620.197(075)
В 19

№ 106

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ИНСТИТУТ СТАЛИ и СПЛАВОВ
Технологический университет
МИСиС

В.Ю. Васильев
Ю.А. Пустов

Коррозионная стойкость и защита от коррозии металлических, порошковых и композиционных материалов

Учебное пособие

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ

№ 106 **МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ИНСТИТУТ СТАЛИ и СПЛАВОВ**
Технологический университет

Кафедра коррозии металлов

В.Ю. Васильев
Ю.А. Пустов

Коррозионная стойкость и защита от коррозии металлических, порошковых и композиционных материалов

Учебное пособие

Допущено учебно-методическим объединением по образованию в области металлургии в качестве учебного пособия для студентов высших учебных заведений, обучающихся по направлению 651300 – Металлургия

Москва Издательство «УЧЕБА» 2005

УДК 620.197
В19

Рецензент
канд. хим. наук, доц. *О.П. Чернова*

Васильев В.Ю., Пустов Ю.А.

В19 Коррозионная стойкость и защита от коррозии металлич ских, порошковых и композиционных материалов: Учеб. пос бие. – М.: МИСиС, 2005. – 130 с.

Настоящее пособие посвящено описанию коррозионной стойкости на более часто используемых в современной технике и технологии конструкц онных материалов: железа, сталей, чугунов, алюминия, магния и их сплаво циркония и титана, а также порошковых и некоторых композиционных мат риалов.

В нем изложены современные представления о причинах повышенн или пониженной стойкости этих материалов в различных средах и прогре сивные методы защиты от коррозии.

В пособии рассматривается комплексный подход к оценке возможнос выбора материала и способа защиты при аппаратурном оформлении технол гических процессов с учетом его устойчивости не только к общей коррози но и к локальным коррозионным разрушениям (межкристаллитной, питти говой и расслаивающей коррозии, коррозионному растрескиванию) с учет структурных особенностей материала.

Содержание пособия соответствует программе курса «Коррозия и защи металлов».

Пособие предназначено для студентов всех специальностей по направл ниям «Металлургия» и «Физическое материаловедение».

© Московский государственный институт стали и сплавов (Технологический университет) (МИСиС), 2005

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие 5
Введение 7
1. Коррозионная стойкость и защита от коррозии железа, сталей и чугунов 9
1.1. Электрохимические свойства железа 9
1.2. Атмосферная коррозия 11
1.3. Коррозия в воде 17
1.4. Коррозия в кислых средах 20
2. Коррозионная стойкость и защита от коррозии цветных металлов и сплавов 40
2.1. Алюминий и его сплавы 40
2.1.1. Коррозия в водных средах 40
2.1.2. Локальная коррозия 46
2.2. Цирконий и его сплавы 49
2.2.1. Общая характеристика 49
2.2.2. Электрохимическая коррозия циркония 51
2.2.3. Коррозионная стойкость циркония в воде высоких параметров 55
2.2.4. Электрохимическая коррозия сплавов циркония 58
2.3. Титан и его сплавы 61
2.3.1. Окисление титана 61
2.3.2. Электрохимическая коррозия титана 62
2.3.3. Коррозионная стойкость в кислотах 66
2.3.4. Локальная коррозия 68
2.3.5. Коррозионная стойкость в нейтральных средах 70
2.3.6. Коррозионная стойкость в щелочных средах 71
2.3.7. Сплавы на основе титана. Общая характеристика 72
2.3.8. Электрохимическая коррозия сплавов титана 75
2.3.9. Защита сплавов титана от окисления и электрохимической коррозии 77
2.4. Магний и его сплавы 80
2.4.1. Электрохимическая коррозия магния и его сплавов 80
2.4.2. Защита магниевых сплавов от электрохимической коррозии 93
3. Коррозионная стойкость и защита от коррозии порошковых и композиционных материалов 94

3.1. Особенности структуры и способы повышения коррозионной стойкости порошковых материалов ... 9
3.1.1. Влияние структурного состояния и химического состава на коррозионную стойкость порошковых материалов ... 9
3.1.2. Основные принципы создания коррозионно-стойких порошковых материалов ... 9
3.2. Сравнительная коррозионная стойкость компактных, порошковых и композиционных хромистых и хромоникелевых сталей ... 9
3.3. Электрохимическая коррозия металлов с напыленными защитными металлическими покрытиями ... 10
3.4. Защита от коррозии на этапе хранения порошков, полуфабрикатов и при производстве конструкционных порошковых материалов ... 11
3.4.1. Защита металлических порошков и полуфабрикатов ... 11
3.4.2. Применение защитных атмосфер ... 11
3.4.3. Оксидирование ... 11
3.4.4. Способы подготовки порошковых материалов и изделий для получения на них защитных покрытий ... 11
3.4.5. Защитные и декоративные гальванические и химические покрытия ... 12
Библиографический список ... 12

ПРЕДИСЛОВИЕ

В основу настоящего пособия положены материалы лекций по урсу «Коррозия и защита металлов», читаемых студентам Московского государственного института стали и сплавов, обучающимся на акультете цветных и драгоценных металлов и физико-химическом акультете по направлениям «Металлургия» и «Физическое материаловедение».

В предлагаемом пособии рассматриваются термодинамические и инетические аспекты различных видов коррозии в водных средах еталлических, порошковых и некоторых композиционных материаов, применяемых в металлургии, машиностроении, ядерной энергеике, авиации, приборостроении, в нефтехимической промышленноти, нефтяном и газовом комплексе.

Термодинамический подход к оценке возможности протекания оррозии объединяет все разделы издания. Студенты приобретают авыки научного подхода к вопросам оценки возможности выбора атериалов с точки зрения коррозионной стойкости как на этапе поучения полуфабрикатов, так и на этапе их эксплуатации в различых коррозионно-активных средах.

Разделы, в которых рассматривается коррозионное поведение истых металлов, начинаются с анализа значений равновесных поенциалов, особенностей диаграмм Пурбэ и возможности металлов к ереходу в пассивное состояние.

Подробно обсуждаются причины пониженной коррозионной тойкости железа в воде и атмосферных условиях, а также его высоой устойчивости в щелочах и некоторых кислотах. Причины этой номалии объясняются с позиций оценки способности металлов к ассивации.

