный раствор хлорида цинка. Пройдя через слой флюса, изделие нагревается, влага с его поверхности испаряется, и сухое изделие погружается в расплавленное олово. При погружении железных изделий в месте соприкосновения олова с железом образуется сплав железо-олово. Поверх этого сплава осаждается слой чистого олова. Чем выше температура расплавленного олова и больше время пребывания изделия в расплаве, тем толще слой железооловянного сплава. Температура расплавленного металла поддерживается в пределах 270-300°C. При более высокой температуре происходит перерасход флюса и окисление олова на поверхности изделия, при более низкой температуре - перерасход олова, так как оно становится более вязким.

Горячее цинкование нашло широкое применение в промышленности вследствие простоты и большой скорости процесса. Преимущество горячего способа цинкования перед гальваническим проявляется в том

случае, когда необходимо наносить толстые цинковые покрытия (до 100 мкм).

Подготовка поверхности изделия состоит из операций обезжиривания и травления. Подготовленную поверхность обрабатывают флюсом. Применяют два типа флюсов: смесь хлоридов цинка и аммония или подогретый флюс, который состоит из 19% хлорида аммония, 79% хлорида цинка и 2% глицерина. После высушивания на поверхности металла образуется твердый стекловидный слой. Цинкование ведут в расплаве, состоящем из 98% цинка, 0,3% алюминия и 1,7% олова при температуре 450°C в течение 15-25 с.

При горячем способе поверхность покрываемой детали сплавляется с металлом покрытия, образуя металлическую пленку железоцинкового сплава, различного по своему составу: FeZn13, FeZn10, FeZn7 (твердый раствор цинка в железе). Образующиеся слои интерметаллидов уменьшают эластичность покрытия и тем самым снижают его защитные свойства.

После выхода из ванны цинкования детали охлаждают для ускорения процесса кристаллизации и одновременно встряхивают для стекания избытков жидкого цинка. Так как чистый свинец не образует на поверхности железа высококачественных покрытий, то горячее свинцевание осуществляют погружением изделия в расплав, состоящий из свинца и 2-25% олова или 1-10% сурьмы.

Когда необходимо покрыть железо толстым слоем чистого свинца, его предварительно покрывают тонким слоем олова, а затем производят свинцевание.

Диффузионные покрытия металлами изделия из железных сплавов обладают недостаточной стойкостью против газовой коррозии. Повышения жаростойкости металла можно достичь насыщением его поверхности

другими металлами. Диффузионные покрытия обладают сравнительно высокой коррозионной стойкостью и жаростойкостью.

Диффузионные покрытия получают в результате насыщения поверхностных слоев защищаемого металла атомами защищающего металла при высоких температурах. В результате взаимной диффузии образуются покрытия, толщина которых определяется температурой и временем обработки. Покрытия имеют переменный состав: поверхность покрытия состоит из чистого металла, а по мере удаления вглубь уменьшается процент металла покрытия.

Практическое применение нашли покрытия алюминием (алитирование), кремнием (термосилицирование), титаном (титанирование), хромом (термохромирование). Эти покрытия обладают высокой коррозионной стойкостью и жаростойкостью вследствие образования на поверхности оксидов защищающего металла.

Диффузионное покрытие получают при совместном нагревании защищаемых изделий и металла покрытия при определенной температуре. Насыщение можно проводить в порошкообразных смесях, в расплавленных средах и в газовой фазе. Возможность образования диффузионных покрытий связана с процессом диффузии в твердых телах при нагревании. При этом атомы металла могут покидать свои места в кристаллической решетке в результате тепловых колебаний и миграции, образуя вакантные места, происходит перемещение как атомов, покинувших свои места в решетке, так и пустых мест - "дырок". С повышением температуры количество "дырок" увеличивается. В тех случаях, когда "дырки" заполняются инородными атомами растворяемого

вещества, совершается процесс диффузии одного элемента в другой.

В процессе получения диффузионных покрытий, когда в поверхностном слое образуется твердый раствор внедрения или твердый раствор замещения, происходит искажение решетки основного металла, которое приводит к потере упругой устойчивости решетки и разрушению поверхностного слоя металла.

Образование устойчивых диффузионных слоев без нарушения сплошности твердого тела возможно лишь при условии, когда решетка насыщаемого металла не претерпевает сильного искажения в местах образования покрытий. На искажение кристаллической решетки оказывает влияние разница диаметров атомов покрываемого и диффундирующего металлов. Установлено, что различие в размерах атомных диаметров применительно к железу не должно превышать 15%. Важным фактором образования диффузионных покрытий является растворимость диффундирующего металла в железе при комнатной или повышенной температуре. Толщина диффузионного покрытия зависит от температуры и продолжительности процесса и может быть определена по уравнению:

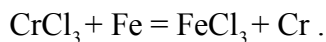
$$H = 2A\tau e^{-\frac{B}{2T}}, \quad (6.1)$$

где H - толщина слоя, см; τ - время, с; T - абсолютная температура; A и B - постоянные величины.

Термохромирование повышает жаростойкость, твердость стали и сопротивление износу. Жаростойкость термохромированной стали повышается до 800°C. Высокая твердость поверхностного слоя обусловлена образованием карбидов хрома.

Термохромирование ведут в порошковых смесях и газовой фазе. Наиболее производительным является газовое термохромирование - в смеси газов хлорида

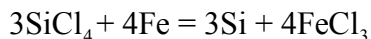
водорода и хлорида хрома. Процесс осуществляют при температуре 1000°C. При взаимодействии хлорида хрома с железом протекает реакция вытеснения хрома железом:



Хром диффундирует в поверхностные слои стали, образуя сплав хром-железо, содержащий до 30% хрома.

Силицирование повышает жаростойкость стали до 850°C, а также коррозионную стойкость в азотной и соляной кислотах. Силицированные изделия из углеродистой стали приобретают свойства, присущие железокремнистым сплавам. Этому процессу подвергают, в основном, стальные кислотопроводы, детали насосов для перекачки кислот, различную арматуру аппаратов, применяемую в химической промышленности.

Силицирование стальных изделий ведут в порошковых смесях и газовой фазе. Основными компонентами порошковой смеси являются ферросилиций (от 60 до 90% кремния в порошке), шамот или кварцевый песок в количестве 20-25% для предотвращения стекания смеси в процессе покрытия. Для повышения скорости диффузии кремния в порошковую смесь вводят 2-5% хлорида натрия или аммония. Силицирование ведут при температуре 1100°C в течение 10-24 ч. Толщина диффузионного слоя достигает 1 мм. Силицирование в газовой фазе ведут при температуре 980°C при взаимодействии железа с хлоридом кремния:

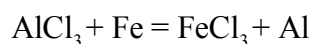


Атомарный кремний диффундирует в сталь, а пары хлорида железа и присутствующий газообразный хлор выводятся из системы вытяжной вентиляцией.

Поверхностный сплав железо-кремний содержит до 19% кремния.

Алитирование - процесс насыщения алюминием поверхностных слоев стали, чугуна и меди - предназначено для повышения жаростойкости изделий.

Процесс алитирования может быть осуществлен как в смеси порошков, содержащих 4-9% сплава железо-алюминий, 4-9% оксида алюминия, 2% хлорида аммония, так и в газовой фазе, где используется летучий хлорид алюминия:



Диффузионные покрытия позволяют сочетать высокую жаропрочность основного металла с высокой жаростойкостью поверхностного слоя.

1.3.4. МЕТАЛЛИЗАЦИОННЫЕ ПОКРЫТИЯ

Металлизация - способ получения металлических защитных покрытий на различных аппаратах, деталях судов и т.д. При этом способе расплавленный металл с помощью струи сжатого воздуха или инертного газа наносится на защищаемую поверхность. Этим методом можно получить слои любой толщины и с хорошим сцеплением с основным металлом.

Широкое применение в промышленности имеет металлизация цинком, кадмием, свинцом, алюминием, никелем, медью, молибденом, вольфрамом, титаном и другими металлами.

Для покрытия тугоплавкими металлами применяют плазменно-дуговой метод металлизации.

Металл в виде проволоки или порошка подается в камеру с помощью подающего механизма и служит анодом. Катодом служит охлажденный водой наконечник металлизатора. С помощью высокочастотных устройств между электродами

зажигается дуга. Плазмообразующий инертный газ при большом давлении и скорости продувают через область горения. При соударении с электронами газ ионизируется, приобретает свойства плазмы и выходит из сопла горелки в виде струи. Температура плазмы 8000°С, благодаря чему тугоплавкие металлы быстро расплавляются и могут быть нанесены с помощью инертного газа на металл, керамику и другие материалы. В настоящее время находит широкое применение распыление металла в вакууме (распыление алюминия, магнитных материалов в виде пленок).

Недостатками покрытий, получаемых методом распыления, являются их пористость, недостаточно прочное сцепление с защищаемой поверхностью и сравнительно большие потери металла.

Плакирование применяется для защиты коррозионно-нестойких металлов металлами, обладающими повышенной коррозионной стойкостью в данной среде.

Суть плакирования заключается в том, что на одну или обе стороны металла наносится коррозионно-стойкий слой металла (в виде пакета), который затем подвергают горячей прокатке. При этом образуется прочное соединение вследствие диффузии на границе двух металлов.

Таким образом, сталь плакируют медью, латунью, никелем, алюминием, нержавеющей сталью; медь плакируют золотом, серебром; дюралюминий - алюминием и т. д.

1.4. НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ ЗАЩИТНЫЕ ПОКРЫТИЯ

Неметаллические покрытия находят применение в качестве защитных покрытий от коррозии. Существенное отличие неметаллических покрытий от

металлических состоит в том, что они не электропроводны, и поэтому их разрушение вызывается химическими и механическими факторами, а не электрохимическими процессами.

1.4.1. ЛАКОКРАСОЧНЫЕ ПОКРЫТИЯ

Применение лакокрасочных покрытий является наиболее распространенным способом защиты от коррозии, так как они обладают рядом преимуществ по сравнению с другими видами покрытий: относительно простой технологией нанесения, возможностью получения покрытий любого цвета, сравнительно низкой стоимостью. К недостаткам лакокрасочных покрытий следует отнести их низкую термостойкость, невысокую механическую прочность, недостаточную стойкость в водной среде.

Лакокрасочные материалы подразделяются на лаки, краски и эмали. В состав лакокрасочных материалов входят органические пленкообразующие вещества и пигменты (красители).

Лаки - коллоидные растворы высыхающих масел смол, эфиров, целлюлозы в органических растворителях. Лаки подразделяются на масляные, эфирцеллюлозные и спиртовые.

Масляные лаки представляют собой пленкообразующую жидкость, состоящую из натуральных или синтетических смол, растворенных в олифах. Смолы повышают прочность, твердость и блеск покрытий. После нанесения масляных лаков на поверхность растворители (скипидар, ксилол, уайтспирит, сольвент и др.) улетучиваются, а смоляно-масляная основа высыхает, образуя прочную, блестящую и эластичную пленку, прочносцепленную с поверхностью. В качестве смол используют канифоль в

виде ее эфиров, а также синтетические алкидно-глифталевые, пентафталевые, мочевино- и меламиноформальдегидные, эпоксидные смолы.

