**ВЛИЯНИЕ ХРОМА НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ СТАЛИ .**

1. **Пассивность металлов.**

*Пассивностью* металлов называют состояние довольно высокой коррозионной стойкости , вызванное торможением анодного процесса электрохимической коррозии .

Повышенная коррозионная стойкость металлов может обуславливаться:

а) термодинамической устойчивостью металла ;

б) отсутствием в электролите деполяризатора;

в) затруднённостью доставки деполяризатора к поверхности металла;

г) сильным торможением протекания катодного процесса ;

и другими причинами .

Типичным примером пассивности металлов является резкое уменьшение скорости растворения железа в растворах азотной кислоты, наступающее при достаточно высокой её концентрации .

Пассивность наблюдается в определённых условиях у титана , алюминия , ***хрома***, молибдена , магния и других металлов . Очень многие металлы в той или иной степени в зависимости от условий склонны пассивироваться .

Наступление пассивного состояния металлов характеризуется следующими явлениями:

а) резким уменьшением скорости коррозии металла;

б) значительным смещением потенциала металла в положительную сторону : для железа от значений (-0.2)÷(-0.5)В к значениям +0.5÷(+1.0)В

для хрома - от (-0.4)÷(-0.6)В до +0.9В .

Смещение потенциала указывает на то , что при наступлении пассивности затормаживается протекание анодного процесса электрохимической коррозии . Пассивности металлов обычно соответствует высока степень анодного контроля коррозионного процесса.

*Пассиваторами* обычно являются :

а) окислители ;

б) анодная поляризация от внешнего источника постоянного электрического тока или при работе металла в качестве анода с другим металлом , являющимся катодом , которая в подходящих условиях при достижении определённого значения эффективного потенциала металла Vме и соответствующей ему анодной плотности тока i(а) может вызвать наступление пассивного состояния металла .

**2. Плёночная теория пассивности металлов .**

Согласно этой теории пассивное состояние металла обуславливается присутствием на его поверхности окисных плёнок .

Чаще всего эти плёнки представляют собой окислы Fe3O4 или Fe8O11на железе в HNO3 , смешанный окисел Cr2O3 и СrO2 на хроме в кислых средах .

Такая плёнка образуется в качестве превичного нерастворимого продукта анодного процесса на анодных участках , что происходит при потенциалах , более отрицательных, чем потенциал анодной реакции выделения кислорода , и приводит к сильному торможению анодного процесса .

Пассивная плёнка электропроводна и играет роль катода , в то время как анодный процесс протекает в порах плёнки под воздействием очень большой плотности тока , что создаёт условия для образования и перехода в раствор в небольшом количестве ионов металла высшей валентности .

Поры закрываются вследствие образования плёнки окислов и сова возникают в других местах , где имеет место растворение плёнки или её катодное восстановление . Явление пассивности представляет собой динамическое равновесие между силами , создающими защитную плёнку , и силами, нарушающими её сплошность (водородными и галоидными ионами , катодной поляризацией и др.) .

Коррозионная стойкость металла в пассивном состоянии зависит от совершенства образующейся защитной плёнки , количества и размеров её пор , а устойчивость пассивного состояния определяется устойчивостью защитной плёнки в данных условиях.

1. **Адсорбционная теория пассивности металлов.**

Эта теория предполагает возникновение на металлической поверхности мономолекулярных адсорбированных слоёв кислорода, окислителя и других веществ , сплошь заполняющих поверхность или наиболее активные участки поверхности (углы и рёбра кристаллической решётки и др.) .

Адсорбированный кислород насыщает валентности всех или наиболее активных поверхностных атомов и тем самым снижает его химическую активность . Защитное действие кислорода , адсорбированного даже на отдельные участки поверхности металла , может быть связано со значительным торможением анодного процесса растворения металла .

1. **Перепассивация металлов .**

Устойчивость пассивного состояния часто бывает ограничена определённой концентрацией окислителя или значением потенциала металла при его анодной поляризации , превышение которых приводит к возрастанию скорости коррозии . Нарушение пассивности металлов при окислительном воздействии коррозионной среды или при весьма сильной анодной поляризации называют перепассивацией .

