

## ГЛАВА IV

# КОРРОЗИЯ ОСНОВНЫХ КОНСТРУКЦИОННЫХ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ

В настоящее время применяют конструкционные сплавы на основе железа, алюминия, магния, меди, титана, бериллия, никеля, ниобия, циркония, молибдена, цинка и некоторых других металлов.

Конструкционные материалы на основе железа – чугуны и стали – являются самыми распространенными конструкционными материалами как по объему их производства, так и по частоте использования.

### 1 Коррозия железа и его сплавов

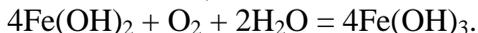
Стандартный электродный потенциал железа

$$\varphi^0_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} = -0,44 \text{ В} \quad \text{и} \quad \varphi^0_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}} = -0,037 \text{ В}.$$

Поэтому при коррозии железа в раствор переходят катионы  $\text{Fe}^{2+}$ .

В водопроводной воде в присутствии кислорода воздуха стационарный потенциал железа равен  $-0,40 \text{ В}$ , а в 3% растворе хлорида натрия до  $-0,50 \text{ В}$ . Поэтому железо может корродировать и с кислородной, и с водородной деполяризацией.

В нейтральных растворах коррозия железа протекает преимущественно с кислородной деполяризацией. Образующиеся при этом первичные продукты коррозии – катионы  $\text{Fe}^{2+}$  и анионы  $\text{OH}^-$  – взаимодействуют с образованием гидроксида железа (II), который окисляется кислородом воздуха в присутствии воды до гидроксида железа (III) :



При дальнейшем преобразовании этих продуктов образуется ржавчина. Образование ржавчины происходит в растворе в непосредственной близости от корродирующей поверхности. Она покрывает металл рыхлым слоем и обладает плохим сцеплением с металлической поверхностью, поэтому плохо защищает железо от коррозии. Состав ржавчины может быть переменным и его выражают общей формулой



где  $n$ ,  $m$ ,  $q$  – целые числа.

Железо не является коррозионностойким материалом. В атмосферных условиях скорость его коррозии в 5–10 раз больше скорости коррозии цинка, никеля, меди.

Практически все конструкционные материалы на основе железа содержат в своем составе углерод. В зависимости от содержания углерода сплавы на основе железа подразделяются на стали и чугуны. В сталях содержание углерода не превышает 2,03 %. Чугуны имеют в своем составе более 2,03 % углерода. Такие стали и чугуны относят к углеродистым сплавам. Стали и чугуны, содержащие наряду с углеродом легирующие элементы Cr, Al, Ni, Si и другие, относят к легированным сплавам.

### **Железоуглеродистые сплавы**

Коррозия железа и сплавов на его основе в присутствии кислорода зависит от его содержания в воде (рис.19). При повышении концентрации кислорода в воде скорость коррозии сначала увеличивается, достигая максимального значения при содержании кислорода 16 см<sup>3</sup>/л, а затем уменьшается. Уменьшение скорости

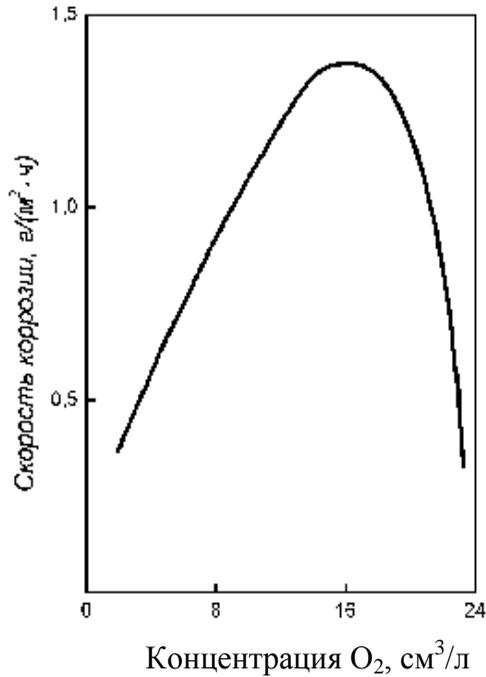


Рисунок 19 – Влияние концентрации кислорода на скорость коррозии стали в дистиллированной воде при 25<sup>0</sup>С

коррозии связано с пассивацией железа кислородом вследствие образования адсорбционной пассивной или оксидной пленки.

Большое влияние на скорость коррозии железа оказывает рН раствора (рис. 20). В кислых средах при повышении рН до 4 скорость коррозии уменьшается. А при рН = 4–9,5 остается постоянной. Это связано с тем, что при этих значениях рН железо корродирует с кислородной деполяризацией и образуется гидроксид

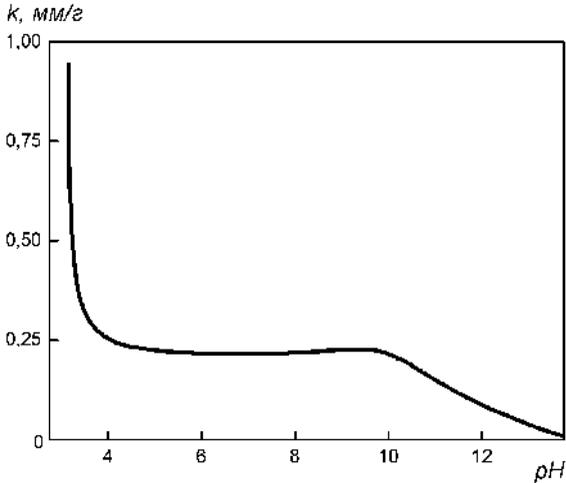


Рисунок 20 – Влияние pH на скорость коррозии железа в воде

железа (II), насыщенный раствор которого имеет  $\text{pH} = 9,5$ . Поэтому в области  $\text{pH} = 4,5 - 9,5$  у пограничного с железом слоя раствора  $\text{pH}$  равен 9,5, что и определяет постоянство скорости коррозии железа. При увеличении  $\text{pH}$  раствора выше 9,5 у пограничного слоя раствора  $\text{pH}$  также увеличивается, в результате чего железо пассивируется и скорость коррозии уменьшается.

При большой концентрации щелочи и повышенной температуре скорость коррозии железа увеличивается. Процесс протекает с образованием анионов  $\text{FeO}_2^-$  и выделением водорода.

В неокислительных кислотах – соляной, разбавленной серной и других – коррозия железа и сплавов на его основе протекает с водородной деполаризацией. Продукты коррозии – соли железа – растворимы и переходят в раствор.

Скорость коррозии железа в соляной кислоте с увеличением ее концентрации повышается. Повышение

температуры также приводит к увеличению скорости коррозии железа в соляной кислоте.

При повышении концентрации серной кислоты скорость коррозии железа сначала увеличивается, достигая максимального значения при концентрации около 50%, а затем уменьшается (рис. 21.). В 70–100% растворах  $H_2SO_4$  железо пассивируется и коррозия не происходит.

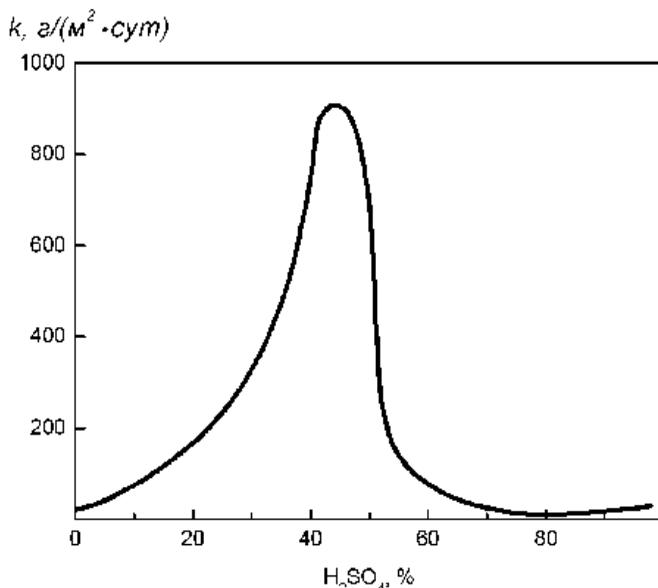


Рисунок 21 – Влияние концентрации  $H_2SO_4$  на скорость коррозии железа

При повышении концентрации азотной кислоты скорость коррозии сплавов железа сначала повышается (примерно до 30%), а затем уменьшается и при концентрации кислоты около 50 % железо пассивируется (рис.22). При концентрации азотной кислоты 94–100%

железоуглеродистые сплавы вследствие явления перепассивации вновь сильно разрушаются.

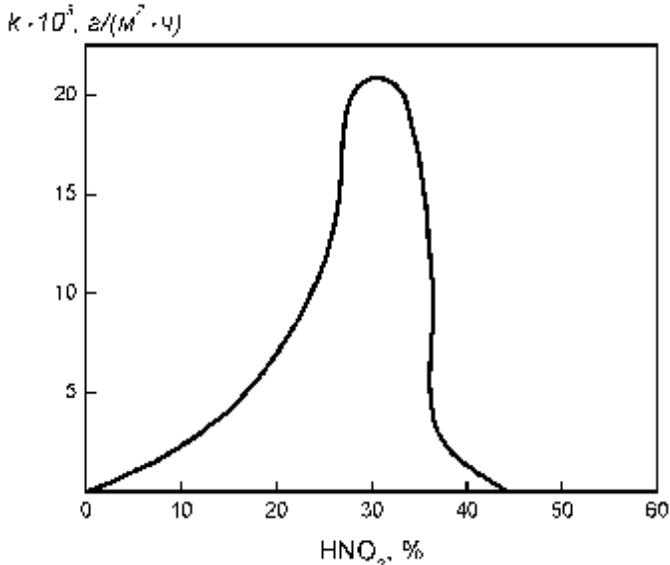


Рисунок 22 – Влияние концентрации  $\text{HNO}_3$  на скорость малоуглеродистой стали

В растворах уксусной, муравьиной, щавелевой и других органических кислот железо и его сплавы разрушаются, причем коррозия резко возрастает с повышением температуры и улучшением доступа кислорода.

На скорость коррозии железа в растворах кислот большое влияние оказывает природа аниона. Введение в раствор серной кислоты анионов  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$  уменьшает скорость коррозии. Влияние этих анионов связывают с их адсорбцией на поверхности железа, в результате чего тормозятся катодный и анодный процессы и скорость коррозии уменьшается.

На скорость коррозии железа в растворах кислот большое влияние оказывают многие органические вещества. Действие органических ингибиторов связано с их адсорбцией. Наиболее эффективными ингибиторами коррозии железа в растворах кислот являются органические соединения, содержащие серу, азот, фосфор, кислород, а также соединения с ненасыщенными связями. В настоящее время в промышленности находят широкое применение такие ингибиторы, как ПБ-5, ПКУ, БА-6, катапин, И-1-В, И-2-В, КПИ, ХОСП-10 и др.

В 30% растворах щелочей сплавы железа устойчивы (рис. 23) вследствие их пассивации. С повышением температуры и концентрации щелочи скорость коррозии сплавов железа возрастает, что связано

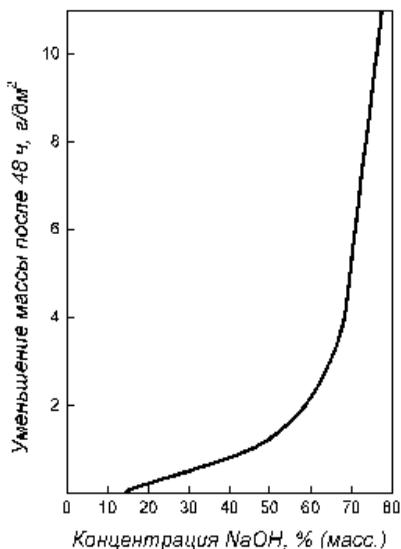


Рисунок 23 – Зависимость скорости коррозии листового железа в кипящих растворах NaOH от их концентрации

с разрушением защитных пленок вследствие образования растворимых ферритов.

В растворах солей устойчивость железоуглеродистых сплавов зависит от электропроводности и концентрации раствора, содержания кислорода, природы катионов и анионов. С увеличением концентрации NaCl в растворе скорость коррозии железоуглеродистых сплавов сначала возрастает, а затем падает (рис. 24). Объясняется это тем, что вследствие увеличения концентрации соли возрастает электропроводность раствора, а следовательно, и скорость коррозии. Замедление скорости коррозии при дальнейшем увеличении концентрации соли в растворе связано с резким снижением в нем концентрации кислорода, растворимость которого при этом уменьшается.

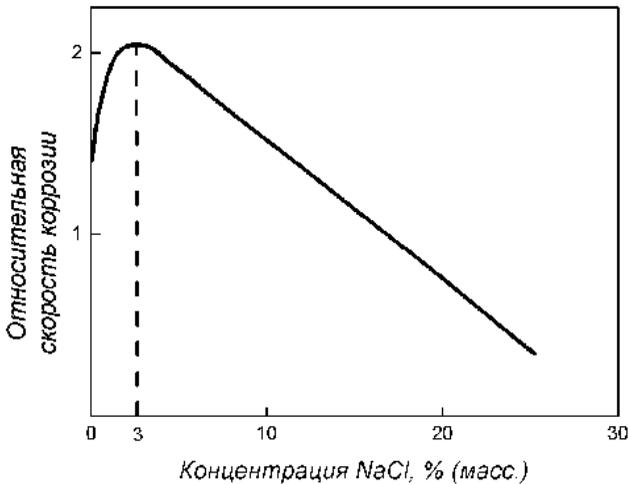


Рисунок 24 – Влияние концентрации нейтрального раствора соли (NaCl) на скорость коррозии железа при 18<sup>0</sup>С

В растворах хлоридов, сульфатов и нитратов щелочных металлов железоуглеродистые сплавы разрушаются вследствие образования растворимых продуктов коррозии. Аналогично идет разрушение сплавов в растворах карбонатов и фосфатов щелочных металлов, несмотря на образование нерастворимых пленок, потому что они не являются защитными из-за пористости. Влияние природы аниона на скорость коррозии железоуглеродистых сплавов показано на рис. 25, из которого видно, что наибольшую коррозионную активность имеют ионы фтора и хлора.

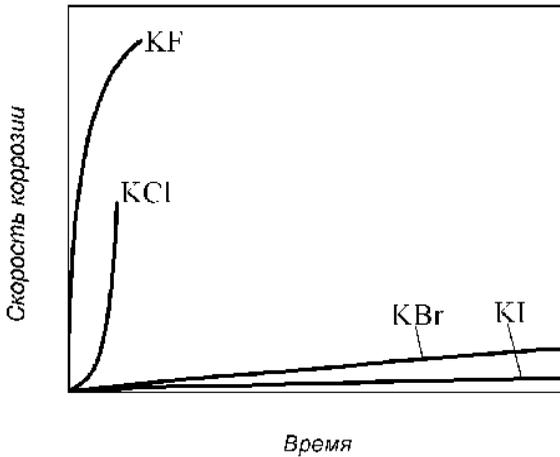
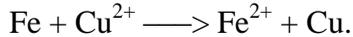


Рисунок 25 — Влияние природы аниона солей галогеноводородных кислот на скорость коррозии железоуглеродистых сплавов

Железоуглеродистые сплавы устойчивы в растворах солей, обладающих окислительными свойствами. Например, растворы, содержащие 1–2 г/л хроматов или перманганатов, пассивируют сплавы. В растворах солей, подвергающихся гидролизу ( $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{MgCl}_2$  и др.),

железоуглеродистые сплавы разрушаются под действием образующейся при гидролизе кислоты.