Эфиروцеллюлозные нитролаки представляют собой пленкообразующую жидкость, содержащую нитроклетчатку (целлюлоза, обработанная смесью азотной и серной кислот), растворенную в смеси органических растворителей - ацетона, этилацетата, бензола, толуола. Для повышения адгезионных свойств и блеска нитролаковых покрытий в состав этих лаков вводят глицериновый эфир канифоли, а также ряд синтетических смол. Для получения эластичной, светостойкой лаковой пленки в состав лака вводят пластификаторы - эфиры фосфорной и фталевой кислот, а также льняное и касторовое масла.

Нитролаки образуют твердую, прочную пленку, стойкую к действию влаги, бензина и ряда химических реагентов.

Спиртовые лаки получают путем растворения в спирте естественных смол - шеллака, сандарака - или искусственных - идитола. Спиртовые лаки быстро высыхают, но образуют непрочную пленку.

Краски представляют собой суспензию минеральных пигментов в органических связующих пленкообразователях. Краски подразделяются на масляные, эмульсионные и эмалевые.

Масляные краски представляют собой суспензии различных пигментов в олифах. В качестве пигментов наиболее широко используются оксиды свинца, цинка, железа, титана, хромата цинка, карбоната свинца, сульфата бария, алюминиевая пудра. Натуральную олифу приготавливают из высыхающих растительных масел, обработанных при температуре, равной 300°C , с целью частичной полимеризации. Искусственная олифа

- продукт окисления или крекинга нефтяных углеводородов. На воздухе олифа окисляется и полимеризуется до твердого состояния. Этот процесс можно ускорить, добавляя в олифу небольшое количество сиккатива, являющегося катализатором процесса полимеризации.

В состав красок иногда включают наполнители (слюда, графит, тальк и др.) для повышения механической прочности пленки.

Эмульсионные краски - это однородные системы двух несмешивающихся жидкостей, из которых одна находится в другой в виде мельчайших капель. Для предотвращения расслаивания в эмульсию добавляют стабилизаторы - казеин, желатин, мыло и др.

Эмалевые краски представляют собой суспензию пигментов в лаках. При высыхании они образуют твердую, блестящую, эластичную пленку. Эмали подразделяются на эмали горячей и холодной сушки.

Защитное действие лакокрасочного покрытия обусловлено механической изоляцией поверхности металла от внешней среды, ингибирующим действием пигментов и высоким сопротивлением пленки к перемещению ионов.

Механическая изоляция достигается при отсутствии пор в лакокрасочном покрытии. Однако все краски частично проницаемы по отношению к воде и кислороду воздуха. Кроме того, при старении покрытия изоляция обычно ухудшается, появляются микротрещины и поры, что сильно снижает защитные свойства лакокрасочных покрытий. Для повышения механической изоляции поверхности от внешней среды металлическое изделие вначале покрывают слоем грунта, а затем несколькими слоями краски. В этом

случае происходит закупорка пор и микротрещин, и покрытие становится практически непроницаемым.

Защитные свойства лакокрасочных материалов в значительной степени зависят от вида применяемого пигмента. Пигмент не только повышает прочность и придает цвет пленке, но и может служить эффективным ингибитором коррозии. Вода, проникающая к поверхности металла через поры в краске, становится менее агрессивной вследствие растворения в ней пигмента-ингибитора, в качестве которых используют свинцовый сурик, хромат цинка, цинковую или алюминиевую пудру. Кроме того, пигменты-ингибиторы уменьшают набухаемость краски в воде, что также повышает защитные свойства лакокрасочных покрытий.

На подготовленную поверхность изделия наносится первый слой покрытия, который называется грунтом. Грунт обеспечивает прочную адгезию с металлической основой и последующими слоями краски. Повышение защитных свойств грунтов достигается введением в их состав пигментов - замедлителей коррозии и применением пленкообразующих веществ, обладающих высокой водостойкостью и низкой газопроницаемостью. Например, цинковый крон, хроматы цинка и свинца, бариево-калиевый хромат являются пассивирующими пигментами, поэтому они придают покрываемому металлу пассивирующие свойства. Нейтральные пигменты - железный сурик, свинцовый желтый крон, диоксид титана образуют с пленкообразующими покрытиями изолирующие грунты.

В настоящее время разработано и применяется большое количество разнообразных грунтов. Масляные грунты содержат олифу и пигменты и применяются при

окраске масляными красками. Например, грунт № 138 состоит из пигментов свинцового крона, железного сурика, сажи и связующего глифталевого лака, отличается высокими антикоррозионными свойствами, применяется как грунт под масляные краски, эмали на основе синтетических смол и масел, под нитроэмали. Грунт ХСГ-26 на основе перхлорвиниловой смолы применяется при покрытиях перхлорвиниловыми эмалями. Эпоксидный грунт ЭП-095 наносится под покрытия эпоксидными, алкидомеламинными эмалями.

Для повышения коррозионной стойкости и адгезии грунт рекомендуется наносить на фосфатное покрытие стальных изделий. Грунт, после нанесения его на поверхность, подвергается сушке. Как правило, все маслосодержащие грунты сушатся при высокой температуре (100-120°C), при этом происходит их полная полимеризация.

После нанесения слоя грунта изделие подвергается шпатлеванию.

Шпатлевание предназначено для сглаживания шероховатостей окрашиваемой поверхности. Различают местное шпатлевание - подмазку отдельных раковин, трещин, мест сопряжения деталей - и сплошное, т. е. всей поверхности. Когда к внешнему виду покрытия не предъявляются строгие требования, шпатлевание не производится.

Шпатлевка представляет собой пастообразную массу, которая наносится на поверхность шпателем. Сравнительно толстый слой шпатлевки недостаточно эластичен и может являться причиной растрескивания покрытий. С другой стороны, процесс шпатлевания трудоемкий, дорогой и, как правило, немеханизированный. Поэтому его применение очень

ограничено: в основном применяется местное шпатлевание.

Шпатлевка содержит 75-78% мела и сухих пигментов и 22-25% подмазочного лака (или 12-17% подмазочного лака и 10-8% олифы).

Шпатлевка должна удовлетворять следующим требованиям:

- легко сходится со шпателя и равномерно ложиться на поверхность;
- обладать хорошей адгезией к грунтовочному слою и к последующим покрытиям;
- слой шпатлевки после высыхания должен шлифоваться, не набухая и не выкрашиваясь под действием воды при мокром шлифовании.

В зависимости от типа грунта и краски применяют различные шпатлевки.

Лаковые шпатлевки ЛШ-1, ЛШ-2 используют при окраске наружной поверхности изделий в сочетании с красками и эмалями на основе растительных масел и смол - глифталевыми, пентафталевыми, масляными и др.

Нитроцеллюлозная шпатлевка типа АШ-24 предназначена для шпатлевания под нитро- и нитроглифталевые эмали.

В ряде случаев применяют эпоксидные грунт-шпатлевки типа Э-4020, состоящие из смеси пигментов, эпоксидной смолы, пластификатора и растворителей. Перед употреблением в шпатлевку вводится отвердитель - спиртовой раствор гексаметилендиамина из расчета 8,5 г на 100 г шпатлевки. К недостаткам данной шпатлевки следует отнести ее токсичность.

Шлифование шпатлевки проводят пемзой или крупнозернистой шкуркой. Лаковую, маслянолаковую и нитрошпатлевку шлифуют мокрым способом,

обеспечивающим равномерность и тонкость шлифования и предохраняющим от образования пыли.

Нанесение лакокрасочных покрытий производят на загрунтованную и, при необходимости, зашпатлеванную поверхность. Пленки масляной краски не обладают достаточной твердостью и эластичностью, поэтому такие краски в меньшей степени применяются в промышленности. Наибольшее применение нашли эмалевые краски. Глифталевые эмали изготавливаются на основе глифталевых лаков и пигментов и применяются для наружной отделки машин и аппаратов. Пентафталевые эмали по составу близки к глифталевым и образуют водо- и атмосфероустойчивые покрытия с хорошим глянцем. Покрытия мочевино- и меланиноформальдегидными эмалями, изготовленными на основе мочевино- и меланиноформальдегидных смол, в комбинации с алкидными смолами, пигментами и растворителями, отличаются большой твердостью и прочностью и находят широкое применение для покрытия бытовой техники и в химическом машиностроении. Алкидно-меламинные эмали отличаются хорошим глянцем, атмосферо- и светостойкостью. Нитроэмали применяются в производстве автомобилей, станков, приборов бытовой техники. Покрытия на основе нитроэмалей отличаются твердостью, стойкостью против действия бензина, атмосферных влияний, смазочных масел. Недостаток нитроэмалей - слабая адгезия к металлу, поэтому для повышения адгезии применяют грунты: № 138, АЛГ-7, ФЛ-013 и др. Нитроэмали содержат малое количество пленкообразующих компонентов, поэтому для получения прочного покрытия необходимо наносить 4-6 слоев эмали. Покрытия на основе нитроэмалей недостаточно стойки при повышенных температурах

(пары растворителей токсичны и горючи) - это ограничивает их применение.

Покрyтия эмалями на основе виниловых смол и органических растворителей с добавлением пластификаторов и пигментов (ХСЭ, ХС) по скорости высыхания приближаются к нитроэмалям, образуют покрyтия, устойчивые к действию атмосферных реагентов и воды, химически стойкие; применяются при окраске химической аппаратуры, различных конструкций.

Покрyтия эмалями на основе эпоксидных смол отличаются высокой адгезией к различным материалам, повышенной химической стойкостью и высокими электроизоляционными свойствами. К некоторым видам эпоксидных смол перед употреблением добавляется отвердитель; для эмалей, изготовленных на основе эпоксидных смол, модифицированных жирными кислотами, отвердитель не требуется. Эмали ОЭП-4171, ОЭП-4173 стойки против горячих растворов щелочей, поэтому они применяются в химическом машиностроении.

Для деталей, подверженных нагреванию до 250°С, применяют термостойкие эмали на основе битумов и растительных масел, а для деталей, работающих при температуре не выше 550°С - силиконовую эмаль, изготовленную на основе лака ФГ-9, содержащего кремнийорганическую смолу, растворитель и алюминиевую пудру.

Для декоративной отделки используют рельефные и молотковые эмали. Молотковая эмаль марки ПЭ-29 представляет собой смесь синтетических смол, пигментов и силиконового масла. Она предназначена для получения узорчатого покрyтия, напоминающего чеканку металла. Применение декоративных эмалей

позволяет окрашивать поверхность без удаления мелких дефектов и без шпатлевки.

Лакокрасочные покрытия наносят с помощью кисти, погружением, распылением, электрофорезом, в электрическом поле.

Окраска с помощью кисти - очень трудоемкая операция и может применяться только в условиях индивидуального производства.

При окраске погружением изделия окунают в ванну с краской. Основными факторами, обеспечивающими получение высококачественного покрытия, являются вязкость лакокрасочного материала, скорость его высыхания и методы окунания. Если краска слишком жидкая, то она быстро стекает с поверхности изделия, на ней остается лишь тонкая пленка, не обладающая хорошими защитными свойствами. Слишком густая краска медленно стекает с поверхности, при этом образуется неравномерный толстый, медленно высыхающий слой покрытия.

Скоросохнущие составы (нитро- и перхлорвиниловые краски) не рекомендуется наносить методом окунания, так как избыток краски медленно стекает с изделия, на поверхности образуется толстая непрочная пленка. Кроме того, вследствие испарения наблюдается большой расход растворителей.

