

Лекция №8

Тема: Коррозия не основных конструкционных металлов.

План

1. Коррозия магния и его сплавов.
2. Коррозия никеля и его сплавов.
3. Коррозия цинка и кадмия и сплавов на их основе.
4. Коррозия олова и его сплавов.
5. Коррозия свинца.
6. Коррозия титана и его сплавов.
7. Коррозия тантала, ниобия, молибдена, циркония и их сплавов и их сплавов.

1. Коррозия магния и его сплавов

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

Стандартный электродный потенциал магния ($\varphi^0_{\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}} = -2,37 \text{ В}$) и его стационарный электродный 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 Mg^{2+} с анионами 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.

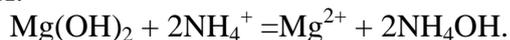
Способность к пассивации у магния велика, но ниже, чем у алюминия.

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 HNO_3 до катионов NH_4^+ , а в концентрированной серной – до H_2S . Исключение составляют хромовая и плавиковая кислоты, в них магний имеет высокую коррозионную стойкость. В присутствии окислителей (хромовая кислота) происходит пассивация магния, а в HF на поверхности металла образуется нерастворимая пленка MgF_2 .

Магний, в отличие от алюминия, стоек в щелочах. Скорость коррозии магния высокой чистоты в растворе, содержащем 48% NaOH и 4 % NaCl, равна 0,2 г/м² сут. При температуре выше 60⁰С 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 NH_4^+ растворяется с образованием слабо диссоциированного NH_4OH :



Скорость коррозии магния с водородной деполяризацией в нейтральных растворах повышается с увеличением содержания примесей металлов, имеющих низкое перенапряжение водорода (таких, как Fe, Ni, Co, 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 680⁰С до 800⁰С.

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

Широкое применение нашли литинво 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 Mg₂Zn₃, Mg₁₇Al₁₂ 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 Mg₁₇Al₁₂, 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.

2. Коррозия никеля и его сплавов.

Стандартный электродный потенциал никеля равен $\varphi_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}}^0 = -0,25$ В. В аэрированном растворе NaCl стационарный потенциал никеля также отрицательный и составляет –0,007 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 H₂SO₄) 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 – FeCl₃, CuCl₂, HgCl₂, AgNO₃, 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, Nimofor 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.1).

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 $150^{\circ}C$), в различных хлорпроизводных. Нестоек в окислительных средах.

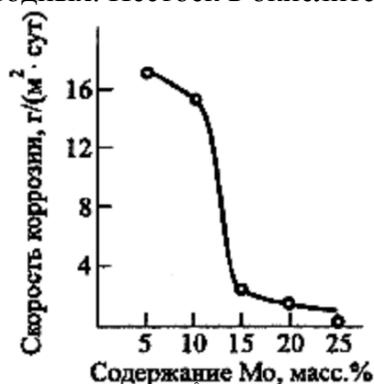


Рисунок 1 – Зависимость скорости коррозии сплава Ni–Mo в 10% HCl при $70^{\circ}C$ от содержания молибдена

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_2 , ClO^- , Fe^{3+} , Cu^{2+} , 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.

Нитинол - композиция, содержала примерно наполовину никель и титан. Этот сплав может хранить в своей памяти изначальную форму, и вспоминает ее при нагреве в тот момент и тогда когда это нужно. До того был известен сплав, состоящий на 50% из золота и имел схожие свойства. На его основе сделаны антенны, которые легко сворачиваются складываются в компактную форму, а при вынесены их на орбиту разворачиваются под воздействием нагрева от солнечного света. На основе данного сплава разработаны технологии, заменяющие процессы сварки, запайки и др.. Пример: в топливном двигателе самолета для соединения двух трубок используют втулку из данного сплава, внутренний диаметр которой на 4% меньше чем в трубах. В жидком азоте втулку деформируют методом роздвигая она становится больше в диаметре, и трубки теперь можно легко ввести во втулку. Отогреваясь до комнатной температуры втулка вспоминает свои первоначальные размеры и крепко сжимает трубы, обеспечивает прочное соединение.

