

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ЗАПОРІЗЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

МАТЕМАТИЧНИЙ ФАКУЛЬТЕТ
Кафедра загальної та прикладної фізики

КВАЛІФІКАЦІЙНА РОБОТА МАГІСТРА

на тему: «КОРОЗІЙНА СТІЙКІСТЬ ХРОМИСТИХ
СТАЛЕЙ У РІЗНИХ СЕРЕДОВИЩАХ»

Виконав: студент 2 курсу, групи 8.1051

спеціальності 105 прикладна фізика та
наноматеріали
(шифр і назва спеціальності)

Є.В. Соколенко
(ініціали та прізвище)

Керівник доцент кафедри загальної та прикладної
фізики, доцент, к.ф.-м.н. Яновський О.С.
(посада, вчене звання, науковий ступінь, прізвище та ініціали)

Рецензент завідувач кафедри мікро- та
наноелектроніки, доцент, к.ф.-м.н., д-р.т.н.,
Сніжної Г.В.
(посада, вчене звання, науковий ступінь, прізвище та ініціали)

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ЗАПОРІЗЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ**

Факультет математичний

Кафедра загальної та прикладної фізики

Рівень вищої освіти магістр

Спеціальність 105 прикладна фізика та наноматеріали

(шифр і назва)

Освітня програма прикладна фізика

ЗАТВЕРДЖУЮ

Завідувач кафедри загальної та прикладної фізики, професор кафедри, д.п.н., доцент

_____ Андреев А.М.
(підпис)

« ____ » _____ 2022 р.

**З А В Д А Н Н Я
НА КВАЛІФІКАЦІЙНУ РОБОТУ СТУДЕНТУ**

Соколенко Євгенію Віталійовичу

(прізвище, ім'я та по-батькові)

1. Тема роботи «Корозійна стійкість хромистих сталей у різних середовищах»

керівник роботи Яновський Олександр Сергійович

(прізвище, ім'я та по-батькові, науковий ступінь, вчене звання)

затверджені наказом ЗНУ від « 16 » 09 2022 року № 1206-с

2. Строк подання студентом роботи 25.11.2022

3. Вихідні дані до роботи 1. Постановка задачі.

2. Перелік питань до дослідження.

3. Перелік літератури.

4. Зміст розрахунково-пояснювальної записки (перелік питань, які потрібно розробити)

1. Огляд загального поняття корозії.

2. Огляд літератури стосовно хромистих сталей.

3. Основні відмінності хромистих сталей від інших.

4. Склад та механічні властивості мартенситних та мартенсито-феритних корозійностійких сталей.

5. Перелік графічного матеріалу (з точним зазначенням обов'язкових креслень)

презентація

6. Консультанти розділів роботи

Розділ	Прізвище, ініціали та посада консультанта	Підпис, дата	
		завдання видав	завдання прийняв
1	Яновський О.С., кандидат ф.-м. наук	25.12.2021	15.02.2022
2	Яновський О.С., кандидат ф.-м. наук	19.02.2022	05.06.2022
3	Яновський О.С., кандидат ф.-м. наук	15.06.2022	22.11.2022

7. Дата видачі завдання 25.12.2021

КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

№	Назва етапів кваліфікаційної роботи	Строк виконання етапів роботи	Примітка
1.	Розробка плану роботи.	4.02.22	
2.	Збір вихідних даних.	13.02.22	
3.	Обробка методичних та теоретичних джерел.	23.04.22	
4.	Розробка першого та другого розділу.	10.08.22	
5.	Розробка третього та четвертого розділу.	25.10.22	
6.	Оформлення та нормоконтроль кваліфікаційної роботи.	20.11.22	
7.	Захист кваліфікаційної роботи.	14.12.22	

Студент

(підпис)

Є.В. Соколенко

(ініціали та прізвище)

Керівник роботи

(підпис)

О.С. Яновський

(ініціали та прізвище)

Нормоконтроль пройдено

Нормоконтролер

(підпис)

О.С. Яновський

(ініціали та прізвище)

РЕФЕРАТ

Кваліфікаційна робота магістра «Корозійна стійкість хромистих сталей у різних середовищах»: 64 с., 11 рис., 16 джерел.

ЖАРОМІЦНІСТЬ, КОРОЗІЙНА СТІЙКІСТЬ, ЗНОСОСТІЙКІСТЬ, ЛЕГВУВАННЯ, МАРТЕНСИТ, СПЛАВИ, ХРОМИСТІ СТАЛІ.

Об'єкт дослідження – явище корозії металів і сталей, основні види боротьби та попередження виникання корозії хромистих сталей

Предмет дослідження – хромисті сталі, їх поширення, застосування та способи звільнення їх від корозії.

Мета роботи: Вивчення кінетики та механізму корозії хромистих сталей у різних середовищах.

Метод дослідження: аналітичний.

У кваліфікаційній роботі розглянуто розділи статей про корозію, порівняння отриманої інформації з різних джерел для отримання висновків, опис значення явища корозії. Наведено приклади застосування основних методів боротьби з нею. Вплив неметалевих включень у сталях схильність до локальної корозії шляхом проведення лабораторних та промислових випробувань. Корозійну поведінку сталей із різним змістом хрому при підвищених температурах у середовищах з високим вмістом вуглекислого газу. Підвищення механічних властивостей сталі, підвищення механічних властивостей матеріалів термічною обробкою.

SUMMARY

Master's qualification work "Corrosion resistance of chromium steels in different environments": 64 p., 11 fig., 16 sources.

HEAT RESISTANCE, CORROSION RESISTANCE, WEAR RESISTANCE, ALLOYING, MARTENSITE, ALLOYS, CHROMIUM STEELS.

Object of research - the phenomenon of corrosion of metals and steels, the main types of control and prevention of corrosion of chromium steels

Subject of research - chromium steels, their distribution, application and ways to free them from corrosion.

The purpose of the work: Study of kinetics and mechanism of corrosion of chromium steels in different environments.

Research method: analytical.

The qualification work considers sections of articles about corrosion, comparison of information from different sources to draw conclusions, description of the significance of the phenomenon of corrosion. Examples of application of the main methods of corrosion control are given. Influence of non-metallic inclusions in steels on local corrosion susceptibility by means of laboratory and industrial tests. Corrosion behavior of steels with different chromium content at elevated temperatures in environments with high carbon dioxide content. Improving the mechanical properties of steel, improving the mechanical properties of materials by heat treatment.

Зміст

Завдання на кваліфікаційну роботу.....	2
РЕФЕРАТ.....	4
SUMMARY.....	5
ВСТУП.....	7
1 Корозія.....	9
1.1 Розбір загального поняття корозії.....	9
1.2 Виникнення корозії на металах, основні умови її виникнення.....	16
1.3 Захист сталі від корозії, головні методи захисту.....	19
1.4 Корозійна стійкість сталі в агресивних середовищах.....	23
1.5 Релаксаційна стійкість.....	29
1.6 Основні фактори, що впливають на процес релаксації.....	30
2 Хромиста сталь.....	34
2.1 Поняття хромистих сталей.....	34
2.2 Основні відмінності хромистих сталей від інших.....	39
2.3 Мікроструктурний аналіз.....	41
2.4 Гравіметричний метод.....	44
2.4.1 Підготовка зразків.....	44
2.4.2 Зважування зразків.....	44
2.4.3 Обробка результатів.....	44
2.5 Дослідження механічних властивостей.....	45
2.6 Випробування на рівності розтягування.....	45
2.7 Дослідження твердості.....	47
3 Корозійна стійкість хромистих сталей у різних середовищах.....	49
3.1 Корозійна стійкість різних сталей.....	49
3.2 Склад та механічні властивості мартенситних та мартенсито-феритних корозійностійких сталей.....	54
ВИСНОВКИ.....	62
ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ.....	63

ВСТУП

Корозія дуже поширена проблема у більшості виробництвах, адже через її згубний вплив на метали і сталі, багато обладнань, робочих машин приходить залишати на сміттєзвалищі. Дослідження процесів корозії дає підставу стверджувати, що надійний захист від корозії — це в першу чергу правильна підготовка поверхні і тільки потім якісний шар герметиків, фарб або інших типів покриття.

В даний час втрати від корозії в індустріально розвинених країнах досягають 3-5 відсотків національного доходу. В основному це стосується металургійних і хімічних підприємств, нафто- і газопроводів, плавучих засобів, елементи і конструкції яких працюють у високоагресивному середовищі. Внутрішня поверхня вантажних відсіків, ємностей для рідкого баласту, запасів палива, трубопроводів та інших конструкцій піддається сильній корозії під впливом морської води і нафтопродуктів з високим вмістом сірки.

Каркас залізобетонних конструкцій має велике значення, оскільки він сприймає напругу розтягування від зовнішнього навантаження, забезпечуючи стійкість конструкції. Тому корозія каркаса неприпустима. Це призводить до руйнування адгезії між бетоном і каркасом, розтріскування і відшарування захисного шару бетону; крім того, це призводить до втрат попереднього напруження в попередньо напружених елементах, що спричиняє руйнування будівель і споруд. Особливо це стосується хромистих сталей.

Створення нової техніки і передової технології безпосередньо пов'язане з розвитком і якісним поліпшенням властивостей і службових характеристик матеріалів. Серед них особливе місце посідають сталі та сплави для пружин, пружних елементів. Специфічні умови роботи більшості пружних елементів

вимагають застосування сталей і сплавів з високим рівнем міцнісних і пружних властивостей, достатньою пластичністю і підвищеною корозійною стійкістю. Для виготовлення пружних елементів, що мають низку спеціальних властивостей (теплостійкість, опір корозії) широке застосування отримали сталі аустенітного класу, які поєднують високу міцність і підвищену релаксаційну стійкість у різному діапазоні температур. Велике значення має досить хороша технологічність зазначених сталей, що дає змогу використовувати для їх зміцнення термомеханічну обробку з великими сумарними ступенями обтиснення. Як матеріал для пружних елементів використовують корозійностійкі хромонікелеві аустенітні сталі типу 18-8, а також сталі мартенситного класу 30X13, 40X13. Однак, незважаючи на відомі переваги, вони мають недостатньо високий рівень механічних властивостей і корозійної стійкості, а також мають недостатню технологічність, особливо при виготовленні дроту тонких перетинів.

У зв'язку з цим видається актуальним розв'язання задачі з розроблення складу і технології термомеханічної обробки високоміцної корозійностійкої безвуглецевої метастабільної аустенітної, що має високу пластичність і технологічність, що дало б змогу скоротити кількість технологічних переділів і отримати в структурі деформованої сталі мартенсит деформації.

Дипломну роботу розглянуто на кафедрі загальної та прикладної фізики від 12.11.2022 року.

1 КОРОЗІЯ

1.1 Розбір загального поняття корозії

Корозія металів – процес руйнування металів і сплавів, а також інших речовин у результаті хімічної, електрохімічної або фізико-хімічної взаємодії з навколишнім середовищем. До основних видів корозії за її механізмом відносять хімічну, електрохімічну, а також біологічну.

Корозія – це природний процес, який перетворює очищений метал на більш хімічно сталу форму, таку як: його оксид, гідроксид, карбонат або сульфід. Це поступове руйнування матеріалів (зазвичай металів) шляхом хімічної або електрохімічної реакції з довкіллям. Корозійна інженерія – це галузь, яка займається контролем та запобіганням корозії.

Найбільш поширеним означенням, терміну корозія – це електрохімічне окислення металу внаслідок реакції з окисником, таким як кисень або сульфати. Іржавіння, утворення оксидів заліза, є відомим прикладом електрохімічної корозії. Цей вид пошкоджень, як правило, утворює оксид (и) або сіль (і) первинного металу і призводить до характерного помаранчево-бурого забарвлення. Корозія може також виникати в інших матеріалах, ніж метали, таких як кераміка або полімери, хоча у цьому сенсі, термін «деградація» є більш придатним визначенням. Корозія знижує корисні властивості матеріалів і конструкцій, такі як: міцність, зовнішній вигляд та проникність щодо рідин і газів.

Багато конструктивних сплавів піддаються корозії лише під впливом вологи в повітрі, але на процес може сильно вплинути дія певних речовин. Корозія може бути зосереджена локально, утворюючи заглибину чи тріщину, або вона може поширюватись на широку площу, більш-менш рівномірно

корозуючи поверхню. Оскільки корозія – це процес, керований дифузією, вона виникає на відкритих поверхнях. Отже, способи зниження активності відкритої поверхні, такі як пасивація і хроматування, можуть підвищити корозійну стійкість матеріалу. Пасивація полягає у нанесенні на метал хімічним або електрохімічним шляхом оксидних, фосфатних й інших плівок. Проте, деякі механізми корозії менш помітні та менш передбачувані.

Хімія корозії складна; її можна вважати електрохімічним явищем. Під час корозії в певній точці на поверхні предмета, виготовленого із заліза, відбувається окислення, і ця пляма веде себе як анод. Електрони, що вивільняються в цій анодній плямі, рухаються крізь метал і переходять до іншої точки на металі і відновлюють кисень у цьому місці в присутності H^+ (який, як вважають, доступний з H_2CO_3 , що утворюється внаслідок розчинення вуглекислого газу з повітря у воді в вологому повітрі атмосфери. Іон водню у воді також може бути доступним завдяки розчиненню інших кислотних оксидів з атмосфери). Ця пляма веде себе як катод.