Значительная часть пособия посвящена описанию коррозионного оведения цветных металлов и сплавов на их основе в зависимости от остава и структурного состояния. На основе обобщения экспериментальных данных сформулированы принципы легирования металлов с елью создания сплавов с повышенной коррозионной стойкостью. ажную роль при написании этой части пособия сыграли курсы лекций, аписанные доцентом кафедры коррозии металлов М. А. Веденеевой.

Особое место занимает раздел, посвященный описанию коррозионного поведения порошковых и композиционных материалов, основное внимание в котором уделено порошковым сплавам на основе

железа. Здесь впервые на основе данных, взятых из оригинальн источников и монографий, систематизированы сведения о корро онной стойкости указанных сплавов и представлены в виде обуча щего материала. Рассмотрено влияние различных внутренних фак ров (состава, режимов получения, структуры, пористости и друг на коррозионное поведение и особенности пассивации этих матер лов в различных коррозионно-активных средах. На основе эт сформулированы принципы создания коррозионностойких порош вых сплавов и обоснован выбор методов защиты от коррозии.

Разделы 1 и 2 написаны доктором химических наук, профессор В. Ю. Васильевым, раздел 3 – кандидатом физико-математическ наук, доцентом Ю. А. Пустовым.

Авторы выражают свою признательность аспирантам кафед коррозии металлов Е. Н. Антоновой и Н. В. Баруленковой за помо в оформлении пособия.

ВВЕДЕНИЕ

В докладе Конгрессу США о потерях от коррозии сенатор Джон В. Таппей отметил: "Коррозия рушит мосты, топит суда; служит причиной взрывов трубопроводов и даже является причиной аварий самолетов. Она также связана с образованием загрязнений, угрожающих здоровью людей."*

Бюджет США оплачивает чудовищный коррозионный налог размером 70 млрд долларов. Подсчитано, что 40 % производства стали фактически идет на замену прокорродировавших частей оборудования, а в нефтяной промышленности расходуется свыше миллиона долларов в день из-за коррозии подземных сооружений.

В России в настоящее время проблема коррозии усугубляется резким старением основного металлофонда, физическим и моральным износом, совершенно недостаточной степенью реновации (см. таблицу).

Старение и ремонт металлоконструкций*

Конструкции	В эксплуатации	Требуют ремонта или замены
Городские мосты, путепроводы, туннели	22 тыс. ед.	40 %
Водопроводные и канализационные сети	270 тыс. км	> 30 %
Оборудование котельных и ТЭЦ		35 %
Магистральные:		
нефтепроводы	49,6 тыс. км	>> объема
газопроводы	150 тыс. км	вновь
резервуары	> 40 тыс. ед.	сооружаемых
Трубопроводные сети г. Москвы:		
теплоснабжения	8 тыс. км	> 50 %
газоснабжения	6 тыс. км	3 %

* *Семенова И.В., Флорианович Г.М., Хорошилов А.В.* Коррозия и защита от коррозии. М.: Физматлит, 2002. С. 11.

В литературе имеются сведения о коррозионной стойкости тех или иных металлов и сплавов. К наиболее известным источникам относятся:

Томашов Н. Д., Чернова Г. П. Теория коррозии и коррозионностойкие конструкционные сплавы. М.: Металлургия, 1993. 413 с.

Коррозия: Справочник/ Под ред. Л. Л. Шрайера. М.: Металлургия, 1981. 629 с.

* Доклад Ассоциации инженеров-коррозионистов США Конгрессу США о потерях от коррозии. Вашингтон, 1978. С. 11.

Однако эти книги не преследуют методических целей обучени студентов, они предназначены для специалистов, занимающихс коррозией и защитой металлов.

В данном пособии на основании термодинамического и кинетич ского подходов излагаются особенности коррозии наиболее распр страненных и перспективных металлов и сплавов. В начале кажд главы, посвященной тому или иному металлу, проводится анал значений стандартных потенциалов и особенностей диаграммы Пу бэ. Особое внимание уделяется термодинамическому подходу, п зволяющему по значению стандартных потенциалов металлов и о дельных фаз определять причины повышенной и пониженной корр зионной стойкости сплавов.

Рассматриваются способности металлов и сплавов к переходу пассивное состояние и кинетике коррозии в активной и активн пассивной областях потенциалов. На примере коррозии железа пок зывается, почему железо неустойчиво в воде, а ведет себя как плати в концентрированных растворах азотной и серной кислот. На осно анализа значений потенциалов отдельных фаз дается объяснение у тойчивости к локальным видам коррозии алюминиевых сплавов. Ра крывается роль растворенных газов в коррозии циркония и титана.

Наиболее актуальна проблема коррозии для порошковых и комп зиционных материалов и изделий из них. Разработка и промышленн освоение производства конструкционных порошковых материал обусловлено следующими основными причинами: 1) возможност получения методами порошковой металлургии изделий сложной фо мы и снижением или полным исключением стадии обработки резан ем и вследствие этого уменьшением материальных затрат; 2) возмо ностью изготовления композиций, сочетание фазовых составляющи которых нельзя получить с помощью литья, что позволяет получа свойства (прочность, пластичность, износостойкость), не характерн для компактных аналогов того же химического состава.

Вместе с тем специфика структуры порошковых композиций (п ристость, сильно развитая поверхность, структура частиц порош межчастичные контакты, избыточное содержание фаз, присутств концентраторов напряжений, нескомпенсированные атомные свя и др.) отрицательно влияет на коррозионную стойкость этих ма риалов. В результате возникает необходимость применения опред ленных способов обработки этих материалов и поиска вариантов защиты от коррозии с учетом особенностей их строения.

1. КОРРОЗИОННАЯ СТОЙКОСТЬ И ЗАЩИТА ОТ КОРРОЗИИ ЖЕЛЕЗА, СТАЛЕЙ И ЧУГУНОВ

1.1. Электрохимические свойства железа

Электрохимические свойства железа можно охарактеризовать следующими значениями равновесных потенциалов: E_p = – 0,44 В относится к процессу $Fe = Fe^{+} + 2e$, реализуется при активном растворении железа. Равновесный потенциал процесса образования трехвалентных ионов ($Fe = Fe^{+3} + 3e$) заметно менее отрицателен и составляет –0,036 В. Этот процесс протекает при медленном растворении железа из пассивного состояния.