Погружать изделия в краску и особенно вынимать их из ванны следует плавно, без толчков и с определенной скоростью. Если эти операции производить быстро, то под слоем краски остаются пузыри воздуха, не успевшие пробиться через краску; при медленном вытягивании на поверхности изделия образуются сгустки краски.

В массовом производстве применяются конвейеры, благодаря чему изделия погружают в ванну и извлекают

из ванны плавно, всегда с определенной скоростью, в результате слой краски на них получается одинаковой толщины.

При окраске распылением (пульверизацией) лакокрасочные материалы в распыленном состоянии в виде мелких частиц наносятся на поверхность изделия. Существуют воздушный, механический, воздушно-механический и смешанный способы нанесения краски.

При воздушном распылении краска распыляется сжатым воздухом и в мелкодисперсном состоянии осаждается на поверхности изделия. Существует много типов распылителей, они отличаются друг от друга некоторыми конструктивными особенностями. Распыление краски производится воздухом под давлением 3-4 атм, при этом некоторая часть распыляемой краски не долетает до поверхности. Потери краски составляют, в среднем 20-25%. В распылителях типа БТО-3М головка имеет ряд отверстий для дополнительного выхода воздуха, который создает завесу в виде конуса, обволакивающего краску. Воздушный конус значительно снижает туманообразование и, следовательно, потери краски.

В ряде случаев вместо сжатого воздуха для распыления применяют перегретый пар, который, обладая большой кинетической энергией, сообщает высокую скорость частицам краски, не создавая вихрей, и тем самым снижает потери краски. Применение пара позволяет использовать более густые краски и эмали, чем при распылении сжатым воздухом, поэтому экономятся растворители.

Механическое распыление краски производится под давлением 40-45 атм. При этом способе краска из бачка выжимается под давлением сжатого воздуха, поступает в форсунку, в которой приобретает сильное

вращательное движение. Частицы краски на выходе из форсунки образуют конус и наносятся на поверхность более равномерно. Распыление краски осуществляется без туманообразования, однако применяемые агрегаты сложны и громоздки.

Окраска в электрическом поле основана на физическом явлении - электрофорезе (перенос в электрическом поле электрически заряженных частиц). В окрасочной камере устанавливаются рамки с натянутыми на них тонкими проволоками - электродными сетками. От источника постоянного тока к сеткам подается отрицательный потенциал высокого напряжения - до 130 кВ. Положительная клемма источника высокого напряжения заземляется.

Вдоль электродных сеток на конвейере перемещаются изделия, конвейер заземлен. Между подвешенными на нем изделиями и электродными сетками появляется электрическое поле высокого напряжения. Возникает разряд, появляется слабое свечение - корона вокруг проволочного электрода; частицы воздуха ионизируются, образуя положительно заряженные частицы (катионы) и отрицательно заряженные (анионы). Частицы краски, распыленные сжатым воздухом, вносимые в поле коронного разряда, будут заряжаться, притягиваться к изделию, осаждаться на нем, покрывать его ровным слоем и отдавать приобретенный заряд. По сравнению с воздушным распылением окраска в электрическом поле позволяет максимально сократить потери краски, при этом краска ложится на изделие ровным слоем необходимой толщины. Отсутствие туманообразования облегчает вентиляцию окрасочных камер.

Применяются и другие методы окраски в электрическом поле, в частности, при одном из них

краска подается на лезвия кромок распылителей, находящихся под высоким напряжением отрицательного знака. Окрашиваемые изделия, движущиеся на конвейере, заземлены и имеют положительный потенциал. Между кромкой распылителя и окрашиваемым изделием образуется неоднородное электрическое поле. Стекая с кромок распылителя тонким слоем, краска под действием электрического заряда распыляется, приобретает отрицательный заряд и, двигаясь по силовым линиям электрического поля, осаждается на изделиях.

1.4.2. ОКСИДНЫЕ И ФОСФАТНЫЕ ЗАЩИТНЫЕ ПЛЕНКИ

Естественные оксидные пленки образуются на поверхности металлов под влиянием кислорода воздуха. Такие пленки имеют незначительную толщину и поэтому не могут служить надежной защитой от коррозии.

Оксидные пленки большой толщины можно получить искусственным путем. Такие пленки могут защищать от коррозии. Оксидирование может осуществляться паротермическим, химическим и электрохимическим способами.

Оксидирование черных металлов нашло широкое применение в промышленности для защиты от атмосферной коррозии. Оксидную пленку на стали можно получить электрохимическим окислением в электролитах, путем химической обработки в кислых или щелочных окислительных растворах, а также нагревом в атмосфере водяного пара. Наибольшее распространение в промышленности получили химические методы щелочного и паротермического оксидирования стали.

Паротермическое оксидирование производится в токе перегретого водяного пара при температуре 600°C. При этом образованная оксидная пленка состоит в основном из чистого магнетита Fe_3O_4 .

Щелочное оксидирование проводят в щелочном нитрито-нитратном растворе состава (г/л):

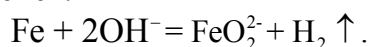
гидроксид натрия - 700;

нитрит натрия - 200;

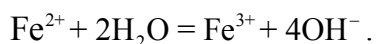
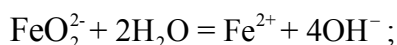
нитрат натрия - 50.

Оксидирование деталей ведут при температуре 136-142°C в течение 0,5-1,0 ч, предварительно проводят операции обезжиривания и травления поверхности.

В растворе гидроксида натрия при достаточно высокой температуре железо на поверхности растворяется с выделением водорода и образованием гипоферрит-анионов:



В присутствии окислителей NO_3^- и NO_2^- образуются также и феррит-анионы FeO^{2-} . При наличии анионов FeO_2^{2-} и FeO^{2-} в щелочном растворе присутствуют также катионы Fe^{2+} и Fe^{3+} :



При достаточно высокой концентрации Fe^{2+} и Fe^{3+} образуется оксидная пленка, состоящая, главным образом, из магнетита Fe_3O_4 .

После оксидирования изделия тщательно промывают горячей водой для удаления следов щелочи, обрабатывают в мыльном растворе для пассивирования, сушат и погружают в ванну с машинным или

вазелиновым маслом, подогретым для лучшего заполнения пор до 100-150°C.

Оксидирование алюминия и его сплавов осуществляют химическим или электрохимическим методами.

В результате химического оксидирования получают малопрочные пленки толщиной 1-2 мкм, поэтому этот процесс распространен в промышленности недостаточно широко.

Электрохимическое оксидирование алюминия и его сплавов (анодирование) применяется для защиты изделий от коррозии, для декоративной отделки, придания электроизоляционных свойств, а также в целях подготовки под окраску. Анодирование осуществляется в сернокислых, хромовокислых и щавелевокислых электролитах. Анодирование в щавелевой кислоте применяется для получения оксидной пленки, обладающей электроизоляционными свойствами. В промышленности нашло широкое применение анодирование в серной кислоте с концентрацией 200 г/л. Процесс ведут при анодной плотности тока 80-250 А/м², комнатной температуре в течение 0,5 ч. Изделия навешивают на анодную штангу, а катодом служит листовой свинец.

Для повышения защитных свойств оксидная пленка наполняется соединениями хрома путем обработки ее в растворе, содержащем 100 г/л хромата калия и 18 г/л карбоната калия, в течение 0,1-0,2 ч при температуре 90-95°C с последующей промывкой в воде и сушкой.

Для повышения качества отделки изделий применяют окрашивание оксидных пленок неорганическими соединениями или органическими красителями. Например, для получения синего цвета (берлинская лазурь) изделие с оксидной пленкой

обрабатывается в растворе гексацианоферрата (II) калия (10-15 г/л) в течение 0,1-0,2 ч, затем в растворе хлорида железа (III). Для окрашивания под цвет золота применяют раствор, содержащий 1,0 г/л оранжевого красителя, 0,1 г/л желтого и 0,1 г/л черного (кислотного). Окрашивание производят при температуре 20°C. Неорганические соединения дают более светостойкую окраску, чем органические, но при использовании органических красителей можно получить большее количество цветов и оттенков.

Фосфатирование - процесс получения на поверхности стали пленки фосфорнокислой соли железа и марганца. Толщина пленки, в зависимости от условий ее получения, колеблется от 5 до 15 мкм. Цвет черный или светло-серый.

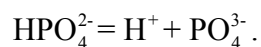
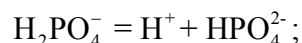
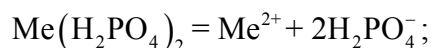
Фосфатная пленка обладает высокими диэлектрическими свойствами, устойчива в керосине, смазочных маслах, жаростойка и морозостойка.

Механизм защиты железа фосфатной пленкой сводится к механическому экранированию, т. е. изоляции поверхности железа от внешней коррозионной среды. Вследствие пористости фосфатных пленок их защитное действие недостаточное, поэтому они, в основном, используются как грунт под окраску.

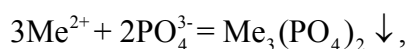
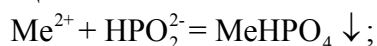
Для повышения защитных свойств фосфатной пленки ее обрабатывают пассивирующим хроматным раствором, содержащим 60-80 г/л хромата натрия или калия, при температуре 70-80°C в течение 10-15 с или пропитывают смазочными маслами при температуре 100-120°C.

Исходная соль для фосфатирования - препарат «мажеф» (сокращенное от марганца-железа-фосфата), который состоит из дигидроортофосфатов железа $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ и марганца $\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$.

В растворе дигидроортофосфатов образуются катионы этих металлов и анионы в результате диссоциации:



Соли двух- и трехзамещенных фосфатов марганца и железа малорастворимые, поэтому в процессе диссоциации соли «мажефа» в слое, граничащем с поверхностью изделия, образуется пересыщенный раствор этих солей, из которого происходит кристаллизация на поверхности железа фосфатного покрытия по реакциям:



где Me - железо или марганец.

Фосфатирование производят в растворе, содержащем 30 г/л препарата «мажеф» при температуре 90-98°C.

Процесс получения фосфатного покрытия на поверхности стальных изделий можно интенсифицировать, добавляя в раствор для фосфатирования окислители (нитрат натрия), растворы солей металлов, более благородных, чем фосфатируемые (например, оксид меди). Для ускоренного фосфатирования можно рекомендовать раствор, содержащий 30 г/л препарата «мажеф» и 0,3 г/л оксида меди.

1.4.3. ЭМАЛЕВЫЕ ПОКРЫТИЯ

Эмаль представляет собой стекловидную массу, жаростойкую, устойчивую во всех органических и минеральных кислотах, за исключением

фтористоводородной кислоты и ее солей. Этот вид покрытия распространен в производстве аппаратов для химической промышленности и изделий домашнего обихода.

Эмаль состоит из стеклообразующих и вспомогательных компонентов. Стеклообразующими материалами являются диоксид кремния в виде кварцитов или речного песка, борный ангидрид, оксиды свинца, цинка, алюминия. К вспомогательным материалам относятся: окислители (нитраты натрия или калия, оксид марганца), оксиды, способствующие лучшему сцеплению эмали с металлом (оксиды натрия и никеля), глушители (фторид кальция, криолит), красящие вещества, приводящие эмаль в непрозрачное состояние (сульфид кадмия, оксиды кальция, алюминия, хрома и др.).

Высокая химическая стойкость эмалей обусловлена присутствием буры и кремнезема, термостойкость обеспечивается близостью температурных коэффициентов линейного расширения покрытия и металла.