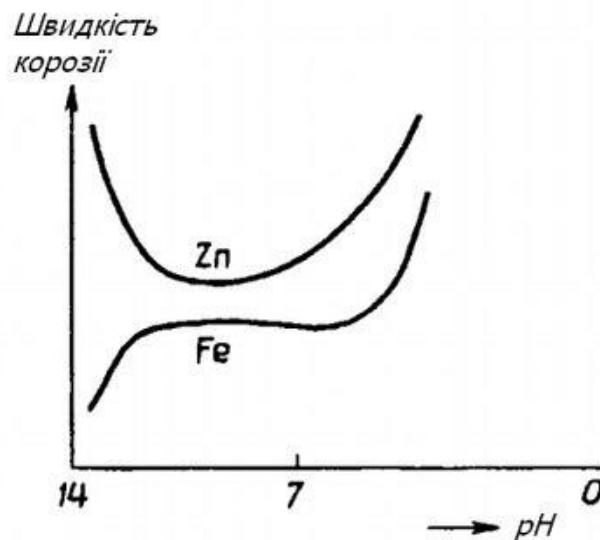


Рисунок 1.1 – Схема корозії

На перебіг корозії великий вплив має рН середовища внаслідок водневої або кисневої деполяризації (рис.1.1).

Корозія за характером руйнування поділяється на два види:

1. Загальна (нерівномірна) корозія (рис. 1.2) – це процес, що протікає на всій або на якій-небудь частині поверхні металу зі швидкістю 0,1 – 0,5 мм/рік. Результатом загальної корозії є суцільне руйнування поверхні металу або якої-небудь частини його поверхні, крім того глибина проникнення корозії на одних ділянках може бути дещо більше, ніж на інших. Значно частіше поверхня металу піддається локальній корозії, характерною особливістю якої, є висока швидкість руйнування металу на окремих ділянках, що досягає 1 – 10 мм/рік. Наслідком локальної корозії є руйнування металу в глибину аж до появи наскрізних отворів, при цьому сусідні ділянки можуть практично не зачіпатися корозією.



Рисунок 1.2 – Загальна корозія на металі

2. Місцева (локальна) корозія буває у вигляді плям, виразок, точок (пітингова); вона може бути вибіркової (наприклад, знецинкування латуні), міжкристалітною (інтеркристалітною), транскристалітною; до місцевої корозії відноситься також корозійне розтріскування. В умовах експлуатації виробів

для силового елемента конструкції найбільш небезпечна міжкристалітна корозія корозійне розтріскування, для резервуару, трубопроводу або реактору, точкова або виразкова корозія, оскільки порушується герметичність при появі хоча б одного наскрізного отвору, для поверхонь тертя – загальна корозія.

Основними видами локальної (місцевої) НКТ (рис.1.3) є:

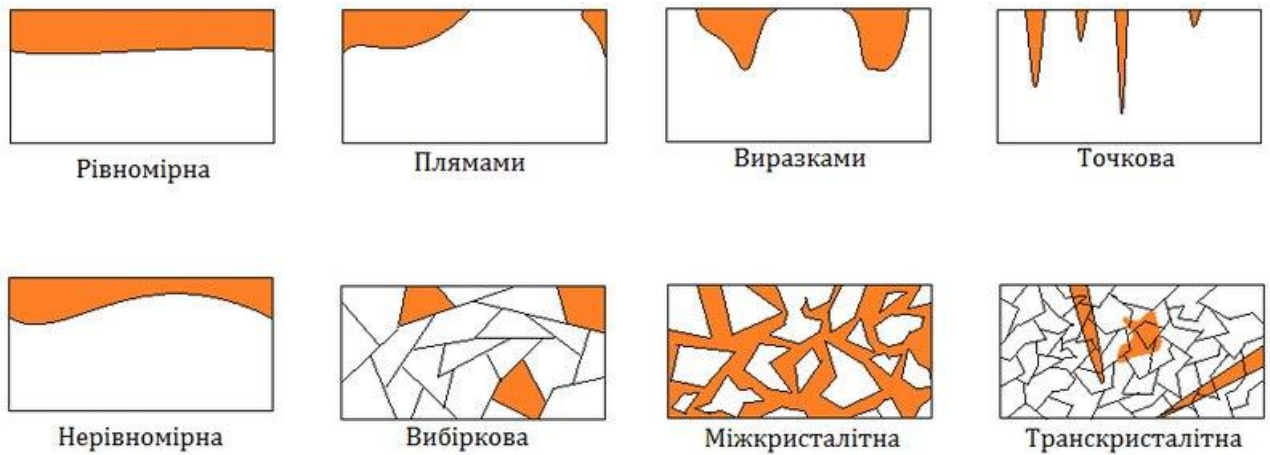


Рисунок 1.3 – Різновиди локальної корозії

- пітингова (виразкова) корозія;
- корозія плямами;

Сліди загальної корозії (іржі) на металевих частинах електромеханічної засувки водогону:

- корозія у вигляді борозенок (канавок);
- корозія у вигляді плато;
- мейза-корозія;
- контактна корозія;
- підплівкова корозія;
- гальванічна корозія.

Класифікація корозії за механізмом перебігу ділиться на:

1. Хімічну корозія. Відбувається в середовищах, які не проводять електричного струму. Вона обумовлюється дією на метали неелектролітів (спирту, бензину, мінеральних мастил тощо) і сухих газів (кисню, оксидів азоту, хлору, хлороводню, сірководню та інше) при високій температурі (так звана газова корозія).

У результаті взаємодії металів із зовнішнім середовищем їх поверхня вкривається тонким шаром (плівкою) різних хімічних сполук (продуктів корозії): оксидів, хлоридів, сульфідів тощо. Інколи цей шар такий щільний, що крізь нього не може проникати агресивне середовище. В таких випадках з часом швидкість корозії зменшується, а то й зовсім припиняється. Наприклад, алюміній в атмосфері повітря кородує значно повільніше від заліза, хоч за своїми хімічними властивостями він активніший від заліза.

Це пояснюється тим, що поверхня алюмінію вкривається суцільною, досить щільною і міцною оксидною плівкою, яка ізолює метал від доступу кисню, а оксидна плівка заліза, навпаки, є крихкою і ламкою, містить багато пор і тріщин, через що кисень повітря крізь неї легко проникає до поверхні заліза, і тим обумовлюється безперервне його руйнування.

2. Електрохімічна корозія більш поширена і завдає значно більшої шкоди, ніж хімічна. Вона виникає при контакті двох металів у середовищі водних розчинів електролітів. На відміну від хімічної електрохімічна корозія супроводжується переміщенням валентних електронів з одної ділянки металу на іншу, тобто виникненням місцевих електричних струмів внаслідок утворення на кородуючій поверхні так званих гальванічних пар (рис. 1.4).

Електрохімічна корозія у присутності вологи – це процес кородування залізної конструкції з мідними заклепками. Коли така конструкція вкривається шаром вологи (розчином електроліту), то залізні і мідні ділянки її поверхні утворюють гальванічні пари. При цьому атоми заліза як більш активного металу переходять у розчин у вигляді двовалентних іонів Fe^{2+} , а втрачені ними

валентні електрони переміщуються на мідь і там приєднуються катіонами водню, відновлюючи їх до вільного водню.

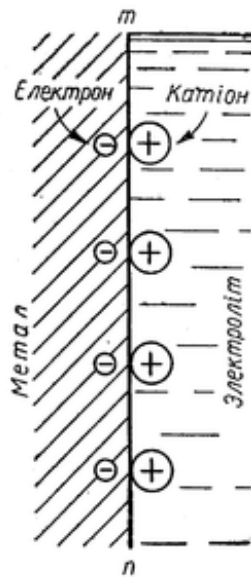


Рисунок 1.4 – Виникнення електрохімічної корозії

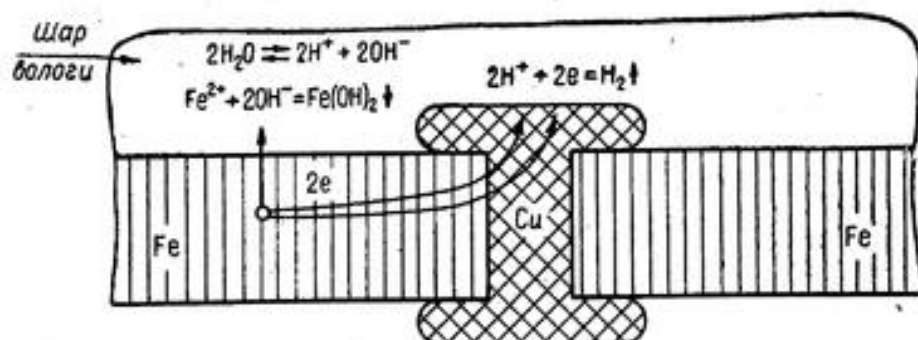


Рисунок 1.5 – Схема корозії заліза в контакті з міддю

3. Біокорозія – корозія, спричинена мікроорганізмами або продуктами їх життєдіяльності. Мікробна корозія, або широко відома як мікробіологічно обумовлена корозія, є корозією, спричиненою або утвореною

за сприяння мікроорганізмів, як правило, хемоавтотрофів. Це поняття може застосовуватися як до металевих, так і до неметалевих матеріалів, за наявності або відсутності кисню. Сульфат-редукційні бактерії активні за відсутності кисню (анаеробні); вони виробляють сірководень, та викликають розтріскування сульфідів. У присутності кисню (аеробного) деякі бактерії, можуть безпосередньо окиснювати залізо до оксидів та гідроксидів заліза, інші бактерії окислюють сірку і виробляють сірчану кислоту, що викликає біогенну сульфідну корозію. Скупчені осередки, можуть утворюватися у відкладеннях корозійних продуктів, що призводить до локальної корозії.

4. Корозія полімерів. Під деградацією полімерів, мається на увазі кілька складних і часто погано розпізнаних фізико-хімічних процесів. Вони різко відрізняються від інших обговорюваних тут явищ, отже, термін «корозія» може застосовуватися до них, лише опосередковано. Через велику молекулярну вагу, може бути досягнуто дуже малої ентропії, шляхом змішування заданої маси полімеру з іншою речовиною, що робить їх, як правило, важко розчинними. У той час як розчинення є проблемою у деяких полімерних застосуваннях, його відносно просто розробити.

Більш поширеною та пов'язаною з цим вадою, є «набухання», де невеликі молекули просочуються до структури, зменшують міцність та жорсткість і викликають зміну обсягу. І навпаки, багато полімерів (особливо гнучких вінілів) навмисно роздувають пластифікаторами, які можуть вилугуватися зі структури, та викликати крихкість або інші небажані зміни.

5. Ерозійна корозія. Спеціальний тип неоднорідної корозії пасивних металів, при якій утворюються заглиблення (ямки), що звичайно відбувається в присутності деяких йонів за певного позитивного електродного потенціалу відносно критичного потенціалу утворення ямок та горбиків (рис.1.6).



Рисунок 1.6 – Наслідки локальної ерозійної корозії на рухомій частині водопровідної поворотної засувки «Батерфляй» після 5 років використання активнішого металу

1.2 Виникнення корозії на металах, основні умови її виникнення

Основною причиною корозії є термодинамічна нестійкість, для позбавлення від якої атоми прагнуть набути окисненої форми. Корозія – це гетерогенний окисно-відновний процес, що відбувається самовільно на межі поділу двох фаз: метал-газ чи метал-розчин і поєднує, як правило, хімічну взаємодію та електрохімічні явища.

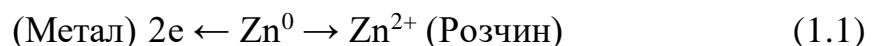
Процес виникнення корозії на прикладі процесу виникнення електрохімічної корозії. При зануренні цинкової пластинки в кислоту атоми цинку з її поверхні поступово переходять у розчин у вигляді іонів Zn^{2+} , а їхні

валентні електрони залишаються на поверхні металу. Внаслідок цього на границі метал – електроліт утворюється подвійний електричний шар. Внутрішню обкладку цього шару утворюють негативні заряди надлишкових електронів (позначених знаком -), а зовнішню обкладку – позитивні заряди іонів цинку (позначених знаком +). Внаслідок взаємного притягування протилежних зарядів іони цинку, що переходять у розчин, розміщуються поблизу поверхні металу. Нормальний електродний потенціал цинку складає $-0,7618$. [5]

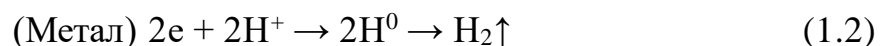
Подальший процес розчинення цинку стає можливим лише завдяки тому, що іони водню підходять до поверхні цинку і приєднують надлишкові електрони. При цьому іони цинку перестають утримуватись у подвійному електричному шарі негативними зарядами і вільно дифундують у глибину розчину, а на їх місце з поверхні металу переходять нові іони цинку і т. д. Таким чином, приєднання надлишкових електронів з поверхні металу іонами водню електроліту забезпечує безперервний перехід іонів цинку в розчин, тобто його розчинення (кородування).

