

3.1 Теории жаростойкого легирования

В зависимости от механизма действия легирующей добавки:

- I. Ионы легирующего компонента входят в решетку окисла основного металла, уменьшая его дефектность и скорость диффузии в решетке.
- II. Легирующий компонент образует на поверхности сплава свой защитный окисел, препятствующий окислению основного металла.
- III. Легирующий компонент с основным металлом образует двойные окислы типа шпинелей, обладающие повышенными защитными свойствами.

I. ТЕОРИЯ УМЕНЬШЕНИЯ ДЕФЕКТНОСТИ ОКАЛИНЫ

(Вагнер, Хауффе и др.)

Малая добавка легирующего элемента (Me^*) должна окисляться с образованием ионов определенной валентности и, растворяясь в окисле основного металла (Me), уменьшать в нем концентрацию дефектов решетки.

Требования к Me^* :

- 1) необходимость большего сродства к кислороду, чем у основного металла (Me), т. е. $(\Delta G_T)_{Me^*_m O_{mn/2}} < (\Delta G_T)_{Me_m O_{mn/2}}$;
- 2) необходимость растворимости его окисла $Me^*_m O_{mn/2}$ в окисле основного металла $Me_m O_{mn/2}$;
- 3) при легировании металлов, образующих окислы с избытком металла, валентность ионов легирующего элемента n^* должна удовлетворять неравенству $n^* > n$, где n – валентность ионов Me ;
- 4) при легировании металлов, образующих окислы с недостатком металла, необходимо соблюдение неравенства $n^* < n$, а при $n^* \approx n$ желательно $r_{и^*} < r_{и}$;

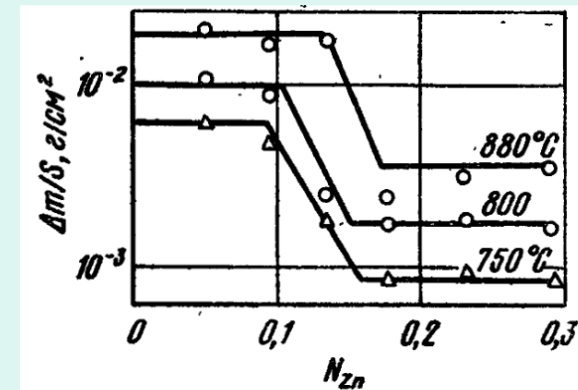
II. ТЕОРИЯ ОБРАЗОВАНИЯ ЗАЩИТНОГО ОКИСЛА ЛЕГИРУЮЩЕГО ЭЛЕМЕНТА

(А.А.Смирнов, Н.Д.Томашов и др.)

На поверхности сплава образуется защитный окисел легирующего элемента, затрудняющий диффузию реагентов и окисление основного металла.

Требования к Me^* :

- 1) $V_{OK} / V_{Me^*} \geq 1$;
- 2) должен иметь большее сродство к кислороду, чем основной металл, т. е. $(\Delta G_T)_{Me^*_m O_{mn/2}} < (\Delta G_T)_{Me_m O_{mn/2}}$;
- 3) $r_{и}^* < r_{и}$;
- 4) легирующий элемент должен образовывать окисел с высоким электрическим сопротивлением, затрудняющим движение в нем ионов и электронов;
- 5) окисел Me^* должен иметь высокие температуры плавления и возгонки, а также не образовывать низкоплавких эвтектик в смеси с другими окислами;
- 6) Me^* и Me должны образовывать твердый раствор.