Потенциалы коррозии железа зависят от условий. При растворении в активном состоянии они близки к потенциалу первого процесса ($Fe = Fe^{+2} + 2e$). В окислительных средах железо обычно имеет заметно более положительный электрохимический потенциал в связи с полной или частичной его пассивацией.

В природных условиях (в атмосфере, воде, почве) железо менее коррозионно-стойко по отношению не только к стоящим рядом металлам с более электроположительным потенциалом (Ni, Mo, Sn, Pb), но и к металлам с более отрицательными значениями потенциалов (Cr, Zn, Ta, Nb, V, Zr, Ti, Al). Это обусловлено его пониженной склонностью к пассивации.

Железо переходит в пассивное состояние при достаточно больших по абсолютной величине положительных значениях потенциалов. Так, в 1 М H_2SO_4 потенциал полной пассивации составляет 0,6 В. В окислительных электролитах, например в 50 % HNO_3, а также в концентрированной H_2SO_4, при сдвиге потенциала положительнее +0,5 В железо переходит в пассивное коррозионно-стойкое состояние. На поверхности железа в этом случае образуется тонкая – порядка 40...50 Å* – пассивирующая пленка оксидов.

Значения потенциалов коррозии в нейтральных слабоокислительных средах (в речной и морской воде, атмосферных осадках) колеблются в пределах от – 0,1 до – 0,3 В. В этом случае пассивирующие слои не образуются, так как не достигается значение потенциала полной пассивации. На поверхности железа образуется рыхлая ржавчина, не обладающая высокими защитными свойствами.

---

* Å = 0,1 нм (СИ).

Низкие защитные свойства ржавчины обусловлены тем, что
образуется не на поверхности железа, а в зоне, прилегающей к
верхности, вследствие взаимодействия продуктов реакций анодны
катодных процессов.

Согласно диаграмме Пурбэ (рис. 1.1) железо неустойчиво в к
лых средах, устойчиво в щелочных из-за возможной пассивации
недостаточно устойчиво в нейтральных средах (рис. 1.2).

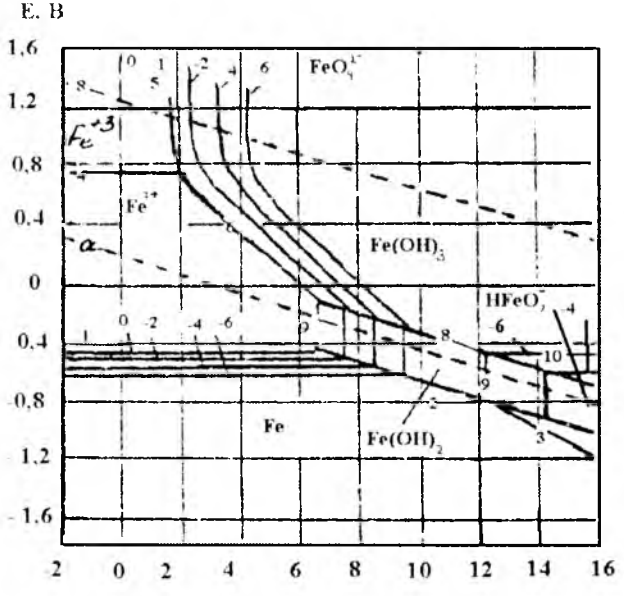


Рис. 1.1. Диаграмма V–pH для системы Fe–H_2O при 25 °C (гидратированная форма окислов)

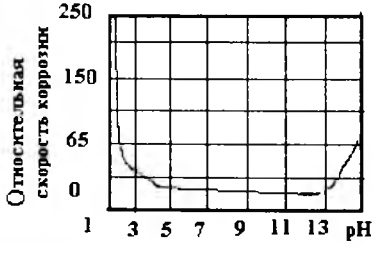


Рис. 1.2. Зависимость относительной скорости коррозии стали в воде при 310 °C от pH (добавки HCl и NaOH)

1.2. Атмосферная коррозия

На атмосферную коррозию решающее влияние оказывает конденсированная влага. С точки зрения коррозии большой интерес представляет изучение характера взаимодействия адсорбированных молекул с поверхностью металла. Атомно-молекулярная форма существования воды в адсорбированном состоянии на поверхности твердого тела до конца не выяснена. Не определена, в частности, температура фазовых переходов адсорбированной воды в различные модификации льда. Ю. Н. Михайловский с сотрудниками предложил следующую схему первичного акта коррозии под адсорбционным слоем влаги при отсутствии фазового слоя оксида:

$$H_2O_{газ} \xrightarrow{Me} H^+_{адс} + MeOH_{адс} \text{ (реакция 1)}$$

$$\text{или } H_2O_{газ} \xrightarrow{Me} H_{2\ газ} + MeO_{адс} \text{ (реакция 2)}$$

Прямым подтверждением возможности реакции 1 на ряде металлов является увеличение электропроводности тонких пленок металла при адсорбции на них воды. В данном случае можно предположить, что адсорбционная гидроксильная группа отдает свой электрон в зону проводимости металла, увеличивая тем самым концентрацию носителей тока.

Поверхностная диссоциация воды по реакции 1, идущая со значительным уменьшением свободной энергии, протекает довольно быстро. Поэтому вероятность заполнения поверхности металла хемосорбционным комплексом $MeOH_{адс}$ на первой стадии реакции практически не зависит от температуры в интервале –20...+20 °С. Образование блокирующего слоя хемосорбционного комплекса (возможно, даже кластерной структуры) резко снижает энергию поверхности, и последующий процесс адсорбции протекает по механизму полимолекулярной адсорбции. Свойства воды в таком полимолекулярном адсорбционном слое уже существенно отличаются от свойств объемной воды.

Структурирование пленки воды под действием поверхностных сил понижает температуру точки фазового перехода, по крайней мере, на несколько градусов, изменяя электропроводность, константу диссоциации воды и т.д.