З цього виходить, що процес розчинення цинку в кислоті складається з двох паралельних процесів:

1) з віддачі атомами цинку валентних електронів (окиснення цинку) і переходу іонів-цинку в розчин:



2) з приєднання надлишкових електронів іонами водню (відновлення іонів водню) і виділення вільного водню:



Обидва ці процеси відбуваються на поверхні того самого металу – на цинковій пластинці. Але при певних умовах їх можна просторово роз'єднати. Так, коли поряд з цинковою пластинкою занурити в розчин мідну і обидві пластинки з'єднати металічним провідником, то перший процес (розчинення цинку) буде відбуватися на цинковій пластинці, а другий (відновлення іонів водню) – на мідній.

Мідь, як відомо, з розведеною сульфатною кислотою не взаємодіє. Тому іони міді не переходять у розчин і на її поверхні не буде надлишків електронів. Але коли обидві пластинки з'єднати мідною дротиною, то концентрація надлишкових електронів почне вирівнюватись на обох пластинках і електрони з цинкової пластинки почнуть переміщатися на мідну. Якщо в систему включити гальванометр, то він покаже наявність електричного струму. Однак концентрація електронів, на обох пластинках не може бути однаковою. Це пояснюється тим, що іони водню легше розряджаються (приєднують електрони) на поверхні міді, ніж на поверхні цинку. Через це процес відновлення іонів водню і виділення вільного водню буде відбуватися практично лише на мідній пластинці, а на цинковій; майже зовсім припиниться. Але швидкість розчинення цинку при цьому значно збільшиться, оскільки надлишкові електрони, з поверхні цинку будуть швидко переміщатися на мідну пластинку і там приєднуватися іонами водню.

В результаті цих реакцій залізо вкривається шаром іржі, яка складається головним чином з $\text{FeO}(\text{OH})$, а також з гідроксидів заліза $\text{Fe}(\text{OH})_2$ і $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Гальванічні пари на кородуючій поверхні можуть утворюватись не лише при контакті двох металів з великими поверхнями, а й при контакті основного металу з нерозчинними в ньому домішками інших металів, які завжди містяться в технічних металах. У таких випадках на кородуючій поверхні металу утворюється безліч невеликих за розмірами так званих

мікрогальванічних пар, роботою яких обумовлюється електрохімічне кородування основного металу.

Гальванічні пари на кородуючій поверхні можуть утворюватись не лише при контакті двох металів з великими поверхнями, а при контакті основного металу з нерозчинними в ньому домішками інших металів, які завжди містяться в технічних металах. У таких випадках на кородуючій поверхні металу утворюється безліч невеликих за розмірами так званих мікрогальванічних пар, роботою яких обумовлюється електрохімічне кородування основного металу.

Як при контакті двох різних металів (утворенні макрогальванічні пари), так і при наявності в основному металі нерозчинних домішок інших металів (утворенні мікрогальванічні пари) потік електронів (електричного струму) спрямований від більш активного металу до менш активного. Більш активний метал кородує (руйнується), а менш активний не кородує. На ньому лише відновлюються іони водню тими електронами, що прибувають від атомів.

Швидкість електрохімічної корозії тим більша, чим більше утворюється на кородуючій поверхні гальванічних пар, тобто чим більше є контактів основного металу з іншими менш активними металами або чим більше він забруднений домішками менш активних металів. Чим чистіший метал, тим менше він піддається корозії, а дуже чисті метали майже зовсім не кородують.

1.3 Захист сталі від корозії, головні методи захисту

Одним з найпоширеніших способів боротьби з корозією є покриття металу (головним чином заліза) масляними фарбами. Захисна дія фарби ґрунтується на тому, що оліфа, піддаючись полімеризації, утворює на поверхні металу суцільну еластичну плівку, яка ізолює метал від дії атмосферних

хімічних агентів. Інколи для захисту металу від корозії (наприклад, алюмінію і деяких сталевих виробів) штучно створюють оксидну плівку обробкою їх поверхні сильними окисниками.

Використовуються також стійкі до абразивного зношування ліофобні поліуретанові покриття.

Група методів для захисту металів від корозії поділяється на деякі напрями, які наразі розвиваються. Загалом це напрями:

1. Легування – одержання сплавів з підвищеною корозійною стійкістю порівняно з основним металом.

2. Термообробка металів та сплавів, що підвищує корозійну стійкість конструкції завдяки гомогенізації сплавів і зніманню внутрішніх напружень у металі.

3. Захисні покриття – спеціальні штучні шари на поверхні металевих виробів та споруд для запобігання корозії. Якщо поряд із захисною дією покриття виявляє ще й прикрашувальні функції, його називають захисно-декоративним. Захисні покриття поділяються на металеві та неметалеві, які в свою чергу можуть бути неорганічними або органічними.

Металеві покриття за механізмом захисної дії поділяються на катодні та анодні.

1. Катодні покриття мають більше значення електродного потенціалу, ніж основний метал. При порушенні покриття цього типу виникає корозійний гальванічний елемент, в якому основний метал відіграє роль – анода, а покривний – катода, тому основний метал окиснюється і розчиняється, а на покривному металі виділяється водень або поглинається кисень – залежно від виду деполаризації. Катодні покриття захищають метал лише механічно. При утворенні тріщин або пор руйнування основного металу прискорюється.

2. Анодні покриття мають менше значення електродного потенціалу порівняно з основним металом. У корозійному гальванічному елементі, що

утворюється при порушенні анодного покриття, покривний метал стає анодом, а основний – катодом, тому він не піддається корозії. Таким чином, анодні покриття захищають метал не тільки механічно, але й електрохімічно. Це означає, що при їх порушенні кородує саме покривний метал (анод), а основний метал не руйнується.

3. Неметалеві неорганічні покриття виявляють захисну дію в ізоляції металу від оточуючого середовища і можуть мати різну природу: бетонні покриття, неорганічні емалі, оксидні плівки, фосфатні плівки.

4. Органічні покриття є засобом захисту металу від низькотемпературної корозії.

Залежно від складу і властивостей органічні захисні шари наносяться різними способами:

- мастіння,
- лакування,
- фарбування,
- футурування полімерними матеріалами

Використання цієї групи методів є доцільним у тому випадку, коли мають справу з обмеженим об'ємом корозійного середовища, наприклад, з теплоносієм у системі опалювання. Найбільш поширеними є два методи.

1. Усунення агресивного реагенту або зменшення його концентрації у корозійному середовищі. Найчастіше агресивними реагентами є такі деполяризатори: кисень у нейтральному середовищі чи йони гідрогену – у кислому. Вміст деполяризатора у кислому середовищі зменшують шляхом його нейтралізації за допомогою вапна чи каустичної соди. Корозію металів з кисневою деполяризацією послаблюють різними способами: термічною обробкою корозійного середовища гострою парою; продуванням через середовище інертних газів, які захвачують розчинений кисень; хімічним

знекисненням при введенні у корозійне середовище відновників для зв'язування кисню.

2. Додавання інгібіторів, незначні кількості яких різко уповільнюють швидкість корозійних процесів, не змінюючи при цьому властивостей середовища. Дія інгібіторів полягає в утворенні на поверхні металу захисних плівок, які ізолюють метал від середовища або так змінюють його електродний потенціал, що активність металу помітно зменшується. За інгібітори використовують органічні та неорганічні суміші.

Залежно від типу поляризації електрохімічні методи поділяються на такі групи: катодний захист і анодний захист, а залежно від способу складання гальванічного елемента розрізняють протекторний захист і захист зовнішнім електричним струмом. Катодний захист полягає у штучному створенні корозійного гальванічного елемента, в якому металева конструкція примусово виконує роль катода.

Катодний протекторний захист від корозії реалізується при сполученні конструкції (яка функціонує як катод) з більш активним металом, який відносно основного металу заряджається анодно і тому піддається корозійному руйнуванню.

Катодний захист зовнішнім електричним струмом відрізняється тим, що металева конструкція під'єднується до негативного полюса джерела постійного струму. Допоміжний електрод-анод – може бути розчинним (сталева рейка, балка чи металевий брухт, які поступово кородують, захищаючи від руйнування основний метал), або інертним (графіт, свинець, феросиліцид).

Анодний захист застосовують значно рідше – головним чином у середовищах з достатньо високою провідністю при експлуатації обладнання, виготовленого з металевих матеріалів, що мають підвищену схильність до пасивації – вуглецевих низьколегованих нержавіючих сталей, сплавів на

основі титану і алюмінію. При анодному захисту електродний потенціал металу зміщують в бік додатніших значень, завдяки чому відбувається поляризація металу. Внаслідок цього спостерігається суттєве зниження (у тисячі разів) швидкості корозії. Залежно від способу зміщення потенціалу анодний захист може здійснюватися двома способами.

Анодний протекторний захист. При застосуванні цього методу конструкцію сполучають з малоактивним металом, який має дуже велике додатне значення електродного потенціалу, тому основний метал поляризується анодно.

Анодний захист зовнішнім електричним струмом, при якому конструкцію під'єднують до позитивного полюсу джерела постійного струму. Цей метод використовують тільки для захисту від корозії металів, схильних до пасивації, наприклад нержавіюча сталь, що перебуває в окислювальному середовищі. [6]

1.4 Корозійна стійкість сталі в агресивних середовищах

Залізо є основою нелегованих вуглецевих сталей та чавунів і великою мірою обумовлює їхню корозійну поведінку. Стандартний рівноважний електродний потенціал заліза $-0,44\text{В}$ та $-0,037\text{В}$, тому залізо зазвичай кородує з утворенням іонів Fe^{2+} .

Корозійна поведінка заліза в агресивних середовищах визначається його термодинамічною нестійкістю, амфотерністю, здатністю пасивуватися та утворювати плівки вторинних нерозчинних продуктів.

Термодинамічно залізо може корродувати в кислих середовищах при відновленні як катіонів водню, так і розчиненого кисню, а в нейтральних і лужних середовищах за звичайних умов – лише за відновлення кисню.

Здатність пасивуватися у заліза виражена слабо, тому в неокислювальних і слабо окислювальних кислот залізо корродує з великою швидкістю. Однак у азотній кислоті зі збільшенням концентрації вище 50% при відповідному посиленні її окисних властивостей залізо пасивується і швидкість корозії значно знижується.

Корозійна стійкість заліза в концентрованих (> 70%) розчинах сірчаної кислоти також пов'язана з пасивністю, але в цьому випадку велику роль відіграє утворення на поверхні металу шару сульфату заліза (сольова пасивність). Така сама природа підвищеної корозійної стійкості заліза в концентрованих (> 50%) розчинах фтороводню (плавикової кислоти). У загальному випадку, з урахуванням зазначених факторів, швидкість корозії заліза може змінюватися в широких межах, досягаючи 1 мм/рік і більше. Настільки висока швидкість корозії заліза в нейтральних середовищах обумовлена низькою захисною здатністю продуктів корозії (іржі), що утворюються, що являють собою пухкі кулі складних гідратованих оксидів заліза ($n\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot m\text{FeO} \cdot q\text{H}_2\text{O}$). Якщо в нейтральних ($\text{pH} = 4\div 9,5$) розчинах корозія заліза практично не залежить від величини pH , то в лужних середовищах ($\text{pH} > 9,5$) із збільшенням pH швидкість корозії заліза закономірно знижується внаслідок утворення на поверхні металу щільної кулі малорозчинного у луках гідроксиду заліза. Однак при великій концентрації луку і особливо при підвищеній температурі внаслідок амфотерності заліза корозія протікає з утворенням розчинних сполук (гіпофериту) і швидкість різко збільшується. Через низькі властивості міцності чисте залізо майже не знаходить застосування у техніці і на практиці зазвичай широко

використовують його сплави з вуглецем: сталі ($C \leq 2,1\%$) та чугуни ($C \leq 4\%$). Збільшення вмісту вуглецю в сплавах істотно підвищує їхню швидкість корозії в неокислювальних кислотах, може полегшувати настання пасивного стану в окисних средах і практично не впливає на швидкість корозії сплавів у нейтральних розчинах та лугах. Технологічні домішки (марганець, кремній, сірка, фосфор та ін.) у вуглецевих сталях практично не впливають на їхню корозійну стійкість. У разі корозійне поведіння вуглецевих сталей в агресивних середовищах аналогічне до поведінці заліза. Таким чином, вуглецеві сталі мають задовільну корозійну стійкість лише в нейтральних средах, у слабких розчинах лугів та в концентрованих розчинах сірчаної та плавикової кислот.

Низьколеговані сталі відрізняються від вуглецевих кращими механічними та технологічними властивостями. Наприклад, легування вуглецевої сталі (0,2 % C) сталі всього 1 % хрому підвищує її межу плинності з 280 до 390 МПа.

У низьколеговані сталі в основному додають хром (до 2%), нікель (до 4%), мідь (до 0,7%) при вмісті в них вуглецю 0,1÷0,2%, сірки та фосфору менше 0,05÷0,1%. Іноді сталі додатково легують невеликими добавками ванадію, молібдену, марганцю, алюмінію. Сумарний вміст легуючих елементів сталі зазвичай не перевищує 2,53 %. Очевидно, при такому незначному легуванні важко очікувати суттєвого підвищення корозійної стійкості низьколегованих сталей порівняно з вуглецевими сталями.

