

Методи за защита на металите от корозия. Методи за получаване на метални покрития

Същност на защитата от корозия

Борбата с корозията трябва да започва още на стадий на проектиране на електронното изделие, преди всичко с подбор на подходящ корозионноустойчив материал. При всички случаи обаче, когато подборът на достатъчно устойчиви при дадените условия материали не е възможен или използването на такива е технологически или икономически неоправдано, е наложително да се приложи съответен метод за защита.

Методите за защита от корозия не са универсално приложими и техният избор зависи както от особеностите на използваните метали, така и от условията на средата, формите и размерите на изделията, последствията от корозията и т.н. При оценка на тези фактори основна роля трябва да играят икономическите съображения. В някои случаи е по-изгодно да се извършва периодична смяна на кородиралите елементи на съоръженията, отколкото да се използват по-скъпи корозионноустойчиви материали. При непрекъснато работещи апарати и съоръжения прекъсването на работния процес за замяна на кородирали елементи може да носи достатъчно високи загуби, така че първоначалните инвестиции за използване на корозионноустойчиви материали да се окажат по-изгодни. В производството от основно значение са опита и интуицията на инженера, които трябва да са съчетани с някои основни знания по корозия.

Понастоящем продукцията на електронната промишленост става все по-сложна и комплексна, а изискванията към надеждността ѝ стават все по-високи. Електрониката навлиза с бързи темпове във всички сфери на човешката дейност, което я поставя при изключително различни и във все повече случаи в силно агресивни в корозионно отношение среди – транспортни средства, подземни съоръжения, силно замърсени индустриални атмосфери, корабни инсталации и т.н.. Електронната промишленост търпи значителни годишни загуби, свързани с дефекти дължащи се на корозията.

Отчита се също, че изследването на корозионното поведение на един електронен уред в специфична атмосфера е все още скъпо и трудно за изпитание. При някои случаи от практиката, икономически е най-изгодно да се приложи комбинация от методи, която да осигури най-надеждната защита и сигурност на съоръжението.

Методите за защита от електрохимична корозия се класифицират в **пет основни групи**.

1. Избор на материал и рационално конструиране

В големите компании корозионните специалисти взимат участие още в самото начало на планиране и изработка на продукта. Причината за това е, че някои желани нива на корозионна устойчивост могат да причинят радикални промени в обичайната структура на продукта, охлаждащата техника на устройството, материално-техническото обезпечаване на производителя и подизпълнителите, опаковането за транспортиране.

а) избор на материали – този избор съвсем не е лека задача и изисква комплексен подход.

На базата на теоретични знания, справочни данни и производствен опит е необходимо:

- (1) да се познават условията на работа на съоръжението – параметри на корозионната среда (вид на средата и заобикалящата я атмосфера), наличие на механични натоварвания, вибрации и т.н. **Трябва да се предвиди къде и при какви условия ще се използва електронното устройство.** В добавка към данните събрани в тези области, трябва да бъдат включени и други среди, за да могат да се предвидят относително нетипични, неклассифицирани условия, като химична и физична атака, предизвикани от действията на хора или животни. Много е важно да се има предвид, че условията преобладаващи отвътре и извън устройството, често са много различни. Тук определянето на микроклимата във вътрешността е толкова важно колкото и определянето на външните

условия. Атмосферите във вътрешността на устройствата са стандартизирани, но само по отношение на температурата и влажността.

- (2) да се установят причините за корозия на металите при дадени условия на експлоатация на съоръжението – характер на корозионната среда, механизъм на корозия, вид на деполяризатора, контролиращ фактор. Предвиждането на корозионната устойчивост на едно електронно устройство е един важен етап от конструирането, който влияе върху надеждността и работните му характеристики. Планирането на корозионната устойчивост е тясно свързано с проектирането на механичните и топлинни показатели на устройствата, както и с измерванията и тестовете, чрез които се преценяват резултатите от планирането.
- (3) да се оцени, макар и само качествено, влиянието на основните вътрешни и външни фактори върху скоростта на корозия, в границите на възможните промени на технологичните параметри при експлоатация;
- (4) да се познават добре свойствата и преди всичко химичното съпротивление на използваните материали (метални и неметални).
- (5) да се отчетат икономическите фактори.

Независимо, че изборът на корозионноустойчив материал и рационалното конструиране е от съществено значение за успешната борба с корозията, те не предотвратяват напълно опасността от корозионно разрушаване.

б) конструктивни фактори – те често могат да окажат много силно влияние върху срока на експлоатация на съоръжението. Конструкцията на металните съоръжения трябва да бъде рационална не само от механична гледна точка, но и в антикорозионно отношение.