Рассмотрим первую стадию коррозии – образование защитных слоев ржавчины. Можно допустить, что скорость коррозии (K) в лю-

бой момент времени зависит от степени экранирования поверхности слоями ржавчины (θ), т.е.

$$K = a(1 - \theta), \qquad (1.1)$$

где a – коэффициент, значение которого определяется свойствами металла и внешней среды.

В то же время степень экранирования поверхности ржавчиной

$$\theta = b\,(K - K'), \qquad (1.2)$$

где b – коэффициент, зависящий от свойств продуктов коррозии; K' – установившаяся скорость коррозии металла, обусловленная динамикой процесса разрушения и образования продуктов коррозии.

Дифференцирование (1.1) и (1.2) по времени τ и решение этих уравнений относительно K приводит к выражению

$$K = (K_0 - K')\exp(-\beta\tau) + K', \qquad (1.3)$$

где K_0 – начальная скорость коррозии металла, не покрытого продуктами коррозии, при $\tau \to 0$; $\beta = ab$.

Суммарная коррозия вышеупомянутых сталей в любой момент времени описывается уравнением

$$K = (K_0 - K')/\beta\,[1 - \exp(-\beta\tau)] + K'\tau.$$

Из формулы (1.3) следует, что при $\tau \to 0$ скорость коррозии приближается к постоянной величине K', которая главным образом определяется свойствами продуктов коррозии (при отсутствии в стали легирующих добавок).

Поверхность стали в реальных условиях в широком диапазоне температур (даже отрицательных) всегда несет адсорбционные слои влаги. Первая быстрая стадия взаимодействия металла с адсорбированной влагой завершается возникновением хемосорбционного комплекса, который тормозит дальнейшее развитие коррозионного процесса, выполняя роль пассивирующего слоя. Эта стадия с полным основанием может рассматриваться как химический процесс окисления металла. Последующие слои адсорбированной воды, удерживаемые на хемосорбированном комплексе водородными связями, при определенных условиях приобретают свойства электролита.

Электролитические свойства сорбированного слоя влаги способствуют разрушению пассивирующего хемосорбционного комплекса и усилению атмосферной коррозии металла (уже, возможно, по чисто электрохимическому механизму).

Можно полагать, что в открытой атмосфере коррозия железа определяется временем его пребывания под адсорбционными ($\tau_а$) и фазовыми ($\tau_ф$) слоями воды. Учитывая, что скорость коррозии металлов под адсорбционными слоями воды значительно меньше, чем под фазовыми, в открытой атмосфере коррозия железа должна быть пропорциональной длительности увлажнения поверхности фазовыми слоями воды.

Процессы, происходящие при ржавлении, схематично представлены на рис. 1.3. Слева как пример анодной электрохимической реакции показан процесс перехода железа из металлического состояния в ионное (Fe^{2+}). Соответствующей катодной реакцией является образование гидроксильных ионов из кислорода воздуха и воды. Как только достигается предел растворимости, из электролита выпадает в осадок гидроксид двухвалентного железа. Параллельно часть двухвалентных ионов железа окисляется до трехвалентного состояния. Степень этого окисления зависит от различных факторов, к которым относятся: подвод кислорода и воды; наличие в ржавчине примесей, попадающих в нее из атмосферы; присутствие в стали легирующих элементов.

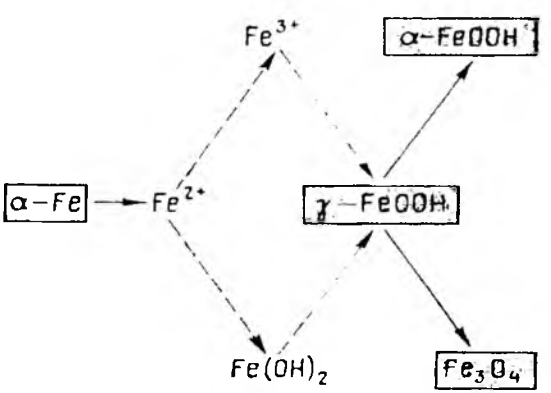


Рис. 1.3. Схема превращений при образовании ржавчины

Гидроксид трехвалентного железа теряет воду; при этом образуется оксигидрат железа FeOOH, первой кристаллической модификацией которого является γ-FeOOH (лепидокрокит). На рис. 1.3 кристаллические фазы в ржавчине выделены рамкой. Доля кристаллической фазы в старой ржавчине на углеродистой стали составляет около 80 %. Остальная часть ржавчины рентгеноаморфна. При последующих фазовых превращениях из γ-FeOOH образуется гётит α-FeOOH или в случае подсоединения двухвалентного железа магнетит Fe_3O_4. Ход реакций зависит от окружающих условий, влияние которых сказывается и на скорости коррозии. Последняя зависит также от возраста ржавчины.

Первичные продукты окисления – гидроксиды двух- и трехвалентного железа – зернисты и свободно расположены на поверхности стали. При атмосферных воздействиях первый осадок ржавчины уплотняется и образуется единая пленка. При этом вода и кислород поступают к корродирующей поверхности так, что реакции ржавления протекают без торможения. На первом этапе ржавления скорость коррозии определяется только агрессивностью атмосферы.

В атмосфере промышленных предприятий обычно содержится значительное количество сернистого газа. Параллельно с окислением железа, вероятно, происходит и окисление серы (IV) до шестивалентного состояния, причем расход кислорода на единицу массы в последнем случае на 59 % больше, чем в случае окисления железа. В условиях быстрорастущего слоя ржавчины те реакции, в которых расходуется кислород, не могут проходить в полной мере.

При высокой влажности воздуха в конечном счете образуется α-FeOOH, тогда как при пониженной влажности цепь реакций останавливается после образования магнетита. В результате такой сложной зависимости химических реакций от внешних факторов ржавчина в атмосфере высокой агрессивности, как правило, многослойна. В морской воде, где содержание сульфатов также высоко, но условия среды постоянны, подобная многослойность ржавчины не наблюдается.

Накопление серной кислоты приводит к нейтрализации гидрооксидов железа и впоследствии к гидролизу сульфатов. С другой стороны, при испарении воды концентрация кислоты в ржавчине увеличивается и поэтому может происходить растворение уже образовавшихся твердых продуктов.