Виявилося, що ефект залежить не тільки від властивостей та кількості легуючих елементів, але більшою мірою від характеру та природи агресивного середовища. Найбільше збільшення корозійної стійкості низьколегованих сталей спостерігається при експлуатації їх у слабоагресивних середовищах, та насамперед на відкритому повітрі у промисловій атмосфері. І тут значний

позитивний результат дає легування вуглецевої сталі міддю (до 0,8 %). Припускають, що мідь сприяє утворенню на поверхні сталі плівки продуктів корозії із високими захисними властивостями. Крім того, іони міді, що утворюються при корозії мідної сталі, можуть брати в облогу на поверхні у вигляді металевої міді, утворюючи ефективні катоди.

У певних умовах (підвищена концентрація окислювача та відсутність іонів-активаторів) це сприяє пасивуванню заліза та підвищує корозійну стійкість медистих сталей, які відносяться до атмосферостійких сталей. Подальше збільшення корозійної стійкості медистих сталей можна досягти легуванням їх невеликими кількостями фосфору (до 0,1 %) і хрому (до 22,5 %). При корозії в рідких агресивних середовищах (вода, розчини солей) низьколеговані сталі не мають істотних переваг корозійної стійкості перед вуглецевими сталями. Навіть добавка 3% хрому зменшує швидкість корозії сталі в морській воді лише у 2 рази.

Таким чином, низьколеговані сталі, володіючи значними перевагами в технологічних та міцнісних властивостях перед вуглецевими сталями, відрізняються від них за корозійною стійкістю, але мають дещо більшу жаростійкість. Середньолеговані сталі зазвичай містять 5÷10% легуючих елементів, в якості яких найчастіше використовують хром, кремній, алюміній. Від таких сталей важко очікувати суттєвого збільшення корозійної стійкості у сильноагресивних розчинах.

З іншого боку, їх легування використовують елементи, здатні легко утворювати щільні оксидні плівки, стійкі при високих температурах. Тому основне достоїнство середнелегованих сталей – підвищена жаростійкість, тобто здатність, не руйнуючись, витримувати вплив високотемпературних газових середовищ. Так, сталі з 5% хрому мають гарну жаростійкість до 600÷650°C. Додаткове легування хромистих сталей невеликою кількістю

алюмінію значно підвищує їх жаростійкість, і сталь з 6 % хрому та 2 % алюмінію не окислюється до 800°C. Ще більшу жаростійкість мають сталі, що містять крім хрому і алюмінію невеликі добавки кремнію. Введення 1,5 % Si у вказану сталь дозволяє підвищити її жаростійкість до 900 °C.

Наявність навіть невеликих кількостей елементів, що підвищують жаростійкість та жароміцність, забезпечує низько- та середньолегованим сталям збереження їх експлуатаційних властивостей не тільки в умовах звичайного високотемпературного окислення на повітрі, а й у значно агресивніших газових середовищах. Тому, не володіючи високою корозійною стійкістю в сильноагресивних розчинах, середньолеговані сталі знаходять широке застосування як жаростійкі та жароміцні матеріали для виготовлення технологічного обладнання, яке експлуатується в газоподібних середовищах за підвищених температур і тисків. Для забезпечення достатньої корозійної стійкості в агресивних середовищі сплав повинен містити легуючі елементи у кількості не меншій, ніж відповідне першому порогу стійкості правила n/8, тобто не менше 12,5%.

Такі сплави відносяться до групи високолегованих сталей та чавунів. Як легувальні елементи вони зазвичай містять хром, нікель, кремній, молібден, мідь та ін. Більшість легуювальних елементів має здатність легко пасивуватися в певних умовах і передає цю здатність до сплавів. Таким чином, підвищена корозійна стійкість високолегованих сплавів в агресивних середовищах, як правило, обумовлена їх пасивним станом. Додавання хрому та нікелю значно полегшує пасивність сплаву, так як пасивний стан цих елементів настає при більш негативних потенціалах, ніж заліза. Якщо потенціал повної пасивації заліза дорівнює +0,73 В, то для хрому цей потенціал становить 0,0 В, а для нікелю +0,43 В. При цьому критичний струм пасивації зазначених легувальних елементів значно менше, ніж заліза, що

також полегшує пасивацію сплавів. Щоправда, сплави легше переходять у стан перепасивації (потенціал перепасивації хрому і нікелю значно негативніший за потенціал перепасивації заліза), що необхідно мати на увазі при експлуатації таких сплавів у середовищах з високою окислювальною здатністю.

Таким чином, підвищена корозійна стійкість високолегованих сталей в агресивних середовищах, як правило, обумовлена їх пасивним станом, а основним легувальним елементом є хром.

Сплави FeCr утворюють безперервний ряд твердих розчинів. Переважною структурою у цій системі є ферит (α -фаза). Лише при невеликому вмісті хрому в сплаві (до 11,5%) в області високих температур ($865 \div 1400^\circ\text{C}$) утворюється аустеніт (фаза). Крім областей чистої α -фази або γ -фази, існує перехідна область двофазної структури $\alpha + \gamma$, в якій структуру сплаву потрібно розглядати як напівферитну. Хром є феритоутворюючим елементом і звужує область γ -фази.

Однак у реальних сплавах межі існування окремих фаз у системі Fe–Cr сильно залежать від вмісту в них інших елементів, і впершу чергу вуглецю, що є аустенітоутворюючим елементом і розширює область γ -фази. Крім того, вуглець утворює з хромом ряд карбідів і тим самим знижує вміст хрому у твердому розчині. У потрійній системі Fe–Cr–C переважно утворюються складні карбіди типу $(\text{Cr}, \text{Fe})_{23}\text{C}_6$ та $(\text{Cr}, \text{Fe})_7\text{C}_3$

1.5 Релаксаційна стійкість

Явище релаксації напружень являє собою процес самовільного ослаблення напружень у зразках або в деталях, які працюють в умовах, що виключають можливість зміни лінійних розмірів у напрямку дії сил.

Опір релаксації напруги є однією з найважливіших характеристик пружинного матеріалу. Низька релаксаційна стійкість може призвести до незадовільної роботи, а в деяких випадках до виходу з ладу приладу або механізму. Слід сказати, що низький опір релаксації напруги може мати місце і при загальній високій міцності і навіть пружності матеріалу. Відомо, що релаксація напруг у пружинних сплавах, що зміцнюються шляхом холодної пластичної деформації та подальшої стабілізуючої відпустки (старіння), здійснюється в основному двома механізмами – зсувним та структурним. Зсувний механізм пов'язаний з зміною опору малим пластичним деформаціям при старінні, структурний обумовлений зміною стабільності структури в процесі попередньої відпустки.

У деформованому та невідпущеному матеріалі, що відрізняється значним рівнем метастабільності структури та відносно невисоким спротивом малих пластичних деформацій, релаксація напруг здійснюється досить інтенсивно, особливо за знижених температур випробування. Відпуск холоднодеформованої сталі збільшує ступінь стабільності структури, а також підвищує межу пружності. Тим самим помітно пригнічуються обидва механізми релаксації, тому зростає релаксаційна стійкість. Однак подальше підвищення температури старіння спричиняє зниження опору релаксації напружень, що зумовлено розвитком процесу розміцнення і, отже, умовою зсувного механізму релаксації. Оцінюючи релаксаційну стійкість сталі 12X18H10T і сталей типу X15H20, слід зазначити, що останні мають більш

високий опір релаксації напруг, головним чином, внаслідок відносно більшої стабільності структури.

Додаткове легування цих сталей титаном і молібденом ускладнює перебіг структурних перетворень, що проходять дифузійним шляхом, і тим самим сприяє підвищенню релаксаційної стійкості. У сталі 12X18H10T інтенсивна релаксація напруги спостерігається навіть після відпуску, що забезпечує максимальне значення межі пружності. Така відносно низька стійкість релаксаційної сталі 12X18H10T пояснюється, перш за все, посиленням структурного механізму релаксації при підвищених температурах.

Це обумовлено не тільки протіканням процесу старіння, а й зворотним $\alpha \rightarrow \gamma$ перетворенням. У той же час фазовий $\alpha \rightarrow \gamma$ -перехід сприяє більш інтенсивному розміщенню сталі при підвищених температурах старіння порівняно із стабільними сталями типу X15H20. Внаслідок цього в даних умовах сталі 12X18H10T посилюється також і зсувний механізм релаксації.

Таким чином, висока релаксаційна стійкість сталей значною мірою визначається не тільки величиною межі пружності, а й рівнем стійкості структурного стану. Тому в теплостійких пружинних матеріалах, мабуть, доцільно поєднувати достатню стабільність структури з підвищеним опором малих пластичних деформацій.

1.6 Основні фактори, що впливають на процес релаксації

Одним із факторів, що впливають на процес релаксації та посилює її, є підвищення початкової напруги. Вплив напруги на релаксацію залежить від температури. Можна припустити, що з досить малої величині початкової

напруги i за низьких температурах релаксація взагалі відбувається. Максимальну початкову напругу, у якій релаксація ще відбувається, називають межею релаксації.

Проте спроби експериментально визначити величину межі релаксації для деяких простих вуглецевих сталей показали, що величина межі релаксації або мала, або дорівнює нулю. Крім того, слід зауважити, що величина межі релаксації залежатиме від точності застосованого методу та тривалості випробування. Було показано, що за достатньо низьких температурах випробування та за певної тривалості витримки існує прямолінійна залежність між величиною знятого у процесі релаксації напруги σ_r та початковою напругою σ_0 .

Прямолінійна залежність між σ_r і σ_0 зручна для практики, оскільки дозволяє будувати кожному металу узагальнену криву релаксаційної стійкості при заданій температурі. Для цього релаксаційну напругу виражають у відносних одиницях σ_r/σ_0 , %, що представляють відношення поточної напруги до початкової (за умови, що межа релаксації дорівнює нулю). Крива відносної релаксації в координатах σ_r/σ_0 , % – час релаксації дозволяє будувати сімейство релаксаційних кривих для різних напруг. Для структурно-метастабільних сплавів, наприклад для загартованої сталі, залежність між σ_r і σ_0 близька до прямолінійної та у разі невеликих витримок при релаксації.

Вплив температури на релаксацію напруг є одним з факторів, що найбільш сильно діють. З підвищенням температури збільшується падіння напруги на першій ділянці кривої релаксації та нахил другої ділянки. Другої ділянки за досить високих температур на кривій релаксації може бути. Відповідно до підвищення дифузійної рухливості атомів при підвищенні температура збільшується роль міжзеренних процесів. Одна й та сама температура для різних металів залежно від їхньої температури плавлення може бути високою і низькою. Тому поведінку різних металів порівнюють при

подібних або гомологічних температурах, що є відношенням абсолютної температури випробування до абсолютної температури плавлення. При цьому припускають, що поведінка двох металів при релаксації (або повзучості) однаково, якщо:

$$\frac{T_1}{T_{пл.1}} = \frac{T_2}{T_{пл.2}} \quad (1.3)$$

де T_1, T_2 – температура випробування;

$T_{пл.1}, T_{пл.2}$ – температура плавлення.

Іноді закономірності релаксації напруги вивчають на свинці або алюмінію при кімнатній температурі, переносячи отримані дані на релаксацію заліза при високих температурах. Це в цілому ряді випадків є неправильним, тому що не враховує структурних факторів, впливу природи металу і т.д.

Вплив температури на міжзеренні та внутрішньозеренні процеси при релаксації напруг характеризується так званою еквікогезивною температурою, або температурою рівної міцності. Під еквікогезивною температурою розуміють температуру, при якій вплив міжзерен та внутрішньозеренних процесів на релаксацію напруг приблизно однаково. При підвищенні температури вище еквікогезивної переважне значення набувають міжзеренних процесів, при зниженні температури – внутрізеренні.

Швидкість релаксації впливає на розвиток міжзеренних та внутрішньозеренних процесів обернено температурі: збільшення швидкості релаксації (тобто збільшення початкової напруги) збільшує розвиток внутрішньозеренних процесів, а зменшення швидкості релаксації (зменшення величини початкової напруги) сприяє розвитку міжзеренних процесів. Сумарну дію швидкості релаксації V_r і температури T можна зобразити схематично.

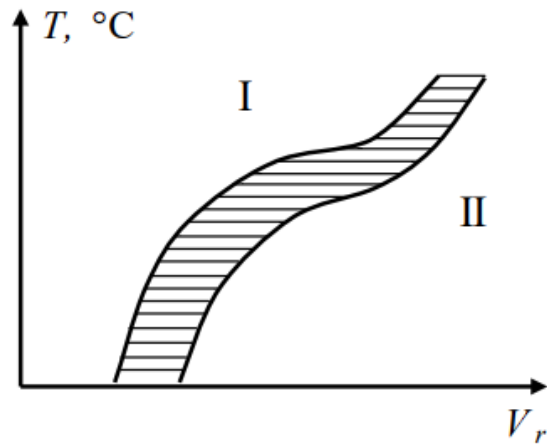


Рисунок 1.7 - Вплив температури та швидкості релаксації на еквікогезивну температуру (схема): I – область дифузійної пластичності; II – область зсувних деформацій

2 ХРОМИСТА СТАЛЬ

2.1 Поняття хромистих сталей

Легована сталь або спеціальна сталь, в яку додають інші метали з метою надання їй тих чи інших властивостей. Як легувальні елементи найчастіше застосовують хром, нікель, манган, силіцій, вольфрам, молібден і ванадій, значно рідше – кобальт, титан, берилій та інші метали. У більшості випадків леговані елементи додаються в незначних кількостях – десяті частки відсотка, але деякі з них – від декількох до 10 – 15 % і навіть більше. Назви легованих сталей походять від назв легувальних елементів.

