

Основы коррозии и защиты металлов



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



Классификация методов защиты

1. Изменение природы конструкционного металла с целью повышения стойкости (легирование и рафинирование);
2. Изоляция металла от коррозионной среды (использование всевозможных защитных покрытий);
3. Обработка коррозионной среды с целью снижения коррозионной агрессивности
 - удаление наиболее активных компонентов
 - введение замедлителей (ингибиторов)
4. Изменение условий коррозии
 - электрохимическая защита (меняем потенциал – меняем условия коррозии)
 - рациональное конструирование (форма и материал)



Обработка коррозионной среды

Обработка коррозионной среды

- это воздействие на коррозионную среду с целью уменьшения ее коррозионной активности.

- 1. Удаление наиболее активных компонентов коррозионной среды.

- 2. Введение ингибиторов коррозии (замедлителей).



Удаление наиболее активного компонента

К активным компонентам вызывающим электрохимическую коррозию и увеличивающим ее скорость являются: H_2O , O_2 , H^+ , Cl^- , SO_4^{2-} , SO_2 , H_2S и др.

✓ Удаление H_2O - осушка атмосферы:

- Естественная вентиляция помещений;
- силикагель в замкнутом объеме (превращение электрохимической коррозии в химическую)
- навесы (при хранении техники)
- дренаж (с помощью канав при подземной коррозии)

✓ Удаление O_2 :

- продувка инертными газами
- продувка паром
- системы обратного водоснабжения



ВЯТСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

Удаление наиболее активного компонента

- ✓ H^+ - Нейтрализация кислых грунтов в условиях подземной коррозии, нейтрализация кислых сточных вод)
 - ✓ Cl^- - замена засоленного грунта на инертный песок.
 - ✓ Cl^- - коррозия на ТЭЦ– удаление ионов с помощью
 - ✓ SO_4^{2-} ионообменной обработки воды)

 - ✓ SO_2
 - ✓ SO_3
 - ✓ H_2S
- Принудительная вентиляция лабораторий и цехов.**



ВЯТСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

Ингибиторы коррозии

● **Ингибиторы коррозии** – это вещества замедляющие коррозию, но не изменяющие других физико – химических характеристик металла.

Обычно применять ингибиторы можно, когда объем коррозии среды ограничен.

Эффективность любого ингибитора может быть оценена:

1) коэффициентом торможения

$$y = \frac{K_0}{K_1}, \text{ где } K_0 - \text{показатель скорости коррозии без ингибитора}$$

K_1 – показатель скорости коррозии в присутствии ингибитора

2) степенью защиты

$$z = \frac{K_0 - K_1}{K_0} 100\%$$



Ингибиторы коррозии

Существует несколько классификаций ингибиторов.

- По механизму действия: **физические и химические**

1. **Физические** – механизм действия основан на физической адсорбции.

Адсорбция зависит от того, насколько близок $E_{\text{HЗ}}$ к $E_{\text{кор}}$

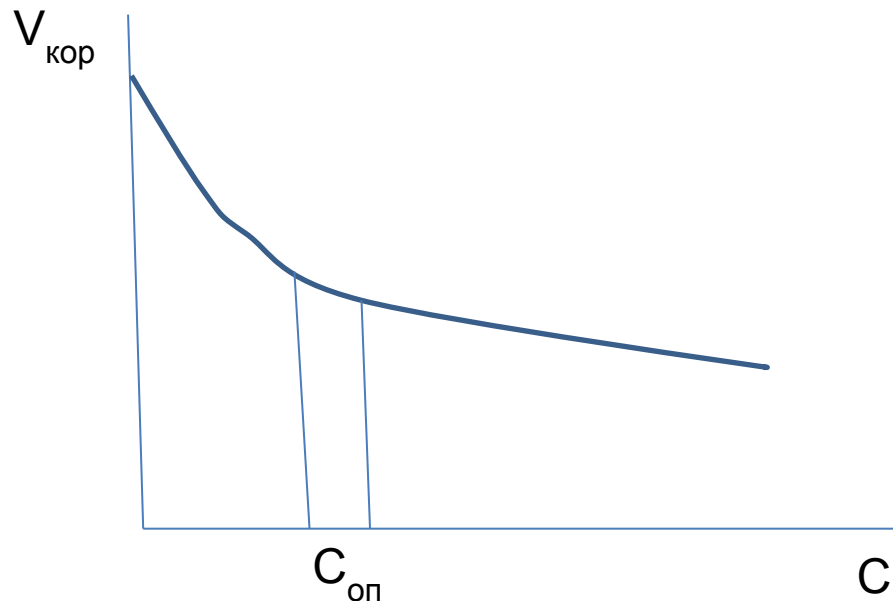
Если $E_{\text{HЗ}} = E_{\text{кор}}$ то лучше всего адсорбируются нейтральные молекулы, если металл при $E_{\text{кор}}$ заряжен «-», адсорбируются катионы, если заряжен металл имеет заряд «+» - анионы.

