

ЛЕКЦІЯ «Методи захисту металів від газової корозії»

Захист металів і сплавів від хімічної корозії в агресивних середовищах ґрунтується на таких принципах:

- 1) підвищенні корозійної стійкості самого матеріалу;
- 2) зниженні агресивності виробничого середовища;
- 3) запобіганні безпосередньому контакту матеріалу з середовищем застосуванням ізолюючого покриття;
- 4) регулюванні у певному середовищі електродного потенціалу виробу, захист якого необхідно забезпечити.

Для реалізації зазначених принципів захисту металів від корозії застосовують такі методи:

- 5) *легування* (поверхнєве чи об'ємне), тобто введення до складу сплаву додаткових компонентів, які підвищують супротив корозії;
- 6) *формування захисних покриттів*, тобто нанесення на поверхню металевих виробів чи конструкцій захисного шару різної природи (металевого, неметалевого, комбінованого та ін.), структури (однофазного, багатофазного, гетерогенного, одношарового, багатошарового та ін.), складу (хромові, боридні, карбідні, силіцидні, нітридні та ін.);
- 7) *використання захисних або контрольованих атмосфер*, тобто розміщення виробів у штучно створюваних газових середовищах; цей метод захисту застосовують найчастіше при проведенні спеціальних тех.-нологічних процесів (наприклад, при термічній чи хіміко-термічній обробці матеріалів);
- 8) *зменшення окислення металів*, чого досягають різними методами;
- 9) *створення електрохімічного захисту* (тобто зменшення корозії накладанням зовнішнього електричного струму).

1. Теорії жаростійкого легування

Методи захисту металів від окислення за високих температур засновані на легуванні, тобто на отриманні сплавів, які є більш стійкими до газової корозії, ніж звичайні сплави (тобто сплави, що не піддавали спеціальному легуванню). Підвищення корозійної стійкості сталі, яку леговано невеликими кількостями алюмінію, добре проілюстровано на рис. 1.

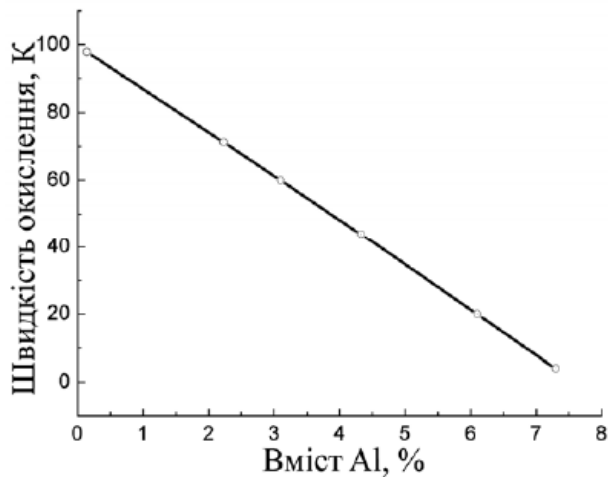


Рис. 1 - Вплив легування заліза алюмінієм на швидкість окислення.
Швидкість окислення заліза (К) прийнято за 100

Прикладом високої ефективності легуючої домішки проти окислення є легування магнію берилієм. Розплавлений магній легко окислюється з виділенням великої кількості теплоти, яка може призвести до самозаймання металу. Однак щойно до розплаву додають незначну кількість (до 1 %) берилію, як окиснення магнію в рідкому стані сильно зменшується.

Розглянемо три найбільш обґрунтовані теорії жаростійкого легування залежно від передбачуваного механізму дії легуючої домішки:

- 1) іони легуючого компонента входять в ґратку оксиду основного металу, змінюючи в ньому швидкість дифузії;
- 2) легуючий компонент утворює на поверхні сплаву захисний оксид із чистого легуючого компонента, який перешкоджає окисленню основного металу;
- 3) легуючий компонент із основним металом утворюють подвійні (змішані) оксиди типу шпінелей, які мають підвищені захисні властивості.

За першою теорією (К. Вагнер, К. Хауффе, інші), слід зменшувати концентрацію дефектів у оксидній плівці, яку утворено атомами основного металу, оскільки дифузія в оксиді відбувається по дефектних місцях. Зменшення кількості дефектів є можливим, якщо атоми легуючого елемента мають іншу валентність, ніж атоми основного металу. Мала домішка легуючого елемента має окислюватися з утворенням іонів певної валентності та, розчиняючись в оксиді основного металу, зменшувати в ньому число дефектів ґратки. Це призводить до зменшення швидкості окислення, яку контролюють дифузією катіонів. Швидкість дифузії залежить від числа дефектів ґратки оксиду – міжвузловинних катіонів у оксидах із надлишком металу або вільних катіонних місць у оксидах, в яких бракує металу.