Разрушение сплавов происходит под действием растворов солей, катион которых более электроположителен, чем железо:



### **Легируемые стали**

В настоящее время основным конструкционным материалом является сталь. Для придания сталям определенных механических свойств или коррозионной стойкости в их состав вводят легирующие элементы. Легирующие элементы образуют с железом твердые растворы, а взаимодействуя друг с другом или с примесными элементами – неметаллические включения или избыточные фазы.

В низколегированных сталях суммарное содержание легирующих элементов (меди, хрома, никеля, кремния, алюминия и др.) составляет около 3 % и вводят их в основном для придания сталям определенных механических или технологических свойств. Эти стали имеют ограниченное применение, так как обладают некоторым преимуществом по коррозионной стойкости перед обычными железоуглеродистыми сталями лишь в слабоагрессивных средах (промышленной атмосфере, морской воде, некоторых органических средах, некоторых газовых средах при высокой температуре и др.).

Изменение содержания основных легирующих элементов в низколегированных сталях не оказывает существенного влияния на скорость коррозии с кислородной и водородной деполяризацией. Примесь серы заметно повышает скорость коррозии низколегированных сталей в атмосферных условиях и в кислотах. Это связано

с облегчением анодного процесса растворения железа и уменьшением перенапряжения водорода в присутствии сероводорода, образующегося при взаимодействии сульфидных включений FeS, MnS с водой и кислотами. Легирование низкоуглеродистой стали около 0,3–0,8 % Cu заметно повышает ее коррозионную стойкость в атмосферных условиях. Влияние меди связывают с образованием на поверхности стали пленки продуктов коррозии с высокими защитными свойствами.

Стали с высокой коррозионной стойкостью содержат большие количества хрома, никеля и кремния (высоколегированные стали). Эти легирующие элементы облегчают переход сталей в пассивное состояние.

В особую группу следует выделить коррозионностойкие стали, в состав которых обязательно входит хром в количестве 12 и более (до 30) масс. %. Стали указанной группы разработаны специально для эксплуатации в особо агрессивных условиях, что характерно для химической промышленности, где углеродистые и низколегированные стали нестойки.

Наибольшее распространение получили хромистые и хромоникелевые аустенитные нержавеющие стали.

**Высокохромистые стали.** При введении в сталь хром с железом образуют твердые растворы замещения на основе кристаллической решетки феррита и аустенита, а также карбиды хрома и интерметаллическое соединение с железом –  $\sigma$ -фазу, содержащую 50% (ат.) хрома. Находящийся в твердом растворе хром способствует возникновению и сохранению пассивной пленки в окислительных средах.

В системе Fe–Cr реализуется правило Таммана, согласно которому скачкообразное повышение устойчивости сплава происходит при доле благородных

или коррозионноустойчивых атомов в сплаве, равной  $n/8$ , где  $n$  – целое число (1,2,3,4,6).

Сплавы железо – хром, содержащие 11,8 масс. % Cr, имеют в решетке твердого раствора  $1/8$  долю атомов Cr. При этом появляется первая граница устойчивости, характеризующаяся стойкостью хромистой стали к холодной разбавленной  $\text{HNO}_3$ . При содержании 23,7 масс. % Cr, что соответствует  $2/8$  атомным долям хрома в сплаве, появляется вторая граница устойчивости, характеризующаяся стойкостью хромистой стали в горячей разбавленной  $\text{HNO}_3$ .

Около 35,8 масс. % Cr, то есть приблизительно  $3/8$  атомных долей хрома в сплавах, появляется граница устойчивости к таким активным средам, как царская водка.

Скачкообразное увеличение коррозионной стойкости сплавов Fe–Cr при достижении 12 % Cr обусловлено происходящими при этой концентрации изменениями состава и свойств пассивирующей пленки. Так, пассивирующие слои сплавов с низким содержанием хрома состоят из оксидов железа. Они близки по своему составу к оксидам, образующимся на поверхности чистого железа. В сплавах, содержащих более 12 % Cr, внешние (контактирующие с раствором) слои пассивирующей пленки обогащены хромом, входящим в состав оксида  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . В неокислительных кислотах (соляной, разбавленной серной) при увеличении содержания хрома скорость коррозии стали увеличивается, в то время как в окислительных кислотах, например азотной кислоте, понижается (рис.26). В растворах азотнокислых солей и аммиака хромистые стали стойки. В растворах щелочей хромистые стали стойки лишь при невысоких температурах.

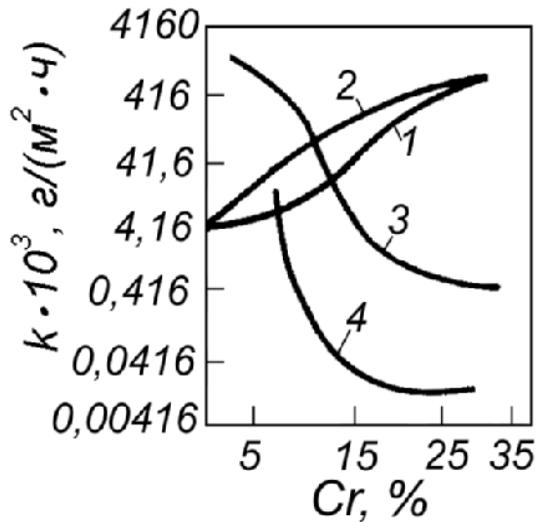


Рисунок 26 – Влияние содержания хрома на скорость коррозии стали в растворах кислот:

1 – HCl; 2 – 5 % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; 3 – 5 % HNO<sub>3</sub>; 4 – 35 % HNO<sub>3</sub>

Сернистая кислота разрушает эти стали. Органические кислоты (муравьиная, винная, щавелевая), особенно при нагревании, также разрушают эти стали. Коррозионная стойкость хромистых сталей зависит также от состояния поверхности. Наибольшей коррозионной стойкостью при всех прочих равных условиях обладает полированная или тонкошлифованная поверхность. При нарушении целостности пассивной пленки (царапины и другие повреждения) обычно возникает местная коррозия хромистых сталей.

Основным недостатком хромистых сталей является их высокая склонность к хрупкому разрушению. Для преодоления этого недостатка коррозионностойкие стали легируют никелем. Благодаря высокой прочности, пластичности и коррозионной стойкости никель используют и как основу для изготовления

коррозионностойких конструкционных материалов.

**Хромоникелевые аустенитные стали.** Введение никеля в нержавеющие хромоникелевые стали расширяет аустенитную область и улучшает их механические свойства.

Наибольшее применение в промышленности находят хромоникелевая сталь типа 18Cr – 8 Ni и ее модификации. Более 70 % всех производимых нержавеющих сталей являются сталями аустенитного класса, содержащими  $\geq 17\%$  хрома и свыше 10 % никеля.

В отличие от хромистых сталей хромоникелевые аустенитные стали хорошо поддаются сварке, обладают высокой пластичностью. Высокая коррозионная стойкость хромоникелевых сталей обусловлена в основном хромом. Введение никеля несколько повышает коррозионную стойкость этих сталей в неокислительных и слабоокислительных средах. Хромоникелевые аустенитные стали устойчивы в растворах  $\leq 65\%$   $\text{HNO}_3$  при комнатной температуре; при кипении в концентрированной кислоте стали имеют низкую коррозионную стойкость из-за наступления перепассивации. В слабых кислотах, например борной, лимонной, пикриновой, молочной и др. стали имеют высокую коррозионную стойкость. Хромоникелевые стали корродируют в соляной, разбавленной серной, ледяной, уксусной кислоте при кипении, в сернистой кислоте, а также в кипящих растворах щавелевой и муравьиной кислот.

Большой недостаток нержавеющих сталей – их склонность в определенных условиях к межкристаллитной (МКК), точечной, щелевой коррозии и коррозионному растрескиванию.

**Межкристаллитная коррозия** является одним из наиболее опасных видов местной коррозии, приводящей к

избирательному разрушению границ зерен, что сопровождается потерей прочности и пластичности сплава (часто без изменения внешнего его вида) и преждевременным разрушением конструкций.

Причиной склонности сплавов к МКК чаще всего являются структурные превращения на границах зерен, которые превращают эту узкую зону в мало поляризующийся анод, который и подвергается усиленному коррозионному разрушению.

В настоящее время межкристаллитную коррозию сплавов связывают: а) с коррозией обедненной зоны твердого раствора; б) с коррозией интерметаллических соединений или карбидов, выделившихся в виде непрерывной цепочки по границам зерен; в) с коррозией под напряжением при выпадении структурных составляющих по границам зерен с ббльшим удельным объемом, чем матрицы.

В соответствии с теорией обеднения причиной МКК нержавеющей сталей является образование обедненной хромом зоны по границам зерен вследствие выделения при отпуске закаленной стали карбидов хрома, феррита или интерметаллического соединения FeCr ( $\sigma$ -фазы).

Наиболее часто межкристаллитная коррозия нержавеющей сталей связана с выпадением карбидов хрома при отпуске по границам зерен, в результате чего концентрация хрома в твердом растворе вблизи карбидов резко уменьшается. Дальнейший рост карбидов происходит вследствие диффузии углерода и хрома из твердого раствора к границам зерен. В связи с тем, что при отпуске скорость диффузии углерода намного выше скорости диффузии хрома, в образовании карбидов участвует весь углерод твердого раствора, в то время как в реакции образования карбида участвует только хром,

находящийся в твердом растворе около границ зерен. В результате этого при данной температуре отпуска через некоторый промежуток времени по границам зерен образуется обедненная хромом область. Содержание хрома в обедненной зоне составляет менее 12 %, поэтому ее коррозионная стойкость ниже, чем тела зерна, что и определяет склонность стали к межкристаллитной коррозии.

На склонность нержавеющей сталей типа 12Х18Н9 к межкристаллитной коррозии большое влияние оказывает содержание углерода. При отпуске стали при 570<sup>0</sup>С выпадение карбидов хрома не происходит только при содержании углерода менее 0,015 %. При большем содержании углерода при отпуске может происходить выпадение карбидов хрома по границам зерен, в результате чего сталь приобретает склонность к межкристаллитной коррозии. С повышением содержания углерода количество выпадающих по границам зерен карбидов хрома увеличивается и склонность ее к межкристаллитной коррозии повышается. Из теории обеднения следует, что легирование хромоникелевых сталей элементами, связывающими углерод в устойчивые карбиды (титан, ниобий, тантал), резко понижает их склонность к МКК.

Для предотвращения склонности хромоникелевых сталей типа 12Х18Н9 к межкристаллитной коррозии рекомендуется:

- а) легирование карбидообразующими элементами – титаном, ниобием, танталом, – которые обладают большим сродством к углероду, чем хром. Содержание титана должно быть больше содержания углерода приблизительно 5 раз, а ниобия в 10 раз;
- б) снижение содержания углерода до 0,015 % и менее;

- в) закалка с  $1050 - 1100^{\circ}\text{C}$ ; при этом углерод и хром находятся в твердом растворе;
- г) длительный нагрев при  $870^{\circ}\text{C}$ ; при этом происходит коагуляция карбидов хрома, нарушается сплошность карбидной сетки и выравнивается концентрация хрома, в результате чего повышается пассивируемость зон около границ зерен.

Высокохромистые нержавеющие стали обнаруживают склонность к ММК после закалки с  $900-1100^{\circ}\text{C}$ . Так, например, сталь 12X17 после закалки подвергается межкристаллитной коррозии в растворах  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HNO}_3 + \text{HF}$ , в растворе  $\text{NaCl}$  и т.д. Склонность этих сталей к межкристаллитной коррозии связана с выпадением в процессе охлаждения карбидов хрома по границам зерен и обеднением твердого раствора хромом. Для предупреждения этой коррозии высокохромистые стали следует после закалки подвергать высокому отпуску при  $600-800^{\circ}\text{C}$ . При этом происходит коагуляция карбидов и обогащение хромом границ зерен. Легирование титаном – также хороший способ борьбы с МКК этих сталей.

Межкристаллитная коррозия, сконцентрированная на узкой зоне (от сотых до десятых долей миллиметра) на границе сварной шов – основной металл, называется **ножевой коррозией**. Она может развиваться с большой скоростью. Ножевой коррозии могут быть подвержены и нержавеющие стали, содержащие титан и ниобий. Это связано с тем, что в узкой околошовной зоне, нагретой до высокой температуры (около  $1300^{\circ}\text{C}$ ), карбиды титана, ниобия и хрома переходят в раствор, а при быстром охлаждении вследствие контакта с ненагретым металлом не успевают выделиться, в результате чего углерод остается в твердом растворе и создаются условия выпадения карбидов хрома при нагреве стали  $600-750^{\circ}\text{C}$ .

Для предотвращения коррозионного растрескивания хромоникелевых аустенитных нержавеющей сталей применяют электрохимическую катодную защиту; повышают содержание никеля до 35–40%; проводят обескислороживание среды; снижают содержание азота и фосфора.

**Жаростойкие сплавы на основе железа.** Сплавы на основе железа широко применяются при повышенных температурах. Жаростойкие сплавы устойчивы к газовой коррозии. Однако к ним могут предъявляться и ряд дополнительных требований. Сплавы могут быть просто жаростойкие, жаростойкие и одновременно жаропрочные, жаростойкие с определенными механическими и технологическими свойствами (например, с повышенным пределом ползучести, с высоким омическим сопротивлением и т.д.).

Хром увеличивает химическое сопротивление железных сплавов к газовой коррозии. Скачкообразное повышение устойчивости хромистых сталей от содержания в них хрома обнаружено и при определении их жаростойкости (рис. 27).

Границы переходов в устойчивое состояние могут несколько сдвигаться.

На коррозионную стойкость хромистых сталей большое влияние оказывают содержание углерода и термическая обработка. После закалки хром и углерод находятся в твердом растворе, и сталь обладает высокой коррозионной стойкостью. При отпуске после закалки выпадают карбиды хрома, причем 1% С может связать около 10–12% Cr. В результате этого содержание хрома в твердом растворе уменьшается, а коррозионная стойкость стали понижается. Чем выше температура отпуска, тем больше выпадает карбидов хрома и тем ниже

коррозионная стойкость стали. При отжиге карбиды хрома целиком выпадают из твердого раствора. Поэтому для

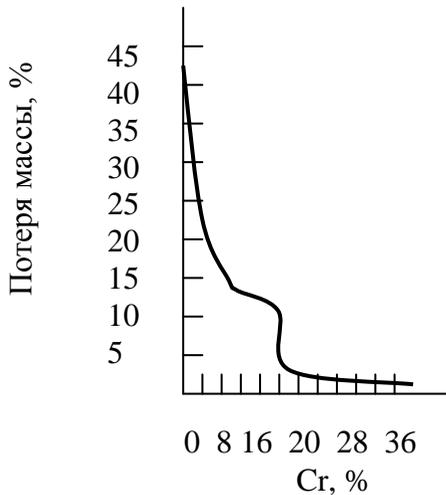


Рисунок 27 – Относительная скорость окисления сплавов на воздухе (48 часов, 1000<sup>0</sup>C) в зависимости от содержания хрома в сплаве

обеспечения высокой коррозионной стойкости хромистой стали с увеличением содержания углерода необходимо вводить дополнительные количества хрома.