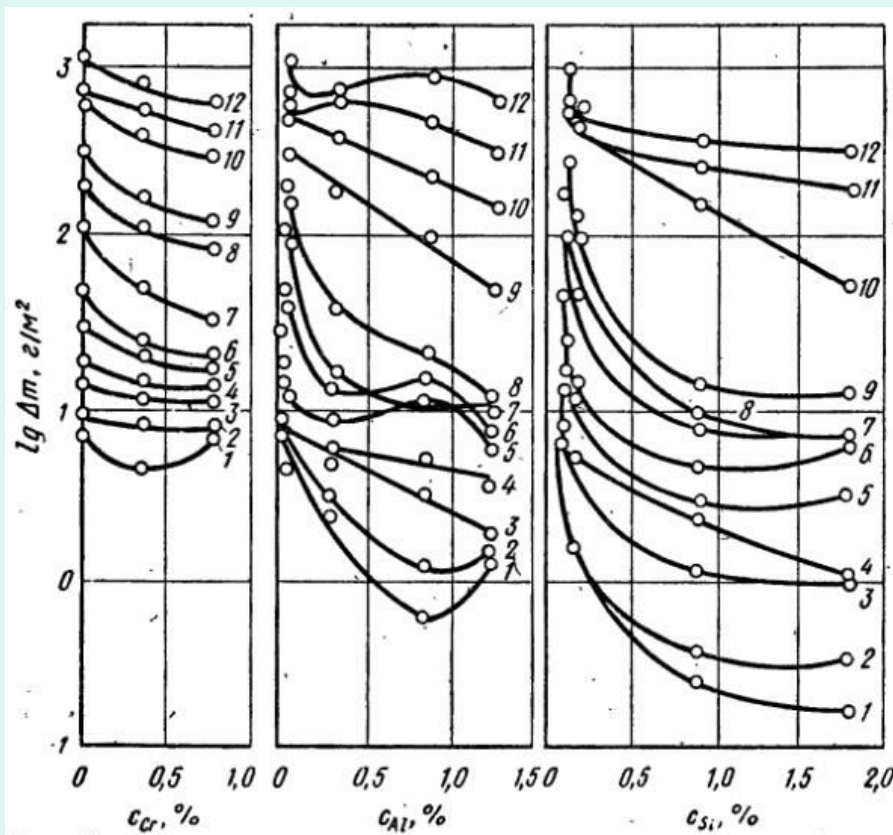


Зависимость удельного увеличения массы сплавов Cu+Zn после 5-ч окисления в кислороде от атомной доли цинка в сплаве

III. ТЕОРИЯ ОБРАЗОВАНИЯ ВЫСОКОЗАЩИТНЫХ ДВОЙНЫХ ОКИСЛОВ

(П.Д.Данков, В.И.Архаров и др.)

Легирующий элемент может образовывать с основным металлом двойные окислы типа шпинели, например $MtMe_2O_4$, обладающие более повышенными свойствами по сравнению с окислами компонентов сплава.



Зависимость удельного увеличения массы низкоуглеродистой стали, после 1-ч окисления в воздухе от содержания Cr, Al и Si при разных температурах, °С:

- | | |
|------------|-----------|
| 1 - 500; | 2 - 550; |
| 3 - 600; | 4 - 750; |
| 5 - 700; | 6 - 750; |
| 7 - 800; | 8 - 850; |
| 9 - 900; | 10 - 950; |
| 11 - 1000; | 12 - 1050 |

Тема 3 – Защита металлов от химической коррозии

Температура, при которой рентгенографически замечены первые следы вюстита в окисле

Чистое железо	575
Fe + 1,03 % Cr	600
Fe + 1,5 % Cr	650
Fe + 1,0 % Co	650
Fe + 10,0 % Co	700
Fe + 1,14 % Si	750
Fe + 0,4% Si + 1,1 % Al	800
Fe + 0,5% Si + 2,2 % Al	850

Рекомендации для III теории:

- 1) при образовании окисла со структурой шпинели $Mt_{3-c-x}Me_cO_4$, где ионы основного металла Mt могут иметь валентность 2 и 3, а примеси (концентрации c) содержат только двухвалентные ионы, равновесное число вакансий x° уменьшается с ростом c ;
- 2) если число вакансий $x \neq x^\circ$, число вакансий может быть уменьшено присадкой примеси Me ;
- 3) если Me дает, ионы двух валентностей (2 и 3), то тенденция к уменьшению числа вакансий при легировании металла Mt металлом Me появляется только в том случае, если у Me меньшая склонность к образованию трехвалентных ионов, чем у основного металла Mt .

Тема 3 – Защита металлов от химической коррозии

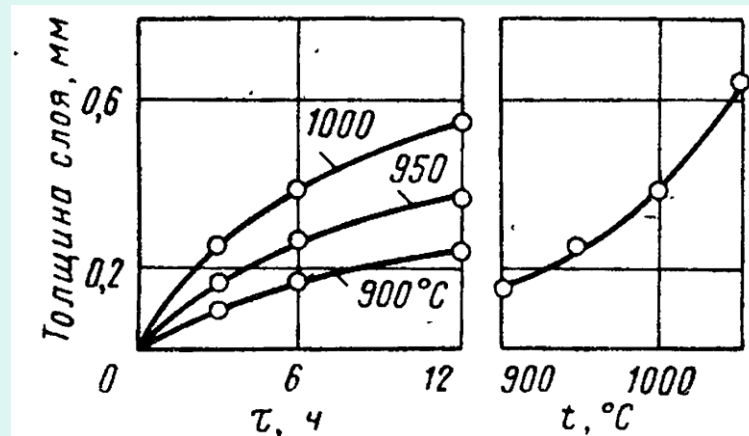
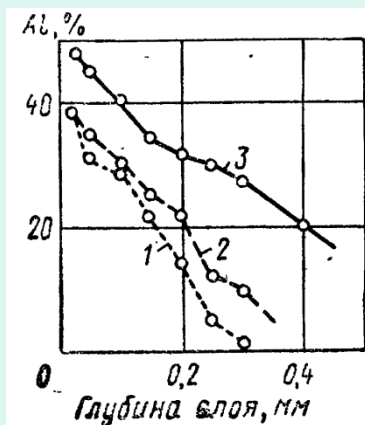
3.2 Поверхностное легирование

Диффузионное насыщение поверхности металлов можно производить:

