

№ 333

МИСиС

---

Б.К. Опара

# **Инженерная защита металлопродукции, конструкций и сооружений**

Обработка коррозионной среды

Курс лекций

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ

№ 333

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
ИНСТИТУТ СТАЛИ и СПЛАВОВ  
Технологический университет



Кафедра коррозии металлов

Б.К. Опара

# **Инженерная защита металлопродукции, конструкций и сооружений**

Обработка коррозионной среды

Курс лекций

Допущено учебно-методическим объединением по образованию в области металлургии в качестве учебного пособия для студентов высших учебных заведений, обучающихся по направлениям подготовки дипломированных специалистов Металлургия и Физическое материаловедение

УДК 333  
О-60

Рецензент  
д-р техн. наук, проф. *С.Н. Падерин*

**Опара Б.К.**

О-60 Инженерная защита металлопродукции, конструкций и сооружений. Обработка коррозионной среды: Курс лекций. – М.: МИСиС, 2005. – 128 с.

Пособие посвящено методам защиты металлов от коррозии. Изложены современные представления о принципах подбора и применения: защитных атмосфер, предотвращающих окисление металлов при нагреве под различные виды технологической обработки; замедлителей коррозии металлов в жидких средах; замедлителей атмосферной коррозии металлов, а также методы защиты технологического оборудования регламентированием содержания депольризатора в кислых и нейтральных растворах.

Рассмотрен комплексный подход к выбору соответствующего метода защиты: от термодинамических принципов подбора защитных атмосфер или выбора замедлителя определенного типа в соответствии с механизмом коррозионного процесса к технологической схеме выбранного метода защиты.

Пособие предназначено для студентов, обучающихся по специальности «Физико-химия процессов и материалов» в рамках курса «Инженерная защита металлопродукции, конструкций и сооружений». Может быть использовано студентами других специальностей (направления «Металлургия» и «Физическое материаловедение»).

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение .....	5
1. Защитные атмосферы .....	6
1.1. Принципы подбора защитных атмосфер .....	6
1.2. Классификация и характеристика защитных атмосфер для сталей и цветных металлов и сплавов .....	10
1.2.1. Защитные атмосферы для сталей .....	10
1.2.2. Защитные атмосферы для цветных металлов и сплавов ...	12
1.3. Методы приготовления защитных атмосфер .....	13
1.3.1. Диссоциация аммиака .....	13
1.3.2. Крекирование углеводородов .....	14
1.3.3. Очистка технического азота от кислорода .....	16
1.3.4. Генераторный процесс .....	20
1.3.5. Частичное сжигание газов .....	21
1.4. Конструкции отдельных элементов установок для приготовления защитных атмосфер .....	29
1.4.1. Испарители аммиака .....	29
1.4.2. Диссоциаторы аммиака .....	31
1.4.3. Системы смешения, пропорционирования и подачи газа, воздуха и их смесей .....	34
1.4.4. Камеры сжигания .....	35
1.4.5. Горелки .....	36
1.4.6. Установки для очистки защитных атмосфер от $\text{CO}_2$ .....	37
1.4.7. Установки для очистки защитных атмосфер от сероводорода .....	41
1.4.8. Установки для осушки защитных атмосфер .....	42
1.5. Печи с защитными атмосферами .....	48
1.6. Контроль состава защитных атмосфер .....	52
1.6.1. Определение $\text{H}_2\text{O}$ .....	53
1.6.2. Определение кислорода .....	54
1.6.3. Определение $\text{CO}_2$ .....	54
1.6.4. Определение водорода .....	55
1.6.5. Определение оксидов азота и остаточного аммиака .....	55
1.7. Технико-экономические показатели применения защитных атмосфер .....	56
1.8. Меры безопасности при работе с защитными атмосферами ..	58
2. Методы уменьшения окисления металлов .....	61
2.1. Сжигание топлива с недостатком воздуха .....	61