За ступенем легування сталі поділяють на низьколеговані з вмістом легувальних елементів до 2,5 %, середньолеговані – 2,5 – 10 % та високолеговані, де вміст легувальних елементів перевищує 10 %.

Такі сталі за призначенням поділяються на:

За призначенням леговані сталі поділяються на конструкційні, інструментальні та сталі з особливими властивостями.

а) Конструкційні - застосовують для виготовлення деталей машин, при цьому в цих сталях міститься хрому, марганцю, кремнію до 2 %, нікелю до 4 %. Приклади конструкційних сталей:

б) Низьковуглецеві, які піддаються цементації: 15Х, 18ХГТ, 12ХНЗА, 25ХНР.

с) Середньовуглецеві, які піддаються поліпшенню: 35ХГСА, 40Х, 45Г2.

д) Ресорно-пружинні: 55С2, 60Г, 60С2ХФА, 65С2ВА.

е) Високоміцні: 03Н18К9М5Т, 04Х11Н9М2Д2ТЮ, 25Н24М4, 24Н21Г2С2М4, 30Х10Г10.

f) Підшипникові: ШХ9, ШХ15 (0,9 % і 1,5 % хрому відповідно) за ГОСТ 801-78; 100CrMo7, 19MnCr5, 70Mn4, X108CrMo17, 80MoCrV42-16 за ДСТУ ISO 683-17:2008.

g) Будівельні: 10Г2С, 15ХСНД, 15ГФ.

Інструментальні сталі застосовують для різного інструменту. Вони повинні мати високу твердість та зносостійкість.

Сталі для різального інструменту:

- низької теплостійкості (до 250 °С): ХГ, 9ХС, ХВГ, ХВСГ.
- підвищеної до 600 °С теплостійкості (швидкорізальні): Р9, Р6М5, Р9К5, Р14Ф4.

Сталі для вимірювального інструменту. Ці сталі повинні мати високу твердість, зносостійкість і зберігати постійність розмірів. Для виготовлення плиток, калібрів, шаблонів застосовують високовуглецеві хромисті сталі, наприклад, ХВГ, ХВ5. Найчастіше такі сталі після гартування обробляють холодом (для повного перетворення залишкового аустеніту в мартенсит).

Сталі для штампів:

- холодного деформування середніх розмірів: 9ХС, Х6ВФ.
- холодного деформування різних розмірів, особливо високоточних: Х12М, Х12Ф.
- гарячого деформування середніх розмірів: 5ХНТ, 5ХНВ.
- гарячого деформування великих розмірів важконавантажених: 4Х2В5МФ, 5Х3В3МФС.

Спеціальні сталі (сталі з особливими властивостями) застосовують для роботи в агресивних середовищах, при високих температурах, ударних навантаженнях тощо.

Корозійно-стійкі сталі мають високу корозійну стійкість у хімічно активних газових і рідких середовищах. Це досягається за рахунок великого

вмісту хрому (понад 13%). Титан вводять в сталь для запобігання міжкристалітної корозії. Корозійно-стійкі сталі поділяються на:

- хромисті 10X13, 40X13, 10X25 (феритна).
- хромонікелеві (аустенітні): 12X18H9, 10X18H10T.

Жаростійкі і жароміцні сталі мають здатність сталі чинити опір газовій корозії за підвищених температур та зберігати достатню міцність за високих температур.

Жаростійкість забезпечується легуванням сталей хромом, кремнієм та алюмінієм, які утворюють захисні плівки $(Fe, Cr)_2O_3$, SiO_2 , Al_2O_3 . До жаростійких сталей відносяться леговані сталі 25X6C10, 40X9C2, 15X25T, 12X18H10T.

Жароміцність досягається легуванням тугоплавкими хімічними елементами (хром, нікель, молібден). Як правило, жароміцні сталі мають і жаростійкість. Це сталі 15X2MФС, 15X11MФ, 40X10C2M, 10X18H10T, 40X15H7Г7Ф2МС.

Зносостійка (аустенітна) сталь 110Г13Л (сталь Гадфільда) використовується для виготовлення деталей, які працюють в умовах абразивного тертя й високого тиску та ударів (наприклад, траки гусеничних машин, деталі подрібнювачів, хрестовини залізничних і трамвайних колій, черпаки землерийних машин). Характерна особливість марганцевого аустеніту – здатність сильно наклепуватись і перетворюватися в мартенсит, що призводить до підвищення твердості та опору зносу.

Корозійностійкі сталі експлуатують переважно в умовах електрохімічної корозії. Корозійностійкими сталями традиційно називають сталі, які мають високу корозійну стійкість у вологій атмосфері та слабоагресивних водних розчинах. Корозійностійкі сталі використовують для виготовлення деталей машин та обладнання і зварних конструктивних

елементів, які працюють в різних агресивних середовищах (волога атмосфера, морська вода, кислоти, розчини солей, лужні розчини, розплави металів та ін.). Основний легувальний елемент корозійностійких сталей – хром (рис. 2.1).

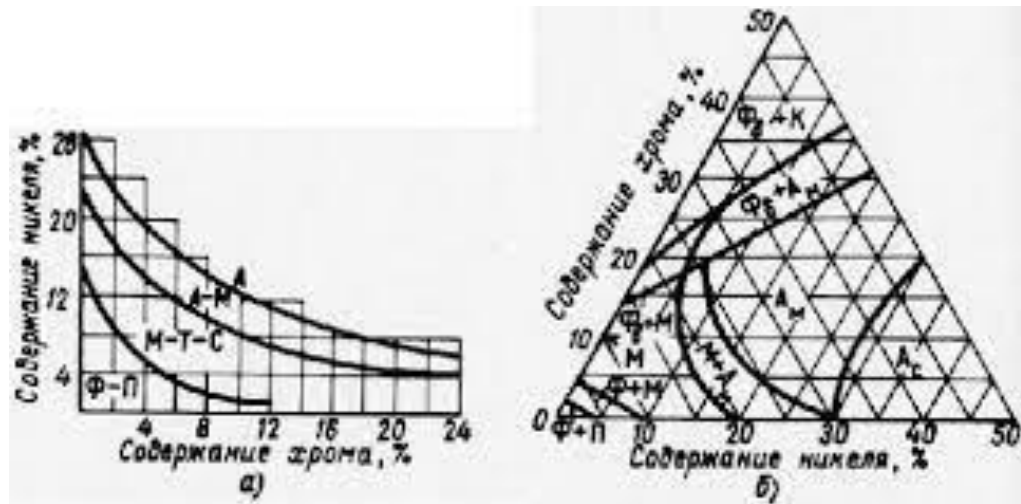


Рисунок 2.1 – Схема хромистих сталей

У складі сталей, що використовуються на сьогодні, вміст хрому, як правило, знаходиться в межах від 11 до 30%. Нікель в сплавах із залізом підвищує корозійну стійкість в розчинах хімічних речовин, що слабо окислюються, чи не окислюються, а також стабілізує аустенітну структуру та дозволяє створити аустенітні хромонікелеві сталі з високою корозійною стійкістю.

Для одержання необхідної структури, властивостей та забезпечення максимальної стійкості корозійностійкі сталі легують феритоутворюючими елементами – кремнієм, алюмінієм, молібденом, вольфрамом, ніобієм, титаном, ванадієм та аустенітоутворюючими елементами – нікелем, марганцем, кобальтом, міддю. Найбільш розповсюджені в техніці та, ті що вивчаються в даний час, корозійностійкі сталі аустенітного, аустеніто-феритного та аустеніто-мартенситного класів, мають в своїй основі різні

комбінації систем Fe-Cr-Ni, Fe-Cr-Ni-Mn із додатковим легуванням різними елементами (рис.2.2). При одночасному введенні феритоутворюючих та аустенітоутворюючих елементів, у сталях можуть спостерігатись різні структурні та фазові співвідношення.

За кордоном класифікаційні стандарти на корозійностійкі сталі мають наступні позначення: в США – AJSJ, у Великобританії – B.S.970, у Франції – A.F.N.O.R., в Німеччині – DIN 17007, в Швеції – SIS, у Венгрії – MSZ. В Японії спеціального стандарту на корозійностійкі сталі немає; хімічний склад сталей обумовлюється в стандартах на відповідний вид металопродукції. Для придання корозійної стійкості в сталь вводять не менше 12% хрому.

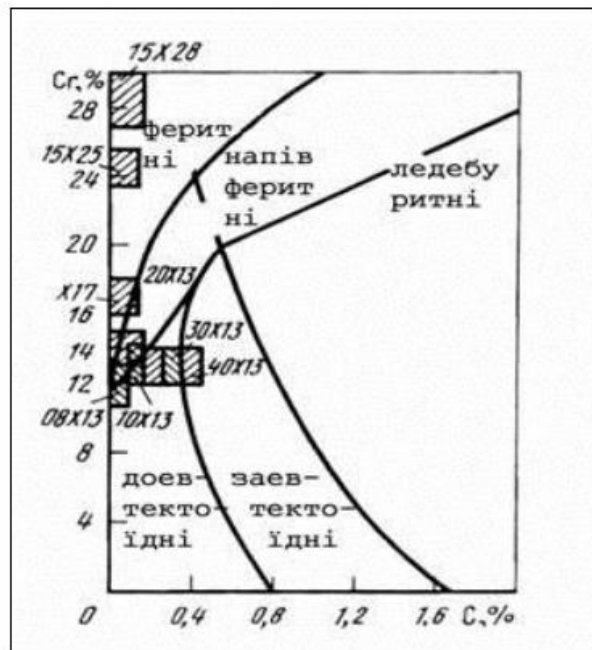


Рисунок 2.2 – Структурні класи сталей в системі Fe-Cr-C та положення на діаграмі промислових хромистих сталей

2.2 Основні відмінності хромистих сталей від інших

Порошкові тверді сплави є композиційними гетерогенними матеріалами, які складаються з твердих тугоплавких сполук розподілених в пластичній матриці з металів тріади заліза. Карбідосталі за своїми властивостями є проміжними між твердими сплавами і інструментальними сталями. Нами запропоновано карбідосталь, в якості основи якої використані хромисті сталі феритного і ферито-мартенситного класів з відносно невеликим вмістом карбідної складової (7,5 – 30% об.) корозійностійкого вищого карбіду хрому Cr_3C_2 . Для їх отримання, поряд з рідко фазним спіканням, можуть бути використані альтернативні методи: гаряче штампування та імпульсне гаряче пресування у вакуумі.

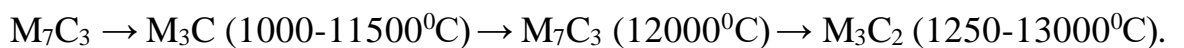
У результаті аналізу впливу вмісту компонентів на структуру спеченої карбідосталі виявлено ефект подрібнення мікроструктури при збільшенні кількості карбіду хрому від 7,5 до 30% об., що дозволяє керувати структуроутворенням для досягнення необхідних властивостей карбідосталей.

Найбільш яскравими представниками матеріалів такого типу є хромиста сталь Ж425Х3.

Хромисту сталь отримують з шихти, що складається з 65% залізного порошку, 25% порошку білого чавуну і 10% порошку сталі Х30. В якості хромовмісної добавки може використовуватися ферохром, порошкова хромиста сталь, хромований залізний порошок, а також порошки карбіду хрому. При цьому, передумовами для створення чітко вираженої нерівноважної структури в даному випадку служить використання високолегованих хромистих добавок і застосування режимів спікання, що не приводять до гомогенізації структури. Після спікання матеріал характеризується нерівноважною структурою в межах мікрооб'ємів: окремі

зерна сплаву з високим вмістом хрому оточені полем, що являє собою ферито-перліт, який, після гартування з 840°C набуває структури мартенситу або тростомартенситу. Мікротвердість основи складає $5,0 \div 7,0$ ГПа, хромистих включень, багатих карбідами – $10,5 \div 13,0$ ГПа [28]. Зносостійкість деталей масляного насоса з порошкової сталі ЖЧ25Х3, не 40 дивлячись на залишкову пористість в $10 \div 12$ %, перевищує зносостійкість аналогічних деталей з литої підшипникової сталі ШХ15 у 6 разів.