Зміну числа дефектів у ґратці оксидів можна викликати введенням до неї йонів іншої валентності. Так, у напівпровідникових оксидах із надлишком металу (наприклад, в ZnO) три йони Me^{2-} у вузлах ґратки оксиду замінюються двома йонами Me^{3+} (наприклад, Al^{3+}). Оскільки має зберігатися електронейтральність, ці два йони Me^{3+} посядуть місця двох іонів Me^{2+} , а на місце третього йона Me^{2+} перейде цей самий іон із міжвузловинного простору, що зменшить концентрацію міжвузловинних катіонів і призведе до зниження швидкості дифузії катіонів і швидкості окислення основного металу, яку контролюють дифузією катіонів. Що більше надлишок металу в оксиді, який є присутнім у вигляді міжвузловинних катіонів, то більшою має бути домішка металу з більшою валентністю для зміни швидкості окислення основного металу.

Експериментально показано, що введення малої домішки металу, який утворює йони меншої валентності, тобто Me^+ (наприклад, Li), підвищує швидкість окислення основного металу.

Так, додавання до цинку від 0,1 до 1,0 % (ат.) Al зменшує швидкість його окислення (за температури 390 °C в 100 разів), а додавання 0,4 % (ат.) Li збільшує швидкість окислення в декілька разів.

У напівпровідникових оксидах із нестачею металу (наприклад, в NiO) один іон Me^{2+} у вузлах ґратки оксиду замінюється двома йонами Me^+ (наприклад, Li+). Із двох іонів Me^+ лише один може зайняти місце йона Me^{2+} , а другий займає місце, яке раніше було вакантним. Число катіонних вакансій при цьому зменшується, знижується швидкість дифузії катіонів крізь окисну плівку, що спричиняє зменшення швидкості окислення основного металу, яку контролює дифузія катіонів.

Показано, що введення малої домішки металу, який утворює йони більшої валентності, тобто Me^{3+} (наприклад, Cr), підвищує швидкість окислення основного металу. Так, окислення нікелю в атмосфері повітря за температури 1100 °C уповільнюється в присутності парів Li_2O , які діють аналогічно домішці літію до металу, та прискорюється при додаванні до нікелю до 3 % хрому.

Заміна в оксиді катіонів основного металу катіонами домішки з тією самою валентністю може змінити число катіонних дефектів, а отже, і швидкість окислення основного металу у випадку заміщення катіонних дефектів йонами домішки. Це є більш імовірним, якщо радіус іона домішки r_i^* є меншим за радіус іона основного металу r_i (наприклад, при введенні магнію [$r_i = 78$ нм (0,78D)] до заліза, яке окислюється до FeO [$r_i = 83$ нм (0,83D)]).

Таким чином, ця теорія жаростійкого легування металів висуває до легуючого елемента Me^* такі основні вимоги:

а) необхідність більшої спорідненості до кисню, ніж у основного металу;

б) необхідність розчинності його оксиду в оксиді основного металу; в) при легуванні металів, які утворюють оксиди з надлишком металу, валентність іонів легуючого елемента n^* має задовольняти умові

$$n^* > n, \quad (1)$$

де n — валентність іонів основного металу;

г) при легуванні металів, які утворюють оксиди з браком металу, має виконуватись нерівність

$$n^* < n, \quad (2)$$

а при $n^* = n$ бажано виконання нерівності $r_{i^*} < r_i$.

Ця теорія дає можливість передбачити вплив легування різними елементами на жаростійкість основного металу. Однак якщо швидкість окислення металів визначається не дифузією іонів, а іншими процесами, або при легуванні в оксидній плівці утворюється нова фаза, то викладені вище принципи жаростійкого легування не можна застосовувати.

За другою теорією (А. А. Смирнов, Н. Д. Томашов та ін.), на поверхні сплаву утворюється захисний оксид легуючого елемента, який ускладнює дифузію та окислення основного металу. За цією теорією легуючий компонент Me^* має задовольняти, щонайменше, таким основним вимогам:

1. Оксид легуючого компонента має утворювати захисну плівку (задовольняти умові суцільності), тобто об'єм оксиду має бути більшим за об'єм металу, з якого він утворений

$$V_{ок} / V_{Me^*} > 1. \quad (4)$$

1. Оскільки легуючий компонент захищає сплав своїм оксидом, він повинен мати більшу спорідненість із киснем, ніж основний метал.