При наличии влаги на границе металл – продукты коррозии протекает реакция окисления железа:

$$Fe + SO_4^{2-} \rightarrow FeSO_4 + 2e;\ Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e.$$

Затем внутри слоя ржавчины происходит дальнейшее окисление железа:

$$4FeSO_4 + 6H_2O + O_2 \rightarrow 4H_2SO_4 + 4FeOOH;\ Fe^{+2} \rightarrow Fe^{3+} + e.$$

Если через слой ржавчины продолжают поступать вода и кислород, сульфат-ионы под действием электрического поля и градиента концентрации мигрируют к аноду, и процесс повторяется, если через слой ржавчины продолжают поступать вода и кислород (рис. 1.4). Можно предположить, что в промышленной среде определяющим процессом атмосферной коррозии стали является не анодное растворение железа, а гидролиз $FeSO_4$.

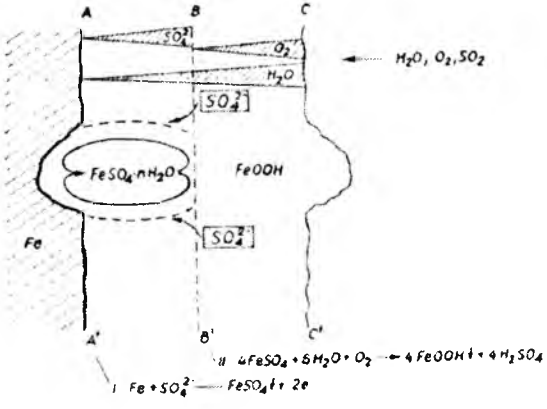


Рис. 1.4. Схема сульфатного гнезда:
AA^1 – граница раздела металл–ржавчина, зона электрохимических реакций; BB^1 – зона окислительного гидролиза Fe^{2+} (сульфатов); CC^1 – граница раздела ржавчина–атмосфера, зона сорбции

Сульфат-ион транспортируется как гидратированная частица, окруженная пленкой полярных молекул воды, которые впоследствии способствуют образованию поверхностного адсорбированного комплекса с железом.

При рассмотрении процессов, происходящих в сульфатном гнезде (см. рис. 1.4), надо иметь в виду, что коррозия происходит в атмосфере промышленных предприятий, загрязненной сернистым газом, и что слой ржавчины уже сформировался. В этих условиях на коррозионный

процесс в системе существенное влияние оказывает активность воды, количество которой зависит от относительной влажности воздуха. Изменения в сульфатных гнездах в сторону активации наблюдаются только при относительной влажности выше критической.

Особенностью атмосферной коррозии металлов является то, что при формировании на их поверхности продуктов коррозии происходит уменьшение скорости разрушения многих металлов. Для чистого железа это проявляется в меньшей мере, чем для многих других металлов, но для некоторых атмосферостойких сталей эта общая закономерность торможения проявляется в полной мере.

Низколегированные, так называемые атмосферостойкие конструкционные стали содержат медь и хром частично в комбинации с никелем, ванадием или фосфором и серой. Эти легирующие добавки повышают защитные свойства пленки ржавчины настолько, что стальные конструкции могут эксплуатироваться без дополнительной защиты от коррозии в условиях промышленной, городской и сельской атмосферы. В настоящее время в США имеется более чем 15-летний опыт эксплуатации этих сталей без дополнительной защиты. Трудно дать однозначный ответ на вопрос, на чем основывается защитное действие пленок на атмосферостойких сталях, обеспечивающее высокую коррозионную стойкость. Наиболее вероятной является гипотеза, согласно которой либо легирующие элементы, либо их соединения тормозят обычные фазовые превращения в ржавчине и поэтому пленка ржавчины на атмосферостойкой стали остается сравнительно плотной. Составы атмосферостойких сталей приведены в табл. 1.1.

Таблица 1.1

Составы некоторых атмосферостойких сталей

Марка стали	C	Mn	Si	P	S	Легирующие элементы, %
СХЛ-1	0,16	0,53	0,59	0,034	0,030	Cr = 0,86; Cu = 0,39 Ni = 0,30
12ХСНД*	0,12	0,99	0,99	0,026	0,026	Cr = 0,25; Ni = 1,0; Cu = 0,33
12ХСНД	0,12	1,55	0,88	0,033	0,025	Cr = 0,14; Cu = 0,40
10ХНДП	0,09	0,52	0,45	0,03	0,03	Ni = 0,54; Cr = 0,63 Cu = 0,35; Al = 0,08
10ХНДП	0,08	0,76	0,11	0,03	0,03	Ni = 0,14; Cr = 1,09 Cu = 0,26; Al = 0,06

* ГОСТу не соответствует.

1.3. Коррозия в воде

Коррозия стали в природных и промышленных водных средах – сложное многогранное явление, зависящее от состава стали, состояния поверхности, свойств воды и условий эксплуатации.

О растворенных в пресной воде твердых веществах важнее всего знать, способствуют ли они образованию защитной пленки, препятствующей коррозии. При коррозии стальных трубопроводов для водоснабжения при благоприятных условиях образуется защитный слой из ржавчины. Эффективность действия защитного слоя из ржавчины будет увеличиваться при осаждении из воды карбонатов. В этом случае образуется плотная защитная карбонатная пленка ржавчины. В жесткой воде образование защитной известковой окалины более вероятно, чем в мягкой, поэтому в целом жесткие водные среды менее агрессивны. Мягкую воду часто удается сделать менее коррозионно-активной, добавляя в нее известь.

Наиболее важными растворенными в воде газами являются кислород и двуокись углерода.

Кислород – эффективный катодный деполяризатор, а коррозия в воде протекает, как правило, с катодным контролем. Увеличение содержания кислорода в нейтральной водной среде сначала ускоряет коррозию стали (рис. 1.5), но после достижения определенной концентрации кислорода скорость коррозии падает вследствие наступившей пассивности.