3. Коррозия цинка и кадмия и сплавов на их основе

Стандартный электродный потенциал цинка и кадмия соответственно равны:

$$\varphi^0_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0,76 \text{ В}, \quad \text{а кадмия } \varphi^0_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}} = -0,40 \text{ В}.$$

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

В кислых средах цинк и кадмий корродируют с водородной деполаризацией. 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 деполаризацией. 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.2).

$\Phi, \text{В}$

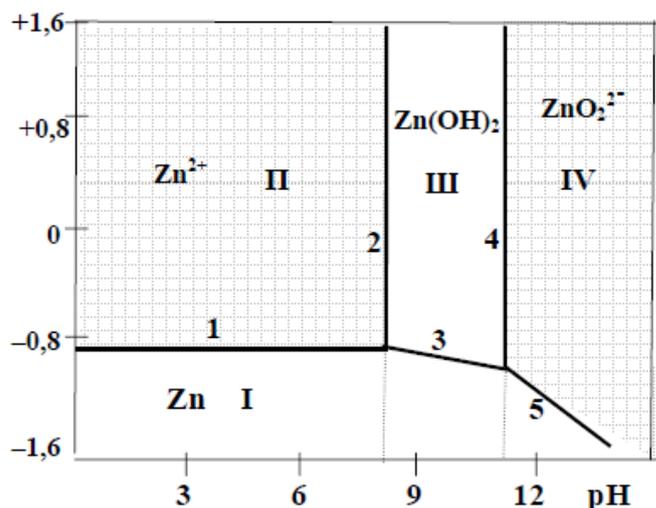
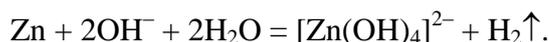
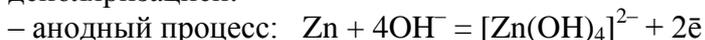


Рисунок 2 – Влияние pH на коррозию Zn

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 деполаризацией:



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°C . Скорость коррозии резко повышается с увеличением температуры и достигает максимума при 70°C , а затем снижается. Наблюдаемые закономерности связывают с тем, что при температурах до 50°C и выше 95°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 SO_2 , SO_3 , 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.

4. Коррозия олова и его сплавов

Стандартный электродный потенциал олова равен

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

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 $+13^\circ\text{C}$, серое олово – при температуре ниже $+13^\circ\text{C}$. Максимальная скорость перехода белого олова в серое олово устанавливается при -48°C . 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.

5. Коррозия свинца

Стандартный электродный потенциал свинца равен $\phi^0_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}} = -0,13$ 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.1).

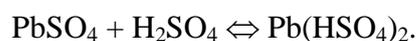
Таблица 1 – Растворимость солей свинца

Соль	(CH ₃ COO) ₂ Pb	Pb(NO ₃) ₂	PbCl ₂	PbSO ₄	PbCO ₃	Pb ₃ (PO ₄) ₂	Гидроксид Pb(OH) ₂
Растворимость, г, в 100 г H ₂ O	27	54,3	0,041	4,2·10 ⁻³	1,7·10 ⁻⁴	1,3·10 ⁻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 – PbO₂²⁻, и плюмбатов – PbO₃²⁻.

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 H₂SO₄ при концентрации до 96% образуется нерастворимая соль PbSO₄. При более высоких концентрациях серной кислоты и в олеуме 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 H₂SO₄, так и при более высоких температурах. например, в 78% H₂SO₄ легированный свинец стоек при 100–115⁰ С (табл. 2).

Добавка теллура повышает сопротивление свинца усталости и коррозии, когда сплав эксплуатируется в качестве обкладочного материала и труб.

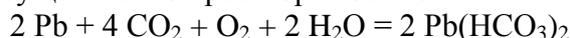
В соляной кислоте свинец стоек до концентрации 10%. В жестких водах, содержащих CaSO₄ и кремниевую кислоту, свинец устойчив.