2. Розмір іонів легуючого компонента повинен бути меншим за розмір іонів основного металу, тобто

$$r_{i^*} < r_i. \quad (5)$$

Ця умова є наслідком таких двох вимог:

— менший радіус іона легуючого компонента порівняно з іоном основного металу дає можливість припускати у легуючого компонента більший коефіцієнт дифузії в сплаві, що може забезпечити переважний вихід іонів компонента на поверхню сплаву і, отже, переважне утворення оксиду легуючого компонента;

— менший радіус іона легуючого компонента призводить до утворення оксиду з відповідними меншими параметрами, який чинить більший опір дифузії крізь нього і, отже, створює більше ускладнень для окислення основного металу.

В таблиці 1 наведено величини йонних радіусів (за Полінгом [11]).

Таблиця 1

Величини йонних радіусів

Йон металу	Fe ⁺⁺	Cr ⁶⁺	Al ⁺⁺⁺	Si ⁴⁺
Йонний радіус, Å	0,75	0,52	0,50	0,41

З таблиці видно, що йонний радіус легуючих компонентів жаростійких сплавів виявляється помітно меншим за йонний радіус заліза.

Йонний радіус берилію, який сильно впливає на зменшення окислювальності розплавленого магнію, також є значно меншим порівняно з йонним радіусом магнію: Mg – 0,65 Å і Be – 0,31 Å.

3. Легуючий компонент має утворювати оксид із високим електричним опором для того, аби перешкоджати зустрічній дифузії йонів металу, електронів та йонів кисню.

4. Енергія утворення оксиду легуючого компонента має бути більшою за енергію утворення оксиду основного компонента. Ця умова забезпечує термодинамічну стійкість оксиду легуючого компонента в присутності металу основного компонента.

В таблиці 2 наведено теплоти утворення оксидів.

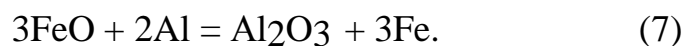
Теплоти утворення оксидів

Оксид	α -Fe ₂ O ₃	Fe ₃ O ₄	FeO	α -Cr ₂ O ₃	α -Al ₂ O ₃	SiO ₂
Теплота утворення, кДж/моль	804,3	1121,0	270,1	1126,0	1680,0	8148,0

Якщо цю умову не дотримано, то оксид легуючого компонента відновлюється основним компонентом. Наприклад, оксид міді є нестійким на залізному сплаві, оскільки є можливою реакція:



або при окисленні легованого алюмінієм заліза в плівці оксиду є можливим такий процес:



5. Оксид легуючого компонента повинен мати високі температури плавлення та сублімації, а також не утворювати низькоплавких евтектик у суміші з іншими оксидами. Перехід твердого оксиду до рідкої фази суттєво полегшує перебіг дифузійних процесів, а часткова сублімація оксиду робить його поруватим і погіршує захисні властивості.

6. Легуючий і основний компоненти мають утворювати твердий розчин при даному відсотку легування, що є необхідним для рівномірного розподілу легуючого елемента в металі та утворення суцільної та рівномірної плівки оксиду легуючого компонента на всій поверхні сплаву.

Ця теорія жаростійкого легування добре узгоджується з експериментальними результатами, коли при окисленні сплавів

спостерігають утворення захисного оксиду легуючого елемента: Al_2O_3 на Fe, легуваному 8÷10 % Al; ZnO на Cu, який містить 20 % і більше Zn; Al_2O_3 на Cu при вмісті понад 3 % Al; BeO на Cu, який містить понад 1 % Be тощо.

За третьою теорією (П. Д. Данков, В. І. Архаров, І. І. Корнилов, Е. А. Гульбрансен та інші), яку найповніше сформулював В. І. Архаров для сплавів на залізній основі, легуючий компонент може утворювати з основним металом подвійні (змішані) оксиди типу шпінелі, наприклад, $Me'Me''_2O_4$, які мають кращі захисні властивості порівняно з оксидами компонентів сплаву.