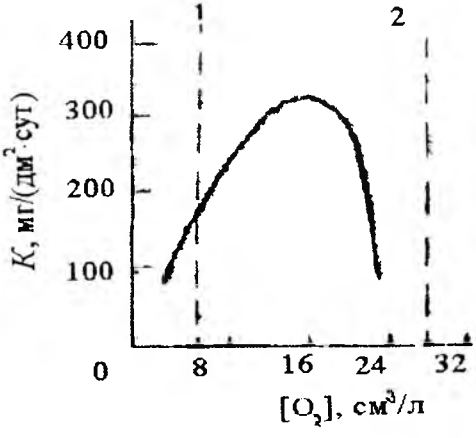


Рис. 1.5. Влияние концентрации кислорода в дистиллированной воде (pH 7) на скорость коррозии железа. Пунктирные линии показывают содержание кислорода в воде при соприкосновении с воздухом (*1*) и с чистым кислородом (*2*)

Установлено, что в перемешиваемой дистиллированной воде концентрация кислорода равна примерно 12 моль/л. Зависимость, показанная на рис. 1.5, имеет большое практическое значение. Для

уменьшения коррозии водопроводных труб воду предварительно д аэрируют. Из рис. 1.5 следует, что защиту от коррозии можно так осуществлять преднамеренной аэрацией, переводя сталь в пассивн состояние.

Двуокись углерода влияет на кислотность воды и на защитну карбонатную пленку в результате перехода ее в растворимый бика бонат $CaHCO_3$, в итоге увеличивается скорость коррозии.

Присутствие *неорганических солей*, особенно хлоридов, сульф тов, должно ускорять коррозию, так как увеличивает проводимос воды и тем самым усиливает процесс электрохимической коррози Хлориды затрудняют формирование защитных пленок. Скоро общей коррозии в морской воде составляет примерно 0,1 мм/го Хорошо аэрированные, почти нейтральные водные среды обыч гораздо более агрессивны, чем плохо аэрированные, но и в воде почти нулевым содержанием кислорода скорости коррозии мог быть высокими, если присутствуют активные сульфатвосстанавл вающие бактерии, которые могут действовать как очень эффекти ные деполяризующие агенты. В такой воде скорость коррозии чугу достигает 1,5 мм/год. Щелочные водные среды, как правило, мен агрессивны, чем кислые или нейтральные, вследствие образования поверхности тонких пассивирующих слоев Fe_2O_3, Fe_3O_4. Сталь мо но запассивировать при pH 9,8; а чугун при pH 11,2. Сделав воду ш лочной, можно резко затормозить коррозию, что используют в те лосетях. pH водопроводной горячей воды больше в теплосетях, чем холодной воды. К сожалению, при значениях pH, меньших необх димого для полной пассивации, существует большая опасность пи тингообразования, несмотря на уменьшение скорости общей корр зии. Скорость питтинговой коррозии на порядок величины больш чем скорость общей. Питтинговой коррозии в наибольшей мере по вержены сварные швы и чугуны, а также стали с не удаленной с п верхности окалиной вследствие образования гальванической па окалина–чистая поверхность. Глубина питтингов в морской воде с ставит через полгода выдержки 1,25 мм. Интенсивное питтингообр зование может проходить в местах сварки. Известны случаи корр зии сварных швов на ледоколах до 10 мм/год. Причиной интенси ной коррозии считают образование гальванических пар между м таллом шва и стальными листами.

Большую опасность представляют так называемые стояночные режимы. В этом случае продукты коррозии могут осыпаться с поверхности, поэтому она может оказаться без защитного слоя, тормозящего коррозию. Для предотвращения катастрофической коррозии необходимо применять ингибиторы либо повышать pH воды.

Следует отметить, что все обычные конструкционные материалы на основе железа, такие как малоуглеродистые стали, в естественных условиях корродируют практически с одинаковыми скоростями. Однако при погружении в такую среду, где накопление ржавчины происходит на некотором расстоянии от корродирующей поверхности, можно наблюдать существенное различие в поведении стали и чугуна. Причина такого различия заключается в микроструктуре чугуна, в которой содержатся коррозионно-стойкие компоненты, почти или полностью отсутствующие в микроструктуре стали. Наиболее важными являются графит и фосфидная эвтектика и в несколько меньшей степени карбиды. При коррозии чугуна остается скелет (остов), состоящий из графитовых пластинок (хлопьев), скрепленных фосфидно-эвтектическими ячейками (в фосфористых чугунах). Этот состав заполнен углеродсодержащими продуктами, образовавшимися при разложении перлита. При окислении кремния возникает кремниевая кислота и какая-то часть ржавчины выпадает сравнительно близко от металла. Прочность остова, хотя и гораздо меньшая, чем у исходного чугуна, все же достаточна, чтобы сопротивляться умеренной эрозии, и поэтому остов может довольно точно сохранять первоначальный внешний контур детали. Как правило, грубый пластинчатый графит дает более рыхлый и менее прочный остов, чем тонкий пластинчатый графит; шаровидный графит приводит к образованию еще менее прочного остова. Однако подобные различия проявляются только при очень высокой скорости коррозии.

Чистая вода обычно вызывает отложение карбонатной окалины и не является сильно агрессивной. В этой среде часто наблюдаются скорости коррозии менее 0,2 мм/год. Очень агрессивны по отношению к чугуну шахтные воды, характеризующиеся сравнительно высоким содержанием кислот, образующихся при гидролизе железных солей сильных кислот, в основном сульфатов. Кроме того, ионы железа могут действовать как сильные катодные деполяризаторы. Иногда агрессивность шахтных вод так высока, что делает использование чугуна почти невозможным. Скорость коррозии чугуна могут резко повысить сульфатвосстанавливающие бактерии, являющиеся эффективными деполяризующими агентами.

1.4. Коррозия в кислых средах

В окислительных электролитах, например в 50 % HNO_3, а также в концентрированной H_2SO_4 при сдвиге потенциала коррозии $E_к$ более 0,5 В железо переходит в пассивное состояние. Однако повышение температуры или наличие в растворе ионов Cl^-, Br^- может активировать железо и в окислительных условиях. По этой причине железо, например, не стойко в царской водке.