2.2. Стимулирование образования на металле защитных пленок..	62
2.3. Скоростной нагрев.....	65
2.4. Защитная газовая завеса.....	67
2.5. Введение добавок в топливо.....	68
2.6. Применение защитных покрытий и обмазок.....	69
3. Уменьшение содержания деполяризатора в электролитах.....	71
3.1. Нейтрализация кислых сред.....	71
3.2. Обескислороживание воды.....	72
3.2.1. Термическая деаэрация воды.....	72
3.2.2. Десорбционное обескислороживание воды.....	79
3.2.3. Химическое обескислороживание воды.....	86
3.2.4. Кислородный режим водонагревательных установок.....	95
4. Применение замедлителей коррозии металлов.....	97
4.1. Замедлители коррозии металлов в растворах кислот.....	100
4.1.1. Замедлители коррозии металлов в серной кислоте.....	103
4.1.2. Замедлители коррозии металлов в соляной кислоте.....	107
4.1.3. Замедлители коррозии металлов в азотной кислоте.....	108
4.2. Замедлители коррозии металлов в воде и водных растворах солей.....	111
4.3. Замедлители атмосферной коррозии металлов.....	115
4.3.1. Контактные замедлители атмосферной коррозии металлов.....	115
4.3.2. Летучие замедлители атмосферной коррозии металлов.....	118
4.4. Замедлители коррозии металлов в неводных жидких средах.....	123
4.5. Экономическая эффективность применения замедлителей коррозии металлов.....	124
Библиографический список.....	127

## Введение

Совершенствование производственных процессов во всех отраслях промышленности невозможно без новых достижений в области науки о коррозии металлов. Созданию нового технологического процесса неизбежно сопутствует и разработка соответствующих коррозионно-стойких сплавов, защитных покрытий или специальных средств коррозионной защиты. Опыт показывает, что во многих случаях задача предотвращения коррозионных повреждений оборудования, повышения качества производимой продукции может быть решена частично или полностью при целенаправленном воздействии на коррозионную среду без существенного изменения ее технологической функциональности. В предлагаемом учебном пособии эти методы, несмотря на их разнообразие и специфику, объединены в одну группу, исходя из того, что все они связаны с определенным воздействием на коррозионную среду, с ее обработкой. К этим методам относятся:

- применение защитных атмосфер при нагреве металлов под различные виды технологической обработки;
- уменьшение окисления металлов без применения защитных атмосфер за счет использования различных технических приемов;
- удаление деполяризатора из коррозионной среды;
- кислородный режим водонагревательных установок;
- применение замедлителей коррозии металлов.

Использованию этих методов в производстве, естественно, предшествует изучение механизма коррозионного процесса, позволяющее учесть специфику конкретного технологического процесса при использовании выбранного метода защиты от коррозии. Этот принцип положен в основу и при изложении материала в предлагаемом пособии. Хотя к моменту изучения данного курса студенты прослушали курс «Теория коррозионных процессов и методов защиты металлов от коррозии», изложению каждого метода защиты предшествуют краткие сведения о механизме соответствующего коррозионного процесса и обосновывается целесообразность выбранного метода защиты.

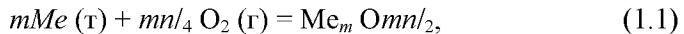
Несмотря на то, что настоящий курс лекций является учебным пособием для студентов, обучающихся по специализации «Инженерная защита металлопродукции, конструкций и сооружений», он может оказаться полезным студентам, специализирующимся в области металлургии и прокатного производства при выполнении исследовательских и дипломных работ.

# 1. ЗАЩИТНЫЕ АТМОСФЕРЫ

Этот метод защиты металлов от газовой коррозии заключается в создании в нагревательных камерах печей газовых атмосфер, компоненты которых не взаимодействуют с нагреваемыми металлами. Нагрев металлов с применением защитных атмосфер исключает из технологического цикла трудоемкие операции удаления окалины, позволяет экономить значительное количество металла, снижает себестоимость и повышает качество продукции. Установки для безокислительного нагрева металлов представляют собой электрические или газовые муфельные печи, снабженные специальной аппаратурой для получения и автоматического контроля состава защитных атмосфер. Основная задача безокислительного нагрева металлов состоит в подборе такой атмосферы в печи, которая предотвращала бы окисление, обезуглероживание или науглероживание поверхности нагреваемых изделий.

## 1.1. Принципы подбора защитных атмосфер

Применение защитных атмосфер основано на создании в нагревательной печи условий, исключающих термодинамическую возможность протекания коррозионного процесса окисления металла, изменение свободной энергии Гиббса которого должно удовлетворять условию  $\Delta G > 0$ . Для реакции окисления металла кислородом, который всегда присутствует в печных атмосферах,



протекающей при постоянных давлении и температуре, уравнение для расчета изменения свободной энергии Гиббса может быть представлено следующим образом:

$$\begin{aligned} \Delta G_T &= RT \ln (1/P_{O_2})^{mn/4} - RT \ln(P_{O_2})_{\text{равн}}^{mn/4} = \\ &= RT \ln(1/P_{O_2})^{mn/4} - RT \ln K_p = RT \ln(1/P_{O_2})^{mn/4} + \Delta G_T^0, \end{aligned} \quad (1.2)$$

где  $\Delta G_T$  – изменение свободной энергии Гиббса;

$R$  – газовая постоянная;

$T$  – абсолютная температура;

$P_{O_2}$  – парциальное давление кислорода в системе;

$(P_{O_2})_{\text{равн}}$  – равновесное парциальное давление кислорода;

$m$  – число атомов металла в молекуле оксида;

$n$  – валентность металла;

$K_p$  – константа химического равновесия;

$\Delta G_T^0 = -RT \ln K_p$  – стандартное изменение энергии Гиббса ( $\Delta G_T^0$  при  $P_{O_2} = 9,81 \cdot 10^4$  Па).