Шпінелі – це група мінералів із загальною формулою $MeO \cdot Me_2O_3$ та подібною кристалографічною ґраткою кубічної системи. Двовалентним металом (Me^{++}) може бути Mg, Fe, Zn, Mn; тривалентним (Me^{+++}) – Al, Fe, Cr. Типовим представником цієї групи мінералів є благородна шпінель – $MgAl_2O_4$ ($MgO \times Al_2O_3$), малиново-червоний мінерал, подібний до рубіна.

За цією теорією оптимальними є такі легуючі компоненти, які зменшують можливість утворення вюститної фази, яка є найбільш проникною при дифузії йонів заліза. Структура вюститу (FeO) чинить меншу захисну дію при газовій корозії, ніж структури інших оксидів заліза (магнетиту Fe_3O_4 , гематиту Fe_2O_3).

Якщо легуючий компонент, входячи у вигляді твердого розчину до ґратки, зменшує стійкість вюститу (посуває нижню межу виникнення вюститу до вищих температур), то таке легування має підвищувати температуру початку швидкого окислення сплаву, тобто підвищувати його жаростійкість.

Припущення про менш захисні властивості вюститу, мабуть, можна достатньо добре обґрунтувати тим, що в структурі FeO легше здійснюється дифузія йонів металу по порожніх місцях і електронів унаслідок наявності катіонних вузлів змінної валентності.

Захисними є оксиди, які мають шпінельну структуру типу Fe_3O_4 і γ - Fe_2O_3 . Як правило, підвищена швидкість окислення дійсно пов'язана з переважанням у структурі окалини FeO (вюститу); навпаки, понижена швидкість окислення у жаростійких сплавах пов'язана зазвичай із переважанням у структурі шпінельних оксидів типу Fe_3O_4 . Оксиди зі структурою шпінелі Fe_3O_4 і γ - Fe_2O_3 мають щільну упаковку (менший параметр ґратки порівняно з FeO , відсутність порожніх іонних вузлів), тому, попри їхню високу електронну провідність, сильно перешкоджають дифузії йонів. Установлено, що залізо в пасивному стані або легувані сталі, які є стійкими за високих температур, мають на поверхні оксидні шари з ґраткою саме шпінельного типу (Fe_3O_4 і γ - Fe_2O_3).

Ще більш високі захисні властивості мають складні шпінелі типу $FeO \cdot Me_2O_3$ або $Fe_2O_3 \cdot MeO$, особливо якщо легуючий компонент (Me) має менший іонний радіус порівняно з залізом. Необхідність цієї умови в даному випадку пояснюється тим, що входження до структури шпінелі нових

катіонів з меншим іонним радіусом зменшує параметри ґратки, а відповідно, зменшує дифузійні можливості для кисню та металевих іонів (особливо по відношенню до більших за розміром іонів основного металу). Очевидно, що легування компонентом із більшим іонним радіусом зменшує захисні властивості шпінельних оксидів.

Підбиваючи підсумки цієї теорії жаростійкого легування сталей, можна вважати, що оптимальними є такі легуючі компоненти, які зменшують імовірність утворення вюститної фази в сталі, з одного боку, і сприяють утворенню окислів шпінельної структури з можливо меншим параметром ґратки – з іншого. Ця теорія дає можливість передбачити вплив легування різними елементами на жаростійкість сталі.

Розглянуті три теорії жаростійкого легування доповнюють одна одну та дають можливість не лише теоретично обґрунтувати існуючі жаростійкі сплави, але й більш раціонально підійти до розробки технологій отримання нових жаростійких сплавів.

2. Захисні покриття

Одним з найперспективніших напрямків боротьби з корозією є створення шаруватих композиційних структур [12], що містять на поверхні матеріалів спеціальні функціональні покриття, які протидіють руйнівній дії навколишнього середовища і не погіршують важливих експлуатаційних властивостей [13, 14]. Формування на поверхні матеріалів захисних функціональних покриттів може забезпечити тривалу та надійну експлуатацію технологічних виробів, пристроїв та конструкцій.

Створення покриттів на тих чи інших основах, підкладках, матеріалах, деталях не є простим покращенням експлуатаційних характеристик виробів, а призводить до формування принципово нового композиційного матеріалу, що не просто підсумовує та поєднує характеристики основи і покриття, а має якісно інші властивості, що підтверджено багатьма дослідженнями корозійних, механічних та інших фізико-хімічних характеристик матеріалів з функціональними захисними покриттями.