Зависимость скорости коррозии железа (низкоуглеродистой стали) от концентрации HNO_3 приведена на рис. 1.6. Координаты максимума скорости растворения зависят от температуры и состава железа (например, от количества в нем углерода). Для железа в химически чистой HNO_3 при 25 °С максимум находится вблизи 30–35 % (6–7 М) HNO_3, что примерно соответствует максимуму электропроводности HNO_3. В 50–70 % HNO_3 в указанных условиях железо практически устойчиво и на нем устанавливается потенциал, близкий к измеряемому на платиновом электроде, т.е. характеризующий окислительные свойства среды.

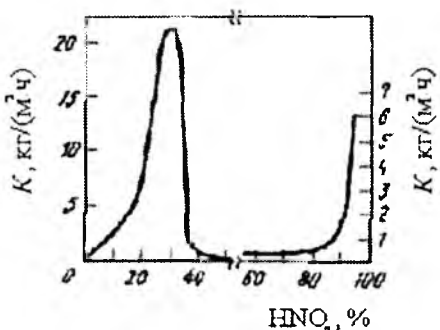


Рис. 1.6. Зависимость скорости коррозии низкоуглеродистой стали (0,3 масс. % С) от концентрации HNO_3 при 25 °С

Серная кислота. В серной кислоте скорость коррозии железа вначале возрастает с увеличением концентрации (рис. 1.7), на уровне приблизительно 47–50 вес. % достигает максимума, после чего понижается и при 70–100 % кислоты имеет уже достаточно низкое значение (допускается перевозка 80–96 % серной кислоты в железных цистернах). С появлением и увеличением в моногидрате (100 % H_2SO_4) избыточного содержания SO_3 скорость коррозии вновь увеличивается, давая второй максимум, отвечающий приблизительно 18–20 % избыточного содержания SO_3, но снова падает при даль-

нейшем повышении содержания SO_3. Резкое повышение коррозионной стойкости с повышением окислительной способности раствора (при концентрации H_2SO_4 > 40 %) обусловлено образованием оксидов железа, обладающих высокими защитными свойствами. По мере увеличения концентрации раствора происходят превращения в твердом растворе оксида, а также изменяется его толщина. Толщина оксида растет с увеличением потенциала, в нашем случае это относится к повышению концентрации кислоты от 70 до 100 %. При обратном смещении потенциала пассивирующая пленка по мере приближения к потенциалу активации становится очень тонкой. Однако максимальная величина пленки даже при концентрации кислоты около 100 % невысока и составляет не больше 5 нм.

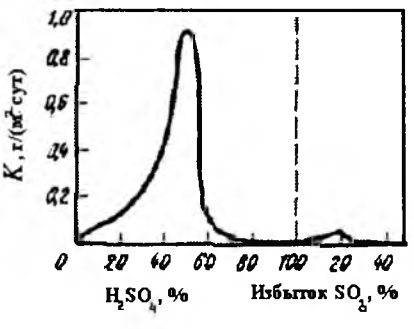


Рис. 1.7. Зависимость скорости коррозии железа от концентрации H_2SO_4 при 20 °С

При активном растворении железа в серной кислоте большое значение имеет его чистота. Сверхчистое железо в серной кислоте обладает коррозионной стойкостью на уровне высоколегированной кислотостойкой стали Х20Н20 (по О. В. Каспаровой).

Соляная кислота. Соляная кислота по отношению к железу является типичной неокислительной кислотой. Скорость коррозии возрастает экспоненциально с увеличением концентрации кислоты (рис. 1.8), при этом увеличение содержания углерода в стали приводит к росту скорости коррозии.

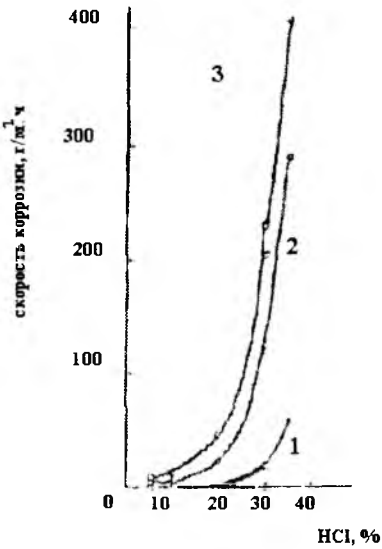


Рис. 1.8. Зависимость скорости растворения железа и углеродистых сталей от концентрации HCl при 25 °С:
1 - армко-железо; *2* – сталь 10 (С – 0,1 %), *3* – сталь 30 (С – 0,3 %)

Ускоряющее действие анионов хлора на растворение железа ос; ществляется двумя путями: во-первых, как было сказано выше, он образуют на поверхности металла адсорбированный комплекс, кот рый легко теряет связь с основной массой металла и переходит в ра твор; во-вторых, хлор-ион устраняет пассивирующее действие кі слорода, адсорбционно вытесняя его с поверхности металла.

Кислотное травление, широко применяемое для удаления окали ны с углеродистых и низколегированных сталей, ведут в водных ра творах серной или соляной кислоты. Окислы железа при этом ча тично растворяются по реакциям

$$FeO + 2H^+ = H_2O + Fe^{2+};$$

$$Fe_3O_4 + 8H^+ = 4H_2O + Fe^{2+} + 2Fe^{3+};$$

$$Fe_2O_3 + 6H^+ = 3H_2O + 2Fe^{3+},$$

а частично механически отделяются от металла вследствие его по травливания под окалиной по реакции

$$Fe + mH_2O = Fe^{2+}mH_2O + 2e$$

и воздействия выделяющегося при этом водорода:

$$2H^+ + 2e = 2H = H_2.$$

Чаще всего травление ведут в 18–20 % H_2SO_4 при 60–90 °С с добавкой 0,1 % травильной присадки (состоящей из регулятора травления и пенообразователя), чтобы уменьшить растворение и наводороживание металла и затруднить образование в помещении цеха травильного тумана. При травлении легированных сталей (ШХ и др.) рекомендуется добавлять в травильную ванну 3 % NaCl.

Травление окалины в HCl идет быстрее и с меньшим наводороживанием, чем в H_2SO_4. Однако большая летучесть этой кислоты, трудность ее хранения и транспортировки ограничивают ее применение.

Электрохимическое травление окалины ведут в растворе H_2SO_4 с целью ускорения процесса и уменьшения наводороживания стальных изделий с труднотравимой окалиной путем их катодной или анодной поляризации или наложением переменного тока. При этом наиболее эффективно анодное травление, а практически удобнее травление переменным током.