На основі дослідження закономірностей процесів спікання фазо- і структуроутворення порошкових карбідосталей «залізо–ФХ800», результатів мікродюрOMETричного, рентгенофазового і мікрорентгеноспектрального аналізів вперше встановлено механізм взаємодії частинок порошку високовуглецевого ферохрому із матрицею на основі заліза. Показано, що він полягає в утворенні ряду складних залізо–хромистих карбідів, характерною особливістю, яких є суттєві зміни хімічного і фазового складу карбідної складової композиту в інтервалі температур спікання 1000–13000°C, які описуються серією фазових перетворень:



Виявлено, що в результаті взаємодії заліза з високовуглецевим ферохромом в процесі спікання в структурі сплаву утворюється хромиста сталь у вигляді матричної металевої фази композиту.

Для одержання сталей застосовували суміші залізного порошку з карбідом бору в кількості 1 і 3 % відповідно. До складу цих сталей вводили вуглець у вигляді графіту в кількості від 0,5 до 2,0 %. В якості еталонів, були обрані зразки, із сумішей залізного порошку з такою ж кількістю графіту, але без присадок бору, а також зразки з 1 і 3 % карбіду бору, але без додатково введеного вуглецю. Твердість спечених матеріалів з 1 та 3 % В4С і додатково введеним вуглецем залежить від двох чинників – значення їх пористості і

характеру мікроструктури, пов'язаною у свою чергу з температурою спікання. Так, при відносно низькій температурі спікання (1100°C) і приблизно однаковій пористості твердість зазначених матеріалів нижча за еталонні зразки із 1 і 3% В4С, що додатково не містять вуглецю.

Дослідження корозійної стійкості матеріалів на основі хромистих сталей Х17Н2 та Х13М2 (рис. 2.3) з добавками 35ФХ800 (% мас.), показали, що їх корозійна стійкість у вказаних середовищах відповідає 4,5 балу (табл. 1). Тобто, матеріали на основі заліза і хромистих сталей з добавками 35(% мас.) високовуглецевого ферохрому мають практично однакову стійкість проти корозії. Це пояснюється тим, що при температурах спікання $1200\text{-}1250^{\circ}\text{C}$ взаємодія хромозалізного карбиду з основою приводить до утворення хромистої сталі типу Х17 з достатньо високим вмістом хрому.

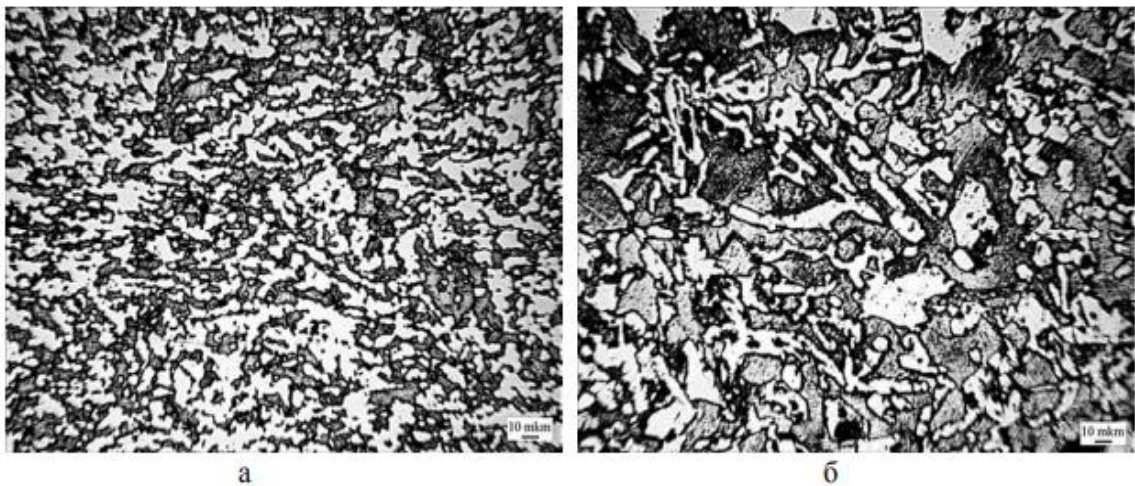


Рисунок 2.3 – Мікроструктура карбідосталі Х13М2-30% об. Cr₃C₂, спеченої при 1250 (а) і 1300 (б) °С

2.3 Мікроструктурний аналіз

Мікроструктурний аналіз – метод дослідження структури металів і сплавів методами оптичної, просвічуваної електронної (ПЕМ) і растрової

електронної (РЕМ) мікроскопії на спеціально приготованих зразках. Мікроструктура показує розмір, форму і характер взаємного розташування фаз у металах і сплавах.

Мікроаналіз складається з приготування мікрошліфу і дослідження його під мікроскопом. Основною структурою компонентних матеріалів є зерна. Мікроскопічні методи дають можливість визначити розміри та форму кристалів, наявність різних форм кристалів, їх розподіл та відносні об'ємні кількості, форму сторонніх включень та мікропустот та ін. Величина зерна полікристалічних матеріалів є однією з важливих характеристик структури та визначає більшість фізикомеханічних властивостей матеріалів.

Зразок металу, приготовлений спеціальним способом для дослідження його структури під мікроскопом, називається мікрошліфом.

Методика підготовки мікрошліфів включає такі операції, як заторцювання, шліфування, полірування та травлення. При заторцюванні за допомогою напилка одна з поверхонь зразка обпилюється на площину. Зачистка може бути виконана на наждачному колі. Шліфування полягає в обробці отриманої площини на наждачному папері, починаючи з великих і закінчуючи дрібними абразивними зернами.

Полірування здійснюється на обертаючому плоскому колі, покритому сукном (повстю). Коло змочується водою з дуже дрібним абразивним порошком і призводить до швидкого обертання. Шліф трохи притискається до кола. Полірування вважається закінченим, якщо видалені всі ризики і поверхня стає дзеркальною.

Відполірований зразок насамперед необхідно дослідити під мікроскопом у нетравленому стані. У такий спосіб можливо встановити наявність дефектів (пор, тріщин тощо) і неметалевих включень (шлаків, графіту).

Для виявлення мікроструктури полірованої поверхні шліфу піддають травленню різними хімічними реактивами – травниками. Для виявлення структури необхідно створити рельєф поверхні. З цією метою зразок занурюють у розчин полірованою поверхнею вгору або вниз, або втирають реактив ватною, або змочують поверхню зразка з крапельниці або піпетки.

Тривалість травлення залежить від застосовуваного збільшення: для малого збільшення слід трюїти довше, ніж для великого. Як розчинники використовують різні спирти, а також нерозведені кислоти. Кислоти, луги, солі та органічні розчинники повинні бути високого ступеня чистоти, оскільки при забрудненні змінюється швидкість і результат травлення.

Для виявлення загальної мікроструктури використовують розчини азотної або пікринової кислот у спирті, або воді; застосовують їх суміші. Водні розчини травлять швидше і сильніше за спиртові, і їх рекомендують для виявлення структури литої та відпаленої сталі, сірого і білого чавуну, а крім того, високо відпущеної сталі [2]. Суміш концентрованих азотної HNO_3 і соляної HCl кислот, узятих у співвідношенні 1 до 3 за об'ємом. Реактив буде наноситися методом втирання і промиватися в розчині соди.

Таким чином, були розглянуті основи мікроструктурного аналізу та етапи підготовки зразків.

2.4 Гравіметричний метод

Сутність методу зводиться до визначення маси металевого зразка до і після його витримки в корозійному середовищі.

2.4.1 Підготовка зразків

Перед зважуванням зразки діставали з колби з розчином, за допомогою пінцету і промивали в дистильованій воді. Після чого зразки протирали фільтрами для видалення надлишкової вологи і зайвих продуктів корозії (після випробувань).

2.4.2 Зважування зразків

Для зважування зразків були використані аналітичні ваги. Обсушені фільтрами зразки пінцетом поміщали на скло, яке ставили на платформу. Дочекавшись появи індикатора стабільності, записували результат

2.4.3 Обробка результатів

За отриманими значеннями мас зразка, часу експозиції та площі поверхні розраховували швидкість корозії за формулою:

$$v = \frac{\Delta m}{S \cdot T} \quad (2.1)$$

де v – швидкість корозії; Δm – спад (збільшення) маси, розраховується як різниця першого зважування перед зануренням зразка в розчин, на наступні зважування; S – площа поверхні; T – час.

2.5 Дослідження механічних властивостей

Механічні властивості металів (міцність, пружність, пластичність, в'язкість), як і інші властивості є вихідними даними під час проектування і створенні різних конструкцій.

Методи визначення механічних властивостей металів поділяються на такі групи:

- статичні, коли навантаження зростає повільно і плавно;
- динамічні, коли навантаження зростає з великою швидкістю;
- циклічні, коли навантаження багаторазово змінюється (випробування на втому);
- технологічні для оцінки поведінки металу під час обробки тиском (випробування на вигин, перегин, видавлювання).

У цій роботі досліджуються міцність, твердість і ударна в'язкість і для визначення цих властивостей буде застосовано відповідні стандартні методи дослідження.

2.6 Випробування на рівності розтягування

Для визначення міцності та пластичності проводилися випробування на рівновісне розтягнення зразків за методикою. [12]

Визначають такі механічні властивості:

- тимчасовий опір або межа міцності σ_B ;
- межа плинності σ_T або умовна межа плинності $\sigma_{0,2}$;
- відносне подовження δ_5 ;
- відносне звуження ψ .

Відносне подовження розраховується за формулою 2.2. [13]

$$\delta_5 = \frac{L_u - L_0}{2a} \cdot 100, \quad (2.2)$$

де δ_5 - відносне подовження, %;

Відносне звуження розраховується за формулою [36].

$$\psi = \frac{S_0 - S_u}{S_0}, \quad (2.3)$$

де ψ - відносне звуження, %;

S_0 – площа поперечного перерізу на початок випробування, мм²;

S_u – площа поперечного перерізу після випробування, мм².

При випробуванні на розтягнення необхідно використовувати підготовлений зразок.

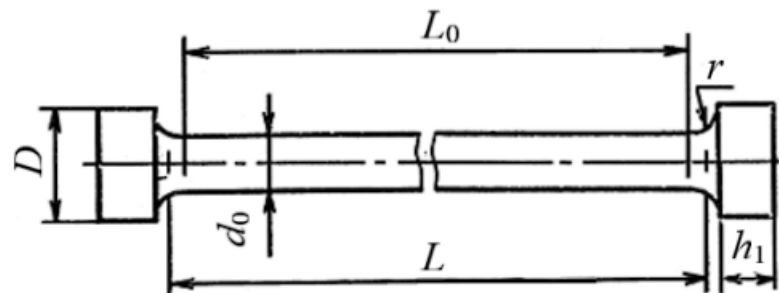


Рисунок 2.4 – Схема зразка для випробувань на рівноважне розтягнення: d_0 – діаметр робочої частини зразка; L_0 - Довжина досліджуваної частини зразка;

L - Довжина циліндричної частини зразка; r – радіус жолобника; h_1 –

довжина головки зразка; D – діаметр головки зразка

2.7 Дослідження твердості

Дослідження твердості проводять на спеціальному обладнанні, званому твердоміром. Існує три шкали виміру твердості. Вимірювання твердості за Віккерсом, що регламентується [10], за Брінеллю [11], за Роквеллом [12]. Вимірювання твердості в даній роботі буде проводитися за Брінелем.

Товщина зразка повинна не менше ніж у 8 разів перевищувати глибину відбитка. Глибина відбитка h визначається за такою формулою [11]:

$$h = \frac{D - \sqrt{D^2 - d^2}}{2}, \quad (2.4)$$

де h – глибина відбитка, мм;

D – діаметр сталевий кульки, мм;

d – діаметр відбитка, мм.

Твердість за Брінелем HV чисельно дорівнює відношенню прикладеного зусилля до площі сферичного відбитка.

Для сталевий кульки, якщо навантаження виражене в ньютоні, число твердості обчислюють за формулою:

$$HV = \frac{0,100F}{A} = \frac{0,102 * 2F}{\pi D (\sqrt{D^2 - d^2})} \quad (2.5)$$

де HV - значення твердості за Брінелем;

F – навантаження, прикладене до сталевий кульки, Н;

A – площа поверхні сферичного відбитку, мм^2 ;

D – діаметр сталевий кульки, мм;

d – діаметр відбитка, мм.

Якщо навантаження виражене у кілограм-силах число твердості обчислюється за формулою:

$$HB = \frac{F}{A} = \frac{2F}{\pi D(\sqrt{D^2 - d^2})} \quad (2.6)$$

Твердість за Брінелем позначають символом HB, якому передуює числове значення твердості з трьох значущих цифр, і після символу вказують діаметр кульки, значення прикладеного зусилля в кілограм-силах, тривалість витримки, якщо вона відрізняється від 10 до 15 секунд. Вимірювання твердості може проводитися як на підготовлених зразках, так і на самих виробах.

3 КОРОЗІЙНА СТІЙКІСТЬ ХРОМИСТИХ СТАЛЕЙ У РІЗНИХ СЕРЕДОВИЩАХ

3.1 Корозійна стійкість різних сталей

Корозійна стійкість або корозійна тривкість – здатність матеріалу чинити опір корозійній дії середовища, що характеризується швидкістю корозії в даних умовах.

Для початку розберемо види корозійних середовищ:

1. Морське середовище – особливість морської води, як корозійного середовища визначається в першу чергу вмістом в ній солей. Склад води і загальна солоність світового океану досить постійна. Солоність і склад води внутрішніх морів можуть мати дуже великі коливання.