Перелік методів і способів формування та модифікування функціональних покриттів на різних матеріалах постійно зростає, що пояснюється неухильним розширенням сфери використання як традиційних матеріалів, так і новітніх розробок в цій сфері, а також генеруванням нових оригінальних наукових ідей і створенням технічних рішень, реалізованих на основі цих ідей [15, 16]. Спроби врахувати максимально можливу кількість істотних факторів, що визначають експлуатаційні властивості матеріалів з покриттями, також сприяють розширенню класів і типів покриттів і методів їх формування [16, 17].

Існує багато різних варіантів класифікації функціональних покриттів, зокрема покриття класифікують:

- 1) за методами і способами нанесення (механічні, хімічні, гальванічні, дифузійні, плазмові, детонаційні та ін.);

- 2) за складом покриття (металеві, неметалеві, силіцидні, боридні, цементовані, боросиліцидні, одноелементні, багатоелементні і т.д.);
- 3) за структурою (однофазні, багатофазні, одношарові, багатошарові, комбіновані, комплексні);
- 4) за спрямуванням технологічної задачі (зносостійкі, жаростійкі, термостійкі, високотемпературні, корозійностійкі, декоративні, в певних середовищах і т.д.).

Наприклад, технологічні ознаки при класифікації методів отримання покриттів розпорощенням використані в роботі [18], де запропоновано так поділяти покриття за призначенням:

- захисні для підвищення довговічності і надійності в агресивних середовищах;
- контактні для підвищення працездатності пар тертя і герметизації;
- спеціальні для забезпечення особливих фізичних властивостей поверхні (наприклад, оптичних або електричних);
- декоративні.

Основою класифікації, запропонованої автором робіт [19, 20], є фізико-хімічна характеристика активної фази або середовища, що містить дифундуючий елемент. Класифікація є зручною для термодинамічної оцінки процесу отримання покриття та для оцінки впливу насичуючого середовища на параметри покриття, а також дає можливість вивчати механізм формування покриття з урахуванням виносу насичуючих компонентів матеріалу в середовище, тобто є найприйнятнішою при аналізі теоретичних питань формування покриттів дифузійним насиченням.

Порівняно повна класифікація методів і способів нанесення покриттів наведена в роботі [21], в якій основою систематизації є характеристика фізико-хімічних процесів і явищ, що відбуваються при формуванні покриттів з урахуванням виду середовища, зовнішнього механічного або електричного впливу. Запропоновано такі основні методи:

– **Хіміко-термічний метод** – полягає в формуванні покриттів з різних насичуючих середовищ шляхом дифузійного насичення (дифузійні покриття).

– **Механічний метод** – об'єднує способи, де визначальною є адгезійна взаємодія при контакті матеріалу покриття з основою-підкладкою (плакування, розпорощення та конденсація).

– **Хімічний метод** – реалізується шляхом забезпечення умов для протікання певних хімічних реакцій в спеціальних середовищах, що містять хімічні сполуки елементів покриття і різних добавок, найчастіше інертних.

– **Електрохімічний метод** – полягає в формуванні покриття в результаті процесів електрохімічного виділення компонентів покриття (йонів) з електролітів (гальванічні розчини, розплави солей) або газової фази при пропусканні електричного струму від зовнішнього джерела.

Перелічені методи постійно вдосконалюються, нове апаратне оформлення часто призводить до створення і розвитку оригінальних технічних варіантів того чи іншого способу. Зокрема низку удосконалень спрямовано на розширення сфери дифузійних покриттів та інтенсифікації процесів їхнього формування, різні методики детально викладені в літературі і передбачають подальшу модифікацію [22].

При оцінці ефективності різних методів нанесення покриттів необхідно враховувати низку принципів, але різних за своєю сутністю критеріїв, що характеризуються індивідуальним набором параметрів. Слід виділити:

1) можливість оптимізації параметрів покриття (склад, структура, товщина, характер розподілу компонентів та ін.);

2) можливість управляти зазначеними параметрами варіюванням тех.- нологічних факторів (температура, середовище, час, характеристика нагріву, відпалу і охолодження);

3) забезпечення якісних показників покриттів (поруватість, рівномірність товщини, зчеплення з підкладкою, тріщиностійкість);

4) технологічні показники (повторюваність і відтворюваність технології, температура і тривалість процесу, габарити і форма виробів, додаткові операції, серійність виробництва, техніка безпеки, дотримання екологічних вимог);

5) економічні і вартісні показники (капітальні витрати, амортизація, вартість сировини і матеріалів, технологічні та виробничі втрати, заробітна плата, енерго- і водозатрати та ін.).