- (1) дизайн на електронното устройство - дизайнът на електронния уред играе изключително важна роля за намаляване рисковете от корозия и се прави още на един предварителен етап на неговата изработка. Дизайнът трябва да гарантира максимално ниско ниво на относителната влажност и замърсяване в уреда, за да бъдат предпазени от корозия интегралните и електронните схеми, както и всички останали електронни компоненти. Тъй като корозията се развива под тънък слой влага върху металната повърхност (по време на овлажняване), подходящият дизайн на електронните уреди е много отговорен за намаляване на възможността за навлизане на влажен въздух и овлажняване на материалите в уреда. Времето на овлажняване зависи и от други фактори като температура на метала, атмосферните корозионни замърсители, природата на метала и неговата корозионна устойчивост, грапавост на повърхността и нейната способност да абсорбира влага, температурата и влажността на въздуха и други.
- (2) да се избягват контакти между разнородни метали, а при неизбежност от такива – да се изолират (изолационни материали, органични покрития);
- (3) да се избягват или да се запълват с инертен материал цепнатините и тесните отвори, в които може да проникне влага или технологични разтвори;
- (4) да се избягват и отстраняват механичните напрежения и концентраторите на напрежения. Те могат да доведат също до рекристализиране и миграция на метал;
- (5) да се избягват условия, които предизвикват нееднородност на корозионната среда – различен достъп на кислород, голяма температурна разлика, различна концентрация на агресивните компоненти (и рН), високи скорости на въздушния поток (особено ако не е филтриран) и т.н.;
- (6) конструкцията трябва да дава възможност за лесна замяна на кородиралите елементи и за извършване на ремонтни операции.

Устройствата се тестват за доказване, че резултатите от **корозионно устойчивото конструиране** отговарят на дефинираните цели и че проектираното физическо устройство е в

съответствие с тези цели в средата, в която ще бъде използвано по време на експлоатационния му живот.

2. Корозионноустойчиво легиране

Същността на метода се състои във въвеждане в основния метал на други метали или неметали, които да дават продукти устойчиви на корозия или намаляват катодната или анодната активност на метала. Например легиране на мед с алуминий (т.нар. алуминиев бронз) или с цинк (месинг) за повишаване на устойчивостта ѝ към атмосферна корозия; легирането на желязото с хром и никел до неръждаеми стомани; легиране на неръждаемите стомани с Мо за устойчивост към локална корозия в присъствие на хлориди; легирането на злато с родий и сребро за увеличаване на износоустойчивостта . . .

3. Обработка на корозионната среда

Този метод се прилага само за ограничен обем на средата или при малко обновяване. Подобряване на корозионната устойчивост би могло да се постигне чрез:

- **понижаване на температурата** (до стайна) на средата, което директно влияе върху скоростта на протичане на химичните реакции. В повечето случаи високата температура е вредна и за нормалното функциониране на електронните устройства, поради което тя се поддържа в сравнително тесни граници.
- **намаляване на скоростта на движение на средата** – най-общо понижава скоростта на корозия, особено ако въздушния поток не е филтриран.
- **намаляване на концентрацията на агресивните компоненти** в средата. Например корозията може да се понижи значително чрез отстраняване или максимално снижаване на серните и азотните оксиди, на сероводорода, хлоридните йони и други замърсители в атмосферата (включително и фини частици прах).
- **намаляване съдържанието на деполяризатора** – скоростта на електрохимична корозия силно зависи от концентрацията на деполяризатора (H^+ или O_2) в електролитната среда, затова намаляването на неговата концентрация може да бъде ефективен метод за защита. Например при използване на активни кисели флюси при запояване, тяхното отстраняване чрез измиване е задължително след извършване на тази операция.

Прилагането на тези начини е в повечето случаи ограничено от технологичните особености и функцията на електронните изделия. В случай на защита на електронна апаратура от електрохимична корозия намаляването на активното действие на средата се извършва главно чрез:

- **намаляване на влажността на атмосферата** и възможността за конденз върху електронните устройства. Това се постига лесно с климатизиране на работните помещения.

От изключително значение е след транспорт на електронните устройства те да се аклиматизират в работните помещения преди разпечатване и пускане в работен режим. Това е задължително, когато разликата между външната температурата (а следователно и на електронното устройство при транспорт) и тази във вътрешната атмосфера е значителна. В този случай прибързаното разопаковане (изваждане на устройството от защитната атмосфера на опаковката) причинява видима с просто око кондензация върху металните части и следователно до ускорена корозия на електронното устройство.