Жаростойкость хромистых сталей определяется содержанием в них хрома, что видно из табл. 7.

Хромистые стали 4–6 % Cr считаются полужаростойкими. Вследствие своей доступности и повышенной, по сравнению с углеродистыми сталями, коррозионной устойчивостью они широко применяются для изготовления крекинг–установок, котлов паронагревателей. Отдельные марки этого типа сплавов, содержащие присадки Mo и V, обладают повышенной устойчивостью к водородной коррозии и применяются в установках для синтеза аммиака. В атмосфере топоч–

Таблица 7 – Влияние содержания хрома в стали на жаростойкость

Содержание хрома, масс. %	Температура устойчивой работы, °С
5–6	600–650
14–15	800
17	1000
25	1100
30	1200

ных газов с содержанием в них сернистых соединений эти сплавы могут работать при температуре 500–600°С.

Добавление к хромистым сплавам молибдена (1–1,5%), а также Ni и Ti повышает их жаропрочность, т.е. возможность работать в нагруженном состоянии при высоких температурах. Это является очень важным фактором, так как простые хромистые стали, обладая высокой жаростойкостью, имеют низкую жаропрочность (табл. 8).

Таблица 8 – Жаростойкость и жаропрочность хромистых сталей

Марка стали	Жаростойкость. Температура образования окалины, °С	Жаропрочность. Температура работы, °С
1X13	750	500
12X17	870	525
15X25	1100	550
12X13	800	550–600
40X9C2	850	600–650
20X23H18	1050	1000

*Сильхромы* – это железные сплавы, легированные хромом и кремнием. При добавлении кремния к

хромистым сталям их жаростойкость и жаропрочность значительно повышаются.

Сильхромы с малым содержанием углерода (до 0,25 %) применяются реже из-за сравнительно невысокой жаропрочности. Если содержание хрома в сплаве 20% , то добавочное легирование кремнием не дает заметного эффекта. Наибольшее применение нашли сильхромы с содержанием углерода 0,3–0,5 %.

Сильхромы широко применяются в химической промышленности для установок, работа которых протекает при повышенных температурах и сопровождается высокими требованиями к жаропрочности материалов. Это, например, рекуператоры, теплообменники, пароперегреватели, колосниковые решетки и т.д.

*Хромали и фехрالي* – это хромистые стали, дополнительно легированные алюминием. Их состав: хромали – (15–30%) Cr; (1–7%) Al; до 1 % Si; до 0,25 % C; фехрالي – (4–14%) Cr; (1–7%) Al; до 1 % Si; до 0,25 % C.

Таким образом, хромали характеризуются более высоким содержанием хрома. Примесь алюминия более эффективно повышает жаростойкость железного сплава, чем добавка хрома ( рис. 28). Железный сплав с 7–10% Al (без хрома) уже устойчив к окислению на воздухе при температурах до 1100–1200<sup>0</sup>С, приближаясь по жаростойкости к нихрому с 80 % Ni и 20% Cr.

Как видно из рис. 28, сильное снижение скорости газовой коррозии на воздухе при 1200<sup>0</sup>С для системы Fe–Cr наблюдается при 30% Cr, в то время как в системе Fe–Al – при 8% Al. Однако железоалюминиевые сплавы очень хрупки, плохо коуются и не технологичны.

В химической промышленности сплавы на основе железо–хром–алюминий нашли широкое применение и служат заменителями нихрома. Это одни из самых жаростойких сплавов. Хромаль стоек до 1200<sup>0</sup>С, фехраль

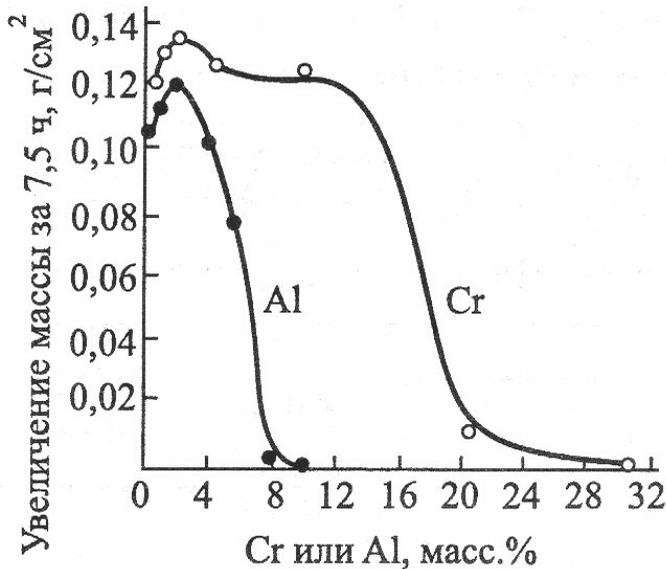


Рисунок 28 – Зависимость скорости окисления сплавов Fe–Cr и Fe–Al на воздухе при  $1200^{\circ}\text{C}$  от содержания в сплаве легирующего компонента

более дешевый – до  $1000^{\circ}\text{C}$ . Оба сплава хорошо противостоят разрушению в окислительной атмосфере, менее стойки в восстановительной атмосфере ( $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ) и неустойчивы в газовой среде, содержащей хлор.

Добавка вольфрама до 1– 3 % повышает жаропрочность, жаростойкость сохраняется до  $900^{\circ}\text{C}$ . Дополнительное легирование кобальтом повышает жаропрочность без снижения жаростойкости. Сплав *канталь* (состав – 30% Cr, 5 % Al, 3 % Co, (0,2–0,8)% C, остальное – железо) имеет максимальную температуру длительной эксплуатации –  $1250^{\circ}\text{C}$ .

*Хромоникелевые стали* сочетают высокую пластичность и вязкость с достаточной прочностью и коррозионной стойкостью при повышенных температурах

и обладают хорошей свариваемостью. Хромистые и хромоникелевые сплавы можно сочетать в одной конструкции.

Наибольшее распространение из хромоникелевых сталей получили сплавы с содержанием 18 % Cr и 8–9% Ni. Сопротивление газовой коррозии удовлетворительное до 800–900<sup>0</sup>C. Их используют для изготовления печной арматуры, труб, теплообменников, роторов электронагревателей (марки 08X18H10, 12X18H9, 08X18H10T и др.).

В условиях работы с большой ударной нагрузкой эти сплавы должны содержать углерода не выше 0,1 % , а с более высоким легированием по Cr и Ni – не более 0,15 %. Если необходимо обеспечить только повышенное сопротивление окислению, то допускается содержание углерода до 0,5%. В газовых средах, содержащих сернистые соединения, хромоникелевые сплавы неустойчивы и уже при 400<sup>0</sup>C заметно окисляются.

Железные сплавы с содержанием 23 % Cr и (13–18)% Ni жаростойки при температуре 1100<sup>0</sup>C. Представителями этого класса сталей являются 20X23H13 (22–25 % Cr и 12–15% Ni) и 20X23H18 (22–25% Cr и 17–20% Ni). Содержание углерода до 0,20–0,25 %. Для получения повышенной коррозионной стойкости этих сталей отношение процентного содержания углерода к хрому не должно превышать 0,01. Обе марки являются жаропрочными и жаростойкими аустенитными сталями и применяются в наиболее ответственных случаях.

Дополнительное введение кремния в количестве 2–3% еще больше увеличивает сопротивляемость окислению при повышенных температурах. Состав двух марок этого типа сталей приведен ниже:

- 20X20H14C2 – (19–22)% Cr; (12–15)% Ni; 2,3 % Si;  
C ≤ 0,2%; Mn ≤ 1,5 %;

– 20X25H20C2 – (23–27)% Cr; (18–21)% Ni; 2,3 % Si;  
C ≤ 0,2%; Mn ≤ 1,5 %.

Сталь 20X20H14C2 применяется для изготовления котлов, нефтеочистительной аппаратуры. Сталь 20X25H20C2 используется в химическом машиностроении для изготовления деталей, работающих в агрессивных средах и при повышенных температурах в нагруженном состоянии: печные конвейеры, крепежные соединения, ящики для цементации.

Дополнительное введение в сплавы вольфрама повышает сопротивление ползучести (марка 45X14H14B2M).

Введение марганца повышает устойчивость к высокотемпературному окислению в средах, содержащих сернистые соединения, до 900<sup>0</sup>С.

Легированные стали обладают сравнительно низкими литейными свойствами. И в тех случаях, когда требуются литые аппараты или отдельные литые детали, их изготавливают из легированных чугунов.

К *жаростойким чугунам* относятся хромистые, никелевые, алюминиевые и кремнистые чугуны.

*Хромистые чугуны* приобретают коррозионную стойкость только при условии содержания хрома в твердом растворе в количестве, достаточном для достижения устойчивости по правилу Таммана. Первый порог устойчивости соответствует содержанию 11,7 масс.% Cr. Первоначально хром вступает в реакцию с углеродом, содержащимся в чугуне, и образует карбиды типа Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub>. При этом 1 % С связывает около 10% Cr, что вызывает сильное обеднение твердого раствора хромом. Основные марки хромистых чугунов X28 и X34 содержат (26–40)% Cr и (32–36)% Cr соответственно. Хромистые чугуны хорошо сопротивляются механическому износу, прочны на изгиб и растяжение, обладают

удовлетворительными литейными свойствами. Они устойчивы к газовой коррозии до температуры  $1100^{\circ}\text{C}$ , жаропрочность до  $600^{\circ}\text{C}$ . Из них готовят печную арматуру, части барабанных сушилок, плавильные горшки, реакторы, автоклавы и т.д.

*Никелевые чугуны* – СЧЦ–1 и СЧЦ–2 – устойчивы к воздействию расплавов щелочей. Чем больше содержится в чугуне никеля, тем выше его стойкость. Никелевые чугуны жаропрочны и жаростойки.

*Никелехромкремнистый чугун* – нихросилаль – имеет состав: 1,8 – 3,0 % Cr, 13 – 20 % Ni, 5 – 7 % Si, 1,7–2,0 % C и 0,6 – 0,8 % Mn. Он характеризуется повышенной жаростойкостью, жаропрочностью и вязкостью.

*Никелемедно–кремнистый чугун* – нирезист – отвечает составу: 2 – 4 % Cr, 11 – 16 % Ni, 1,5 – 2,5 % Si, 2,8 % C, 6 – 7 % Cu и 2 % Mn. Он жаростоек до  $600^{\circ}\text{C}$  и жаропрочен до  $550^{\circ}\text{C}$ . Применяется при повышенных нагрузках.

*Алюминиевые чугуны жаростойки.* Чугун марки «Чуголь» имеет состав: 5,5 – 7,0 % Al, 1,0 – 2,3 % Si, 2,5 – 3,2 % C и 0,6 – 0,8 % Mn. Он имеет хорошую жаростойкость –  $900^{\circ}\text{C}$ , но пониженную жаропрочность –  $400^{\circ}\text{C}$ . Применяется при малых механических нагрузках, но высоких температурах. Из алюминиевых чугунов готовят тигли для расплавленных солей, цементационные ящики.

*Кремнистые сплавы – ферросилиды* – содержат до 14–18% кремния и до 0,4–0,8 % углерода. Они обладают низкими прочностными свойствами, высокой твердостью и хрупкостью, чувствительны к перепадам температур. Изделия из таких сплавов получают обычно методом литья.

*Кремнистый чугун – силаль* (С–21–40) – состава 5–10 % Si, 2,4– 2,5 % C, 0,5 – 0,6 % Mn является

доступным жаростойким (до  $850^{\circ}\text{C}$ ) и достаточно жаропрочным материалом. Он используется для изготовления колосников и деталей печной аппаратуры.

### **Современные коррозионностойкие сплавы и стали**

В зависимости от структуры коррозионностойкие стали подразделяются на:

- мартенситные и мартенсито–ферритные, к которым относятся конструкционные (08X13, 12X13, 20X13), высокоуглеродистые инструментальные (30X13, 40X13, 95X18) и хромоникелевые мартенсито–ферритные (14X17H2, 12X17) стали;
- ферритные (08X17T, 08X17T1); к ним относятся и суперферриты, содержащие пониженное количество С, N и O (например, 015X18M2Б);
- аустенитные, к которым относятся хромоникелевые стали типа X18H10T, хромоникельмолибденовые стали с содержанием 2–4% Мо (например, 03X17H14M2, 10X17H13M3T, 08X17H13M2T), хромоникель–марганцевые и хромомарганцевые стали (например, 20X13H4Г9, 10X14АГ15, 07X21Г7АН5), высоколегированные коррозионностойкие сплавы на основе железа (например, 03ХН28МДТ);
- аустенито–ферритные (например, 08X22H6T, 03X25H5AM2, 06X225H7M2Б);
- аустенито–мартенситные (содержащие 12–17 % Cr) и мартенсито–стареющие (например, 08X15H5Д2Т, 09X15H8Ю, 0X13H8Д2ТМ).

В последние годы большое внимание уделяется разработке суперсталей с повышенным содержанием Cr (22-28%), Ni(24-28%), Mo(4-8%), N(до 1%) и др.

В зависимости от назначения коррозионностойкие стали подразделяются на стойкие против различных видов

локальной коррозии – межкристаллитной, питтинговой и коррозионно–механического износа.

*Стали аустенитного класса.* Стали этого класса имеют ГЦК решетку твердого ( $\gamma$ ) раствора. Они немагнитны, обладают высокой пластичностью в интервале от 196 до 800<sup>0</sup>С; отличаются высокой жаростойкостью и сопротивлением коррозии в растворах электролитов.

Условно стали разделяют на три группы по содержанию углерода:

- $C \leq (0,08-0,12) \%$  – стали типа X18H10, X18H10Т(Б), X17H13M2(3)Т;
- $C \leq (0,02-0,03) \%$  – стали типа X18H11, X17H14M2(3);
- $C \leq (0,02-0,03) \%$  (при  $S < 0,015-0,020\%$ ,  $P \leq 0,02-0,030\%$ ) – стали типа X20H25 и X25H21 с 2–6 % Мо.

До недавнего времени свыше 70 % от общего объема производства коррозионностойких сталей приходилось на группу с повышенным содержанием углерода (0,08–0,12%). В ГОСТе 5632–72 и в стандарте США AISI эта группа представлена марками: 12X18H9Т, 12X18H10Т, 08X18H10 (AISI 321), 12X18H9 (AISI 302), 08X18H10 (AISI 304), 08X18H12Б (AISI 347), 08X17H13M2Т и др.

Начиная с 70–х годов наметилась устойчивая тенденция роста объема производства второй группы сталей–низкоуглеродистых типа 06X18H10, 02–03X18H11 (AISI 304L), 02–03X17H14M2–3.

В отечественной практике получили распространение стали 03X18H17 и 03X17H14M3.

Сталь 03X18H11 применяется для изготовления оборудования и трубопроводов в производстве азотной кислоты и аммиачной селитры. Для изготовления сварного оборудования этих производств в настоящее время применяют сталь марки 03X19AG3H10 взамен 03X18H11,

что обеспечило снижение металлоемкости оборудования на 20%.

Сталь 03X17H14M3 используется для изготовления аппаратуры в производстве карбамида и капралактама, фосфорной кислоты и минеральных удобрений.