Перепассивацию наблюдают у низколегированных сталей в HNO3 высокой концентрации , у нержавеющих сталей , хрома , никеля , хромистых и хромоникелевых сталей в растворах H2SO4 и проч.

Объясняется явление перепассивации тем, что при достаточном повышении анодного или окислительно-восстановительного потенциала среды изменяется характер анодного процесса - образуются ионы металла высшей валентности , дающие растворимые или неустойчивые соединения , что приводит к нарушению пассивного состояния и увеличению скорости растворения металла .Для железа и хрома такими ионами являются FeO4(2-) и CrO4(2-) , в которых железо и хром шестивалентны . Ионы высшей валентности в растворе под влиянием восстановителей и электродных процессов на на металле восстанавливаются затем до трёхвалентных , т. е. переходят в более устойчивую форму .

**Значение пассивности металлов.**

Пассивное состояние металлов имеет большое практическое значение. Коррозионная стойкость ряда металлов , например алюминия и магния в воздухе и воде , титана во многих коррозионных средах , часто бывает обусловлена их пассивностью .

Коррозионную стойкость металлов можно увеличить , легируя их другими более пассивными металлами . Так , например , легирование сталей хромом (13-18% Cr) делает их нержавеющими и кислотоустойчивыми .

На графике представлена кинетика коррозии хромоникелевой стали Х18Н9 в 50-% H2SO4 при 50°С.

Повышения коррозионной стойкости металлов можно достигнуть одним из трёх основных способов :

а) введением компонентов , способствующих образованию более совершенного экранирующего защитного слоя продуктов коррозии на поверхности сплава ;

б) введением компонентов , уменьшающих катодную активность ;

в) введением компонентов , уменьшающих анодную активность .

Примером первого способа легирования является повышение коррозионной стойкости углеродистой стали при легировании хромом , никелем , титаном и т. д. .

Установлено , что коррозионная стойкость твёрдых растворов , полностью гомогенных и при отсутствии заметной диффузии , при легировании менее устойчивого металла более устойчивым изменяется не непрерывно , а скачками :

Резкое изменение коррозионной стойкости происходит , когда концентрация легирующего элемента достигает 1/8 атомной доли или величины , кратной этому числу , т. е. 2/8 , 3/8 , 4/8 , и т. д. атомной доли- *правило n/8 Таммана.* Положение границы устойчивости (значение n) зависит не только от системы твёрдых растворов , но и от реагента , т. е. его агрессивности и внешних условий .) зависит не только от системы твёрдых растворов , но и от реагента , т. е. его агрессивности и внешних условий .

Правило Таммана было подтверждено на большом числе примеров , в том числе и на имеющих большое практическое значение технических сплавах , таких как Fe-Cr (n=1,2&3) Для некоторых систем твёрдых растворов в одном реагенте наблюдается несколько границ устойчивости , причём одной из них соответствует наиболее резкое уменьшение скорости коррозии (рис.4) .

Для объяснения границ устойчивости предложено существование сверхструктур (упорядоченного расположения атомов) в твёрдых растворах , при котором возможно появление защитных плоскостей в решётке сплава , обогащённых или сплошь занятых атомами устойчивого элемента (например Cr в твёрдом растворе Cr+Fe) . При действие реагента на сплав разрушается несколько атомных слоёв сплава до тех пор , пока не будут достигнуты эти защитные плоскости и скорость растворения сплава резко снизится .

Правило *n/8* Таммана позволяет рационально корректировать содержание легирующего элемента твёрдого раствора , вводимого в целях повышения коррозионной стойкости сплава . При этом следует учитывать возможность обеднения твёрдого раствора легирующим элементом за счёт связывания его другими компонентами сплава (хрома углеродом в карбиды) и в связи с этим необходимости введения в сплав дополнительного количества легирующего элемента для обеспечения необходимого содержания его в твёрдом растворе . Так содержание хрома в коррозионностойких хромистых сталях составляет 12-14 % при содержании углерода 0,1-0,2 % .

**6. Структурная гетерогенность сплавов .**

Гетерогенность сложно влияет на коррозионную стойкость сплавов .