- **въвеждане на инхибитори на корозията** (инхибиторна защита)
Инхибиторите са вещества, които в малки количества силно забавят скоростта на химичните реакции респективно на корозията. Особености на инхибиторната защита:
 - Действието на инхибиторите е специфично, т.е. даден инхибитор може да прекрати практически напълно корозията на един метал, но при същите условия да не влияе или дори да стимулира корозията на друг метал;
 - въвеждането на инхибитори в средата не трябва да влияе неблагоприятно върху технологичните условия, здравето на хората и природната среда;

- използването на инхибитори е целесъобразно в системи с постоянен или с малко обновяван обем на средата (в непромокаеми опаковки на електронни елементи или готова електронна техника при транспорт и съхранение).

Някои инхибитори влизат в състава на лаковобояджийски покрития, антикорозионни смазки и др.

4. Електрохимична защита

Този вид защита се основава на възможността за въздействие върху скоростта на корозия чрез изменение на потенциала на метала. Според посоката, в която се измества потенциалът на съоръжението, тя се дели на катодна и анодна защита.

а) катодна защита :

При нея потенциалът на защитаваната конструкция се измества принудително в отрицателна посока, така че тя се превръща в катод – т.е. върху нея се извършва редуционна полуреакция (компонент от околната среда взема електрони от металната повърхност), а анодната полуреакция (свързана с разрушаване на метала) силно намалява или се прекратява напълно. По този начин скоростта на корозия на конструкцията става пренебрежима или напълно се спира.

Има два метода за осъществяване на катодна защита:

- **Протекторна катодна защита с жертвени аноди.** Присъединяване на метал-протектор (т.нар. жертвен анод) към защитаваното съоръжение. Протекторът трябва да има равновесен потенциал значително по-отрицателен от този на метала, който искаме да защитим. В образувания корозионен галваничен елемент, защитаваното съоръжение е катод, а присъединения метал-протектор – анод, който е подложен на непрекъснато разтваряне и генерира необходимия за защитата ток.
- **Катодна защита с външен източник на ток.** В този случай, защитаваната конструкция се свързва с отрицателния полюс на източника на ток и електрохимичната верига се затваря чрез свързване на помощен електрод към положителния полюс. В резултат на външния ток, корозионният потенциал на съоръжението се отклонява в отрицателна посока (той става катод), при което токът на саморазтваряне (на анодната полуреакция) намалява.

Катодната защита с външен източник на ток предлага редица предимства пред протекторната – по-висока ефективност, по-лесно регулиране на външния ток и поддържане на необходимата стойност на потенциала, възможност за защита на съоръжения с големи размери. За реализацията ѝ обаче са необходими големи първоначални капиталовложения.

б) анодна защита

Този вид защита се основава на възможността за предизвикване на анодна пасивност чрез анодна поляризация - принудено отместване на потенциала в положителна посока. Следователно анодната защита е приложима само за анодно пасивиращи се системи, които се намират в активно състояние преди прилагане на защитата.

5. Защитни покрития

Най-разпространеният метод за защита от корозия е нанасянето на различни метални и неметални (органични и неорганични) покрития. Ролята на покритието като средство за защита от корозия се свежда главно до изолация на метала от корозионната среда.

Изборът на покритие зависи преди всичко от условията, при които се използва метала, природата на метала, състоянието на неговата повърхност, размерите на детайлите или съоръженията, които трябва да се защитават, икономически съображения. Металните покрития често не само защитават от корозия, но и придават на повърхността редица ценни физико-механични свойства – твърдост, износоустойчивост, електропроводност, запояемост, добър

външен вид и т.н. По такъв начин могат да се съчетаят полезни експлоатационни качества на два и повече материала или да се използват евтини метали и сплави, които в съчетание с тези покрития са в състояние да заместят успешно скъпоструващи материали.

а) видове защитни покрития

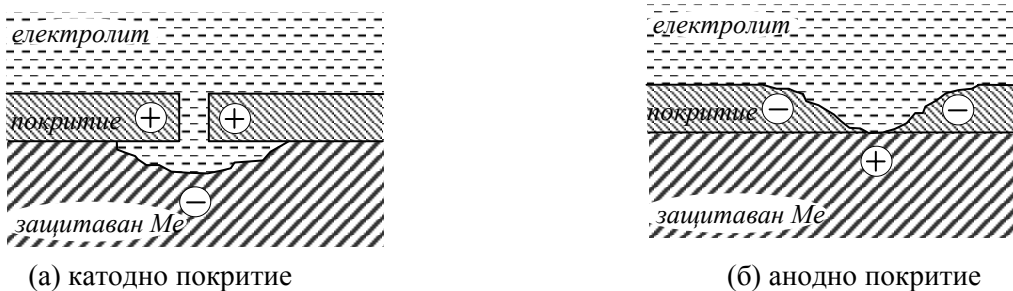
- **метални покрития**

В зависимост от потенциала на покритието спрямо този на защитавания метал, покритията се разделят на:

- **катодни** – при дадените условия те имат по-положителен потенциал, отколкото защитавания метал (покритието е по-слаб редутор). Например Cu, Ni, Cr, Ag, Au върху въглеродна стомана.