В химически агрессивной среде применяют покрытия кислотоупорной эмалью с содержанием диоксида кремния до 60% или щелочеупорной эмалью с содержанием 50-60% диоксида титана.

В таблице 6.1 приведен примерный состав кислотоупорной эмали.

Таблица 6.1

Наименование компонентов	Содержание, %
SiO ₂	67,0
Al ₂ O ₃	9,3
Na ₂ O	10,2
CaO	5,1
K ₂ O	4,0
Ba ₂ O ₃	2,1
BaO	2,0
MgO	0,3

Эмалевую суспензию наносят на очищенную поверхность изделия погружением в расплав или пульверизацией. Затем производят сушку покрытия и обжиг слоя эмали в муфельных или электрических печах при температуре 880-1050°C.

1.4.4. ПОКРЫТИЕ СМОЛАМИ, ПОЛИМЕРАМИ И РЕЗИНОЙ

Пластмассы, смолы и резины обладают высокой коррозионной стойкостью во многих агрессивных средах, поэтому они нашли применение в химической промышленности. Для защиты изделий от коррозии используют фенолформальдегидные, эпоксидные, кремнийорганические, полихлорвиниловые смолы, асфальтобитумные и резиновые покрытия.

Лаки на основе фенолформальдегидных смол, называемые бакелитовыми лаками, стойки по отношению к большинству агрессивных сред. Бакелитовые покрытия выдерживают температуру до 100°C. Разрушаются под действием окислителей, некоторых органических соединений и щелочей.

Бакелитовыми лаками в хлорном производстве покрывают железные пароподогреватели, роторы вентиляторов и др. Бакелитовый лак наносят на поверхность в 4-5 слоев, при этом каждый слой сушат при температуре 160-170°C. В результате термической обработки происходит полимеризация лака, т.е. переход в неплавкое и нерастворимое состояние. К недостаткам бакелитовых покрытий следует отнести их хрупкость и малую сопротивляемость ударам. Для защиты металлических сооружений от подземной коррозии широко используют битумно-пековые композиции. Они стойки по отношению к воде, растворам солей, кислотам, щелочам и др. Высокая химическая стойкость битумов связана с присутствием в их составе высокомолекулярных соединений, практически не взаимодействующих с большинством агрессивных сред.

Высокой химической и термической стойкостью обладают кремнийорганические (силиконовые) смолы - органические соединения, в цепях которых кислород частично замещен кремнием. Лаки, приготовленные на основе кремнийорганических соединений, могут длительное время подвергаться воздействию температуры свыше 200°C, не изменяя внешнего вида и не становясь хрупкими. Силиконовая пленка, нанесенная на изделие, делает его поверхность водоотталкивающей, она характеризуется высокими диэлектрическими свойствами.

Для защиты от коррозии в химической и других отраслях промышленности используют листовой футеровочный материал (винипласт, пластикат, фаолит, полиэтилен, резину и др.).

Пластикат и винипласт получают при переработке полихлорвиниловых смол. Пластикат изготавливают в виде мягких листов или лент, применяемых для

обшивки химических аппаратов. Полихлорвинил стоек в разбавленных серной, азотной, плавиковой, фосфорной, соляной кислотах и в разбавленных щелочах. Винипласт получают прессованием полихлорвиниловой смолы при температуре 65°C в виде труб, листов и фасованных изделий. Винипласт хорошо сваривается с помощью струи горячего воздуха.

Среди футеровочных материалов резина занимает особое место благодаря высокой эластичности, большому сопротивлению к истиранию, способности гасить колебания. Резина обладает высокой химической стойкостью в ряде агрессивных сред. Обкладку (футеровку) резиной химической аппаратуры называют гуммированием. Гуммированию подвергают электролизные ванны, емкости для хранения растворов кислот и солей, насосы, вентиляторы, змеевики, мешалки и т. д.

Физические свойства резины во многом зависят от количества введенной в нее серы. Мягкая резина получается при содержании серы 3-4%. При более высоком содержании серы резина становится менее эластичной, а при содержании серы свыше 15% образуется твердая резина - эбонит. Эбонит хрупок, а по своей химической стойкости превосходит мягкую резину.

Гуммирование проводят по предварительно очищенной поверхности путем накладывания листов мягкой резины на стальную поверхность с нанесенным слоем клея. Изделие вместе с порошком серы помещают в специальные котлы, где при температуре 143°C и давлении 3 атм в течение 4-10 ч происходит вулканизация резины.

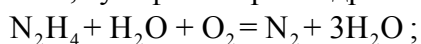
1.5. ЗАЩИТА МЕТАЛЛОВ ОТ КОРРОЗИИ УМЕНЬШЕНИЕМ АГРЕССИВНОСТИ КОРРОЗИОННОЙ СРЕДЫ

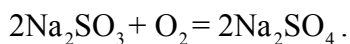
Снижение коррозионной активности среды может быть осуществлено двумя способами:

- удалением из агрессивной среды компонентов, вызывающих коррозию металлов;
- введением в агрессивную среду специальных веществ, которые вызывают значительное снижение скорости коррозионного процесса. Такие вещества называют замедлителями, или ингибиторами, коррозии.

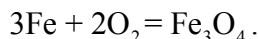
1.5.1. ОБРАБОТКА КОРРОЗИОННОЙ СРЕДЫ

Обработка коррозионной среды для снижения ее агрессивности осуществляется уменьшением в ней содержания деполяризатора. В растворах электролитов это достигается путем снижения содержания ионов водорода или удаления кислорода. В кислых растворах, вызывающих коррозию с водородной деполяризацией, повышают рН раствора, т.е. уменьшают концентрацию ионов водорода. В нейтральных растворах, вызывающих коррозию с кислородной деполяризацией, снижают содержание кислорода в электролите химическим, термическим, десорбционным способами. При нагревании воды или раствора электролита вследствие уменьшения растворимости кислорода происходит его удаление из агрессивной среды. Пропускание через раствор инертного газа также способствует снижению содержания кислорода в растворе. При химической обработке воды в нее добавляют восстановители, которые связывают растворённый кислород. К таким восстановителям относятся гидразин, сульфит натрия и др.



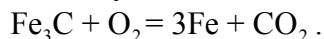


Удалить кислород из воды можно также пропусканием ее через слои железных стружек. При этом при температуре около 85°C происходит окисление железа, в результате чего кислород связывается:



Уменьшение агрессивности газовой среды сводится к изменению ее состава и созданию атмосферы, исключающей термодинамическую возможность протекания химической реакции взаимодействия металла с компонентами газовой среды.

При воздействии на железоуглеродистые стали газов, содержащих окислители, кислород и его соединения, при высоких температурах на поверхности металла происходит реакция между цементитом и этими газами:



В результате этой реакции поверхностный слой обедняется углеродом. Обезуглероживание ведет к изменению механических свойств: уменьшается поверхностная твердость и понижается предел усталости. При наличии водорода в газовой среде при высоких температурах и давлении наблюдается коррозия, которая резко снижает механические свойства конструкционных железоуглеродистых сталей.

Для снижения агрессивности среды в нее вводят компоненты, которые не вызывают окисления, обезуглероживания и наводороживания. Расчет состава защитной атмосферы для металлов и сплавов проводят с использованием констант равновесия, устанавливающихся в системе металл-газ. Для создания защитных атмосфер разработано несколько газовых смесей:

— водород-водяной пар-азот;

- водород-водяной пар-оксид углерода-азот;
- водород-водяной пар-азот-оксид углерода-диоксид углерода;
- азот-оксид углерода-водород.

В ряде случаев термическую обработку нержавеющей сталей проводят в вакууме или в атмосфере аргона.

Для снижения скорости атмосферной коррозии металла изделия помещают в герметичные чехлы из полиэтиленовой пленки, внутри которых создают атмосферу с относительной влажностью воздуха ниже критической (60%) за счет применения осушителей (силикагель). В искусственно созданной сухой атмосфере коррозионные процессы протекают очень медленно.

1.5.2. ИНГИБИТОРЫ КОРРОЗИИ

Замедлителями, или ингибиторами, коррозии называют вещества, введение небольших количеств которых в коррозионную среду значительно снижает скорость коррозии.

Уменьшение электрохимической коррозии при введении замедлителя может произойти вследствие торможения анодного или катодного процесса, воздействия на оба процесса или увеличения сопротивления системы при образовании на металлической поверхности пленки, обладающей пониженной электропроводностью.

Один из методов изучения механизма действия замедлителей коррозии - построение поляризационных кривых. Торможение ингибитором одной из стадий коррозионного процесса вызывает увеличение поляризации соответствующего процесса. Сравнение поляризационных кривых, полученных для данного

металла в растворе с ингибитором и без него, позволяет выяснить, какой процесс преимущественно тормозится при введении данного замедлителя. По составу ингибиторы коррозии подразделяются на неорганические и органические.

По условиям, в которых они применяются, их можно разделить на ингибиторы для растворов и летучие ингибиторы, дающие защитный эффект в условиях атмосферной коррозии. Так как эффективность действия ингибитора зависит от pH среды, то ингибиторы подразделяются на кислотные, щелочные и ингибиторы для нейтральных сред. Замедлители наиболее часто применяют для борьбы с коррозией в системах с ограниченным объемом раствора и с атмосферной коррозией металла. Замедлители кислотной коррозии находят широкое применение в процессах удаления с изделий окалина и ржавчины.

По механизму своего действия на процесс электрохимической коррозии ингибиторы подразделяют на анодные, катодные и экранирующие, т. е. изолирующие активную поверхность металла. Механизм действия большинства ингибиторов заключается в адсорбции ингибитора на корродирующей поверхности с последующим торможением катодных и анодных процессов.

Анодные ингибиторы коррозии (в первую очередь окислители) большей частью обладают пассивирующими свойствами. Принцип торможения коррозии анодными замедлителями сводится к снижению скорости перехода ионов металла в раствор или к уменьшению площади анодных участков коррозионного элемента за счет изоляции их образовавшимися нерастворимыми пленками.

Как видно из рисунка, в результате введения ингибитора коррозии сила коррозионного тока падает с величины i_1 до величины i_2 , при этом наблюдается тенденция к облагораживанию стационарного электродного потенциала металла, т. е. смещение его в сторону положительных значений, от E_1 к E_2 .

Такие окислители, как хроматы и бихроматы, сильно пассивируют железо, алюминий, цинк, медь. Достаточно добавить в водопроводную воду 0,1% бихромата калия, чтобы резко снизить скорость коррозии углеродистой стали и алюминия.

К анодным ингибиторам относятся также нитриты и нитраты. Нитрит натрия значительно уменьшает скорость коррозии стали в растворах ряда солей, а также в морской воде. При необходимости длительного хранения стальных деталей их рекомендуется упаковывать в бумагу, пропитанную 10-15% раствором нитрита натрия.

Известны также анодные ингибиторы коррозии вторичного действия, образующие на анодных участках корродирующей поверхности металла нерастворимые продукты коррозии с ингибитором. К числу таких замедлителей коррозии углеродистой стали относятся гидроксид натрия, карбонат натрия, которые образуют на поверхности нерастворимый слой гидроксида, а также фосфатные соли, которые, в свою очередь, образуют нерастворимые фосфаты железа.

Однако анодные замедлители коррозии - окислители в некоторых случаях (например, при низкой концентрации ингибитора) могут стимулировать коррозионный процесс, становясь катодными ускорителями коррозии.