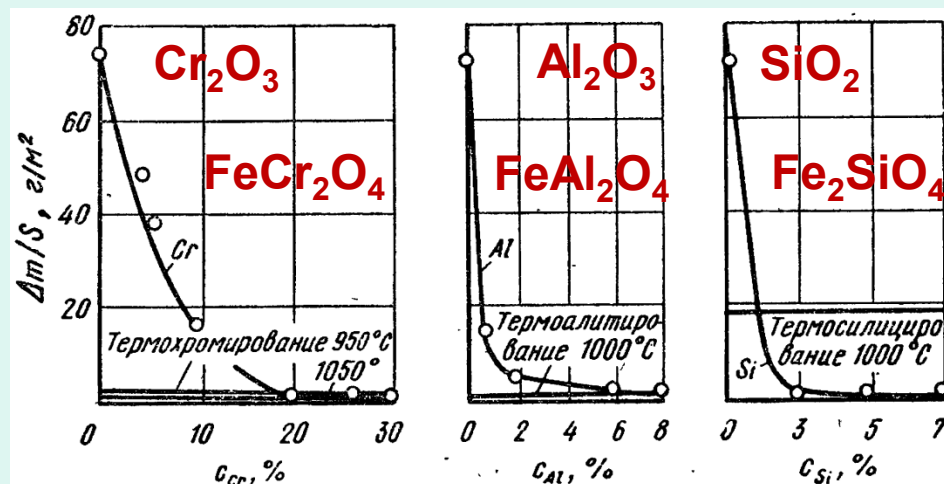
- из твердой фазы,
- из газообразной фазы,
- из жидкой фазы.

Концентрации Al по глубине слоя при разных режимах алитирования стали 10 в порошкообразной смеси:

- 1 — 6 ч; 900 °С;
- 2 — 6 ч; 1000 °С;
- 3 - 12 ч; 1000 °С



Алитирование стали 10 (в течение 6 ч) смесью 99,5% железоалюминиевого сплава + 0,5% NH₄Cl



Влияние поверхностного легирования на жаростойкость низкоуглеродистой стали в воздухе (t = 10 ч) при 900 °С

3.3 Изменение состава и свойств коррозионной среды

Ингибиторы - химические соединения или композиции на их основе, введение которых в небольших количествах (до 1% масс.) в коррозионную среду резко снижает скорость коррозии.

Различают **по химическому составу**:

- органические,
- неорганические,

по условиям применения:

- жидкофазные (ингибиторы для растворов),
- летучие ингибиторы, дающие защитный эффект в условиях атмосферной коррозии.

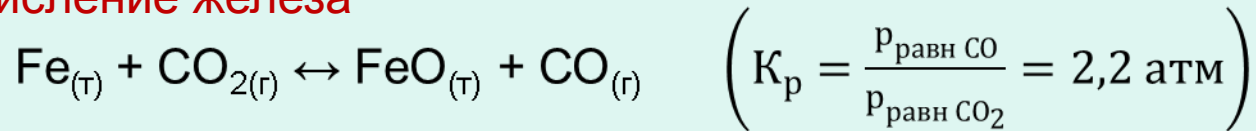
Газовые среды (смеси), в которых исключена термодинамическая возможность протекания химических процессов между металлом и средой называют **защитными атмосферами**.

Тема 3 – Защита металлов от химической коррозии

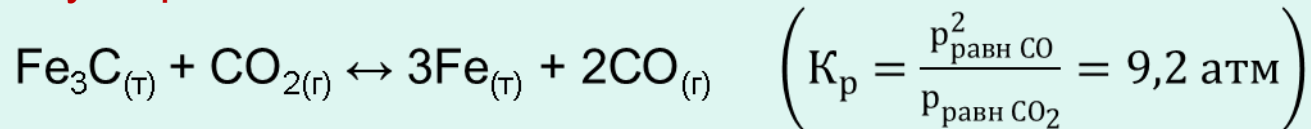
Защитные атмосферы для стальных изделий - это атмосферы, не вызывающие окисления, обезуглероживания и науглероживания, а также наводороживания.

Пример! При 900 °С на железе протекают две реакции:

окисление железа



обезуглероживание стали



Типы применяемых защитных атмосфер:

- азот — оксид углерода (II) — водород;
- водород — водяной пар — азот;
- водород — водяной пар — оксид углерода (II) — азот и др.

Тема 3 – Защита металлов от химической коррозии

3.4 Защитные покрытия

Подразделяют на:

- металлические,
- неметаллические (неорганические, органические).

Металлы покрытий: Zn, Al, Sn, Cd, Cr и др.

Методы нанесения металлических покрытий:

- Электролиз,
- Металлизация,
- Горячий метод,
- Химический,
- Термодиффузионный,
- Газофазный,
- Плакирование.

Общие требования для покрытий:

- высокая адгезионная способность,
- износостойкость,
- твердость,
- герметичность (сплошность, беспористость и непроницаемость для агрессивной среды).



Тема 3 – Защита металлов от химической коррозии

Неорганические покрытия:

- конверсионные,
- портландцементные,
- силикатные эмали.

Органические защитные покрытия:

- лаки,
- краски,
- полимерные др.