Катодните покрития защитават метала механично, като го изолират от корозионната среда. Поради тази причина те трябва да бъдат безпорести. В противен случай, при наличието на дефекти (пори или пукнатини в покритието), откритите участъци от основния метал ще бъдат подложени на ускорено разтваряне (анодни участъци в корозионния галваничен елемент), докато покритието ще играе роля на катод (върху него ще се извършва катодната реакция на вещество от околната среда). За избягване на дефекти в катодните покрития, те се нанасят на два или три отделни слоя.

В някои много редки случаи, когато основния метал е склонен към пасивност, катодното покритие може да осигури и електрохимична анодна защита, подпомагайки настъпването на анодна пасивност.



Фиг. 1. Корозия при наличие на покритие с по-положителен (а) и с по-отрицателен (б) потенциал в сравнение с потенциала на защитавания метал.

- **анодни** – тези които имат по-отрицателен потенциал спрямо този на защитаваната метална основа (покритието е по-добър редутор, т.е. от по-активен метал). Ако целостта на анодното покритие бъде нарушена, то продължава да защитава и електрохимично (протекторно). При дефекти на покритието (пори, драскотини), откритите участъци от основния метал са катодни и не се разрушават, докато покритието играе роля на анод в така образувания корозионен елемент и се разрушава, т.е. ще поеме корозията (разтварянето) върху себе си. В този случай за защита е необходимо наличието на достатъчна дебелина на покритието, докато пористостта им не е от съществено значение за защитавания метал. Все пак едно безпоресто анодно покритие би издържало многократно по-дълго време, тъй като то ще кородира според своята устойчивост в средата, а няма да се разтваря принудително като анод от корозионен галваничен елемент.

Полярността на покритието зависи не само от природата на двата метала, но и от външните условия. Например калаят е катодно покритие по отношение на стомана във вода и водни разтвори и анодно – в органични киселини и хранителни среди.

- **неметални покрития**

- **неорганични** – от тях широко разпространени са **конверсионните покрития** – защитни слоеве от химични съединения на метала (оксиди, фосфати и др.), които се

получават на неговата повърхност под въздействие на химични реагенти или електричен ток. Основното предназначение на тези покрития е защитата на черни и цветни метали от атмосферна корозия. Най-често се използват като основа (грунд) за лаковобояджийски покрития. Други неорганични покрития са **емайлите** - стъкловидна маса (нискотопимо стъкло), която се получава чрез сплавяне на стъклообразни материали (кварцов пясък, фелшпад, глина) с топители (боракс, сода, селитра) и различни добавки за оцветяване и подобряване на адхезията на емайла (хромов, титанов, никелов, кобалтов оксид и др.). Имат висока химична устойчивост и декоративни качества. Освен това за едрогабаритни изделия се използват **циментови замазки** или **силикатни облицовъчни блокове**.

- **органични** – покрития от полимерни материали, каучукови покрития, лаковобояджийски покрития, антикорозионни смазки.

б) методи за нанасяне на метални покрития

- потапяне в разтопен метал – най-старият и прост метод за масово получаване на защитни покрития от цинк, алуминий, калай и олово върху стоманени изделия (лист, тел, тръби и др.). Сериозно ограничение на метода са неговите недостатъци:
 - само за нанасяне на метали с ниска температура на топене;
 - при някои покрития (Al, Sn) се получава междинен слой от интерметално съединение с желязото, което е крехък и затруднява по-нататъшната механична обработка;
 - голям разход на цветни метали;
 - трудно регулиране на дебелината и равномерността на покритието.
- галванизирание – отлагане чрез електролиза;
- метализиране чрез разпращаване – нанасяне (пулверизиране) на разтопен метал върху защитаваната повърхност с помощта на сгъстен въздух или инертен газ;
- термодифузионен – чрез дифузия на нанасяния метал в основния при висока температура;
- вакуумно метализиране – отлагане на метал в условия на дълбок вакуум в специални камери;
- механотермичен (плакиране) – при съвместно прилагане на налягане и висока температура. По този метод се получава и фолирана с медно фолио диелектрична повърхност (напр. двустранно фолиран стъклотекстолит), която е изходен материал за направа на печатни платки.
- химично отлагане – от сложни електролитни разтвори, съдържащи йоните на отлагания метал и редуктор. Използва се основно за отлагане на тънък метален слой върху диелектрични повърхности, например за метализиране (опроводяване) на отворите на печатните платки.
- катодно разпращаване – в условия на дълбок вакуум и електрично поле;
- парафазно отлагане – чрез термично разлагане на летливи съединения на отлагания метал.