Влияние анодной структурной составляющей сплава на коррозионную стойкость зависит от характера распределения анодной фазы в сплаве: если анодом является узкая зона границы зерна вследствие или обеднения в этой узкой зоне твёрдого раствора легирующим элементом (хромом) , или образование непрерывной цепочки , неустойчивой или затрудняющей образование новой фазы , или больших механических напряжений , возникающих при образовании избыточной фазы , то это приводит к интенсивной коррозии границ зёрен , т. е. к межкристаллитной коррозии .

Электрохимическая гетерогенность сплава в зависимости от условий может или не влиять на коррозионную стойкость металлов , или увеличивать , или уменьшать её .

Опытные данные по коррозии ряда металлов и сплавов , в том числе хромистых сталей , указывают на то , что величина зерна мало влияет на скорость коррозии . Исключения составляют случаи , когда на границе зёрен металла условия таковы , что коррозия может приобрести межкристаллитный характер . Увеличение размеров зерна заметно усиливает межкристаллитную коррозию , так как уменьшится длина границ зёрен , следовательно интенсивность коррозии возрастёт .

**7. Механический фактор.**

Приведённая ниже таблица наглядно демонстрирует изменение механических характеристик хромистой стали по сравнению с углеродистой :

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Характеристика | Сталь углеродистая (0.25%С) | Хромистая сталь (13%Cr) |
| Предел прочности ,  кг/мм^2 | 39 | 62 |
| Предел усталости при  N=5\*10^7 циклов ,  кг/мм^2 | 16.5 | 38 |
| Условный предел  коррозионной усталости  при N=5\*10^7 циклов ,  кг/мм^2  в пресной воде  в морской воде | 12  --- | 26  21 |

Как видно из таблицы , все вышеприведённые механические показатели для хромистой стали почти в 2 раза выше , чем для углеродистой . Не оставляет сомнений тот факт , что качественный уровень хромистой стали гораздо выше , чем углеродистой , хотя бы даже из-за возможности применения хромистой стали в морской воде .

**8. Кавитационное воздействие.**

При больших скоростях движения в жидкости образуются пространства с пониженным давлением в виде вакуумных пузырей . Гидравлические удары , возникающие при замыкании этих пузырей на поверхности металла , создают пульсирующие напряжения , которые разрушают не только защитные плёнки , но и структуру самого металла со скоростями иногда доходящими до 75 мм/год . Этот особый вид коррозии называют кавитационной коррозией . На кавитационную стойкость металлов и сплавов большое влияние оказывает механическая прочность , структура и состояние границ зёрен сплава .

Особой устойчивостью к кавитационной коррозии отличается сталь 30Х10Г10 , которая самоупрочняется в процессе кавитации .

Повышения коррозионно-кавитационной стойкости деталей машин достигают наряду с другими необходимыми мероприятиями ещё и повышением прочности и коррозионной устойчивости сплава (легирование хромом , никелем и др.) , а так же нанесением различных покрытий (наплавкой более стойки сплавов ,хромированием , с помощью армированных эпоксидных покрытий и др.) .

**Заключение.**

Следуя вышесказанному мы можем говорить о том , что даже незначительные добавки хрома в углеродистую сталь делают её коррозионностойкой , кислотостойкой , улучшают её механические характеристики (повышается пластичность с увеличением прочности) , повышается её термодинамическая устойчивость а следовательно значительно расширяют область применения этих сталей . Так стали типа Х13 - самые распространённые и наиболее дешёвые нержавеющие стали ; их применяют для бытовых назначений и в технике (лопасти гидротурбин , лопатки паровых турбин) . Стали эти хорошо свариваются . Из сталей 2Х13 и 4Х13 изготавливают детали повышенной прочности благодаря их хорошим механическим свойствам. Сталь Х17 можно применять как жаростойкую при рабочих температурах до 900°С , стали с содержанием Cr 25-28 % работают при температурах 1050-1150°С .

Большим недостатком этих сталей является то , что возникающая при перегреве (например при сварке) крупнозернистость не может быть устранена термической обработкой , так как в этих сталях нет фазовых превращений . Крупнозернистость создаёт повышенную хрупкость стали (порог хладноломкости переходит в область положительных температур).

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.**

Н. П. Жук «Курс коррозии и защиты металлов».

А. П. Гуляев «Металловедение».

Под редакцией Туманова А. Т. «Методы исследования механических свойств металлов».

А. В. Бакиев «Технология аппаратостроения».