Разработаны и внедрены в производство новые марки 03X18H16M3-ВД и 02X25H22AM2-ПТ. Первая марка применяется в производстве медицинского инструмента и имплантантов. Она соответствует требованиям Международного стандарта ИСО 5832/1-87. Вторая марка стали заменила импортные стали 2RE69 и 25USFER для изготовления оборудования, работающего в наиболее жестких условиях синтеза карбамида, а также в сернокислых, азотнокислых и сероводородосодержащих средах.

Эффективным способом повышения коррозионной стойкости хромоникелевых сплавов в сильноокислительных средах является легирование их кремнием.

Стали 03X8H22C6 и 02X14H19C6Б применяются для сварного оборудования, работающего в атмосфере концентрированной  $\text{HNO}_3$  при температурах от  $110^\circ\text{C}$ .

Разработанная в последние годы азотсодержащая сталь 03X20H16AG6 применяется в криогенном машиностроении для изготовления сварных крупногабаритных аппаратов, работающих под давлением и при периодической смене температур от  $20^\circ\text{C}$  до  $-269^\circ\text{C}$ .

*Стали ферритного класса* – это хромсодержащие (от 11% до 30% Cr) сплавы железа, имеющие ОЦК решетку  $\alpha$ -твердого раствора. Они не уступают в ряде сред по коррозионной стойкости аустенитным сталям, но имеют более низкие механические характеристики, ферромагнитны и склонны к межкристаллитной коррозии (МКК). Наибольшее влияние на склонность к МКК оказывают углерод и азот.

По содержанию углерода ферритные стали делят на три группы:

- с высоким содержанием С (0,08–0,15 %);
- с содержанием С (0,02–0,04 %) и Ni (0,02 – 0,04 %);
- с низким содержанием С ( $\leq 0,01$ –0,02%) и Ni ( $\leq 0,01$  – 0,02 %).

В последнее десятилетие созданы стали марок 04X15СТ, 04X17Т, 04X19МАФТ с пониженным содержанием углерода, которые по комплексу механических и коррозионных свойств вплотную приближаются к хромоникелевым сталям аустенитного типа.

Внедрение метода вакуумно–индукционной выплавки, снижение содержания углерода и азота, оптимизация содержания хрома и молибдена позволили создать уникальные коррозионностойкие ферритные стали при минимальных затратах.

В России созданы стали 015X18M2Б и 01X18M2Т–В4 с повышенной стойкостью к растрескиванию, питтинговой и щелевой коррозии. Сталь 01X18M2Т–В4 применяют для изготовления сварного теплообменного оборудования, работающего при температурах 20–300<sup>0</sup>С и давлении до 1,6 МПа в среде каустической соды, хлорорганических продуктов, в нефтеперерабатывающей промышленности.

Суперферриты типа 25Cr–2Mo (E–Brite), 25Cr–4Mo–4Ni (MONIT), 28–30Cr–3Mo (A129–X) и 28–30Cr–4Mo–2Ni (A129–4–2) обладают исключительной стойкостью против всех видов локальной коррозии. Их используют при изготовлении теплообменников для работы в концентрированных хлоридных растворах и в морской воде.

Ферритные стали с пониженным (марки 04X15СТ, 04X19МАФТ) и низким содержанием углерода и азота

(марки 01X18M2T, 01X25M2T) являются перспективными коррозионностойкими сталями.

Стали аустенитно–ферритного класса (ГОСТ 5632–72) по сравнению с аустенитными характеризуются более высокой прочностью (в 1,5– 2 раза), стойкостью к МКК и к растрескиванию в хлоридных и щелочных средах.

Существуют три поколения аустенитно–ферритных сталей, содержащих:

- $C \leq 0,12$  %, стабилизированных титаном (марки 08X22Н6 (ЭП53) и 08X21Н6М2Т (ЭП54);
- $C \leq 0,03$  % (марки 03X23Н6 и 03X22Н6М2);
- $C \leq 0,03$  %, дополнительно легированные азотом.

Наилучшим комплексом свойств обладают низкоуглеродистые стали третьего поколения. Наиболее перспективна среди них сталь марки 03X24Н6АМЗ (ЗИ130). После закалки при температуре 1070 – 1120<sup>0</sup>С в стали формируется двухфазная аустенитно–ферритная структура с соотношением аустенита и феррита в пределах 40–50%. Эта сталь является высокоэффективной технологичной коррозионностойкой сталью. Вследствие повышенной прочности ее целесообразно применять при эксплуатации в условиях коррозионно–эрозионного изнашивания. Из этой стали изготовлено оборудование для производства экстракционной фосфорной кислоты, минеральных удобрений, карбамида и капралактама.

Современные аустенитно–ферритные стали благодаря своим особым коррозионным и механическим свойствам являются наиболее перспективными для использования во многих областях химической, нефтехимической, нефтегазодобывающей промышленности, в морском строительстве и при опреснении морской воды.

Промышленное применение высоколегированных сплавов на основе системы Fe–Cr–Ni обусловлено

особыми физико–механическими свойствами, стойкостью в сильно агрессивных средах, окалиностойкостью и способностью к упрочнению.

Сплавы 06ХН28МДТ и 03ХН28МДТ предназначены для работы в условиях производства  $\text{H}_2\text{SO}_4$  различных концентраций до  $80^\circ\text{C}$ , сложных минеральных удобрений, экстракционной фосфорной кислоты. Сплавы ХН30МДТ (ЭК 77) предназначены для работы в фосфорной кислоте с содержанием фтора до 1,8% при температуре до  $120^\circ\text{C}$ . В зарубежной практике для аналогичных целей используются сплавы Cromfer 2328 и Саникро–28 (Швеция).

Для изготовления различной химической аппаратуры, подвергающейся одновременному воздействию агрессивной среды и механическим напряжениям, применяется высокопрочный дисперсионно–твердеющий сплав ХН40МДТЮ (ЭП543).

## 2 Коррозия меди и ее сплавов

Стандартный электродный потенциал меди равен  $\varphi^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = + 0,34 \text{ В}$  и  $\varphi^0_{\text{Cu}^+/\text{Cu}} = + 0,52 \text{ В}$ .

Поэтому термодинамически более вероятным процессом является образование двухвалентных ионов меди. Стационарный потенциал меди в 3 % растворе  $\text{NaCl}$  и 1 н растворе  $\text{HCl}$  также больше нуля и равен соответственно + 0,06 и + 0,15 В. Поэтому медь не может корродировать с водородной деполяризацией. Коррозия меди возможна только с кислородной деполяризацией, и в раствор электролита переходят катионы  $\text{Cu}^{2+}$ . При взаимодействии первичных продуктов коррозии катионов  $\text{Cu}^{2+}$  и анионов  $\text{OH}^-$  образуется труднорастворимый гидроксид меди (II). В присутствии сероводорода образуется также  $\text{CuS}$ , углекислого газа –  $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$ , сернистого газа –

$\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ . Гидроксид (II) может превращаться в оксид меди (II).

Скорость коррозии меди контролируется скоростью катодного процесса.

С увеличением и уменьшением pH раствора электролита скорость коррозии меди увеличивается, что связано с амфотерным характером гидроксида меди (II).

Медь корродирует с большой скоростью в аэрированных аммиачных и цианистых растворах с образованием комплексных ионов  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  и  $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{2-}$ . Следует подчеркнуть, что в этих растворах коррозия меди протекает только в присутствии кислорода. В воде и нейтральных растворах, не содержащих соединений, которые могут с катионами меди образовывать комплексные ионы, медь обладает высокой коррозионной стойкостью. В атмосферных условиях высокая коррозионная стойкость меди связана с образованием на ее поверхности защитных пленок, состоящих из продуктов коррозии –  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{CuCO}_3$ . В присутствии сернистого газа образуется пленка  $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ , не обладающая защитными свойствами, в результате чего коррозия меди значительно усиливается.

В неокислительных кислотах – соляной и разбавленных серной, фосфорной, уксусной – в отсутствие кислорода медь устойчива, а в присутствии его подвергается коррозии с кислородной деполяризацией, включая уголь.

В растворе серной кислоты при протекании анодного процесса образуются катионы меди  $\text{Cu}^{2+}$ , а в соляной кислоте – комплексные анионы  $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ . Образование комплексных анионов  $[\text{CuCl}_4]^{2-}$  облегчает анодный процесс. В результате чего скорость коррозии в аэрированном растворе HCl больше, чем в растворе  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Окислительные кислоты, такие, как азотная, концентрированная серная, хромовая вызывают коррозию меди и ее сплавов. При этом разбавленная азотная кислота восстанавливается до оксида азота (II), концентрированная – до оксида азота (IV), а серная кислота – до оксида серы (IV).

В растворах окислительных солей тяжелых металлов, например,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  медь также подвержена коррозии.

Медь не стойка в сероводороде, сере и некоторых соединениях серы.

Более 50 % меди используется в электротехнической промышленности, 30–40% – для изготовления сплавов, а остальная часть – для изготовления теплообменников, холодильников, вакуумных аппаратов. В промышленности находят широкое применение сплавы меди: бронзы (сплавы систем Cu–Sn, Cu–Al, Cu–Be и др.), латуни (Cu–Zn), мельхиор (Cu–Ni) и др.

Медь со многими металлами дает твердые растворы. Поэтому структура медных сплавов в основном однородна. Медь передает сплавам термодинамическую устойчивость.

Для медных сплавов характерны те же основные условия протекания коррозионного процесса, что и для чистой меди: они достаточно устойчивы в солевых растворах и в разбавленных неокислительных кислотах.

Медь может применяться в промышленности в производстве формалина в колоннах дистилляции, если формалиновые смеси не содержат муравьиной кислоты и в аппараты не попадает воздух. В кипящей смеси формальдегида, воды и метилового спирта скорость коррозии меди не превышает 0,05 мм/год.

Медь имеет температуру плавления  $1083^{\circ}\text{C}$  и не является жаростойким материалом. Однако в некоторых конструкциях она эксплуатируется при повышенных температурах.

Легирование меди другими компонентами может изменить скорость газовой коррозии сплава. Наиболее сильно повышается стойкость меди к газовой коррозии при легировании ее бериллием (до 2,5 %) , магнием (до 5%) и алюминием (до 5 %) (рис. 29). Для работы при высоких температурах до  $900^{\circ}\text{C}$  применяют алюминиевые (до 10% Al) и бериллиевые бронзы.

*Латуни* – это сплавы меди с цинком. Латуни при содержании в них до 39% Zn представляют собой твердый раствор и называются  $\alpha$ -латунями, при содержании от 47 – 50% Zn –  $\beta$ -латунями, а при содержании от 39 до

47% Zn – это двух-фазный сплав  $\alpha+\beta$ -латуни.

Латуни по коррозионной стойкости в атмосферных условиях занимают промежуточное положение между медью и цинком.

Специальные латуни дополнительно легируются Si, Al, Ni, Cr, Mn и др. Специальные латуни по коррозионной стойкости не уступают меди. Введение в простую латунь алюминия,

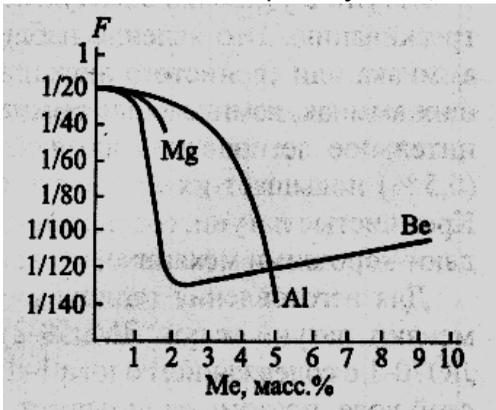


Рисунок 29 – Влияние добавок магния, бериллия и алюминия на скорость окисления меди на воздухе при  $800^{\circ}\text{C}$ .

F – отношение скорости окисления сплава к скорости окисления чистой меди

марганца или никеля повышает стойкость сплава к атмосферной коррозии, а введение кремния – в морской воде.

Латуни широко применяются в качестве материала для труб конденсаторов в паросиловых установках, особенно для корабельных конденсаторов, охлаждаемых быстро протекающей морской водой.

Для простых латуней характерен вид коррозии, который называется обесцинкованием. Латунь на отдельных участках поверхности подвергается специфическому разрушению, в результате которого возникает рыхлый слой меди. Вначале в раствор переходят одновременно цинк и медь. Затем ионы меди вторично выделяются из раствора, а образовавшийся осадок меди, выполняя роль добавочного катода, ускоряет электрохимическую коррозию латуни. В результате в раствор переходят ионы цинка, и с течением времени коррозия распространяется так глубоко, что приводит к образованию сквозных повреждений. Если процесса обесцинкования не происходит, то скорость разрушения латуней в морской воде невелика и составляет 0,008–0,01 мм/год.

Для уменьшения обесцинкования латуней сплав дополнительно легируют оловом, никелем, алюминием, а чаще всего мышьяком в количестве 0,001–0,012 %.

Латуни в условиях эксплуатации склонны к коррозионному растрескиванию. Это явление наблюдается при наличии в атмосфере аммиака или сернистого ангидрида, а также в растворах, содержащих аммиак, комплексные аммиачные или цианистые соли. Дополнительное легирование латуней небольшими добавками кремния (0,5 %) повышает их стойкость к коррозионному растрескиванию. Кремнистые латуни,

содержащие не более 1 % Si при 20% Zn, обладают хорошими механическими и технологическим свойствами.

Для изготовления теплохимических аппаратов чаще всего применяют латуни марок ЛМц58–2 с содержанием марганца 1–2% и ЛО70–1 с содержанием олова 1–1,5 %. Латунь ЛО70–1 стойка в морской воде, поэтому ее называют «морской латунью» или «адмиралтейским металлом».

**Бронзами** называют сплавы меди с оловом, а также с алюминием, кремнием, марганцем и т.д.

Оловянистые бронзы содержат не более 13,8 % Sn, чаще – 8 – 10% Sn. Они представляют собой твердые растворы. Оловянистые бронзы имеют хорошую коррозионную устойчивость в разбавленных минеральных неокислительных кислотах, в морской воде, в щелочных растворах (исключая аммиачные). Они имеют хорошие антифрикционные свойства и обладают прекрасными литейными качествами.

Алюминиевые бронзы содержат до 9–10% Al и имеют однофазную структуру. Эти бронзы стойки в разбавленных растворах кислот, в том числе в соляной, фосфорной, уксусной, лимонной и многих других органических кислотах. Особенно высокой коррозионной стойкостью отличается алюминиевая бронза с содержанием 9,8 % Al и алюминиевая бронза, содержащая дополнительно 4 % железа (Бр.АЖ9–4).

Кремнистые бронзы могут содержать до 15 % кремния, но только при содержании кремния до 3–4 % сплав имеет структуру твердого раствора.

В химической промышленности применяются кремнистые бронзы, дополнительно легированные марганцем (Бр.КМц–1) и никелем (Бр.КН1–3). Они используются для изготовления аппаратуры, работающей

под давлением, а также для реакторов взрывоопасных веществ, так как такие бронзы не дают искр при ударе.

### 3 Коррозия алюминия и его сплавов

Алюминий и его сплавы по масштабам производства и применения в промышленности занимают одно из первых мест.