Таблица 2 – Скорость коррозии свинца и его сплавов в серной кислоте

Материал	Концентрация H ₂ SO ₄ ,	Температура, ⁰ С	Скорость коррозии,
----------	---	-----------------------------	--------------------

	масс. %		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 $Pb(HCO_3)_2$, обладающие существенной растворимостью.



Свинец показывает высокую стойкость в атмосфере, особенно в промышленных атмосферах, содержащих H_2S , SO_2 , H_2SO_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 газопроводов. 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 $120^\circ C$. 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.

6. Коррозия титана и его сплавов

Титан относится к термодинамически неустойчивым металлам, его стандартный электродный потенциал составляет $\varphi_{Ti_2+/Ti}^0 = -1,63 В$ и $\varphi_{Ti_3+/Ti}^0 = -1,21 В$. Однако он легко пассивируется и вследствие этого инертен во многих средах. Например, в морской воде при $25^\circ C$ потенциал титана близок к $+0,09 В$, 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: $FeCl_3$ концентрации до 30% и до $100^\circ C$, $CuCl_2$ – до 20% и $100^\circ C$, $HgCl_2$ всех концентраций до $100^\circ C$, $AlCl_3$ до 25% и до $60^\circ C$, $NaCl$ всех концентраций до $100^\circ C$, в 100% хлоруксусной и дихлоруксусной кислотах до $100^\circ C$. Он устойчив в царской водке, растворах гипохлорида натрия до $100^\circ C$, хлорной воде, газообразном хлориде до $75^\circ C$.

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 HCl: при 60⁰C не выше 3% HCl, при 100⁰C – не выше 0,5 % HCl. С увеличением концентрации и повышением температуры соляной кислоты скорость коррозии увеличивается. Снизить скорость растворения Ti можно добавлением в раствор окислителей – K₂Cr₂O₇, KMnO₄, H₂O₂, O₂, HNO₃.

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

При средних температурах (до 35⁰C) титан стоек в растворах фосфорной кислоты концентрации до 30%. При 100⁰C титан начинает корродировать в H₃PO₄ 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 H₂SO₄–H₂O.

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 – Na₂TiO₃.

Титан обладает высокой коррозионной стойкостью во многих органических средах, в которых стали типа 12X18H9 корродируют (табл.3).

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, Zn, 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 прочностью, пластичностью и коррозионной устойчивостью. Так, при введении в Ti 5% Zr устойчивость сплава в 15% растворе HCl при 60⁰C 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 H₂SO₄ при 100⁰C 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 90⁰C при обязательном присутствии Cl₂, окислителя. Сплав титана с 20% Ta стоек в 5% HCl при 100⁰C.

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.

Таблица 3 – Коррозионная устойчивость титана и нержавеющей стали типа 18–8 в некоторых средах

Коррозионная среда	Температура, ⁰ C	Показатель коррозии, мм/год
--------------------	-----------------------------	-----------------------------

		Ti	Сталь 12X18H9
H ₂ SO ₄ , 75%+ +HNO ₃ , 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

При легировании титана палладием (от 0,01 % до 5,0%) и платиной повышается его коррозионная стойкость в растворах H₂SO₄, HCl, H₃PO₄ и в органических кислотах.

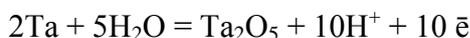
Для существенного снижения скорости коррозии необходимо ввести в сплав (0,2–0,5)% Pd. Недостаточное легирование сплава палладием (0,05–0,1)% может привести к обратному эффекту – увеличению скорости его растворения.

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 3 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.

7. Коррозия тантала, ниобия, молибдена, циркония и их сплавов и их 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 Ta₂O₅. 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 < 175⁰С. 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 145⁰С, в

окислительных растворах хлоридов металлов, например, в FeCl_3 и CuCl_2 ; в газообразных галогенах (во влажном и сухом Cl_2 вплоть до 150°C , в Br_2 вплоть до 175°C); в органических кислотах: молочной, щавелевой и уксусной.