Из уравнения (1.2) следует, что реакция (1.1) окисления металла кислородом невозможна ( $\Delta G_T > 0$ ), если  $P_{O_2} < (P_{O_2})_{\text{равн}}$ . Таким образом, для определения возможности безокислительного нагрева металлов в несложных по составу защитных атмосферах (например, азоте, аргоне, гелии и др.) необходимо сопоставить величины парциального давления кислорода в применяемой атмосфере и давление диссоциации оксида нагреваемого металла.

На рис. 1.1 представлена температурная зависимость давления диссоциации оксидов ряда металлов  $\ln(P_{O_2})_{\text{равн}} = f(1/T)$ . Из этих данных легко установить, что при температуре 1300 К (1027 °С) в атмосфере технического азота, парциальное давление кислорода в котором обычно составляет 196,2 Па, возможен безокислительный нагрев только таких металлов как золото, серебро, иридий, палладий.

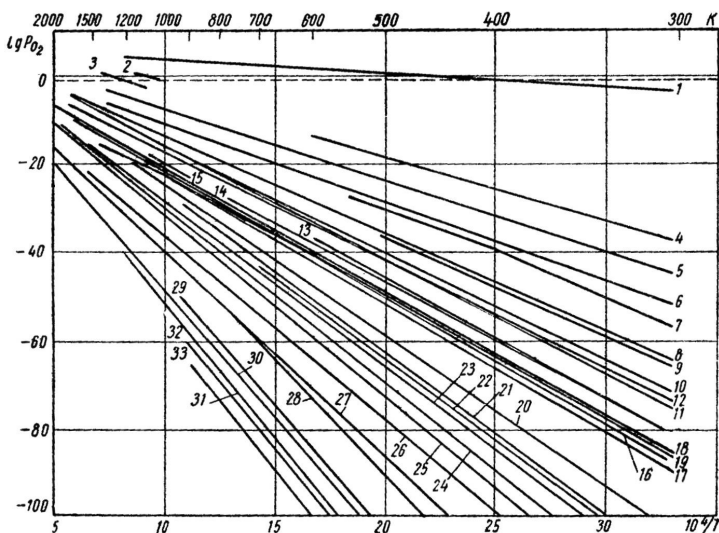


Рис. 1.1. Влияние температуры на давление диссоциации оксидов некоторых металлов:

- 1 –  $Ag_2O$ ; 2 –  $PdO$ ; 3 –  $IrO_2$ ; 4 –  $PbO_2$ ; 5 –  $CuO$ ; 6 –  $Cu_2O$ ; 7 –  $Bi_2O_3$ ;  
 8 –  $Co_3O_4$ ; 9 –  $As_2O_3$ ; 10 –  $Sb_2O_3$ ; 11 –  $NiO$ ; 12 –  $CoO$ ; 13 –  $CdO$ ;  
 14 –  $MnO_2$ ; 15 –  $MoO_2$ ; 16 –  $WO_2$ ; 17 –  $Fe_3O_4$ ; 18 –  $FeO$ ; 19 –  $Fe_2O_3$ ;  
 20 –  $Mn_2O_3$ ; 21 –  $V_2O_3$ ; 22 –  $ZnO$ ; 23 –  $Mn_3O_4$ ; 24 –  $Cr_2O_3$ ; 25 –  $V_3O_4$ ;  
 26 –  $MnO$ ; 27 –  $V_2O_5$ ; 28 –  $TiO_2$ ; 29 –  $Al_2O_3$ ; 30 –  $ZrO_2$ ; 31 –  $BeO$ ;  
 32 –  $MgO$ ; 33 –  $CaO$ ; пунктирная линия ( $\lg P_{O_2} = -0,68$ ) соответствует парциальному давлению кислорода воздуха  $P_{O_2} = 0,21$



Для безокислительного нагрева других металлов в атмосфере технического азота необходимо более существенно понизить парциальное давление кислорода в нем. Например, для безокислительного нагрева хрома, а также легированных им сталей, парциальное давление кислорода должно быть понижено до  $9,81 \cdot 10^{-26}$  Па ( $1 \cdot 10^{-30}$  атм). Создание такого парциального давления кислорода в печной атмосфере технически невозможно.