Физические ингибиторы делятся на:

- Органические катионы
- Нейтральные молекулы
- Органические анионы

Для физических ингибиторов

характерно понятие – **оптимальная концентрация ингибиторов.**





ВЯТСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

Ингибиторы коррозии

2. Химические – ингибиторы, вступают во взаимодействие с металлом или средой.

2.1 Хемосорбционные (механизм - хемосорбция)

2.2. Окислители и пассиваторы - вещества типа NaNO_3 , NaNO_2 хроматы. (Вещества, образующие оксидные или хроматные пассивные пленки)

2.3. Образователи покровных пленок (механизм основан на солевой пассивации – образуются труднорастворимые пленки – Na_2SiO_3 , карбонаты, фосфаты)

2.4 Дестимуляторы – вещества, поглощающие кислород из коррозионной среды - Na_2SO_3 , гидразин - N_2H_4

2.5 Электрохимические ингибиторы – повышают перенапряжение выделения водорода: As^{3+} , Sb^{3+} , Bi^{3+}



Ингибиторы коррозии

- Для химических ингибиторов: **окислителей, пассиваторов и образователей покровных пленок** существует понятие, **критическая концентрация ингибитора** ($C_{кр}$), минимальная концентрация ингибитора, которая обеспечивают получение оксидной или пассивной пленки на всей поверхности металла.
 - Классификация по виду сред, в которых используются ингибиторы
 - ❖ Ингибиторы кислотной коррозии
 - ❖ Ингибиторы в нейтральных средах
 - ❖ Ингибиторы атмосферной коррозии
 - ❖ Ингибиторы щелочной коррозии



ВЯТСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

Ингибиторы кислотной коррозии

Ингибиторы кислотной коррозии

Широко используются:

- 1) В процессах травления металла, при удалении с них ржавчины и окалины;
- 2) В техпроцессах, где используются кислоты для снижения коррозии оборудования;
- 3) При транспортировке кислот.

Ингибиторы должны не изменять скорости растворения окалины и ржавчины, а должны уменьшать скорость коррозии железа.

Для ингибиторов кислотной коррозии предложена шкала эффективности ингибитора. Монография С.М.Решетникова – ингибиторы кислотной коррозии металлов (Ленинград – Химия, 80г.)



ВЯТСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

Эффективность защиты ингибиторами кислотной коррозии (по Афанасьеву)

Эффективность			Коэффициент		Степень защиты	
групп	оценка	балл	от	до	от	до
1	отличная	1	1000	-	99,9	-
2	Очень хорошая	2	450	1000	99,8	99,9
		3	200	450	99,5	99,8
3	Хорошая					
4	Посредс					
6	Удовлет	6	18	40	94,4	97,5
		7	8	18	87,4	94,4

Эффективность должна быть достигнута при $C < 1-5$ г/л.

Ингибиторы характеризуются своей универсальностью по типу кислоты и защищаемого металла.



ВЯТСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

Примеры ингибиторов кислотной коррозии

Ингибитор	Кислота	Защищаемый металл	Количество ингибитора
Уротропин	H_2SO_4 HCl	Fe (стали)	40 – 50 г/л
КИ-1 1) Уротропин 25% 2) Катопин 25%	H_2SO_4 HCl	Углеродистые и легированные стали	2 – 2,5 г/л
Друг плюс 2Х	H_2SO_4 HCl	Цементируемые (легированные, низкоуглеродистые, высокоуглеродистые)	1,5 – 10 г/л

Многие ингибиторы идут под аббревиатурой и состав их не расшифровывается.

КПИ (1 - 3) – Киевский политехнический институт ; И – 1 – А ;

ХОСП – 10; И – 1 – Б .



ВЯТСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

Ингибиторы в нейтральных средах.

Ингибиторы в нейтральных средах.

Так как нейтральные среды – менее активны, чем кислотные, монографиями рекомендуется использовать дешевые ингибиторы: пассиваторы и образователи пассивных пленок; карбонаты и щелочи; NaNO_2 , NaNO_3 , Na_2SiO_3 (силикатная обработка воды), фосфаты (используются в частности для ингибирования питьевой воды: гексаметафосфат натрия).

Также иногда используются органические ингибиторы (например, бензотриазол).

Существует монография Алцибеева и Левина «Ингибиторы коррозии (более 200 наименований).



ВЯТСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

Ингибиторы атмосферной коррозии.