Тантал корродирует под действием только тех реагентов, которые вступают в реакцию с оксидной пленкой Ta_2O_5 или проникают сквозь нее. К таким реагентам относятся 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 TaF_5 , растворимого в HF , а в щелочах образуются растворимые соединения – танталаты.

При нагревании в водородной атмосфере тантал поглощает водород до 740 объемов с образованием гидроксидов. Наводороживание 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°C с образованием высшего оксида Ta_2O_5 . Он неустойчив в газообразном фторе даже при комнатной температуре, разрушается в среде брома при 300°C и йода при 1000°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 бромида 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, считающимся 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_2 , N_2 и другими газами и становиться вследствие поглощения газов хрупким.

Примерами жаропрочных сплавов являются: $\text{Ta} - \text{W}(10\%) - \text{Re}(1\%)$; $\text{Ta} - \text{W}(7\%) - \text{Re}(3\%)$; $\text{Ta} - \text{Ti}(10\%)$; $\text{Ta} - \text{Hf}(5\%)$; $\text{Ta} - \text{Nb}(30\%)$ 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 .

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°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°C . В интервале температур $200\text{--}400^{\circ}\text{C}$ ниобий окисляется на воздухе с образованием пленки, состоящей из оксидов NbO и NbO₂, а при температуре $400\text{--}500^{\circ}\text{C}$ образуется оксидная пленка Nb₂O₅; последняя пориста и не защищает металл от окисления.

При температуре выше 500°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.

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 HCl и H₂SO₄ несколько растворяется при $80\text{--}100^{\circ}\text{C}$; HNO₃ и «царская водка» медленно растворяют его на холоде и быстро – при нагревании. Молибден пассивируется дымящей азотной кислотой. Смесь пяти объемов HNO₃, трех объемов H₂SO₄ 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: Na, Pb, Mg и др. и растворах солей, например, FeCl₃, NH₄Cl и многих др.

На воздухе и в кислороде при обычных температурах молибден устойчив, но при температурах выше 500°C он значительно окисляется, так как происходит испарение оксидной пленки MoO₃. 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° , с бромом при 450°C ; с парами йода не взаимодействует при температурах до 800°C ; пары воды разрушают молибден при 700°C . Азотирование молибдена начинается при 1500°C . При действии CO наблюдается цементация молибдена при 1400°C , а в CO₂ заметное окисление при 1200°C . Сера взаимодействует с молибденом при $600\text{--}700^{\circ}\text{C}$, а H₂S – при 1200°C .

В промышленности молибден используют как жаропрочный материал, сохраняющий свою прочность до 2000°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.

Коррозия циркония и его сплавов

Стандартный электродный потенциал циркония равен $\varphi^{\circ}_{\text{Zr}^{4+}/\text{Zr}} = -1,53 \text{ В}$, 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 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°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°C скорость коррозии циркония в фосфорной кислоте не превышает 0,13 мм/год; при повышении температуры до 100°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 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, FeCl_3 , CuCl_2), в кипящих растворах 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 400–500⁰С. При нагревании на воздухе цирконий взаимодействует также с азотом. С водородом цирконий интенсивно реагирует даже при температуре 125–150⁰С. Содержание 0,001% Н резко ухудшает прочность циркония, металл охрупчивается (водородная хрупкость). В газообразном аммиаке цирконий стоек до температуры 1000⁰С. В хлоре заметная коррозия циркония наблюдается при 200⁰С. С оксидом углерода (II) цирконий при высоких температурах не взаимодействует. В углекислом газе коррозия циркония становится заметной при температуре выше 400⁰С, а в сернистом газе – выше 500⁰С.

Особого внимания заслуживают сплавы циркония с добавками олова, железа, хрома – так называемые циркалои. Известный сплав циркалой–2 (Zr, 1,5 %Sn, 0,12% Fe, 0,10% Cr, 0,05% 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.