Стандартный электродный потенциал алюминия равен  $\varphi^0_{\text{Al}^{3+}/\text{Al}} = -1,66 \text{ В}$ , что указывает на его низкую

термодинамическую устойчивость. Однако алюминий обладает высокой коррозионной стойкостью во многих агрессивных средах благодаря склонности к пассивированию. Уже на воздухе алюминий покрывается пленкой оксида алюминия  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , толщина которой достигает 5,0–20,0 нм. Наличие оксидной пленки повышает электродный потенциал алюминия. Так, например, в 3% растворе  $\text{NaCl}$  электродный потенциал алюминия составляет  $-0,55 \text{ В}$ . В соответствии с величиной электродного потенциала алюминий в нейтральных растворах электролитов и в воде может корродировать и с кислородной и с водородной деполяризацией. При взаимодействии первичных продуктов коррозии катионов  $\text{Al}^{3+}$  и анионов  $\text{OH}^-$  при  $\text{pH} > 4$  образуется труднорастворимый гидроксид алюминия  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , который может превращаться в оксид алюминия  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ . Образующаяся оксидная и гидроксидная пленки обладают защитными свойствами и поэтому алюминий имеет высокую коррозионную стойкость в нейтральных растворах электролитов, не содержащих активаторов, в атмосферных условиях и в средах, содержащих  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NH}_3$ , в воде при нагревании. Увеличение и уменьшение  $\text{pH}$  среды приводит к увеличению скорости коррозии

алюминия (рис. 30), что связано с амфотерными свойствами оксида и гидроксида алюминия.

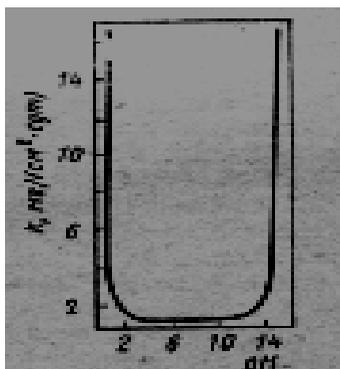


Рисунок 30 – Влияние pH на скорость коррозии алюминия

Амфотерные свойства гидроксида алюминия определяют его коррозию с водородной деполяризацией в растворах щелочей:

анодный процесс:  $\text{Al} + 4\text{OH}^- = [\text{Al}(\text{OH})_4]^- + 3\bar{e}$

катодный процесс:  $3\text{H}_2\text{O} + 3\bar{e} = 3/2 \text{H}_2\uparrow + 3\text{OH}^-$



В нейтральных растворах солей коррозия алюминия зависит от природы аниона. Галоидные ионы разрушают оксидную пленку, причем ионы  $\text{F}^-$  и  $\text{Cl}^-$  оказывают более сильное разрушающее действие, чем ионы  $\text{Br}^-$  и  $\text{I}^-$ . Стойкость алюминия высока в растворах солей, обладающих окислительными свойствами, таких, как хромокислые и азотно-кислые. Поэтому алюминий применяют в производстве аммиачной селитры и капралактама.

Коррозионная стойкость алюминия велика в концентрированных растворах азотной и серной кислот, которые обладают высокими окислительными свойствами.

При высоких концентрациях  $\text{HNO}_3$  коррозионная стойкость алюминия выше, чем нержавеющей стали марки 12X18H9. Поэтому алюминий используют в производстве концентрированной азотной кислоты по методу прямого синтеза.

Средние концентрации серной кислоты опасны для алюминия. Но он стоек в разбавленной и концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при  $20^\circ\text{C}$ , а в олеуме – при температурах до  $200^\circ\text{C}$ . Это позволяет использовать алюминий в производстве олеума и хлорсульфоновой кислоты.

В фосфорной и уксусной кислотах, а также во многих органических средах алюминий при комнатной температуре устойчив.

Алюминий и его сплавы широко применяют в промышленности в производстве уксусной кислоты и формальдегида. Алюминий достаточно стоек к действию уксусной кислоты любых концентраций от 1 до 99 масс.% при температурах, не превышающих  $65^\circ\text{C}$ . В кипящих растворах кислоты алюминий нестойк за исключением концентраций 98–99,8 %  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (табл. 9).

Таблица 9 – Скорость коррозии алюминия в уксусной кислоте, мм/год

	Концентрация кислоты, масс. %	Температура, $^\circ\text{C}$	Скорость коррозии, мм/год
Алюминий (99,7%)	3–30	20	0,011
	–	кипение	9,1
	40	20–50	0,08
	–	кипение	6,4
	98–98,8	20	0,001
	–	50	0,007
	–	кипение	0,17

Сильное влияние на разрушение алюминия и его сплавов оказывает капельно–жидкая и парообразная ртуть. Достаточно непродолжительного контакта алюминия со ртутью, чтобы он начал быстро разрушаться в жидких средах, а иногда и во влажной атмосфере. Как показали исследования американских специалистов, коррозию алюминия в уксусной кислоте вызывает присутствие ртути в концентрации 0,000004 масс. %.

Скорость коррозии алюминия в нейтральных и кислых средах увеличивается в присутствии железа, меди, кремния. Алюминий с железом образует интерметаллическое соединение  $\text{FeAl}_3$ , а с медью  $\text{CuAl}_2$ , электродные потенциалы которых положительнее, чем алюминия. Поэтому они являются эффективными катодами. Кремний оказывает отрицательное влияние на коррозионную стойкость алюминия, если он находится в свободном состоянии.

При закалке алюминия примеси меди, кремния переходят в твердый раствор, в результате чего его коррозионная стойкость повышается.

В производстве формальдегида из алюминия (чистота  $\geq 99,5$  %) изготавливают реакторы, дистилляционные колонны, теплообменники. Алюминиевые колонны для разделения формальдегидных растворов работают под давлением от 0,01 до 0,05 МПа. Для аппаратов с большим давлением употребляют сплав, легированный, %: 3,5 Mg; 0,25 Cr; 0,1 Mn; 0,2 Zn; 0,45 Fe + Si. Срок службы этого сплава, так же как и чистого алюминия, оценивают в 10 лет.

Сернистые соединения в газовых средах на алюминий не действуют. Поэтому алюминий применяют при изготовлении аппаратов для вулканизации каучука и переработки сернистых нефтей.

Сухой хлористый водород и газообразный  $\text{NH}_3$  так же не действуют на алюминий.

Коррозионная стойкость алюминия зависит во многом от наличия примесей в его составе. При необходимости иметь алюминий максимальной коррозионной устойчивости, применяемый для изготовления химической аппаратуры и плакирующего материала, следует использовать алюминий высокой чистоты, например марки АВ1 и АВ2 с содержанием алюминия 99,90% и 99,85% соответственно, или в менее ответственных случаях марки А00 и А0 с содержанием алюминия 99,7 % и 99,6 %.

В настоящее время в промышленности находят применение сплавы алюминия с медью, магнием, цинком, кремнием и марганцем.

*Сплавы алюминия – дюралюмины* – содержат: (2,0–7,0) % Cu; (0,4–1,8)% Mg; (0,3–0,9) % Mn (марки Д1, Д6, Д8, Д16, Д20).

*Сплавы алюминия – силумины* – имеют состав: (0,8–13,0) % Si; (0,2–4,5)% Cu; (0,5–13) % Mg (марки АЛ11, АЛ13, АЛ20, АЛ25).

Дюралюминий обладает высокой механической прочностью и низкой коррозионной устойчивостью. После закалки дюралюминий представляет собой пересыщенный твердый раствор.

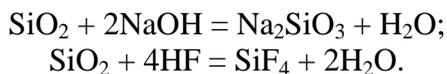
Высокие механические свойства дюралюминий приобретает лишь после естественного или искусственного старения.

При естественном старении в закаленном дюралюминии не происходит заметных структурных изменений и существенного снижения коррозионной стойкости. При искусственном же старении по границам зерен выпадают интерметаллиды  $\text{CuAl}_2$ , которые являются катодными составляющими. Поэтому дюралюминий после

искусственного старения имеет более низкую коррозионную стойкость, чем после естественного старения. При выпадении интерметаллидов  $\text{CuAl}_2$  по границам зерен в виде непрерывной цепочки дюралюминий склонен к межкристаллитной коррозии. Это связано с тем, что вблизи границ возникает зона, сильно обедненная медью: концентрация меди снижается от 2,0 – 7,0 до 0,3 – 0,5 %. Электродный потенциал интерметаллида  $\text{CuAl}_2$  и тела зерна больше, чем обедненной зоны, в результате чего эта зона подвергается усиленной коррозии.

При значительных выдержках в процессе искусственного старения возможна коагуляция интерметаллидов и нарушение непрерывности цепочки, в результате чего коррозионная стойкость дюралюминия повышается. Дюралюминий при наличии непрерывной цепочки выделений интерметаллидов  $\text{CuAl}_2$  по границам зерен подвергается коррозионному растрескиванию в атмосферных условиях, в растворах хлоридов.

Силумины обладают хорошими литейными свойствами и коррозионной стойкостью в окислительных средах. Их поверхностный защитный слой состоит из  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{SiO}_2$ . Однако эти пленки разрушаются в щелочах и в плавиковой кислоте:



Добавление марганца или магния в алюминиево–медный сплав улучшает его механическую прочность и коррозионную устойчивость. Эти сплавы под названием **магналин** содержат от 4 до 12% Mg, до 1 % Mn и иногда 0,1 % Ti (марки АМц и АМг) и сочетают в себе высокие механические и противокоррозионные свойства.

Сплавы на основе алюминия нестойки при контакте со многими металлами и сплавами. Особенно опасен контакт с медью и ее сплавами, а также с железом и сплавами на его основе.

Для защиты от коррозии алюминиевых сплавов применяют плакирование алюминием, анодирование (анодное окисление) в растворах серной и хромовой кислот с последующим наполнением оксидной пленки в растворе хромпика, хромирование с последующей окраской или без нее.

#### 4 Коррозия магния и его сплавов

Магний и его сплавы как конструкционный материал используются в авиастроении и при изготовлении протекторов.

Стандартный электродный потенциал магния ( $\varphi^0 = -2,37$  В) и его стационарный электродный

$\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}$  потенциал в 0,5% растворе NaCl ( $-1,4$  В) сильно отрицательные, что и определяет возможность коррозии с водородной и кислородной деполяризацией в нейтральных растворах электролитов. При взаимодействии первичных продуктов коррозии – катионов  $\text{Mg}^{2+}$  с анионами  $\text{OH}^-$  при  $\text{pH} \geq 10$  – образуется труднорастворимый гидроксид магния  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , который обладает основными свойствами. В соответствии с этим уменьшение pH раствора вызывает увеличение скорости коррозии, а увеличение pH приводит к ее понижению.

Способность к пассивации у магния велика, но ниже, чем у алюминия.

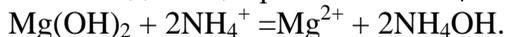
Магний неустойчив в кислотах, особенно при повышенных концентрациях. Он корродирует в азотной, серной, соляной и фосфорной кислотах. В азотной кислоте

магний бурно растворяется с восстановлением  $\text{HNO}_3$  до катионов  $\text{NH}_4^+$ , а в концентрированной серной – до  $\text{H}_2\text{S}$ . Исключение составляют хромовая и плавиковая кислоты, в них магний имеет высокую коррозионную стойкость. В присутствии окислителей (хромовая кислота) происходит пассивация магния, а в  $\text{HF}$  на поверхности металла образуется нерастворимая пленка  $\text{MgF}_2$ .

Магний, в отличие от алюминия, стоек в щелочах. Скорость коррозии магния высокой чистоты в растворе, содержащем 48%  $\text{NaOH}$  и 4 %  $\text{NaCl}$ , равна  $0,2 \text{ г/м}^2 \text{ сут.}$  При температуре выше  $60^\circ\text{C}$  коррозия заметно усиливается.

Магний неустойчив в органических кислотах, в нейтральных солевых растворах и даже в чистой воде.

В нейтральных растворах хлоридов, сульфатов, нитратов и др. магний корродирует в основном с водородной деполяризацией. В растворах хлорида аммония магний обнаруживает особенно сильную коррозию. Это объясняется тем, что гидроксид магния при взаимодействии с катионами  $\text{NH}_4^+$  растворяется с образованием слабо диссоциированного  $\text{NH}_4\text{OH}$ :



Скорость коррозии магния с водородной деполяризацией в нейтральных растворах повышается с увеличением содержания примесей металлов, имеющих низкое перенапряжение водорода (таких, как  $\text{Fe}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Cu}$ ). При введении марганца уменьшается вредное влияние железа. Это связано с тем, что марганец с железом образует твердый раствор, на котором перенапряжение водорода больше, чем на железе.

Неметаллические включения хлоридов (флюсовые включения), которые попадают в металл при выплавке с использованием в качестве флюсов хлоридов щелочных и щелочноземельных металлов, усиливают коррозию во

влажной среде. В отличие от коррозии при полном погружении в растворах электролитов, когда магний корродирует почти с чистой водородной деполяризацией, в атмосферных условиях под пленкой влаги коррозия протекает преимущественно с кислородной деполяризацией. С уменьшением толщины пленки влаги доступ кислорода к поверхности магния облегчается и доля кислородной деполяризации увеличивается.

При повышенных температурах магний легко окисляется на воздухе. Окисление жидкого магния идет с ускорением и может произойти самовозгорание. Добавка 0,001–0,01 % бериллия в магний значительно увеличивает его жаропрочность и позволяет поднять рабочую температуру расплава с  $680^{\circ}\text{C}$  до  $800^{\circ}\text{C}$ .

Наиболее распространенными сплавами на основе магния являются сплавы с алюминием (до 10%), цинком (до 3%) и марганцем (до 2,5%).

Широкое применение нашли литейные магниевые сплавы (МЛ–4 и МЛ–5) в качестве протекторов для защиты стальных конструкций в почвенных и морских условиях.

Многие магниевые сплавы могут быть упрочнены закалкой и старением. Алюминий и цинк с магнием образуют твердые растворы и интерметаллические соединения  $\text{Mg}_2\text{Zn}_3$ ,  $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  и др.; марганец с магнием образует твердый раствор. Интерметаллические соединения в магниевых сплавах, как правило, являются эффективными катодами и понижают коррозионную стойкость в растворах хлорида натрия. Исключение составляет интерметаллическое соединение  $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ , перенапряжение водорода на котором высокое. Благодаря этому коррозионная стойкость сплавов магния с алюминием в состаренном состоянии выше, чем в закаленном. Ряд деформированных магниевых сплавов с

повышенным содержанием алюминия подвержены коррозионному растрескиванию.

Для защиты от коррозии магниевых сплавов применяют хромирование, фосфатирование, анодное окисление с последующей окраской.

## 5 Коррозия никеля и его сплавов

Стандартный электродный потенциал никеля равен  $\varphi^0_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}} = -0,25 \text{ В}$ . В азрированном растворе NaCl ста-

ционарный потенциал никеля также отрицательный и составляет  $-0,007 \text{ В}$ . По сравнению с железом он более склонен к пассивированию. В нейтральных растворах солей никель корродирует с кислородной деполяризацией.

В растворах неокислительных кислот (HCl, разбавленная  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) никель корродирует с небольшой скоростью с водородной деполяризацией. Аэрация раствора этих кислот значительно увеличивает скорость коррозии. Повышение температуры также увеличивает скорость коррозии. В растворах азотной кислоты никель имеет сравнительно низкую коррозионную стойкость.