Високий вміст Cl^- іонів надає морській воді підвищену корозійну активність по відношенню до більшості сучасних конструкційних металів. Наприклад, встановлення пасивного стану для заліза, чавуну, низьколегованих і середньолегованих сталей є неможливим у морській воді. Навіть для високолегованих хромом сталей пасивний стан у морській воді є не зовсім стійким із-за чого можлива поява піттингової корозії. Внаслідок великої площі стикання поверхні моря з повітрям, постійного механічного перемішування (хвилювання моря), а також внаслідок енергійної природної конвекції морська вода до значної глибини, як правило, добре аерована і може у верхніх шарах, виключаючи особливі випадки, рахуватися насиченою киснем, що приблизно відповідає вмісту останнього біля 8 мг/л або 0,001 нормальності.

Процеси корозії в морській воді для більшості металів (наприклад, залізо, чавун, сталь, цинк, кадмій і ін.) характерні малим анодним гальмуванням і внаслідок цього високою швидкістю корозії. По цій причині

можливості боротьби з корозією сплавів на основі заліза в морській воді шляхом підвищення анодного гальмування дуже обмежені. Навіть перехід на виготовлення деталей, конструкцій і споруд з нержавіючих сталей не гарантує від корозії: ці матеріали можуть руйнуватися в морській воді за рахунок розвитку піттингової корозії. Підвищення стійкості може досягатися тільки за рахунок легування сталей компонентами, які підвищують стійкість пасивної плівки по відношенню до хлор-іону, наприклад присадками молібдену.

2. Ґрунтове середовище. Характер корозії металів і сплавів в ґрунтових умовах відрізняється від корозії в розчинах електролітів і в атмосферних умовах, оскільки процеси підземної корозії металів в більшості випадків протікають при недостатній аерації, а руйнування носить місцевий характер. Виразковий характер корозії, наприклад підземних магістральних газопроводів можна пояснити різною повітропроникністю ґрунту і чергуванням на трасі залягання конструкції ґрунтів різного хімічного складу. При цьому роль мікрокорозійних елементів буде незначна, а корозійний ефект буде визначатися роботою протяжних корозійних пар з великою поверхнею катодних ділянок і малою – анодних.

Дослідження показали також, що швидкість корозії підземних трубопроводів залежить від їх діаметру і площі стикання їх з ґрунтом, і чим вони більші тим інтенсивніше протікає корозійний процес, тим більша глибина виразок. Швидкість підземної корозії в тих випадках, коли немає блукаючих струмів залежить також від металу конструкції. Більшість технічних металів і сплавів підлягають корозії майже у всіх ґрунтах.

В деяких ґрунтах чавун підлягає особливій формі корозії, яка спостерігається, головним чином, у багатих графітом сірих чавунів. В результаті такої корозії будова чавуну стає рихлою (губчастою).

3. Вплив мікроорганізмів на корозію. Деякий вплив на процеси підземної корозії металів виявляють мікроорганізми, продукти життєдіяльності яких

можуть в значній мірі прискорити руйнування металічних конструкцій. Процеси бактеріальної корозії можуть протікати в аеробних, анаеробних умовах. Найбільш характерні випадки посилення корозії залізних конструкцій під впливом життєдіяльності бактерій, спостерігаються в анаеробних умовах. Мікроорганізми можуть безпосередньо впливати на катодні чи анодні електрохімічні процеси, можуть змінювати фізико-хімічні властивості ґрунту, а значить і його агресивність, а в деяких випадках можуть руйнувати захисні покриття. Відомо, що в анаеробних ґрунтових умовах бактерії можуть виробляти сірководень, вуглекислоту, вуглеводні і ін. Життєдіяльність сульфатовідновлювальних бактерій зв'язана з процесом відновлення сульфатних солей, які містяться в ґрунті по реакції.

4. Підземна корозія. Основні особливості, чому виникає корозія металів у ґрунті, це:

– Ґрунт має неоднорідну будову. В зв'язку з цим швидкість корозії в ґрунті визначається виникненням мікроелементів не тільки внаслідок неоднорідності металічної конструкції, але в далеко більшій мірі через неоднорідності структури і складу самого ґрунту. Внаслідок неоднорідності структури окремі зони ґрунту мають різну проникливість повітря. Повітропроникність ґрунту виявляє великий вплив на розвиток корозійних процесів, так як останні протікають з кисневою деполяризацією.

– В ґрунті майже немає механічного перемішування і природної конвекції твердих частинок, тому ґрунт можна розглядати як нерухомий електроліт по відношенню до поверхні металічної конструкції.

– Пори ґрунту заповнені повітрям і вологою. Вода у ґрунті може мати різні форми зв'язку: фізико-механічну (вода в порах або у вигляді поверхневих плівок на стінках пор); хімічну (утворення гідратованих сполук);

фізикохімічну (вода у вигляді адсорбційної плівки, колоїдних сполук). Форма зв'язку води і визначає корозійні властивості ґрунту.

Степінь корозійної активності ґрунту залежить від характеру і кількості водорозчинної частини ґрунту. Підвищення її кількості зв'язано зі зменшенням омичного опору середовища і, значить, сприяє посиленню корозійного процесу.

Також існують різні хімічні середовища в яких вплив на корозію мають інші хімічні елементи.

Дослідити корозійну стійкість різних сталей в різних середовищах можна на прикладі міді.

Швидкість корозійного руйнування міді залежить від хімічної активності і вмісту домішок, які становлять невід'ємну частину природного повітря. За даними, в сільській місцевості швидкість корозійного № 3 (94), руйнування міді дорівнює 0,0003...0,0007 мм/рік, у морській атмосфері – 0,0004...0,0020 мм/рік і в міській (промисловій) – 0,0009...0,0038 мм/рік.

Порівняно з чистою міддю, в атмосферних умовах латуні зазвичай більш стійкі в корозійному відношенні. Швидкість корозії латуні в атмосферних умовах становить 0,0001...0,004 мм/рік [5]. Додаткове легування Al, Sn, Si або Ni підвищує корозійну стійкість мідних сплавів до атмосферної корозії.

Корозійному розтріскуванню латуні частіше піддаються в сільській місцевості, що зумовлено присутністю в її атмосфері аміаку або його солей, які утворюються під час гниття залишків органічного (тваринного) походження. У міських умовах найбільш шкідливі забруднення для латуні - продукти згоряння палива і вихлопні гази двигунів внутрішнього згоряння. [5]

У морських атмосферах латуні з високим вмістом цинку (морська латунь, марганова латунь, мунц-метал) мають відносно низьку швидкість корозії, проте відносні втрати міцності у них набагато вищі, ніж в інших сплавах цієї групи. За експозиції в морських середовищах ці сплави зазнають

знецинкування. До знецинкування в морських атмосферах схильні латуні, що містять понад 15% Zn.

Швидкість корозії олов'яних бронз із вмістом Sn до 8% у повітрі сільської місцевості дорівнює 0,00015 ... 0,0008 мм/рік, в морській атмосфері – 0,0001...0,0002 мм/рік, міській атмосфері промислових районів – 0,0015 ... 0,0018 мм/рік. На відміну від олов'яних бронз, алюмінієві бронзи мають більш високу стійкість до атмосферної корозії. Так, швидкість корозії бронзи БрА7 в промисловій атмосфері становить 4,4 мкм/рік, в морській – 3,6 мкм/рік і в атмосфері сільської місцевості – 2,1 мкм/рік [14; 15]. Додавання в алюмінієві бронзи Ni або Mn дещо підвищує їх корозійну стійкість. Крем'янисті бронзи краще чинять опір корозійному розтріскуванню в забруднених атмосферах, ніж чиста мідь і латунь.

Корозія олов'яних бронз у сухій та вологій парі становить близько 0,0025 мм/рік. За наявності забруднень у парі або високої швидкості її руху корозія зростає і досягає 0,9 мм/рік. У перегрітій до 250°C водяній парі олов'яні бронзи стійкі тільки до тиску 2МПа.

У галогенах і безводному фтористому водні мідні сплави характеризуються високою корозійною стійкістю. Водночас вологий фтористий водень спричиняє посилену корозію мідних сплавів, особливо в присутності кисню.

Однак мідні сплави широко застосовують у роботах із фтористим воднем. У вологих атмосферах, що містять SO₂, і в електролітах, насичених цим газом, бронзи кородують дуже сильно з утворенням іноді вельми глибоких пітингів. За даними, глибина корозійного ураження у таких випадках може іноді досягти за рік 2,5 мм. Посилена корозія латуні починається вже за вологості трохи вище 70 % і за невеликого вмісту SO₂ в повітрі (0,1 %). Мідні сплави погано опираються корозії вже за незначної вологості в сірководні.

3.2 Склад та механічні властивості мартенситних та мартенсито-феритних корозійностійких сталей

В минулому розділі, розібравши різницю хромистих сталей від звичайних, з'ясовано, що хромисті сталі – це спеціально виготовлені сталі, які мають стійкість до корозії через процес виготовлення.

На корозійну стійкість цих сталей впливає хром – хімічний елемент, із символом Cr і атомним номером 24, перший елемент шостої групи.

Хром – це сталеве-сірий, блискучий, твердий та крихкий метал [2], що має високу температуру плавлення. Назва елемента походить від грецького слова «chrōma» (χρῶμα), що означає кольоровий [3], оскільки багато його сполук інтенсивно забарвлені.

Оксид хрому використовували китайці в династії Цінь ще 2000 років тому для покриття металевої зброї. Хром був виявлений як елемент після того, як у поле зору західного світу потрапив червоний кристалічний мінерал крокоїт (хромат свинцю (II) хромату), виявлений у 1761 році. Спочатку використовувався як пігмент. Луї Ніколя Воклен першим виділив металевий хром з мінералу в 1797 році.

Металічний хром та сплав ферохрому добувається з хромітів силікотермічною чи алюмінотермічною реакцією. Хром має високий корозійний опір і твердість. Його додають при виробництві нержавіючої сталі. Цей процес, разом з хромуванням, складають 85% комерційного використання елемента. Тривалентний іон Хрому, можливо, знаходиться у слідових кількостях в ліпідах, хоча це питання залишається в дебатах [4]. У великих кількостях сполуки металу можуть бути токсичними та канцерогенними. Найвідомішим прикладом токсичної сполуки є шестивалентний хром (Cr(VI)).

У вільному вигляді хром – сірий метал з кубічною об'ємно-центрованою граткою, $a = 0,28845$ нм. Це єдина елементарна тверда сполука, яка виявляє антиферомагнітні властивості при кімнатній температурі (і нижче). При температурі вище 38°C він перетворюється в парамагнетик.

Хром має твердість за шкалою Мооса 5, найтвердіший із чистих металів. Дуже чистий хром достатньо добре піддається механічній обробці.

Металічний хром на повітрі пасивує під дією кисню, утворюючи тонкий захисний шар поверхневого оксиду. Шар, що складається лише з кількох атомів завтовшки, є дуже щільним і, на відміну від заліза або нелегованої сталі, запобігає дифузії кисню в матеріал та виникненню іржі [13]. Пасивація може бути підвищена шляхом короткочасного контакту з такою кислотою-окисником як азотна. Протилежний ефект досягається при обробці сильним відновником, який руйнує захисний оксидний шар на металі. Хром, оброблений таким способом, легко розчиняється в навіть в слабких кислотах.

Хром є елементом перехідних металів, перший елемент шостої групи. Хром (0) має електронну конфігурацію $4s^13d^5$. Метал володіє широким спектром можливих ступнів окиснення, де $+3$ є найбільш енергетично стабільним, тому сполуки Cr^{+3} і Cr^{+6} більш характерні, у той час як Cr^{+1} , Cr^{+4} і Cr^{+5} – рідкісні. На початку XIX ст. сполуки хрому використовувалися як вогнетривкий матеріал для футерування металургійних печей, отримання фарб і дублення шкіри. В кінці XIX ст. хром почали широко використовувати для легування сталі. Сьогодні основним споживачем хромітів є металургійна промисловість (65%), значно менше - промисловість вогнетривів (18 %) і хімічна (17%) промисловість.

Хром - один з основних компонентів неіржавної жароміцної, кислототривкої сталі і важливого інгредієнта корозійностійких і жароміцних суперсплавів. Добавка ферохрому (65 – 70% Cr, 5 – 7% C, інше - Fe) або

чарж-хромум (54% Cr, 6 – 7% C, інше Fe) до сталей підвищує їх в'язкість, твердість і антикорозійні властивості (нержавіючі, жароміцні, кислототривкі, інструментальні і інші види сталей). Сплави хрому з кобальтом, вольфрамом або молібденом використовуються як антикорозійні покриття (хромування). Штучний радіоактивний ізотоп ^{51}Cr - ізотопний індикатор. Сполуки хрому застосовують як фарби, окисники, дубильні речовини, протрави при фарбуванні.

Хром та його аналоги широко використовують як легувальні добавки до спеціальних неіржавних сталей, які містять більше 10% хрому. При меншому вмісті хрому сталь набуває значної міцності та твердості. Сплав нікелю з хромом – ніхром (80% Ni, 20% Cr) має високу температуру плавлення, його використовують в нагрівальних елементах печей, які дають можливість досягти температури +1100 °C.