Катодные замедлители уменьшают скорость электрохимической коррозии за счет снижения

интенсивности катодного процесса или сокращения площади катодных участков.

Торможение катодного процесса основано на снижении содержания кислорода в растворе электролита с целью уменьшения скорости коррозии металла с кислородной деполяризацией, или на затруднении протекания катодного процесса. К числу катодных ингибиторов относятся следующие:

— Катодные замедлители - поглотители кислорода. Их действие основано на уменьшении содержания кислорода в растворе и, следовательно, снижении скорости коррозии с кислородной деполяризацией. К ним относятся сульфит натрия, гидразин и др.

— Катодные замедлители, повышающие перенапряжение выделения водорода при катодной реакции. В процессах коррозии металлов, протекающих с водородной деполяризацией, торможение катодной реакции восстановления водорода достигается путем повышения перенапряжения выделения водорода при добавлении в раствор солей некоторых тяжелых металлов (соли висмута, сурьмы), катионы которых, восстанавливаясь на катодных участках, повышают перенапряжение выделения водорода.

— Катодные замедлители, экранирующие площадь катодных участков.

Сокращение площади катодных участков достигается образованием нерастворимых соединений в виде изолирующего защитного слоя. По отношению к железу такими замедлителями являются бикарбонат кальция, сульфат цинка, хлорид бария:



Выделяющийся на катодных участках нерастворимый карбонат кальция экранирует металл. Органические ингибиторы, адсорбируясь на катодных

участках поверхности, также повышают перенапряжение выделения водорода (желатин, клей, декстрин и др.).

Катодные замедлители коррозии металлов совершенно безопасны, так как они никогда не приводят к увеличению скорости коррозии.

В последние годы широко применяются летучие, или парофазные, ингибиторы, которые используются для защиты машин, аппаратов и других металлических изделий во время их эксплуатации в воздушной атмосфере. Летучие ингибиторы вводятся в контейнеры или в упаковочные материалы. Благодаря достаточно высокому давлению паров летучие ингибиторы достигают границы раздела металл - воздух и растворяются в пленке влаги, покрывающей металл. В качестве летучих ингибиторов обычно используются амины с небольшой молекулярной массой, в которые вводятся нитраты или карбонаты.

Недостатком летучих ингибиторов коррозии является прекращение их защитного действия после удаления их паров из атмосферы, окружающей металл.

1.6. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ЗАЩИТА МЕТАЛЛОВ

1.6.1. ОСНОВНЫЕ ВИДЫ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ЗАЩИТЫ

Электрохимическая защита металлов от коррозии основана на уменьшении скорости коррозии металлических конструкций путем их катодной или анодной поляризации. Наибольшее распространение нашла так называемая катодная защита металлов, которая может осуществляться присоединением защищаемой металлической конструкции или к отрицательному полюсу внешнего источника постоянного тока (т. е. в качестве катода), или к

металлу, имеющему более отрицательный потенциал. Первый способ защиты металлов, осуществляемый подачей постоянного тока от внешнего источника, получил название катодной защиты, а второй, осуществляемый путем присоединения защищаемой конструкции к электроду, обладающему потенциалом, более отрицательным, чем защищаемая поверхность,— протекторной защиты.

Анодная защита металлов пока применяется реже, так как область ее использования более ограничена; только в последние годы она находит некоторое распространение и в химической промышленности. Электрохимическая защита путем анодной поляризации состоит в том, что защищаемый металл присоединяют к положительному полюсу внешнего источника постоянного тока или контактируют с металлом, имеющим более положительный потенциал. Защищаемая металлическая конструкция при анодной защите и в первом и во втором случае становится анодом, но уменьшение скорости ее коррозии имеет место только при условии перевода конструкции в пассивное состояние. По этой причине анодная защита применима только для защиты тех конструкций, которые изготовлены из легкопассивирующихся металлов или сплавов и подвергающихся воздействию, главным образом, окислительных сред при отсутствии депассиваторов. Электрохимическая защита, независимо от способа ее осуществления, применима только для защиты металлов от действия коррозионных сред, обладающих хорошей электропроводностью. Электрохимическая катодная защита наиболее широко применяется при борьбе с морской, а также с грунтовой коррозией металлов. В последние годы катодная защита находит широкое применение и для предохранения от

коррозии теплосилового оборудования и заводской аппаратуры на предприятиях химической промышленности.

1.6.2. МЕХАНИЗМ КАТОДНОЙ ЗАЩИТЫ

При защите путем катодной поляризации металлических конструкций можно достичь значительного торможения или полного прекращения коррозионного процесса, т. е. работы микроэлементов системы, вследствие превращения поверхности защищаемого металла в катодную. Принципиальная схема электрохимической защиты от внешнего источника постоянного тока и протекторной защиты приведена на рис. 6.1.

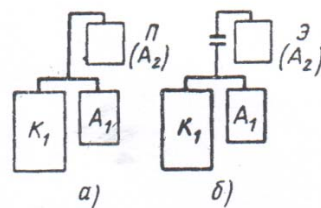


Рис. 6.1. Принципиальная схема электрохимической защиты:

a — протекторной; *б* — катодной; K_1 — катодные участки защищаемой конструкции; A_1 — анодные участки защищаемой конструкции; $П(A_2)$ — протектор; $Э(A_2)$ — дополнительный анод

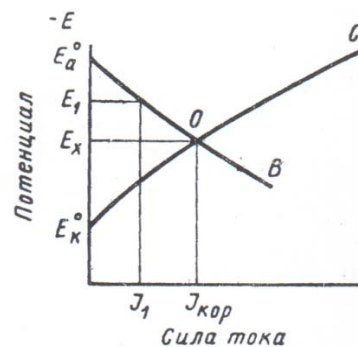


Рис. 6.2. Поляризационная диаграмма коррозии, поясняющая явление защитного эффекта

При осуществлении защиты конструкции за счет подачи тока извне (катодная защита) отрицательный полюс источника постоянного тока должен быть соединен проводником с защищаемой конструкцией, а положительный полюс — со вспомогательным электродом (анодом), контактируемым с агрессивной средой.

При протекторной защите, если рассматривать корродирующую систему как двухэлектродный гальванический элемент, катодную поляризацию можно осуществить путем подключения третьего электрода, обладающего потенциалом, более отрицательным, чем основной анод.

Эффективность электрохимической защиты двухэлектродной системы можно установить, пользуясь поляризационной диаграммой коррозии, приведенной на рис. 6.2. Пусть анодная кривая — кривая E_a^0B , а катодная — E_k^0C . Точка пересечения этих кривых O указывает нам силу коррозионного тока $I_{\text{сiд}}$ и стационарный потенциал E_x , который устанавливается на обоих электродах рассматриваемой системы. Если вся система будет заполяризована до более отрицательного потенциала, например до E_1 , то сила тока на аноде уменьшится до значения I_1 . Анодный ток (ток коррозии) в нашем элементе полностью прекратится, если система будет заполяризована до потенциала E_a^0 . В процессе катодной поляризации поляризующий ток идет, с одной стороны, на подавление анодного тока (т. е. непосредственно на защиту от коррозии), а с другой, — на поляризацию катода от потенциала E_x до потенциала E_1 . Поэтому сила поляризующего тока, как правило, должна быть больше достигаемого защитного эффекта. Сила защитного тока должна быть тем больше, чем больше катодная поверхность и чем меньше поляризуемость катода. Это значит, что при малой поляризуемости катода требуется очень большая сила тока.

Эффективность катодной защиты принято характеризовать величиной защитного действия и коэффициентом защитного действия:

$$Z = \frac{K_0 - K_1}{K_0} \cdot 100\%, \quad (6.2)$$

где Z — защитное действие в %;

K_0 — показатель скорости коррозии металла в электролите без защиты в $\tilde{a}/(i^2 \cdot \div)$;

K_1 — показатель скорости коррозии металла в том же электролите при применении защиты в $\tilde{a}/(i^2 \cdot \div)$;

$$K_c = \frac{\Delta g_0 - \Delta g_1}{i_e}, \quad (6.3)$$

где K_c — коэффициент защитного действия в г/а;

Δg_0 — потери массы металла в коррозионной среде без катодной защиты в г/м²;

Δg_1 — потери массы металла в той же коррозионной среде при катодной защите в г/м²;

i_e — катодная плотность тока в а/л².

1.6.3. ПРОТЕКТОРНАЯ ЗАЩИТА

Материалом протекторов обычно являются цинк, магний, магниевые сплавы МЛ-4 и МЛ-5, алюминиевоцинковые сплавы.

Металл протектора выбирают с учетом технико-экономических показателей. Так, расход металла протектора на 1 а в год составляет 5,9 кг для алюминия, 6,7 кг для магния и 11,9 кг для цинка.

Соответственно число рабочих ампер-часов составляет для алюминиевых электродов 1400—1500, для магниевых 1200—1300 и для цинковых 700—800 на 1 кг.

К числу недостатков цинкового протектора относится возрастание при некоторых условиях

переходного сопротивления между протектором и окружающей его средой, вследствие чего действие протектора ослабевает. Объясняется это тем, что поверхность цинка в процессе работы покрывается слоем нерастворимых в воде продуктов коррозии, которые изолируют протектор от окружающего электролита. Чтобы снизить переходное сопротивление между протектором и грунтом создают вокруг протектора определенную искусственную среду, которая повышает эффективность его работы. Это достигается погружением протектора в специальную смесь солей, называемую наполнителем. Непосредственное погружение протектора в грунт менее эффективно, чем в наполнитель.

Роль наполнителя сводится к уменьшению анодной поляризации протектора, снижению сопротивления растеканию тока, устранению причин, обуславливающих образование плотных слоев продуктов коррозии на поверхности протектора. При использовании наполнителя обеспечивается стабильная во времени сила тока в цепи протектора.

Основными компонентами наполнителей применительно к магниевым сплавам являются гипс, глина и др. Для алюминиевых протекторов наполнителем служит $\text{Ca}(\text{OH})_2$, для цинковых — глина с гипсовым порошком и др.

Для осуществления протекторной защиты к конструкции присоединяют протектор, обычно в виде пластины или цилиндра, который в данной среде обладает более электроотрицательным потенциалом, чем любой участок защищаемой конструкции. Схематически такая защита (рис. 6.3) сводится к превращению электродом П анодных участков А данной конструкции, состоящей в простейшем случае из

короткозамкнутой системы двух электродов А—К, в катодные. В этом случае анод посылает электроны во внешнюю цепь меньше или даже сам начинает их принимать от присоединенного протектора.

Для достижения лучшего эффекта протекторной защиты необходимо учитывать ряд факторов: конфигурацию защищаемой конструкции, радиус действия протектора, который в значительной мере зависит от электропроводности среды, и др.