Коррозия никеля все-таки чаще всего протекает с кислородной деполяризацией. Поэтому большое влияние на скорость коррозии никеля оказывает присутствие кислорода или воздуха, перемешивание, наличие окислителей. Коррозия никеля ускоряется в растворах в присутствии окислителей –  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{AgNO}_3$ , NaClO.

Скорость атмосферной коррозии никеля в значительной степени зависит от наличия загрязнений в воздухе. Если в сельской и морской атмосфере никель сравнительно устойчив, то в индустриальной атмосфере, содержащей оксиды серы, он быстро тускнеет и заметно корродирует.

Это связано с тем, что в присутствии оксидов серы образуется пленка, состоящая из сульфата никеля, которая не обладает защитными свойствами.

Никель обладает высокой коррозионной стойкостью при повышенных температурах во многих органических средах, в том числе в жирных кислотах, спиртах. Поэтому из никеля изготавливают аппаратуру для пищевой промышленности.

Особым свойством никеля является его устойчивость к щелочам всех концентраций и температур. Более стойки, возможно, только серебро и цирконий. Никель стоек также и в расплавах щелочей. Поэтому он является лучшим материалом при изготовлении аппаратов для выпарки и плавления щелочей. Стойкость в этой среде он сообщает сплавам железо–никель.

Как конструкционный материал никель находит ограниченное применение вследствие своей дефицитности и возможности замены его нержавеющей сталью.

Никель находит широкое применение в качестве защитного гальванического покрытия и как компонент для изготовления различных сплавов.

Высокой коррозионной стойкостью обладают сплавы никеля с медью, молибденом и сплавы систем Ni–Mo–Cr и Ni–Cr–Fe.

*Сплавы никеля с медью.* Никель с медью дает непрерывный ряд твердых растворов. Сплавы, содержащие менее 50 атом. % никеля, по коррозионным характеристикам ближе к чистой меди, а при содержании Ni более 50 атом. % ближе к никелю.

Наиболее известен сплав *монель–металл*, содержащий 70 % Ni, 28% Cu и 1,5–2,5 % Fe. Он имеет повышенную коррозионную стойкость по сравнению с чистыми компонентами, входящими в его состав. Сплавы этого типа обладают также высокими механическими и

технологическими свойствами, имеют большую прочность, хорошо прокатываются, отливаются, обрабатываются давлением и резанием. Монель–металл стоек в неокислительных неорганических кислотах при невысоких концентрациях, в растворе  $H_3PO_4$  высокой концентрации и в растворах плавиковой кислоты всех концентраций при всех температурах при ограниченном доступе воздуха.

Сплав монель–К (66 % Ni; 29% Cu; 0,9% Fe; 2,75 % Al; 0,4 % Mn; 0,5% Si; 0,15 % C) отличен тем, что увеличивает свои прочностные характеристики при старении.

Никель–медные сплавы применяют в аппаратах, работающих в среде  $H_2SO_4$ , HCl,  $H_3PO_4$  и т.д. Сплав монель–К применяют для изготовления деталей, несущих значительную силовую нагрузку.

*Сплавы никеля с молибденом* носят название *хастеллоев*. Они представляют собой твердые растворы и обладают прочностью, пластичностью и химической стойкостью. В промышленности они представлены марками Н65М–ВИ(ЭП982–ВИ), Н70МФВ–ВИ (ЭП814А–ВИ), Хастеллой В–2, Nimofer S6928.

При содержании молибдена выше 15 % никель–молибденовый сплав стоек в растворах минеральных кислот. При содержании молибдена выше 20% коррозионная устойчивость сплавов особенно высока (рис.31).

Сплав «Хастеллой В» (марка Н70МФ) содержит 70% Ni и 25–29% Mo. Он обладает устойчивостью в соляной и фосфорной кислотах всех концентраций при высокой температуре, в серной кислоте при температуре кипения (при концентрации более 60% до  $150^0C$ ), в различных хлорпроизводных. Нестоек в окислительных средах.

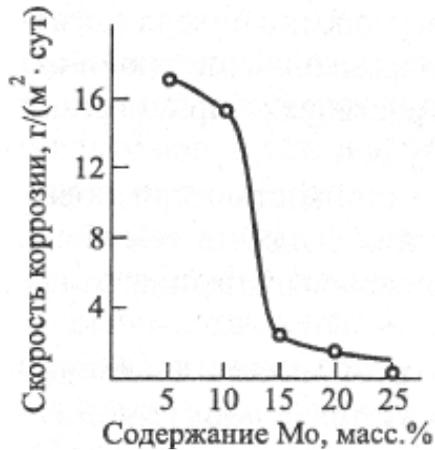


Рисунок 31 – Зависимость скорости коррозии сплава Ni–Mo в 10% HCl при 70°C от содержания молибдена

Дополнительное введение хрома привело к созданию сплава «Хастеллой С» (марка ХН65МВ). Его состав: 65% Ni, 16% Mo, 15% Cr, 4 % Fe. Этот сплав стоек в окислительных средах, в холодной азотной кислоте всех концентраций, в кипящей азотной кислоте концентрации до 70% , в растворах, содержащих Cl<sub>2</sub>, ClO<sup>-</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, и в растворах HF.

Сплавы Ni–Mo хорошо обрабатываются, свариваются и шлифуются и являются ценным конструкционным материалом для химических производств.

*Сплавы никеля с хромом – нихромы – могут содержать до 35 % хрома при условии сохранения пластичности. Сплавы этого состава представляют собой твердые растворы Ni–Cr на основе γ-структурной решетки никеля.*

Они представлены марками ХН58В(ЭП795), Nicrofer 6030 и имеют высокую стойкость в растворах азотной кислоты в присутствии фтор-иона при высокой температуре. Сплавы, содержащие 25–30% хрома, применяются для изготовления толстой проволоки и лент. Для получения очень пластичных нихромов, например, для протяжки проволоки диаметром 0,01–0,30 мм, содержание хрома в сплаве не должно превышать 20%.

Никель–хромовые сплавы известны как жаростойкие материалы. Одновременно они обладают коррозионной стойкостью в агрессивных средах. Эти сплавы так же, как и нержавеющие стали, устойчивы в окислительных средах, например, в азотной кислоте.

Нихромы нашли широкое применение как жаростойкий и очень жаропрочный материал. Эти сплавы имеют аустенитную структуру и обладают высоким омическим сопротивлением.

Разновидностью нихромов являются сплавы типа *нимоник*. Они применяются для конструкций, работающих при высоких нагрузках и температурах.

Применяется также хромистый сплав на никелевой основе под названием *инконель*. Отличительной способностью инконеля является сохранение высокой прочности и сопротивления ползучести при повышенных температурах. Этот сплав применяется для изготовления химических аппаратов, работающих под давлением при высоких температурах.

*Никель–хромомолибденовые* сплавы (марки ХН65МВ, ХН65МВУ, Хастеллой С–276, Хастеллой С–22, Nicrofer S5923hMo) обладают высокой стойкостью в широкой гамме высокоагрессивных сред: в растворах хлоридов меди (до 20%) и железа (35%); в растворах серной, фосфорной, уксусной и муравьиной кислот,

загрязненных хлор- и фтор-ионами; в сухом хлоре, влажном хлористом водороде.

Никелевые сплавы характеризуются высокой стойкостью против общей и локальной коррозии, хорошо свариваются, технологичны при изготовлении различных видов аппаратов. Применение материалов этой группы для сред с высокими параметрами агрессивности позволяет увеличить срок службы и надежность оборудования.

## 6 Коррозия цинка и кадмия

Стандартный электродный потенциал цинка равен  $\varphi^0_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0,76 \text{ В}$ , а кадмия  $\varphi^0_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}} = -0,40 \text{ В}$ .

В 3% растворе NaCl электродные потенциалы цинка и кадмия соответственно равны  $-0,83$  и  $-0,52 \text{ В}$ . Поэтому цинк и кадмий могут корродировать и с водородной и с кислородной деполяризацией.

В кислых средах цинк и кадмий корродируют с водородной деполяризацией. На скорость коррозии цинка существенно влияют даже незначительные примеси металлов. Примеси кадмия, свинца, алюминия не влияют на скорость коррозии. Примеси с низким перенапряжением водорода, например, железо, медь в концентрации  $0,002 - 0,005 \%$  увеличивают скорость коррозии цинка в 10 и более раз. Цинк высокой чистоты в неокислительных кислотах корродирует медленно.

В нейтральных растворах и под тонкой пленкой влаги (атмосферная коррозия) цинк и кадмий корродируют с кислородной деполяризацией. При этом на поверхности металла образуются защитные пленки гидроксида цинка и кадмия. Следует иметь в виду, что гидроксид цинка обладает амфотерными свойствами и растворяется в кислых и щелочных растворах, а для гидроксида кадмия характерны только основные свойства. Поэтому при

повышении pH скорость коррозии цинка сначала понижается, а затем повышается. Цинк обладает максимальной устойчивостью в интервале pH между 9 и 11 (рис.32).

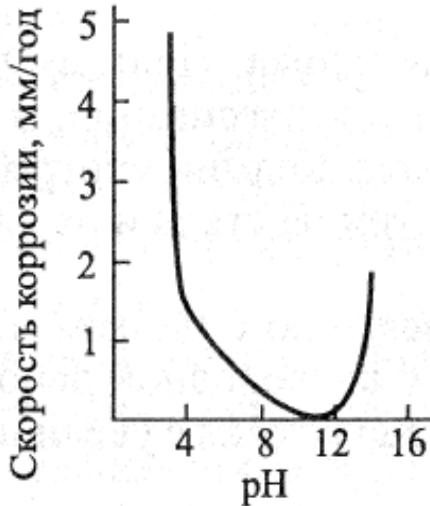
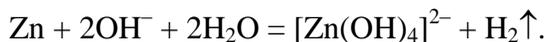
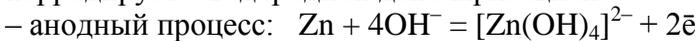


Рисунок 32 – Влияние pH на коррозию Zn

Применение цинковых покрытий нерационально, если pH заметно меньше 7 или более 12 из-за усиления коррозии цинка.

В щелочах цинк не стоек. В щелочных растворах он корродирует с водородной деполяризацией:



В отличие от цинка скорость коррозии кадмия с увеличением pH понижается.

На скорость коррозии цинка в нейтральной среде большое влияние оказывает температура. В воде цинк устойчив до  $55^{\circ}\text{C}$  (рис. 33). Скорость коррозии резко по-

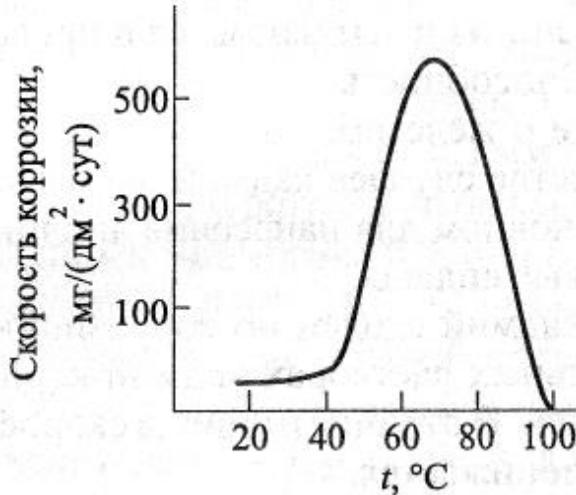


Рисунок 33 – Влияние температуры на скорость коррозии Zn в дистиллированной воде

вышается с увеличением температуры и достигает максимума при  $70^{\circ}\text{C}$ , а затем снижается. Наблюдаемые закономерности связывают с тем, что при температурах до  $50^{\circ}\text{C}$  и выше  $95^{\circ}\text{C}$  на цинке образуется плотная пленка с высокими защитными свойствами. В интервале температур  $50\text{--}95^{\circ}\text{C}$  на цинке образуется зернистая пленка продуктов коррозии с низкими защитными свойствами. При этом необходимо иметь в виду, что электродный потенциал цинка при повышенных температурах становится более положительным, чем железа. Поэтому в паре железо–цинк при этих условиях цинк работает катодом и коррозия железа усиливается.

На скорость коррозии цинка и кадмия в атмосферных условиях большое влияние оказывают

относительная влажность, время пребывания пленки влаги на поверхности металла и состав атмосферы:

Среда	Сельская	Пригород	Город– ская	Инду– стриаль– ная
Скорость коррозии, мкм/год	2	4	5	11

В загрязненных  $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{HCl}$  средах индустриальных районов устойчивость цинка и цинковых покрытий заметно снижается. В условиях повышенной относительной влажности и температуры (тропические условия) цинк обнаруживает низкую коррозионную стойкость, при этом образуются рыхлые продукты коррозии. В отличие от цинка кадмий имеет повышенную коррозионную стойкость в тропических условиях и в растворах, содержащих хлориды. В индустриальной атмосфере скорость коррозии кадмия выше, чем цинка. Для повышения коррозионной стойкости цинковых и кадмиевых покрытий наиболее широко применяют хромирование.

Цинк используется для защиты стали от атмосферной коррозии. Применяется для получения медных, никелевых, магниевых сплавов, в производстве аккумуляторов и как протектор при электрохимической защите железных сплавов.

Кадмий используется для получения сплавов с медью. Высокая токсичность кадмия ограничивает его применение в качестве защитного покрытия.

## 7 Коррозия олова

Стандартный электродный потенциал олова равен  $\varphi^0_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}} = -0,14$  В. Стационарный потенциал в растворе – 0,5 М NaCl равен – 0,25 В.

Олово может существовать в двух модификациях. Обычная металлическая модификация с плотностью 7,31 (β – фаза) имеет название «белое олово». Более легкая металлоидная форма (α–фаза) с плотностью 5,75 имеет название «серое олово». Белое олово устойчиво при температуре выше +13<sup>0</sup>С, серое олово – при температуре ниже + 13<sup>0</sup>С. Максимальная скорость перехода белого олова в серое олово устанавливается при –48<sup>0</sup>С. Аллотропическое превращение белого олова в серое олово аналогично по внешнему проявлению коррозионному разрушению. Начавшееся превращение ускоряет процесс перехода. Это явление получило название «оловянной чумы». Введение в олово 0,5 % Bi или Sb исключает подобное явление.

Олово обладает недостаточно высокими механическими свойствами, способность к пассивации выражена слабо. Оно устойчиво в природных водах, в растворах нейтральных солей, в пищевых средах. Олово широко применяется для защиты покрытий при изготовлении консервной жести.

В органических пищевых средах при отсутствии или недостатке кислорода олово имеет более отрицательный потенциал, чем железо. Поэтому в закрытых консервных банках не образуется ржавчины. В атмосферных условиях, напротив, железо обладает более отрицательным потенциалом, поэтому открытые банки во влажной атмосфере быстро ржавеют.

Олово устойчиво в разбавленных растворах серной и соляной кислот, в органических кислотах. При повышении концентрации минеральных кислот ускоряется коррозия олова. В азотной кислоте олово сильно разрушается. Неустойчиво оно также в щелочах. Олово устойчиво в атмосферных условиях.

Олово как конструкционный материал практического применения не имеет вследствие высокой себестоимости и невысокой механической прочности. Олово применяется для получения бронзы и сплавов, обладающих антифрикционными свойствами. Наибольшее применение из последних получили оловянные баббиты. В их состав входит до 90% олова. Мягкие легкоплавкие сплавы олова и свинца используются в качестве припоев.