В печных атмосферах наряду с кислородом присутствуют и другие окислители – пары  $H_2O$ ,  $CO_2$ . Их взаимодействие с железом при температуре выше  $570^\circ C$  описывается реакциями:



Значения констант равновесия этих реакций  $K_3 = P_{H_2}/P_{H_2O}$  и  $K_4 = P_{CO}/P_{CO_2}$  приведены в табл. 1.1.

**Константы равновесия для реакций (1.3) и (1.4)**

Температура, °C	$K_3 = P_{H_2}/P_{H_2O}$	$K_4 = P_{CO}/P_{CO_2}$
600	2,99	1,18
700	2,35	1,52
800	2,00	1,89
900	1,69	2,20
1000	1,50	2,53
1100	1,35	2,85
1200	1,26	3,16
1300	1,18	3,46

По значениям констант, приведенным в табл.1.1, можно определить условия безокислительного нагрева железа. Например, для атмосферы, состоящей из 72 %  $N_2$ , 20 %  $CO$  и 8 %  $CO_2$ , отношение парциальных давлений  $CO$  и  $CO_2$  будет равно  $P_{CO}/P_{CO_2} = 2,5$ . Сравнивая это значение с константой равновесия (см. табл. 1.1) определим, что безокислительный нагрев железа в этой атмосфере возможен при температуре не выше  $1000^\circ C$ .

При одновременном присутствии в атмосфере нескольких окислителей необходимо учитывать возможность взаимодействия газов между собой с образованием продуктов, которые могут существенно

изменить характер атмосферы. В этом случае для определения возможности безокислительного нагрева необходимо использовать кривые равновесия этих атмосфер с нагреваемым металлом. Например, при одновременном присутствии в атмосфере  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  между ними протекает взаимодействие по реакциям



Особое значение имеет реакция водяного газа (1.6), которая при нагреве, например, железа в атмосфере, содержащей  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ , является суммой двух более простых реакций (1.3) и (1.4)



Кривые равновесия продуктов этой реакции с железом приведены на рис. 1.2.

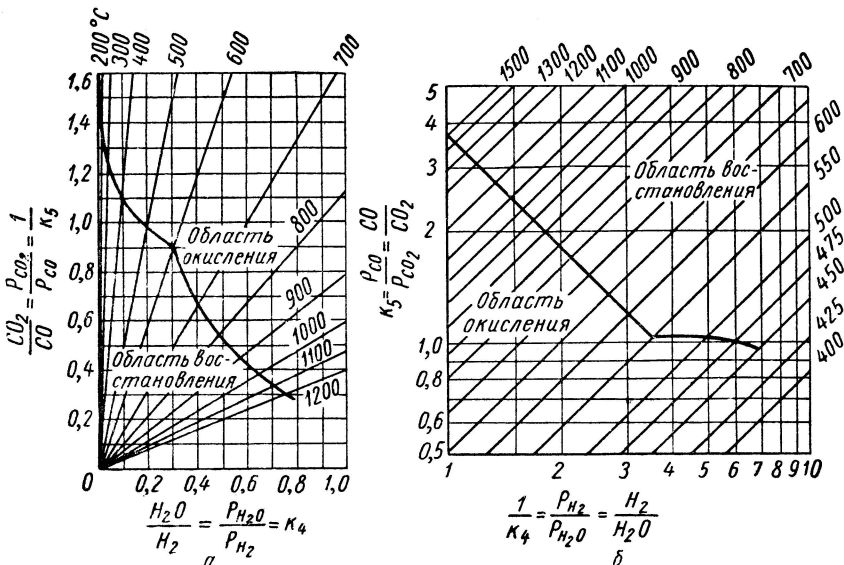


Рис. 1.2. Кривые равновесия (а и б) продуктов реакции водяного газа с железом

Таким образом, условия для безокислительного нагрева в простых по составу атмосферах выбираются на основании:

- сравнения парциального давления кислорода в атмосфере с давлением диссоциации оксидов металла;
- констант равновесия газов-окислителей с металлом.

А для атмосфер сложного состава необходимо использовать кривые их равновесия с металлами.

## 1.2. Классификация и характеристика защитных атмосфер для сталей и цветных металлов и сплавов

### 1.2.1. Защитные атмосферы для сталей

Наряду с применением баллонных газов (азот, водород, углеводороды) и их смесей для сталей применяются промышленные атмосферы, которые по составу подразделяют на четыре типа:

1.  $H_2 + N_2 + H_2O$ ;
2.  $CO + CO_2 + N_2 + H_2O$ ;
3.  $CO + CO_2 + H_2 + H_2O + N_2$ ;
4.  $CO + CO_2 + H_2 + CH_4 + H_2O$ .