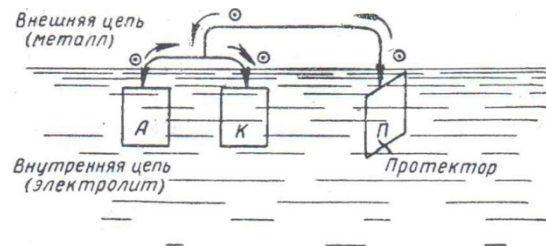


Рис. 6.3 Модель трех-электродного элемента, поясняющая механизм протекторного действия (по Н. Д. Томашову)

Для количественного выражения защитного действия протектора обычно пользуются следующими уравнениями, предложенными Н. Д. Томашовым, при допущении постоянства V_k , V_a , R_k и R_a :

$$I_a = I_a^0 - bI_n, \quad (6.4)$$

где I_a — сила коррозионного тока на защищаемой протектором конструкции в а;

$$I_a^0 = \frac{V_k - V_a}{R_k + R_a} \text{ — сила коррозионного тока конструкции}$$

без защиты протектором в а;

$$I_n = \frac{V_x - V_n}{R_n} \text{ — сила защитного тока протектора в а;}$$

$$b = \frac{R_k}{R_k + R_a} \text{ — постоянная;}$$

V_n — эффективный потенциал протектора в в;

R_n – сопротивление электролита между протектором и защищаемой конструкцией в ом;

V_k – эффективный потенциал катодных участков защищаемой поверхности в в;

V_a – эффективный потенциал анодных участков защищаемой поверхности в в;

V_x – общий эффективный потенциал защищаемой поверхности в в;

R_k – сопротивление электролита катодного участка в ом;

R_a – сопротивление электролита анодного участка в ом.

Из уравнения (6.4) можно сделать следующие основные выводы. Полная защита будет при силе коррозионного тока I_a^0 , равной нулю. Так как коэффициент b является для каждого отдельного случая сравнительно постоянной величиной, меньше единицы, то, следовательно, степень защиты будет тем больше, чем больше сила защитного слоя I_n , вплоть до значения, при котором произведение bI_n достигает величины, равной силе тока коррозии I_a^0 без защиты протектором.

1.6.4. КАТОДНАЯ ЗАЩИТА ВНЕШНИМ ТОКОМ

Катодная защита внешним током, осуществляемая с помощью подачи постоянного тока от внешнего источника, к отрицательному полюсу которого (т. е. в качестве катода) присоединяется защищаемая конструкция, а к положительному полюсу (т. е. в качестве анода) присоединяется дополнительный

электрод, схематично показана для случая защиты подземного трубопровода на рис. 6.4 а.

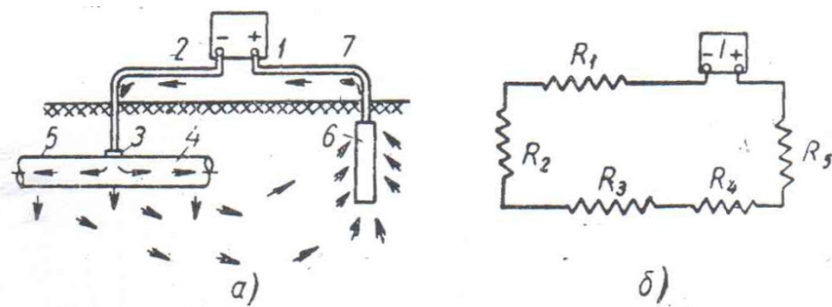


Рис. 6.4. Схемы катодной защиты внешним током:

а — принципиальная схема (1 — источник постоянного тока; 2 — соединительный провод; 3 — пункт дренажа; 4 — защищаемая труба; 5 — изолирующее покрытие; 6 — анодное заземление; 7 — соединительный провод); б — электрическая схема (1 — источник постоянного тока); R_1 — сопротивление соединительного провода; R_2 — сопротивление трубы; R_3 — переходное сопротивление между трубопроводом и грунтом; R_4 — сопротивление анодного заземления; R_5 — сопротивление соединительного провода

От отрицательного полюса источника тока I через провод 2 отрицательные заряды поступают в пункте дренажа 3 на защищаемую трубу 4 и текут по ней, попадая через дефектные места изолирующего покрытия 5 в грунт. Из грунта ток переходит на анодное заземление 6, откуда по проводу 7 возвращается к положительному полюсу своего источника. Поверхность металлической трубы при этом поляризуется катодно и защищается от коррозионного разрушения, а анодное заземление, для которого обычно применяются ненужные стальные балки, рельсы или другой металлический лом, активно разрушается. Электрическая схема катодной защиты внешним током приведена на рис. 6.4 б. Источник постоянного тока I дает на зажимах напряжение E , необходимое для

защиты определенного участка трубопровода. Ток (отрицательные заряды) от отрицательного полюса источника по проводу с сопротивлением R_1 попадает в точку дренажа на защищаемую трубу, сопротивление которой R_2 . Затем следует сопротивление R_3 , являющееся переходным сопротивлением между трубопроводом и грунтом, которое тем больше, чем в лучшем состоянии находится защитная изоляция трубопровода, выполняемая обычно из диэлектрических материалов. Сопротивление грунта на пути между трубопроводом и анодным заземлением в большинстве случаев не принимается во внимание вследствие незначительной его величины, но учитывается, если переходное сопротивление грунт — труба весьма невелико, например при сильно разрушенной или отсутствующей изоляции на поверхности трубопровода. Ток из грунта попадает на анодное заземление, сопротивление которого R_4 включает переходное сопротивление грунт — анод, и затем по проводу с сопротивлением R_5 возвращается к положительному полюсу источника тока.

Катодная защита применяется главным образом для предохранения металлических конструкций от коррозии в условиях не очень агрессивных сред. Обязательным является наличие вокруг защищаемого металлического сооружения электролита. Электролит должен окружать конструкцию толстым слоем, чтобы ток мог равномерно распределяться по всей металлической поверхности. Поэтому электрохимическая защита неэффективна в условиях периодического заполнения и опораживания аппарата и атмосферной коррозии.

Для достижения достаточной полноты защиты необходимо предусмотреть установление оптимальной

катодной плотности тока на всей поверхности защищаемой конструкции.

На рис. 6.5 приведены коррозионные потери цинка в 0,005 н. растворе KCl при различных значениях катодной плотности тока.

На эффективность электрохимической защиты оказывает также влияние расположение анодов. Они должны быть расположены так, чтобы на поверхности защищаемой конструкции был обеспечен ток равномерной плотности.

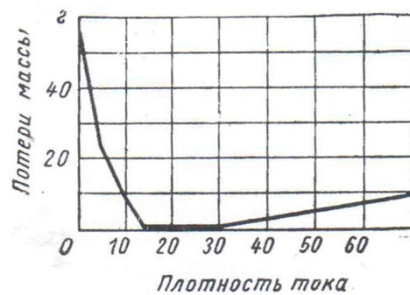


Рис. 6.5 Зависимость потери массы цинка от коррозии в 0,005 н. растворе KCl от катодной плотности тока (в ма/дм²)

Практически полная защита в 97—98% случаев достигается при значениях плотности тока около 1,5 а/дм². Из опыта известно, что превышение оптимальной защитной плотности тока может привести к некоторому снижению защиты.

Такое явление известно под названием перезащиты. В табл. 6.2 приведены данные по защитной плотности тока для углеродистой стали в различных средах. Постоянный ток подводится к котлу от селеновых выпрямителей, включенных в сеть переменного тока через сварочный трансформатор. Сила тока выпрямителей для питания защиты 150 а, при напряжении 24 в, что соответствует данным предварительного расчета защиты.

Таблица 6.2

Защитная плотность тока для стали в различных средах

Состав среды, концентрация электролита, условия защиты	Защитная плотность тока в а/м²
Грунт различной влажности	0,01-0,1
3%-ный NaCl	0,13
0,001-0,1 H ₂ SO ₄	0,6
Концентрированный раствор NaOH, KOH (100°C)	2-4
0,65 H ₂ SO ₄ , перемешивание раствора	310
0,1 HCl	350
0,5 HCl	510
1,0 HCl	920

Таблица 6.3

Катодная защита стали марки Ст. 3

в растворах уксусной кислоты

Температура в °C	Концентрация уксусной кислоты в %	Защитная плотность тока в а/м²	Защитный эффект в %
18	30-75	2,0-4,0	97,3-99,0
30	20-90	7,0	93,1-99,7
40	30-90	6,7	94,5-97,3
50	20-93	5,0	93,6-95,5
60	30-93	6,0	93,7-96,6
70	20-93	3,0-6,0	86,7-92,7
80	20-93	5,0	96,5-97,8
Кипения	30-93	3,0-6,0	95,8-97,8

Об эффективности катодной защиты аппаратуры из углеродистой стали, подверженной воздействию уксусной кислоты различных концентраций, вплоть до 93%-ной, при различных температурах, включая и

температуру кипения, можно судить из данных, приведенных в табл. 6.3. Защитный эффект в отдельных случаях достигает 97—99%. Наиболее подходящим анодом в этих условиях является кремнистый чугун с содержанием кремния 18%.

Известны и другие случаи защиты аппаратуры внешним током. Так, для защиты конденсатора турбины мощностью 16000 квт применялась катодная защита с использованием тока силой 2,5 а и напряжением 6 в. Трубные доски конденсатора были стальные, а трубки — латунные.

1.6.5. АНОДНАЯ ЗАЩИТА

В последнее время в ряде работ показана возможность применения анодной защиты металлов и сплавов, если только они склонны к пассивации. Характерная потенциостатическая анодная поляризационная кривая пассивирующихся металлов приведена на рис. 6.6. При достижении величины потенциала E_1 и соответственно тока I_1 начинается пассивация металла. При смещении потенциала до значения E_2 металл полностью пассивируется; при этом он растворяется с очень небольшой скоростью, соответствующей плотности тока I_2 (ток полной пассивации). На анодной кривой имеется широкая область потенциалов, от E_2 до E_3 , в которой сохраняется устойчивое пассивное состояние.

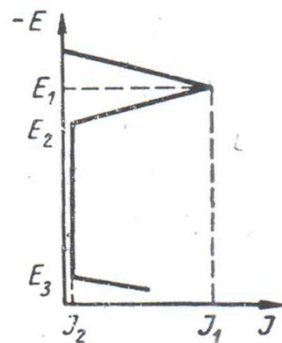


Рис. 6.6 Потенциостатическая анодная поляризационная кривая для пассивирующихся металлов

С помощью анодной поляризации можно запассивировать, в частности, легированные стали и поддерживать их пассивное состояние малыми токами в условиях действия серной кислоты. В области потенциалов от $-0,1$ до $+1,2$ в растворах серной кислоты

сталь марки X18H9T будет находиться в пассивном состоянии. При более высоких потенциалах может иметь место перепассивация стали и скорость коррозии может увеличиться. Известно, что упомянутая сталь в 30—60%-ной H_2SO_4 совершенно не обладает коррозионной стойкостью, а при анодной поляризации, как это видно из экспериментальных данных, приведенных в табл. 35, наблюдается снижение скорости коррозии стали в сотни и даже тысячи раз.

На рис. 6.6 приведено влияние анодной поляризации на коррозию хромоникелевой стали X18H9 в 50%-ной H_2SO_4 при $50^\circ C$.

2. КЛАССИФИКАЦИЯ ЗАЩИТЫ ПОДЗЕМНЫХ СООРУЖЕНИЙ

Защита подземных сооружений подразделяется на пассивную, активную и комплексную.

К пассивной защите относятся изоляция сооружений от контакта с окружающим грунтом защитными покрытиями и ограничение влияния блуждающих токов. К активной защите относятся создание защитного потенциала сооружения по отношению к окружающей среде. При комплексной защите одновременно применяют пассивную и активную защиты.

Такая защита включает в себя и пассивную защиту в виде защитных покрытий сооружений, и одновременно активную, т.е. электрохимическую, защиту с применением ингибиторов коррозии и обработки почвы.