Сплавы на основе олова широко применяются в электротехнике. *Станиоль* – материал, применяемый для электроконденсаторов. Он состоит на 95% из олова.

## 8 Коррозия свинца

Стандартный электродный потенциал свинца равен  $\varphi^0_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}} = -0,13 \text{ В}$ . Коррозионная стойкость свинца определяется во многом устойчивостью продуктов его коррозии.

В качестве коррозионного материала применяется свинец чистоты не менее 99,2 %. Примеси Cu, Sn, As, Fe, Bi увеличивают прочностные показатели, но уменьшают пластичность. Примеси мышьяка придают свинцу хрупкость. Коррозионная стойкость свинца определяется растворимостью продуктов его коррозии. Растворимость солей свинца отличается на несколько порядков в зависимости от природы аниона (табл.10).

Таблица 10 – Растворимость солей свинца

Соль	$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb}$	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	$\text{PbCl}_2$	$\text{PbSO}_4$
Растворимость, г, в 100 г $\text{H}_2\text{O}$	27	54,3	0,041	$4,2 \cdot 10^{-3}$
Соль	$\text{PbCO}_3$	$\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$	Гидроксид $\text{Pb}(\text{OH})_2$	
Растворимость, г, в 100 г $\text{H}_2\text{O}$	$1,7 \cdot 10^{-4}$	$1,3 \cdot 10^{-5}$	0,014	

Из приведенных данных видно, что в азотной и уксусной кислотах свинец неустойчив, так как нитраты и ацетаты свинца растворимы. Свинец неустойчив также в щелочах, так как гидроксиды свинца легко растворяются в избытке щелочи с образованием плюмбитов –  $\text{PbO}_2^{2-}$ , и плюмбатов –  $\text{PbO}_3^{2-}$ .

Напротив, в серной и фосфорной кислотах свинец отличается высокой коррозионной стойкостью. Это относится и к растворам их солей. Нерастворимые продукты коррозии свинца осаждаются на поверхности и образуют беспористую, прочно связанную с металлом пленку, толщиной от тысячи до нескольких тысяч молекулярных слоев.

Так, в горячей серной кислоте при концентрации до 80% и в холодной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при концентрации до 96% образуется нерастворимая соль  $\text{PbSO}_4$ . При более высоких концентрациях серной кислоты и в oleуме свинец неустойчив. В этих условиях протекает реакция



Гидросульфат свинца обладает хорошей растворимостью, и скорость коррозии свинца резко возрастает.

Добавки к свинцу 0,03–0,10% Те улучшают коррозионную стойкость свинца как при более высоких

концентрациях  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , так и при более высоких температурах. Например, в 78%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  легированный свинец стоек при 100–115<sup>0</sup> С (табл. 11).

Добавка теллура повышает сопротивление свинца усталости и коррозии, когда сплав эксплуатируется в качестве обкладочного материала и труб. Отмечаются также способность теллуристого свинца нагартовываться при холодной обработке и повышенное сопротивление его вибрационным и механическим нагрузкам.

В соляной кислоте свинец стоек до концентрации 10%. В жестких водах, содержащих  $\text{CaSO}_4$  и кремниевую кислоту, свинец устойчив.

Таблица 11 – Скорость коррозии свинца и его сплавов в серной кислоте

Материал	Концентрация $\text{H}_2\text{SO}_4$ , масс. %	Температура, <sup>0</sup> С	Скорость коррозии, мм/год
Свинец	45–53	20	0,02–0,08
	40–50	90	0,09–0,11
	78	53–57	0,18
	78	95–100	0,24
	98	90	0,36
Сурьмянистый свинец	50	40	0,016–0,018
	78	100–115	0,16
	95,6	20	0,44
Теллуристый свинец	78	100–115	0,06
	95,6	20	0,17

Но он корродирует в подземных водах, содержащих органические кислоты или большой процент углекислоты. В этих условиях образуются бикарбонаты свинца  $\text{Pb}(\text{HCO}_3)_2$ , обладающие существенной растворимостью. Свинец показывает высокую стойкость в атмосфере,

особенно в промышленных атмосферах, содержащих  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Следует отметить высокую токсичность свинца.

Свинец находит применение в химической промышленности в виде листового материала для футеровки химических аппаратов, гальванических ванн, кристаллизаторов, для изготовления трубопроводов и газоходов. Он применяется также для оболочек кабелей связи, для защиты от рентгеновского облучения, для изготовления аккумуляторов.

Свинец применяется в сернокислотной промышленности как обкладочный материал для небольших емкостей (вакуум-сборники, мерники) и в сопряженных узлах аппаратов; для гомогенного свинцевания крышек аппаратов, как конструкционный материал для труб холодильников. Низкий коэффициент теплопроводности не позволяет эффективно использовать свинец в теплообменной аппаратуре, а высокая плотность приводит к утяжелению конструкций. Верхний температурный предел применения свинца  $120^\circ\text{C}$ . Для защиты от коррозии оборудования применяется рольный свинец марки С2(ГОСТ 3778–56).

Сплав свинца, легированный 6–12% Sb, обладает повышенными механическими и литейными свойствами. Он известен под названием «твердый свинец» или гартблей (ГОСТ 1292–57). Из него изготавливают детали насосов промывных кислот и узлы аппаратов, испытывающие нагрузки.

Сплав свинца с 1% Ag и 1% As используется в качестве материала для нерастворимых анодов, применяемых в электрохимических производствах для получения диоксида марганца и пероксида водорода.

## 9 Коррозия титана и его сплавов

Титан относится к термодинамически неустойчивым металлам, его стандартный электродный потенциал составляет  $\varphi^0_{\text{Ti}^{2+}/\text{Ti}} = -1,63 \text{ В}$  и  $\varphi^0_{\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}} = -1,21 \text{ В}$ .

Однако он легко пассивируется и вследствие этого инертен во многих средах. Например, в морской воде при  $25^\circ\text{C}$  потенциал титана близок к  $+0,09 \text{ В}$ , т.е. положительнее, чем у цинка, железа, алюминия и меди в этой среде. Титан устойчив в средах, обладающих окислительными свойствами и содержащих хлорид-ионы. Так, титан устойчив в растворах:  $\text{FeCl}_3$  концентрации до 30% и до  $100^\circ\text{C}$ ,  $\text{CuCl}_2$  – до 20% и  $100^\circ\text{C}$ ,  $\text{HgCl}_2$  всех концентраций до  $100^\circ\text{C}$ ,  $\text{AlCl}_3$  до 25% и до  $60^\circ\text{C}$ ,  $\text{NaCl}$  всех концентраций до  $100^\circ\text{C}$ , в 100% хлоруксусной и дихлоруксусной кислотах до  $100^\circ\text{C}$ . Он устойчив в царской водке, растворах гипохлорида натрия до  $100^\circ\text{C}$ , хлорной воде, газообразном хлориде до  $75^\circ\text{C}$ . Таким образом, титан может применяться для изготовления аппаратов, насосов и коммуникаций для работы с указанными веществами. Титан стоек в азотной кислоте любых концентраций вплоть до температуры кипения. Скорость коррозии титана в дымящей азотной кислоте не превышает 0,1 мм/год.

В растворах соляной кислоты титан корродирует с выделением водорода. Он стоек только в разбавленных растворах  $\text{HCl}$ : при  $60^\circ\text{C}$  не выше 3%  $\text{HCl}$ , при  $100^\circ\text{C}$  – не выше 0,5 %  $\text{HCl}$ . С увеличением концентрации и повышением температуры соляной кислоты скорость коррозии увеличивается. Снизить скорость растворения  $\text{Ti}$  можно добавлением в раствор окислителей –  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{HNO}_3$ .

Титан растворяется в растворах плавиковой кислоты тем интенсивнее, чем выше концентрация кислоты.

При средних температурах (до 35<sup>0</sup>С) титан стоек в растворах фосфорной кислоты концентрации до 30%. При 100<sup>0</sup>С титан начинает корродировать в Н<sub>3</sub>РО<sub>4</sub> 3% концентрации.

Зависимость скорости растворения титана от концентрации серной кислоты имеет сложный характер. Отмечаются два максимума скорости растворения – при концентрациях 40% и 75%. Исследователи связывают такое явление с изменением физико–химических свойств и электропроводности в системе Н<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>–Н<sub>2</sub>О.

Сухой газообразный хлор вызывает сильную коррозию титана, так что возникает опасность воспламенения. При наличии в хлоре даже незначительных следов влаги порядка 0,005% коррозия титана в хлоре прекращается.

В разбавленных щелочах до концентрации 20% NaOH титан устойчив. В более концентрированных растворах и при нагреве он медленно реагирует с образованием соли титановой кислоты – Na<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub>.

Титан обладает высокой коррозионной стойкостью во многих органических средах, в которых стали типа 12Х18Н9 корродируют (табл.12).

Исключительное свойство титана – это его полная коррозионная устойчивость в морской воде и морской атмосфере.

Более высокие физико–механические и коррозионные свойства титана могут быть достигнуты при его легировании такими металлами, как Al, Mo, Ta, Nb, Zr, Cu и т.д.

*Сплавы титана с алюминием* имеют более высокую прочность и коррозионную стойкость, но они менее пластичны.

*Сплавы системы титан–цирконий* представляют собой однофазный твердый раствор. Эти сплавы обладают

Таблица 12 – Коррозионная устойчивость титана и нержавеющей стали типа 18–8 в некоторых средах

Коррозионная среда	Температура, °С	Показатель коррозии, мм/год	
		Ti	Сталь 12X18H9
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 75%+ +HNO <sub>3</sub> , 25%	90	10,95	0,183
Царская водка	25	0,00083	Очень быстрое растворение
50% муравьиная кислота	90	0	0,35
50% уксусная кислота с добавкой 5% NaCl	90	0,0018	0,474
Атмосферная коррозия (24 м от моря). По данным пятилетних исследований		0,00	0,0011

прочностью, пластичностью и коррозионной устойчивостью. Так, при введении в Ti 5% Zr устойчивость сплава в 15% растворе HCl при 60<sup>0</sup>С повышается в 2 раза, а при введении 50% Zr – в 160 раз.

У сплавов титан–молибден наблюдается высокая коррозионная стойкость в соляной, серной и фосфорной кислотах. Так, в 5% растворе H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при 100<sup>0</sup>С скорость коррозии Ti при добавлении 3 % Mo уменьшается в 23,5 раза, а при добавлении 5 % Mo – в 117,5 раза.

Сплавы титан–тантал обладают повышенной коррозионной стойкостью. Сплав титана с 5% Ta имеет высокую коррозионную стойкость в 18% HCl при 90<sup>0</sup>С

при обязательном присутствии  $\text{Cl}_2$ , окислителя. Сплав титана с 20% Ta стоек в 5%  $\text{HCl}$  при  $100^\circ\text{C}$ .

Титан и его сплавы применяются в химической промышленности для изготовления аппаратуры, в производстве серной кислоты, хлора и ряда органических продуктов. Титан нашел промышленное применение в качестве основы для электродов ОРТА (окисные рутениево–титановые аноды) при электрохимическом производстве хлора, гипохлоритов, хлоратов.

При легировании титана палладием (от 0,01 % до 5,0%) и платиной повышается его коррозионная стойкость в растворах  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  и в органических кислотах.

Для существенного снижения скорости коррозии необходимо ввести в сплав (0,2–0,5)% Pd. Недостаточное легирование сплава палладием (0,05–0,1)% может привести к обратному эффекту – увеличению скорости его растворения.

Титан, легированный палладием или платиной, как конструкционный материал для химической промышленности обладает редким и ценным сочетанием свойств – коррозионной стойкостью в окислительных и неокислительных кислых средах. В таблице 13 приведена сравнительная характеристика коррозионной стойкости титана и сплава титана с 0,2 % Pd.

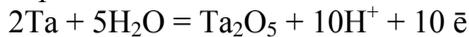
Коррозионная стойкость сплава, как правило, устанавливается не сразу, а после некоторого взаимодействия с коррозионной средой, во время которого происходит обогащение поверхностного слоя сплава палладием или платиной.

Таблица 13 – Коррозионная устойчивость титана и сплава Ti с 0,2 % Pd

Коррозионная среда	Концентрация, масс. %	Температура, °С	Скорость коррозии, мм/год	
			Ti	Ti+0,2%Pd
Соляная кислота	5	Кипения	19,3	0,10
Серная кислота	5	Кипения	25,4	0,51
Фосфорная кислота	5	150	8,15	0,15
Муравьиная кислота	85	Кипения	4,26	0,10
Хлористый алюминий	25	Кипения	51,3	0,025
Хлористый кальций	73	177	2,13	0,00

## 10 Коррозия тантала и его сплавов

Из всех известных металлов и сплавов тантал обладает наиболее высокой коррозионной стойкостью, несмотря на отрицательный электродный потенциал. Для электродного процесса



потенциал равен  $\varphi = -0,750 - 0,059 \text{ pH}$ .

Тантал обладает самой устойчивой пассивностью среди известных металлов благодаря наличию на его поверхности тонкой, прочной, «самозалечивающейся» пленки оксида  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ . Она защищает металл от действия большинства агрессивных сред. По устойчивости тантал можно сравнить с платиной и кислотостойким стеклом.

Для тантала характерна равномерная коррозия. Он не поддается точечной коррозии.

Тантал стоек в соляной кислоте любой концентрации вплоть до температуры кипения, в азотной кислоте любой концентрации до и выше температуры кипения, в серной кислоте любой концентрации (кроме дымящей) при температурах  $< 175^{\circ}\text{C}$ . Дымящая кислота разрушает металл при комнатной температуре.

Тантал стоек в хромовой кислоте горячей и холодной, в царской водке, в фосфорной кислоте – при концентрациях до 35% и температурах не выше  $145^{\circ}\text{C}$ , в окислительных растворах хлоридов металлов, например, в  $\text{FeCl}_3$  и  $\text{CuCl}_2$ ; в газообразных галогенах (во влажном и сухом  $\text{Cl}_2$  вплоть до  $150^{\circ}\text{C}$ , в  $\text{Br}_2$  вплоть до  $175^{\circ}\text{C}$ ); в органических кислотах: молочной, щавелевой и уксусной.

Тантал корродирует под действием только тех реагентов, которые вступают в реакцию с оксидной пленкой  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  или проникают сквозь нее. К таким реагентам относятся  $\text{F}_2$ , кислотные растворы, содержащие фторид-ионы, фтористый водород, плавиковая кислота, смесь плавиковой и азотной кислот, свободный серный ангидрид, растворы и расплавы щелочей.

Тантал не стоек в плавиковой кислоте вследствие образования соединения  $\text{TaF}_5$ , растворимого в  $\text{HF}$ , а в щелочах образуются растворимые соединения – танталаты.

При нагревании в водородной атмосфере тантал поглощает водород до 740 объемов с образованием гидроксидов. Наводораживание также возможно при комнатной температуре при катодной поляризации тантала в электролитах. Поглощение металлом водорода приводит к сильному увеличению хрупкости тантала.

Тантал окисляется на воздухе при температурах выше  $300^{\circ}\text{C}$  с образованием высшего оксида  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ . Он неустойчив в газообразном фторе даже при комнатной температуре, разрушается в среде брома при  $300^{\circ}\text{C}$  и йода при  $1000^{\circ}\text{C}$ .