Атмосферы первых двух групп представляют собой практически двухкомпонентные системы, так как азот не является окисляющим газом. Кривые равновесия этих атмосфер с железом приведены на рис. 1.2, а с углеродистыми сталями – на рис. 1.3. Из этих кривых следует, например, что для безокислительного нагрева стали, содержащей 0,8 % С, в печи с температурой 900 °С пригодна атмосфера, начиная с состава: 68 % CO + 32 % CO<sub>2</sub>. Состав атмосфер третьей группы и их взаимодействие с железом регулируется реакцией водяного газа (1.6). Кривые равновесия этой атмосферы с железом приведены на рис. 1.2.

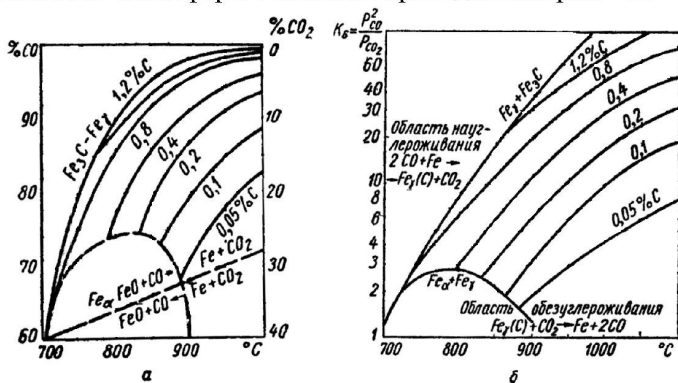


Рис. 1.3. Кривые равновесия (а и б) атмосферы CO – CO<sub>2</sub> с углеродистыми сталями

Для определения условий безокислительного нагрева легированных сталей в этой атмосфере можно использовать кривые равновесия продуктов реакции водяного газа с марганцем, хромом, молибденом, железом, вольфрамом и никелем, приведенные на рис. 1.4.

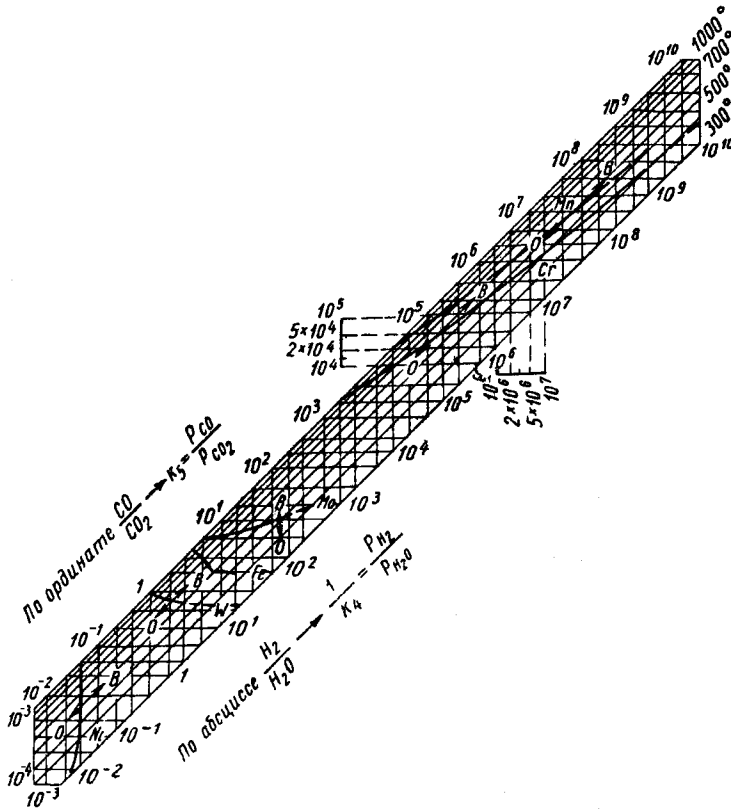


Рис. 1.4. Кривые равновесия продуктов реакции водяного газа с марганцем, хромом, молибденом, железом, вольфрамом, никелем: О – область окисления; В – область восстановления

Состав атмосфер четвертой группы регулируется реакцией водяного газа и реакциями:



Кривые равновесия этой атмосферы с углеродистыми сталями приведены на рис. 1.5. На основании кривых равновесия атмосфер с железом, углеродистыми сталями и некоторыми применяющимися