- 1. Летучие** – легко переходящие в паровую фазу (легко испаряются, легко сублимируются). **Механизм действия** – это **физические** ингибиторы, органические легколетучие соединения. Чтобы применять летучие ингибиторы – нужно ограничить объем коррозионной среды (атмосферы). Применяются в комбинации с упаковочными материалами: раньше – битумная (черная) бумага, парафинированная бумага, сейчас – полиэтилен (герметизация обязательна).
- 2. Контактные ингибиторы.** Они наносятся кистью, мойкой, окунанием. Обычно это растворы химических ингибиторов – пассиваторов (образователей покровных пленок). Иногда наносятся в виде загущенных растворов.



ВЯТСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

Примеры ингибиторов атмосферной коррозии

Марка	Название ингибитора	Способ применения	Универсальность
НДА	Нитрит дециклогексиламина	В виде раствора на пористом носителе, ингибированная бумага	Fe, Al, Ni, Co, Cr
Г2	Нитробензоат гексометиленамин	В виде раствора на пористом носителе, ингибированная бумага	Черные металлы (сталь, чугун), Al, Sb, Sn, Ni
БН	Бензоат натрия	Ингибированная бумага, смазочные масла	Черные металлы
КЦА	Карбонат циклогексилamina	Порошок (в мешочках), иногда вместе с НДА, водно-спиртовой раствор на пористом	Черные металлы, Pb, Al, Ni, Sn, Zn



ВЯТСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

Способы применения ингибиторов.

- Введение ингибиторов в жидкую коррозионную среду в определенной концентрации.
- Изделия помещают в атмосферу, насыщенную парами ингибиторов (ингибированная бумага, мешочек, пористые носители Линосил и Линопоп).
- Продувка ингибированным воздухом больших полостей.
- Контактные ингибиторы (нанесение в виде пленки).
- Введение ингибиторов в смазочные масла, смазочноохлаждающиеся жидкости, смазки.



ВЯТСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

Временная защита от коррозии (Консервация)

- **Межоперационная защита**

ГОСТ 9.028-74 ЕСЗКС Межоперационная противокоррозионная защита заготовок, деталей, сборочных единиц металлических изделий. Общие требования.

- **Временная противокоррозионная защита готовых изделий.**

ГОСТ 9.014 -78 ЕСЗКС Временная противокоррозионная защита изделий. Общие технические требования



ВЯТСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

Структура ГОСТа 9.028-74

- 1. ГОСТ оговаривает допустимую **длительность** хранения заготовок из полуфабрикатов и деталей из разных материалов без средств защиты;
- Дает перечень **средств межоперационной защиты** и ее длительность;
- **Состав** и обозначение всех применяемых для защиты материалов;
- Способы **удаления** средств защиты (расконсервация) и правила техники безопасности при организации межоперационной защиты



ВЯТСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

Средства межоперационной защиты

Средство защиты	Способы применения	Длительность защиты
1. Охлаждающие и смазочно-охлаждающие жидкости	Полив деталей	1-12 суток в зависимости от вида жидкости
2. Водные растворы ингибиторов и защитные эмульсии	Окунание, кисть, распыление, мойка в машине	7 – 120 суток
3. Защитные атмосферы	Применение летучих ингибиторов в герметичных объемах	В зависимости от герметичности тары
4. Ингибированные бумаги	Завертывание в бумагу и далее в барьерный материал	В зависимости от вида барьерного материала 3 мес – 1год



ВЯТСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

Средства межоперационной защиты

Средство защиты	Способы применения	Длительность защиты
5. Ингибированные масла (НГ-203, НГ -2080)	Распыление, окунание, кисть, тампон	до 1 года
6. Ингибированные полимерные покрытия <ul style="list-style-type: none">• Снимаемые (легкосрываемые ЛСП, АК-535)• Смываемые, НГ-216• Неснимаемые краска МС -516	Распыление, окунание, кисть, тампон	до 1 года



ВЯТСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

Структура ГОСТа 9.014-78

ГОСТ 9.014 – 78 дает:

- Классификацию изделий по группам, определяющую выбор средств временной противокоррозионной защиты;
- Варианты временной защиты;
- Виды упаковок;
- Сроки временной защиты;
- Расконсервацию и переконсервацию;
- Виды рекомендуемых ингибиторов;
- Технологию консервации по различным вариантам.



ВЯТСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

Варианты защиты по ГОСТ 9.014 -78

- Защита консервационными маслами, рабоче-консервационными маслами и смазками;
- Защита ингибированными покрытиями (снимаемыми, смываемыми и неснимаемыми);
- **Защита с помощью осушения силикагелем;**
- Защита контактными ингибиторами;
- Защита летучими ингибиторами;
- **Защита изделий с помощью инертной атмосферы (N_2)**