Как конструкционный материал тантал находит применение в химическом машиностроении. Из него изготавливают теплообменную аппаратуру для получения брома из смеси хлора и брома, для дистилляции соляной и азотной кислот из неочищенного сырья, при получении бромидов этилена и хлористого бензола, при регенерации серной кислоты. Из тантала изготавливают нагреватели, работающие в особо агрессивных средах, например, в смеси хромовой и серной кислот, при дистилляции пероксида водорода. В ряде случаев тантал используют для плакировки аппаратуры из углеродистой стали.

С Mo, W, Nb и Ti тантал образует непрерывный ряд твердых растворов. Сплавы тантала имеют повышенные прочностные характеристики, но в некоторых случаях они имеют худшие коррозионные свойства, чем чистый тантал при обычных температурах. Например, даже при содержании 5% Nb скорость коррозии тантала в холодных, а также и горячих концентрированных соляной и серной кислотах возрастает. Однако коррозионная устойчивость тантала в отдельных агрессивных средах может быть улучшена легированием, например, сплавы тантала, содержащие > 18% W, почти не корродируют в 20% плавиковой кислоте.

Особый интерес представляют жаропрочные сплавы тантала. Тантал наряду с вольфрамом, молибденом и ниобием относят к металлам, считающимися наиболее перспективными для получения на их основе конструкционных материалов для работы при высоких температурах. Высокотемпературное применение тантала, как и других тугоплавких металлов, без специального легирования и защитных покрытий невозможно из-за склонности при высоких температурах взаимодействовать с O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> и другими газами и становиться вследствие поглощения газов хрупким.

Примерами жаропрочных сплавов являются: Ta – W(10%)–Re (1%); Ta – W(7%) – Re (3%); Ta – Ti (10%); Ta – Hf (5%); Ta – Nb (30%) и др.

Дефицитность и относительно высокая стоимость тантала препятствуют его применению в виде сплавов тантала.

Следует подчеркнуть, что во многих областях применения дефицитный тантал может быть заменен на ниобий и сплавами Ta–Ni.

## 11 Коррозия ниобия и его сплавов

По химическим свойствам ниобий близок к танталу, но по коррозионной стойкости уступает ему. Стандартный электродный потенциал ниобия равен  $\varphi^0_{\text{Nb}^{3+}/\text{Nb}} = -1,1 \text{ В}$ ,

однако он обладает высокой коррозионной стойкостью в соляной, азотной, серной (за исключением концентрированной), фосфорной и винной кислотах, растворах солей и многих других агрессивных средах. В царской водке и растворах щелочей ниобий становится хрупким. Он не разрушается в расплавах большинства металлов.

Ниобий устойчив к коррозии при высоких температурах. С повышением температуры механическая прочность ниобия меняется незначительно.

При высоких температурах на поверхности ниобия образуется защитная неиспаряющаяся оксидная пленка. При температурах выше  $500^\circ\text{C}$  ниобий становится хрупким, поэтому его легируют Al, Cr, Co, Ni и др.

Коррозионное поведение ниобия в газах примерно такое же, как и тантала. Он легко окисляется на воздухе при температуре выше  $200^\circ\text{C}$ . В интервале температур  $200\text{--}400^\circ\text{C}$  ниобий окисляется на воздухе с образованием пленки, состоящей из оксидов NbO и NbO<sub>2</sub>, а при температуре  $400\text{--}500^\circ\text{C}$  образуется оксидная пленка

$\text{Nb}_2\text{O}_5$ ; последняя пориста и не защищает металл от окисления.

При температуре выше  $500^\circ\text{C}$  ниобий становится хрупким. Поэтому его легируют Al, Cr, Co, Ni и другими элементами, с которыми ниобий образует непрерывный ряд твердых растворов.

Ниобий сильно адсорбирует водород с образованием хрупкого гидрида. Пластичность ниобия можно восстановить нагреванием в вакууме.

Ниобий, входящий в «большую четверку» тугоплавких металлов (Nb, Ta, W, Mo), является одним из важнейших компонентов многих жаропрочных сплавов для газовых турбин, реактивных двигателей, ракет и др. К таким сплавам относятся Nb–Zr (10%), Nb–Ti(5%)–Zr(5%), Nb–Mo(5%)–Hf(5%), Nb–Ti(1%)–Zr(1%)–Hf(1%) и др. Сплавы, используемые для изготовления ядерных реакторов: Nb–Al(3%)–V(3%), Ni–Ti(7%) и др.

Ниобий мало используется в качестве конструкционного материала (только в ядерной технике) и служит он в основном в качестве добавки к легированным сталям для предотвращения межкристаллитной коррозии.

В химическом машиностроении используются сплавы ниобия.

## 12 Коррозия молибдена и его сплавов

Стандартный электродный потенциал молибдена  $\varphi^0_{\text{Mo}^{3+}/\text{Mo}} = -0,20 \text{ В}$ . Он обладает сравнительно низкой активностью. Поэтому он коррозионно стоек в соляной, серной (за исключением концентрированной), фосфорной, плавиковой кислотах, в органических кислотах (муравьиной, уксусной, щавелевой) при комнатной температуре; в присутствии окислителей скорость коррозии молибдена значительно возрастает. Молибден в

$\text{HCl}$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$  несколько растворяется при  $80\text{--}100^\circ\text{C}$ ;  $\text{HNO}_3$  и «царская водка» медленно растворяют его на холоде и быстро – при нагревании. Молибден пассивируется дымящей азотной кислотой. Смесь пяти объемов  $\text{HNO}_3$ , трех объемов  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и двух объемов воды вызывает сильную коррозию молибдена.

В холодных растворах щелочей молибден устойчив, но несколько корродирует при нагревании. Молибден также имеет высокую коррозионную стойкость в расплавленных металлах:  $\text{Na}$ ,  $\text{Pb}$ ,  $\text{Mg}$  и др. и растворах солей, например,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и многих др.

На воздухе и в кислороде при обычных температурах молибден устойчив, но при температурах выше  $500^\circ\text{C}$  он значительно окисляется, так как происходит испарение оксидной пленки  $\text{MoO}_3$ . С водородом молибден не взаимодействует, поэтому спекание заготовок из молибдена производят в атмосфере водорода. Молибден взаимодействует с азотом, который придает металлу хрупкость. Со фтором молибден взаимодействует при обычной температуре; с хлором – при  $250^\circ$ , с бромом при  $450^\circ\text{C}$ ; с парами йода не взаимодействует при температурах до  $800^\circ\text{C}$ ; пары воды разрушают молибден при  $700^\circ\text{C}$ . Азотирование молибдена начинается при  $1500^\circ\text{C}$ . При действии  $\text{CO}$  наблюдается цементация молибдена при  $1400^\circ\text{C}$ , а в  $\text{CO}_2$  заметное окисление при  $1200^\circ\text{C}$ . Сера взаимодействует с молибденом при  $600\text{--}700^\circ\text{C}$ , а  $\text{H}_2\text{S}$  – при  $1200^\circ\text{C}$ .

В промышленности молибден используют как жаропрочный материал, сохраняющий свою прочность до  $2000^\circ\text{C}$  в восстановительной или инертной среде. Из него готовят прутки, проволоку, применяемую в радиотехнической промышленности, электроды стекольных ванн при варке оптического стекла, элементы печей сопротивления, работающие в вакууме и

нейтральной среде, пуансоны, матрицы, штампы для горячей штамповки и т.д. Основная масса молибдена (75%) используется для легирования сталей, никелевых сплавов и в виде листового материала для покрытия химических реакторов.

Наибольшее практическое значение имеют сплавы молибдена с вольфрамом, рением, цирконием, танталом, ванадием, германием и лантаном. Пределом, ограничивающим содержание легирующих добавок, служит способность сплавов молибдена к пластической деформации. Прочные и пластичные сплавы: Mo–W–Re.

Сплавы молибдена с титаном и цирконием более жаропрочны, чем молибден. Поэтому их используют для обшивки летательных аппаратов, деталей ракет и атомных реакторов, деталей оборудования в нефтеперерабатывающей и стекольной промышленности и др.

### 13 Коррозия циркония и его сплавов

Стандартный электродный потенциал циркония равен  $\varphi^0_{\text{Zr}^{4+}/\text{Zr}} = -1,53 \text{ В}$ , что указывает на его высокую активность. Однако цирконий обладает высокой коррозионной стойкостью во многих агрессивных средах, так как обычно он находится в очень устойчивом пассивном состоянии. На его поверхности образуется защитная оксидная пленка  $\text{ZrO}_2$ .

Технический цирконий, применяемый преимущественно в качестве коррозионностойкого материала в химической промышленности, содержит до 2,5 % гафния, который трудно поддается отделению из-за сходства химических свойств циркония и гафния. Эта примесь не оказывает заметного влияния на коррозионные свойства циркония. Чистый металл с малым содержанием

гафния ( $\leq 0,02$  %) обладает малым захватом тепловых нейтронов, что делает его особенно пригодным для использования в ядерной энергетике. Кроме этого, цирконий используется в электровакуумной технике и металлургии.

Особым коррозионным свойством циркония является его стойкость в щелочах всех концентраций при температурах вплоть до температуры кипения. Он стоек также в расплаве гидроксида натрия. В этом отношении он отличается от тантала и в меньшей степени от титана, которые разрушаются под воздействием горячих щелочей.

Важной характерной особенностью циркония является его стойкость в соляной кислоте различных концентраций при  $100^{\circ}\text{C}$ . В серной кислоте цирконий устойчив до концентрации кислоты 80%, а в кипящей серной кислоте устойчив при концентрациях  $< 70\%$ . Коррозионная стойкость циркония в фосфорной кислоте в сильной степени зависит от температуры. Так, при  $38^{\circ}\text{C}$  скорость коррозии циркония в фосфорной кислоте не превышает 0,13 мм/год; при повышении температуры до  $100^{\circ}\text{C}$  цирконий стоек в фосфорной кислоте концентрации до 60%. Цирконий также стоек в азотной кислоте любой концентрации вплоть до температуры кипения, включая красную дымящую кислоту. Следует, однако, учитывать возможность взрывной реакции в дымящей  $\text{HNO}_3$  так же, как и у титана. Добавка к серной кислоте небольших количеств азотной кислоты увеличивает скорость коррозии циркония.

Исключительно высокой коррозионной стойкостью обладает цирконий в органических кислотах: муравьиной, уксусной, молочной и дубильной.

В царской водке цирконий неустойчив, он также не стоек в плавиковой кислоте, в окислительных растворах

хлоридов металлов (например,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{CuCl}_2$ ), в кипящих растворах  $\text{CaCl}_2$  при концентрациях  $> 55\%$ .

Примеси азота, углерода, алюминия, титана резко снижают коррозионную стойкость циркония.

В газовых средах при обычной температуре цирконий стоек, но с повышением температуры он взаимодействует с большинством газов. С кислородом цирконий легко взаимодействует при температуре порядка  $400\text{--}500^\circ\text{C}$ . При нагревании на воздухе цирконий взаимодействует также с азотом. С водородом цирконий интенсивно реагирует даже при температуре  $125\text{--}150^\circ\text{C}$ . Содержание  $0,001\%$  Н резко ухудшает прочность циркония, металл охрупчивается (водородная хрупкость). В газообразном аммиаке цирконий стоек до температуры  $1000^\circ\text{C}$ . В хлоре заметная коррозия циркония наблюдается при  $200^\circ\text{C}$ . С оксидом углерода (II) цирконий при высоких температурах не взаимодействует. В углекислом газе коррозия циркония становится заметной при температуре выше  $400^\circ\text{C}$ , а в сернистом газе – выше  $500^\circ\text{C}$ .

Особого внимания заслуживают сплавы циркония с добавками олова, железа, хрома – так называемые циркалои. Известный сплав циркалой-2 ( $\text{Zr}$ ,  $1,5\% \text{Sn}$ ,  $0,12\% \text{Fe}$ ,  $0,10\% \text{Cr}$ ,  $0,05\% \text{Ni}$ ) обладает более высокой коррозионной стойкостью и прочностью по сравнению с цирконием при повышенных температурах. При легировании циркония молибденом и ниобием он еще более упрочняется.

## **14 Коррозия тугоплавких соединений**

Соединения тугоплавких металлов: карбиды, силициды, бориды, нитриды и некоторые неметаллические материалы – керметы являются перспективными в качестве антикоррозионных, жаропрочных и

износостойких материалов и покрытий в химической промышленности.

На основе карбидов титана с Ni, Co, Cr, Mo, W, Al и их сплавами созданы промышленные керметы, используемые при температурах порядка  $1100^{\circ}\text{C}$ . Для более высоких температур используют металлокерамические материалы на основе боридов и др. Карбид кремния, пропитанный кремнием, имеет высокую прочность на изгиб, а изделия из карбида бора  $\text{B}_4\text{C}$  обладают высокой твердостью.

Карбиды титана не подвергаются коррозии в концентрированной соляной кислоте. Еще более коррозионностойки карбиды бора, кремния и др. Бориды тугоплавких металлов обладают высокой стойкостью против окисления при высоких температурах и во многих агрессивных средах при нагревании. Металлические нитриды по сравнению с карбидами и боридами обладают меньшей коррозионной стойкостью.

Нитриды неметаллов – бора и кремния – отличаются исключительно высокой коррозионной стойкостью. На карбид бора не действуют при температуре кипения разбавленные и концентрированные минеральные кислоты, растворы окислителей, щелочей и др. На нитрид кремния не действует серная, соляная, азотная и фосфорная кислоты, а также хлор и сероводород при  $1000^{\circ}\text{C}$ . Изделия из нитрида бора стойки против окисления на воздухе при  $700^{\circ}\text{C}$  до 60 часов, при  $1000^{\circ}\text{C}$  до 10 часов, в хлоре при  $700^{\circ}\text{C}$  до 40 часов. Концентрированная серная кислота при комнатной температуре не действует на изделия из нитрида бора в продолжение семи суток; концентрированные фосфорная, плавиковая и азотная кислоты действуют слабо.

Особый интерес представляют силициды тугоплавких металлов и в особенности дисилицид

молибдена  $\text{MoSi}_2$ , который обладает высокой стойкостью в расплавах натрия, свинца, олова, цинка и др., а также является одним из наиболее стойких против окисления соединений. Изделия из  $\text{MoSi}_2$  не разрушаются при температурах 1650–1700<sup>0</sup>С.

Изделия из тугоплавких соединений используются для изготовления деталей насосов, насадок, сопел для разбрызгивания особо агрессивных жидкостей, мешалок, подвергающихся сильному коррозионно–эрозионному воздействию, циклонов и других деталей и аппаратов химической промышленности.

### Список литературы

1. Семенова И.В., Флорианович Г.М., Хорошилов А.В. Коррозия и защита от коррозии. – М.: Физматлит, 2002.
2. Шлугер М.А., Ажогин Ф.Ф., Ефимов Е.А. Коррозия и защита металлов. – М.: Металлургия, 1981.
3. Клинов И.Я. Коррозия химической аппаратуры и коррозионностойкие материалы. – М.: Машино–строение, 1967.
4. Улиг Г.Г., Ревы Р.У. Коррозия и борьба с ней. – Л.: Химия, 1989.
5. Рачев Х., Стефанова С. Справочник по коррозии. – М.: Мир, 1982.