Например: защитное покрытие + катодная защита; защитное покрытие + катодная защита + обработка грунта.

Защитные неметаллические покрытия должны удовлетворять следующим требованиям: обладать высокими диэлектрическими свойствами и быть химически стойкими.

Защитные свойства покрытий со временем снижаются в результате воздействия на них почвенного электролита и катодной поляризации при электрохимической защите.

Качественную оценку состояния изоляционного покрытия можно производить по величине его электрического сопротивления (табл. 7).

Таблица 7

Качество изоляции	Удельное электрическое сопротивление, Ом·м
Отличное	>10000
Хорошее	10000-1000
Удовлетворительное	1000-100
Плохое	100-10
Очень плохое	10-5
Совершенно разрушенное покрытие	<5

К активной защите относится электрохимическая защита, осуществляемая принудительной поляризацией. Электрохимическую защиту подразделяют на электродренажную, протекторную, катодную и анодную.

3. ЭЛЕКТРОДРЕНАЖНАЯ ЗАЩИТА

Дренажная защита - это способ защиты от коррозии блуждающими токами. Она заключается в вынужденной катодной поляризации путем отвода блуждающих токов от защищаемого сооружения к источнику этих токов. Это наиболее эффективная защита от блуждающих токов. Сущность процесса состоит в устранении анодных зон на подземных сооружениях. Защита увеличивается отводом (дренажем) блуждающих токов с участков анодных зон сооружения, например, в рельсовую часть цепи электротяги, имеющей отрицательный (или знакопеременный) потенциал, или на отрицательную сборную шину тяговых подстанций. При этом катодные зоны в местах входа блуждающих токов в сооружение сохраняются.

Электрический дренаж работает только в том случае, когда разность потенциалов "сооружение - рельсы" положительна.

Дренажная защита будет работать тогда, когда падение напряжения в дренажном кабеле меньше разности потенциалов "сооружение - рельсы". Поэтому такой метод оправдан, когда подземное сооружение находится вблизи электрической железной дороги. Электродренажную защиту осуществляют с помощью установок прямого, поляризованного и усиленного дренажа.

Прямой электрический дренаж - наиболее простой метод защиты. Подземное сооружение соединяется с рельсом через реостат для регулирования дренирующего тока. Этот метод применяется в том случае, когда потенциал сооружения E_c постоянно положительнее потенциала рельса $E_{рл}$, куда отводится блуждающий ток. Поляризованный дренаж отличается

от прямого электродренажа односторонней проводимостью и применяется в тех случаях, когда потенциал сооружения E_c по отношению к потенциалам рельсов $E_{рл}$ и земли E_z более положительный или знакопеременный, т.е. направление блуждающих токов меняется.

Вследствие своей односторонней проводимости поляризованный дренаж препятствует обратному прохождению тока с рельсов в защищаемое сооружение при превышении потенциала рельсов по отношению к потенциалу сооружения, т.е. когда ток рельсов более положительный, чем ток сооружения.

Для защиты сооружений, расположенных в зоне влияния переменных блуждающих токов, используют поляризованное дренажное устройство с дополнительным диодом и емкостью в электрической схеме и токоотводом. В этом случае сооружение поляризуется постоянно, даже в момент положительных значений потенциалов рельсов. Устройство позволяет осуществлять электрическую защиту подземных сооружений за счет накопления энергии блуждающих токов с помощью емкости, включенной на напряжение утечки "рельс - сооружение" при отрицательных потенциалах рельсов и разряда емкости на защищаемое сооружение при положительных потенциалах рельсов.

Усиленный электродренаж используют, когда уровень отрицательного потенциала источника блуждающих токов недостаточен для обеспечения потенциала на защищаемом сооружении в пределах нормированного. Усиленный дренаж используют при положительном или знакопеременном по отношению к земле потенциале сооружения, что обусловлено действием нескольких источников блуждающих токов.

Усиленный дренаж - это комбинация вентильной электродренажной установки и станции катодной защиты.

Назначение усиленного дренажа - создание защитного отрицательного потенциала на сооружении в момент, когда участок рельсового пути приобретает потенциал более положительный, чем потенциал сооружения, за счет дополнительной подачи электронов. Усиленные дренажи имеют следующие преимущества по сравнению с другими видами дренажа:

- более широкая регулировка защитного потенциала;
- снижение сечения дренажного кабеля.

Однако усиленный дренаж имеет недостатки. В случае достаточной эффективности электродренажа работа дополнительного источника тока вызывает непроизводительные затраты электроэнергии.

4. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И КОНТРОЛЯ КОРРОЗИОННЫХ ПРОЦЕССОВ

Процессы коррозии необратимы и часто приводят к отказам различных машин и аппаратов, металлоконструкций, поэтому их необходимо обнаруживать на ранних стадиях, давать количественную оценку коррозионного повреждения, прогнозировать опасность развития в случае непринятия мер по усилению коррозионной защиты. Установление причин коррозионного разрушения позволяет правильно выбрать метод защиты.

Целью коррозионных исследований является не только определение долговечности данного металла в определенных условиях, но и раскрытие механизма коррозионного процесса, который может быть электрохимическим, химическим или смешанным.

Определяется контроль коррозионного процесса: кинетический, диффузионный или смешанный в случае химической коррозии, или виды контроля электрохимических коррозионных процессов, например катодный при основной роли перенапряжения ионизации кислорода. Также устанавливаются агрессивные компоненты внешней среды, например, O_2 , CO_2 , пары воды, вызывающие химическое коррозионное разрушение металла, или деполяризаторы (O , H^+ , H_2O , HSO_3^- и др.), способствующие электрохимической коррозии металлов. Изучается влияние внутренних (структура, состав сплава, состояние поверхности, наличие внутренних напряжений и др.) и внешних (состав коррозионной среды, скорость ее движения, температура, давление и др.) факторов на коррозионную стойкость металлов или сплавов.

4.1. КЛАССИФИКАЦИЯ МЕТОДОВ КОРРОЗИОННЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

По общему характеру методы коррозионных исследований подразделяются на следующие:

- лабораторные исследования - изучение коррозионного поведения металлических образцов в искусственно созданных условиях;
- внелабораторные исследования - коррозионные исследования образцов в естественных эксплуатационных условиях;
- эксплуатационные исследования - испытания машин, аппаратов, сооружений и средств коррозионной защиты в условиях эксплуатации.

Обычно вначале проводят лабораторные, затем внелабораторные и последними - эксплуатационные

испытания. Различные виды исследований дополняют друг друга.

Коррозионные исследования могут быть ускоренными, т. е. проводимыми в искусственных условиях, ускоряющих коррозионные процессы, протекающие в естественных условиях эксплуатации. Ускорение испытаний достигается облегчением протекания контролируемых процессов, но без изменения характера коррозионного процесса. В некоторых случаях проводят длительные испытания, соответствующие по продолжительности времени эксплуатации. Ускоренные и длительные методы исследований дополняют и контролируют друг друга. Сопоставление результатов при этих исследованиях позволяет получить коэффициенты пересчета, что освобождает от необходимости проведения длительных испытаний.

Методы ускоренных испытаний должны учитывать условия эксплуатации. Режим необходимо подобрать таким образом, чтобы обеспечивалась высокая скорость коррозии в течение всего периода испытаний. Ускорение процесса атмосферной коррозии, например, достигается созданием условий периодической конденсации влаги на поверхности изделий, т. е. повышением концентрации коррозионного компонента.

Экспресс-методы исследований коррозионных процессов при эксплуатации и ремонте оборудования и металлоконструкций занимают особое место. Например, своевременное обнаружение коррозии металлов, находящихся в контакте с агрессивной средой, - определение склонности металла к межкристаллитной коррозии и выявление ее начальных стадий, имеет большое значение при эксплуатации аппаратов химической промышленности.

4.2. КРИТЕРИИ ОЦЕНКИ КОРРОЗИОННЫХ ЭФФЕКТОВ

Множество факторов, обуславливающих возникновение коррозионных процессов и механизмов их протекания, требуют индивидуального подхода к выбору метода коррозионных испытаний и оценки коррозионных разрушений.

При проведении коррозионных испытаний, а также во время эксплуатации оборудования о развитии коррозионных процессов судят, выполняя измерения различных коррозионных эффектов (площади коррозионного разрушения, его глубины, массы продуктов коррозии и др.) по изменению некоторых физико-механических свойств металла (электросопротивление, механическая прочность и др.) и величине коррозионного тока. В некоторых случаях проводят периодические проверки эксплуатационных факторов, например концентрации агрессивных загрязнений в окружающей среде, температурного режима эксплуатации, влажности поверхности металла и др.

Очаговый показатель коррозии K_i - число коррозионных участков, возникающих на единице металлической поверхности за определенный промежуток времени в данных условиях эксплуатации.

Глубинный показатель коррозии K_g характеризует максимальную или среднюю глубину коррозионного разрушения металла в течение определенного времени, (мм/год).

Массовый показатель коррозии K_m - снижение или увеличение массы металла за счет потерь или, наоборот, роста продуктов коррозии на единице поверхности за единицу времени ($\text{г/м}^2 \cdot \text{ч}$).

Электрические показатели коррозии: K_i – токовый, который соответствует скорости коррозионного процесса, мА/см^2 ; K_r – показатель изменения электросопротивления поверхности металла за определенное время, %.

Механический показатель коррозии K_{δ} характеризует изменение предела прочности металла за определенное время, %.

Показатель склонности металла к коррозии K_n – срок эксплуатации или проведения испытаний до начала коррозионного процесса, т.е. когда коррозионное поражение поверхности металла составляет 1% площади. Измеряется в часах или сутках. Для оценки коррозионной стойкости металлов, а также средств защиты от коррозии рекомендуется десятибалльная шкала коррозионной стойкости металлов ГОСТ 13819-68 (табл. 8). Скорость коррозии измеряется глубинным показателем (мм/год), а в случае равномерной коррозии возможно пересчитать массовый показатель коррозии на глубинный.

Таблица 8
Шкала коррозионной стойкости металлов

Группа стойкости	Скорость коррозии металла, мм/год	Балл
Совершенно стойкие	Менее 0,001	1
Весьма стойкие	Свыше 0,001-0,005	2
	Свыше 0,005-0,01	3
Стойкие	Свыше 0,01-0,05	4
	Свыше 0,05-0,01	5
Пониженностойкие	Свыше 0,1-0,5	6
	Свыше 0,5-1,0	7

Малостойкие	Свыше 1,0-5,0	8
	Свыше 5,0-10,0	9
Нестойкие	Свыше 10,0	10

Но в некоторых отраслях, в частности, в химическом машиностроении, имеются свои допуски на коррозию, которые зависят от характера использования оборудования. Например, в химической промышленности для часто сменяемых металлических узлов, таких, как сифоны, барботеры и др., допустимое значение скорости коррозии составляет ? мм/год, а для металлических воздухопроводов она не должна превышать 0,05 мм/год.

Сравнивать различные металлы по величине скорости коррозии можно лишь в том случае, если известна кинетика процесса коррозии. Для некоторых металлов скорость коррозии остается постоянной во времени, для других она или снижается, или, наоборот, увеличивается. Поэтому для более полного суждения о коррозионной стойкости металла необходимо иметь не только отдельные значения скорости коррозии, но и знать кинетику процесса коррозии этого металла.

4.3. МЕТОДЫ КОРРОЗИОННЫХ ИСПЫТАНИЙ

Методы исследования коррозионных процессов можно поделить на несколько основных групп.