Корозійна стійкість хромистих сталей обумовлена здатністю хрому пасивуватися. В результаті пасивації сплаву на його поверхні утворюється захисний шар нерозчинний в агресивних середовищах, які володіють окислювальними властивостями.

Пасивність хромистої сталі приводить до сильного гальмування анодного процесу корозії і супроводжується зсувом електродного потенціалу сплаву в позитивну сторону. Настання пасивного стану хромистих сталей підкоряється правилу n/8 порогів стійкості, чим пояснюється те, що хромисті сталі з невисоким вмістом хрому (менше 1/8 атомної долі) не являються в більшості випадків стійкими в сильно агресивних середовищах. Якщо окислювальні властивості середовища збільшуються, то здатність пасивуватися хромистих сталей зростає, а їх електродні потенціали стають ще більш позитивними. Однак вказане підвищення стійкості хромистих сталей зі збільшенням окислювальної здатності середовища має свою межу. Так при збільшенні концентрації HNO_3 вище 80-85% корозія цих сталей посилюється

внаслідок настання явища пере пасивації. Таким чином слід рахувати, що мінімальний вміст хрому в маловуглецевих хромистих сталях, які володітимуть корозійною стійкістю в агресивних середовищах, повинен бути не менше 13-15%. Корозійна стійкість хромистих сталей в значній мірі залежить від вмісту в них карбону. Так в сталях, які містять 13-15% Cr, спостерігається різке розблагородження потенціалу при вмісті карбону 0,3-0,4%. Чим більше карбону у сплаві, тим більше хрому витрачається на утворення карбідів і тим більше збіднюється твердий розчин хромом. Сталь 1X13 (карбон 0,09-0,15%) при інших рівних умовах має більш високу корозійну стійкість, ніж сталь 2X13 (карбон 0,16-0,24%), а остання володіє підвищеною корозійною стійкістю в порівнянні зі сталлю 3X13 (карбон 0,25-0,34%).

Необхідна кількість хрому в хромистих сталях визначається також агресивністю середовища. Так в розбавленій нітратній кислоті хромисті сталі з 13-15% Cr володіють достатньо високою хімічною стійкістю. В цих умовах застосовують сталі, які містять в твердому розчині не менше 23,7% Cr, що відповідає другому порогу стійкості.

При третьому порозі стійкості хромисті сталі (біля 35,8% мас. Cr) володіють достатньою корозійною стійкістю в реактивах «царської горілки» і в такому агресивному середовищі, як 30%-ний розчин $FeCl_3$.

Корозійна стійкість хромонікелевих сталей (як і хромистих) зумовлена в основному утворенням на поверхні сплаву захисної пасивної плівки; однак хромонікелеві сталі володіють дещо більш високою корозійною стійкістю, чим хромисті сталі. Пояснюється це наявністю в сплаві нікеля, який сприяє утворенню дрібнозернистої однофазної структури і підвищує стійкість стали в розбавлених розчинах сірчаної кислоти, а також в ряді водних розчинів солей.

Хромисті сталі стійкі в азотній кислоті при концентрації не вище за 80% і температурі до 70°C. В сірчаній і соляній кислотах ці сталі нестійкі. У фосфорній кислоті вони стійкі тільки при температурі до 100°C і при концентрації не вище за 60%.

Органічні кислоти при кімнатній температурі не діють на хромисті сталі; в інших органічних середовищах в більшості випадків сталь також стійка. У розчинах хлористих солей лужні та лужноземельних металів сталі недостатньо стійкі, можлива точкова корозія і корозійне розтріскування. Азотнокислі і сірчатоокислі солі в більшості випадків на хромисті сталі не діють.

В їдких лугах, за винятком розплавлених, ці сталі стійкі.

Опис корозійної стійкості деяких видів хромистих сталей:

1. Мартенситні та мартенсито-феритні сталі мають гарну корозійну стійкість в атмосферних умовах, у слабоагресивних середовищах (в слабких розчинах солей, кислот) та високі механічні властивості.

2. Феритні хромисті сталі мають високу корозійну стійкість в азотній кислоті, водних розчинах аміаку, в аміачній селітрі, суміші азотної, фосфорної та фтористоводневої кислоти, а також в інших агресивних середовищах.

Корозійна стійкість сталей феритного класу підвищується зі збільшенням вмісту в них хрому, зменшенням вмісту вуглецю та азоту. За кордоном розроблені сталі, які одержали назву суперферитів, вони містять 18-28% хрому та 2-4% молібдену, із низьким сумарним вмістом вуглецю та азоту (0,025-0,035%).

Хромисті сталі феритного класу можна з успіхом використовувати при роботі в агресивних середовищах в інтервалі температур 100-3500°C. Склад та механічні властивості розглянутих сталей наведені в таблиці 3.1.

Таблиця 3.1 – Склад та механічні властивості мартенситних та мартенсито-феритних корозійностійких сталей

Марка сталі*	Вміст вуглицю, %	Режим термічної обробки, °С		σ_B	σ_{02}	δ	γ
		гартування	відпуск				
сталі мартенситного класу							
40X13	0,36-0,45	1050	600	1140	910	13	32
30X13	0,26-0,35	1000	640	960	715	16	52
сталі мартенситно-феритного класу							
20X13	0,16-0,25	1020	600	850	650	12	50
12X13	0,09-0,15	1030	380	740	590	20	66
08X13	0,08	1000	380	510	340	28	75

Недоліками хромистих сталей феритного класу є:

схильність до росту зерна при нагріві; крихкість внаслідок виділення σ -фази;

порівняно невисокі характеристики міцності та жароміцності;

труднощі в забезпеченні зварюваності та корозійної стійкості зварних швів.

3. Корозійна стійкість хромомарганцевих та хромомарганцевонікелевих сталей в багатьох агресивних середовищах достатньо висока, однак в середовищах високої агресивності (наприклад, азотна кислота, середовища з галогенами, сульфатами, сульфідами) марганець здійснює негативний вплив на опір корозії.

Тому корозійностійкі хромомарганцеві сталі треба використовувати тільки після ретельних випробувань на корозійну стійкість в робочому середовищі.

Термічна обробка цих сталей заключається в загартуванні від 1000-1100°C з метою забезпечення аустенітної структури, зняття попереднього нагартування та усунення схильності до МКК.

Хромомарганцеві та хромомарганцевонікелеві сталі використовують як замітники хромонікелевих сталей в середовищах середньої агресивності, їх використовують в широких діапазонах температур.

Більш детально корозійна стійкість різних сталей, таких як нелеговані сталі, корозійностійкі сталі мартенсито-фертиного класу, корозійностійкі сталі феритного класу, корозійностійкі сталі аустенітного класу, корозійностійкі сталі аустеніто-фертиного класу наведена в таблиці 3.2.

Таблиця 3.2 – Корозійна стійкість сталей різних класів

Марка сталі	Корозійна стійкість сталей (бал) при 20°C в середовищах:						
	1% HNO ₃	10% HNO ₃	1% H ₂ SO ₄	20% HCL	морсь ка вода	10% винна к-та	10% C ₃ H ₆ O ₃
нелеговані сталі							
Ст3	10	10	10	10	8	-	9
09Г2С	10	10	10	10	8	-	9
корозійностійкі сталі мартенсито-фертиного класу							
08X13	3	<5	8	10	4	7	8
12X13	3	<5	8	10	4	7	8
корозійностійкі сталі феритного класу							

12X17	<3	4	7	10	4	6	7
08X18T1	<3	4	7	10	4	6	7
15X25T	<2	<4	6	10	2	6	6
корозійностійкі сталі аустенітного класу							
12X18H10T	3	3	4	8	3	3	3
10X17H13M3T	3	3	3	7	2	2	2
06XH28МДТ	-	-	1	6	1	2	2
корозійностійкі сталі аустеніто-фертиного класу							
08X22H5T	<3	2	3	9	-	3	3

ВИСНОВКИ

У дипломній роботі були вивчені кінетика та механізм корозії хромистих сталей в різних середовищах на підставі цього виявлено способи захисту зазначених сплавів від корозійного руйнування при експлуатації їх у різних умовах.

1 Було проведено аналіз наукових даних про фазовий склад, мікроструктуру зразків і корозійних властивостей у різних середовищах. На підставі отриманих даних корозійної стійкості сплавів у кислих та нейтральних середовищах, були побудовані та проаналізовані кінетичні залежності швидкості корозії зразків сталей СТ та ХСТ.

2 Встановлено, що корозія зазначених сплавів у кислих середовищах протікає за електрохімічним механізмом: функцію анода виконує активний метал – залізо з електродним потенціалом, що дорівнює $-0,44$ В. Функцію катода сталі виконують частинки цементиту в перлітній фазі сплаву.

3 Зазначено, що в кислих середовищах корозія протікає з водневою деполяризацією, що супроводжується виділенням водню на катодних ділянках. У розчині сірчаної кислоти найбільшу стійкість проявляє хромиста сталь за рахунок присутності в сплаві легуючого компонента хрому.

4 Вивчено вплив аніонного складу електроліту на корозійну стійкість СТ і ХСТ. Встановлено, що хлорид-іони та ванадат-іони є активаторами корозійного процесу обох сплавів. Ванадати прискорюють процес за допомогою посилення процесів деполяризації на катоді

5 Виявлено, що ХСТ у присутності хлоридів, руйнується з більшою швидкістю ніж СТ за рахунок піттингоутворення.

ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

1. Бабіч Б. Н. Металеві порошки та порошкові матеріали: довідник / Б. Н. Бабіч, Є. В. Вершиніна, В. А. Глебов. Москва: ЕКОМЕТ, 2005. 520 с.
2. Беккерт М. Металографічне травлення [Текст]: довідник / М. Беккерт, Х. Клем, Лейпциг. Москва: Металургія, 1979. 336 с.
3. Алімов В. І., Дурягіна З. А. Корозія та захист металів від корозії. Донецьк-Львів: ТОВ Східний видавничий дім. 2012. 328 с.
4. Деркач Ф. А. Хімія. Львів: Львівський університет, 1968. 312 с.
5. Опейда Й., Швайка О. Глосарій термінів з хімії // Ін-т фізико-органічної хімії та вуглехімії ім. Л. М. Литвиненка НАН України, Донецький національний університет. Донецьк: Вебер, 2008. 758 с. ISBN 978-966-335-206-0.
6. Корозія металів. URL: https://elearning.sumdu.edu.ua/free_content/lectured:c025ee0d1cacd40c9b6db4f8ec2bad8c5184bb2c/latest/472199/index.html#:~:text=Основною%20причиною%20корозії%20є%20термодинамічна,хімічну%20взаємодію%20та%20електрохімічні%20явища. (дата звернення: 12.11.22).
7. Леговані сталі та сплави з особливими властивостями. URL: https://nmetau.edu.ua/file/legirovannye_stali_i_splavy_s_osobymi_svoystva_mi.pdf (дата звернення: 11.11.22).
8. Пахолюк А. П. Основи матеріалознавство і конструкційні матеріали: [підруч. для студ. вищ. навч. зал.] / А. П. Пахолюк, О. А. Пахолюк. Львів: Світ, 2005. 172 с. ISBN 966-603-387.
9. Підземна корозія. URL: <https://dlearn.pnu.edu.ua/data/users/8746/Pidzemna%20i%20morska%20korozia.pdf> (дата звернення: 10.11.22).

10. Сопрунюк П. М., Юзевич В. М. Діагностика матеріалів і середовищ. Енергетичні характеристики поверхневих шарів. Львів: ФМІ ім. Г. В. Карпенка НАН України, вид-во СПОЛОМ. 2005. 292 с.
11. Попович В. В. Технологія конструкційних матеріалів і матеріалознавство: [підручник для студ. вищ. навч. закл.] / В. В. Попович, В. В. Попович. Львів: Світ, 2006. 624 с. ISBN 966-603-452-2.
12. Похмурський В. І., Хома М. С. Корозійна втома металів та сплавів. Монографія. Львів: СПОЛОМ, 2008. 304 с.
13. Мала гірнича енциклопедія : у 3 т. / за ред. В. С. Білецького. Донецьк: Східний видавничий дім, 2013. Т. 3, 644 с.
14. Метали та сплави. Метод вимірювання твердості за Віккерс [Електронний ресурс]: ГОСТ 2999 - 75. Введ. 1976-07-01. Держстандарт СРСР, 1975.
15. Метали. Метод виміру твердості за Брінеллем. [Електронний ресурс]: ГОСТ 9012 - 59. Введ. 1960-01-01. Комітет стандартів, заходів та вимірювальних приладів при Раді Міністрів СРСР, 1959. 40 с.
16. Метали. Метод виміру твердості за Роквеллом. [Електронний ресурс]: ГОСТ 9013 - 59. Введ. 1969-01-01. Держстандарт СРСР, 1959. 8 с.
17. Corrosion-Resistant Lined Pump and Compressor Pipe / N. A. Bogatov, A. A. Bogatov and D. R. Salikhyanov // Steel in Translation. 11, 2014. Vol. 44. P. 867—869.