Визуальный метод применяют при эксплуатации оборудования. Он позволяет установить изменение микрогеометрии поверхности металла, вид коррозионного разрушения, нарушение защитного покрытия и т.д. Этот метод используют для оценки сплошной коррозии и некоторых видов местной коррозии (точечная, пятнами и др.).

На блестящих металлических поверхностях начальные стадии коррозии обнаруживают по изменению коэффициента отражения света (блескомеры ФБ-2, ФМ-58 и др.).

Металлографические методы позволяют обнаружить начальные стадии структурной коррозии. Их можно применить в условиях эксплуатации оборудования без отбора образцов. Разработан метод обнаружения начальных стадий межкристаллитной коррозии (МКК) непосредственно на элементах металлических конструкций. Шлифы делают в профильном сечении. После обезжиривания и травления поверхности шлифа определяют расположение границ зерен. Замкнутые границы зерен характеризуют склонность металла к МКК или ее начало.

Также для выявления структуры металла на поверхности эксплуатируемого оборудования устанавливается специальная ячейка. Она выполнена в виде накладной шайбы под объектив микроскопа. Внутреннее пространство разделено тонкой стеклянной перегородкой, изолирующей объектив микроскопа от электролита. Имеется два штуцера для протекания электролита. Устройство позволяет наблюдать процесс коррозии во времени.

Химические и электрохимические методы позволяют идентифицировать состав металла элементов оборудования и продуктов коррозии, определить анодные и катодные зоны в условиях неравномерной и местной коррозии металлов, выявить гетерогенные включения, выходящие на поверхность металла (капельный метод или наложение влажной индикаторной бумаги).

Большое распространение получил экспресс-метод коррозионного испытания нержавеющей сталей на

склонность к МКК кипячением в 65% HNO_3 . При проведении данного анализа полученный раствор анализируют фотоколориметрически или спектрофотометрически. При соотношении в растворе ионов Fe^{3+} к ионам Cr^{6+} 1:4,5 данный металл не склонен к МКК, если соотношение 1:(4,5-20), то металл склонен или имеет начальную стадию разрушения по механизму МКК. Для этого анализа используется металлическая стружка, взятая с поверхности конструкций вблизи ожидаемых зон разрушения металла.

Электрохимические методы включают метод поляризационных кривых и поляризационного сопротивления, а также метод измерения электродного потенциала металла.

Методы механических испытаний заключаются в сравнении механических свойств металла до и после коррозии. К ним относят испытания на прочность, растяжение, ударную вязкость, изгиб и др. В некоторых случаях исследуют такие механические свойства металла, как текучесть, предел выносливости и др.

Химическое оборудование испытывают на прочность воздухом или водой. При этом фиксируют предельные значения давления рабочего тела (воздуха, воды), по которым рассчитывают усилия разрушения конструкции в процессе эксплуатации по сравнению со стандартными. Эти испытания помогают установить влияние условий эксплуатации и развития коррозионных процессов на прочностные характеристики металлических конструкций, а также на другие физико-механические свойства данного металла.

Рентгенографический метод, в частности, микроанализ с помощью электронного зонда, применяют для исследования продуктов, образующих

оксидную пленку на металлах: определение размеров и ориентации кристаллов, измерение параметров кристаллической решетки.

Метод радиоактивных изотопов применяют для исследования скорости и механизма диффузии в оксидных пленках.

5. ОБОСНОВАНИЕ ВЫБОРА КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ И МЕТОДОВ ЗАЩИТЫ ОТ КОРРОЗИИ

Выбор конструкционных материалов и методов защиты от коррозии проводят с учетом механических и химических свойств материалов, условий работы оборудования и характера разрушения материалов.

При выборе материалов для изготовления конструкций руководствуются сведениями, характеризующими следующие свойства:

- прочность материала в условиях эксплуатации оборудования при высоких механических напряжениях и температурах;
- стабильность структуры материала при термическом или механическом воздействии;
- пластичность материала при ударных и знакопеременных механических нагрузках;
- стойкость к действию тепловых ударов при резких сменах температуры в химических реакторах;
- однородность материала;
- отсутствие внутренних дефектов материала: расслоения, раковины, трещины и т.п.;
- склонность к старению;
- склонность к накоплению статического электричества;
- степень чистоты поверхности.

Для изготовления оборудования химических предприятий рекомендуется выбирать материалы, не имеющие внутренних дефектов. Остальные требования выполняются по мере необходимости обеспечения нужных физико-механических свойств. Например, если производство взрывоопасное, то недопустимо применять материалы, склонные к накоплению статического электричества.

Для выбора материалов, предназначенных для изготовления аппаратов, коммуникаций, оборудования и зданий, необходимы подробные сведения о составе агрессивных сред, условиях их воздействия на материалы и характере коррозионных разрушений. Эти сведения можно получить при анализе регламента химико-технологического процесса.

Для предотвращения нежелательных коррозионных разрушений в соседнем цехе (производственном помещении) в случае аварии с выбросом агрессивных веществ целесообразно провести дополнительные антикоррозионные мероприятия с учетом "розы ветров".

Из справочной литературы выписывают значения скорости коррозии (глубинный показатель коррозии - h , мм/год) для всех рассматриваемых материалов в условиях работы оборудования, аппаратов, отдельных узлов и т.п.

В случаях, когда нет ограничений по содержанию продуктов коррозии в реакционной массе, целевом продукте и т.д., материалы первых трех групп применяют без защиты от коррозии и допуска на коррозию (с). Материалы, относящиеся к IV группе, применяют с допуском на коррозию или с использованием защиты от нее. Материалы, относящиеся к V группе стойкости, целесообразно применять с антикоррозионной защитой. Материалы со

скоростью коррозии, соответствующей VI группе стойкости, применяют с комбинированной защитой от коррозии.

Допуск на коррозию рассчитывают по формуле $s = ht$, где s - допуск на коррозию, мм; h - глубинный показатель коррозии, мм/год; t - срок службы изделия, год.

Дальнейший выбор материала для изготовления конкретных деталей, углов и т.д. проводят с учетом экономических требований: минимальные затраты при максимальной надежности проектируемого оборудования.

При невозможности подбора достаточно коррозионностойкого материала прибегают к использованию методов защиты от коррозии. Выбор метода защиты от коррозии необходимо начинать с определения механизма коррозии материалов в реальных условиях работы аппаратов, оборудования и т.п.

Для защиты от электрохимической коррозии возможно применение электрохимических методов защиты (катодная, анодная или ингибиторная защита) и защитных покрытий, тогда как от химической коррозии возможна защита только покрытиями (металлические, химические соединения металлов, полимерные, лакокрасочные, смазки и т.д.).

Главным методом защиты от коррозии является рациональное конструирование. Необходимо избегать в конструкциях узлов, вызывающих образование застойных зон. В застойных зонах аппаратов скапливаются продукты коррозии. При этом возникает дополнительная неравномерность концентрации агрессивных веществ и коррозия, как правило, усиливается, при электрохимическом механизме

коррозионного разрушения также недопустимо пренебрегать опасным влиянием на скорость коррозии электрического контакта узлов, выполненных из различных металлов. Возможно возникновение коррозионных макрогальванических элементов: узел, выполненный из металла с более электроотрицательным электродным потенциалом, подвергается более интенсивному разрушению, чем в отсутствие контактной коррозии.

Принято считать, что абсолютно допустимым является контакт двух металлов, если скорость коррозии менее $50 \text{ г}/(\text{м}^2 \cdot \text{год})$. При скорости коррозии от 50 до $150 \text{ г}/(\text{м}^2 \cdot \text{год})$ - контакт двух металлов условно допустим, а при скорости коррозии выше $150 \text{ г}/(\text{м}^2 \cdot \text{год})$ - не допустим.

Если выполнение отдельных узлов аппарата необходимо осуществить из разных металлов с сильно различающимися электродными потенциалами, то прибегают к соединению их через электроизоляционные прокладки.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Во всех случаях защитные мероприятия проводятся с учетом экономических показателей технологического процесса и экологических требований. При выборе материала для защиты от коррозии необходимо учитывать его коррозионную стойкость в данных условиях работы оборудования, срок службы защищаемых деталей, аппаратов и конструкций. Выбираются те методы защиты, которые обеспечивают надежное и бесперебойное функционирование предприятия с максимальной прибылью при оптимальных затратах на осуществление защиты от коррозии и минимальных экологических последствиях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Клинов И.Я. Коррозия химической аппаратуры и коррозионностойкие материалы. - М.: Машиностроение, 1967. – 468 с.
2. Жук Н.П. Курс теории коррозии и защита металлов. - М.: Metallurgy, 1976. – 472 с.
3. Томашов Н.Д. Теория коррозии и коррозионностойкие конструкционные сплавы / Н.Д. Томашов, Г.И. Чернова. - М.: Metallurgy, 1986. – 359 с.
4. Мальцев Г.Н. Коррозия и защита оборудования от коррозии. Пенза, издательство ПГУ, 2000.
5. Климник А.Б. Химическое сопротивление материалов и защита от коррозии. Тамбов, издательство ТГТУ, 2008. – 80 с.
6. Кровцов В.В. Коррозия и защита конструкционных материалов. Уфа, издательство УГНТЦ, 1999. – 157 с.
7. Маттисон Э. Электрохимическая коррозия. / под ред. Я.М. Колотыркина. – М.: Metallurgy, 1991. – 157 с.
8. Кузуб Е.С. Анодная защита металлов от коррозии. – М.: Химия, 1983. – 184 с.

ОГЛАВЛЕНИЕ

1. Методы защиты от коррозии.....	3
1.1. Классификация методов защиты конструкций от коррозии.....	3
1.2. Легирование металлов.....	5
1.2.1. Классификация коррозионно-устойчивых сплавов.....	8
1.3. Металлические защитные покрытия.....	13
1.3.1. Классификация металлических покрытий.....	13
1.3.2. Подготовка поверхности металла.....	23
1.3.3. Диффузионные, горячие, металлизированные и плакированные покрытия.....	28
1.3.4. Металлизационные покрытия.....	34
1.4. Неметаллические защитные покрытия.....	35
1.4.1. Лакокрасочные покрытия.....	35
1.4.2. Оксидные и фосфатные защитные пленки.....	45
1.4.3. Эмалевые покрытия.....	50

1.4.4. Покрытие смолами, полимерами и резиной.....	51
1.5. Защита металлов от коррозии уменьшением агрессивности коррозионной среды.....	53
1.5.1. Обработка коррозионной среды.....	54
1.5.2. Ингибиторы коррозии.....	56
1.6. Электрохимическая защита металлов.....	60
1.6.1. Основные виды электрохимической защиты.....	60
1.6.2. Механизм катодной защиты.....	61
1.6.3. Протекторная защита.....	63
1.6.4. Катодная защита внешним током.....	66
1.6.5. Анодная защита.....	70
2. Классификация защиты подземных сооружений.....	72
3. Электродренажная защита.....	73
4. Методы исследования и контроля коррозионных процессов.....	75
4.1. Классификация методов коррозионных исследований.....	76
4.2. Критерии оценки коррозионных эффектов.....	77

4.3. Методы коррозионных испытаний.....	80
5. Обоснование выбора конструкционных материалов и методов защиты от коррозии.....	82
Заключение.....	86
Список литературы.....	87
Оглавление.....	88