Большое практическое значение имеет проблема *сероводородной коррозии*. Ей подвержены оборудование газо- и нефтепромыслов, нефте- и газопроводы. Сероводород вызывает коррозионное растрескивание и порывы трубопроводов. Он является промотором проникновения водорода в сталь. Одна из возможных схем восстановления водорода в сероводородсодержащих средах протекает по реакциям

$$Fe + HS^- \leftrightarrow (FeHS^-)_{адс};$$

$$FeHS^-_{адс} + H_3O^+ \leftrightarrow Fe(H–S–H)_{адс} + H_2O;$$

$$Fe(H–S–H)_{адс} + e \rightarrow (FeHS^-)_{адс} + H_{адс}.$$

В присутствии сероводорода контроль электрохимического выделения водорода переходит со стадии разряда ионов гидроксония на стадию рекомбинации атомов водорода или электрохимической десорбции. Это приводит к повышению поверхностной концентрации $H_{адс}$ (по сравнению с равновесной), и часть атомов водорода уходит с поверхности в кристаллическую решетку. Как правило, водород стремится в зону концентрации напряжений, в микротрещины и может создавать гигантские давления, которые приводят к образованию

трещин и порывам трубопроводов. В меньшей степени подвержены наводороживанию отожженные трубы с чистыми границами зерен.

При окраске по неполностью очищенной поверхности предварительная обработка ржавчины модифицирующими растворами имеет целью не полное ее растворение, а инертизацию активных составляющих, приближение их по свойствам продуктов взаимодействия к инертным или специальным наполнителям.

Из неорганических кислот в рецептурах модификаторов продуктов коррозии первое место занимает ортофосфорная кислота. Положительное влияние ее заключается в том, что в благоприятных условиях фосфорная кислота связывает ионы железа в труднорастворимые фосфаты, которые блокируют поверхность металла.

Предполагается, что реакция фосфорной кислоты с железом протекает ступенчато с образованием промежуточных соединений кислых фосфатов $Fe(H_2PO_4)_2$ и $FeHPO_4$ и выделением водорода. Установлено, что в системе $FeO–P_2O_5–H_2O$ в интервале концентраций 7,38–57,5 % P_2O_5 образуются три фосфата: $2FeO·P_2O_5·5H_2O$, $2FeO·P_2O_5·3H_2O$ и $FeO·P_2O_5·4H_2O$. В аналогичной системе с Fe_2O_3 в пределах концентраций 0,35–66 % P_2O_5 образуются фосфаты $Fe_2O_3·P_2O_5·5H_2O$, $Fe_2O_3·2P_2O_5·8H_2O$, $Fe_2O_3·3P_2O_5·6H_2O$ и $Fe_2O_3·3P_2O_5·10H_2O$.

Из природных фосфатов наибольший интерес представляет $Fe_2O_3·P_2O_5·4H_2O$, который встречается в виде минералов штренгита и фосфосидерита. В отношении количества конституционной воды в нем данные исследователей несколько расходятся. Это соединение содержит не 4, а 5 молекул воды. Оно кристаллизуется до концентрации 30–35 % P_2O_5. При обработке ржавых поверхностей растворами кислот одновременно протекают два противоположных процесса: повышение концентрации кислоты вследствие испарения воды и понижение ее концентрации вследствие взаимодействия кислоты с продуктами коррозии. В реальных атмосферных условиях первый процесс превалирует над вторым, поэтому образование кислых фосфатов во многих случаях представляет реальную опасность.

Состав продуктов взаимодействия фосфорной кислоты с α-FeOOH зависит от исходной величины концентрации кислоты. До концентрации 28 % H_3PO_4 в суспензии α-FeOOH медленно (от нескольких недель до 3 месяцев) идет образование фосфата $Fe_2O_3·P_2O_5·5H_2O$, который кристаллизуется в обеих модификациях.

Органические кислоты, особенно щавелевая, муравьиная, уксусная, лимонная, также разъедают железо, хотя их воздействие намно

го слабее по сравнению с рассмотренными минеральными кислотами, если их концентрации одинаковы.

При обычных температурах железо и сталь довольно стойки в щелочах. Практически коррозия железа в воде прекращается при концентрации NaOH > 1 г/л (после возрастания pH > 9,5). Однако при концентрации NaOH > 30 % защитные свойства пленок $Fe(OH)_3$ начинают уменьшаться, так как становится возможным их растворение с образованием ферратов. С повышением температуры этот процесс делается особенно заметным и железо становится недостаточно стойким. Оно также сильно корродирует в расплавленных щелочах.

При растягивающих напряжениях, близких к $\sigma_т$, железо и низколегированные стали в щелочных растворах, особенно при повышенных температурах, подвергаются коррозионному растрескиванию (КР), так называемой каустической хрупкости.

Способы производства стали (мартеновский, конвертерный) влияют на ее коррозионную стойкость вследствие различия в химическом составе, обусловленного особенностями этих способов и назначением получаемой стали.

Состав железоуглеродистых сплавов может по-разному сказываться на их коррозионной стойкости.

Из трех основных структурных составляющих железоуглеродистых сплавов (феррита, цементита и графита) первый обладает наименьшей коррозионной стойкостью, а последний наибольшей. Цементит и графит обычно имеют в электролитах более положительные потенциалы, чем феррит, и являются по отношению к нему катодами. В процессе выплавки в железоуглеродистые сплавы попадают сера, фосфор, кремний, марганец, а иногда медь, хром и никель.

Повышение содержания в железоуглеродистых сплавах катодного компонента – углерода увеличивает скорость их коррозии в непассивирующих растворах кислот за счет снижения перенапряжения водорода. В неподвижных нейтральных растворах (с преобладанием диффузионного контроля) скорость коррозии не изменяется, так как кислород к каждому катоду подходит в объеме усеченного конуса с углом 50°50′.

Прокатная окалина на стали в морской и речной воде играет роль эффективного катода и может увеличить коррозию металла в десятки раз. Удаление прокатной окалины со стального листа (химическим травлением, пескоструйной очисткой или пламенем) имеет существенное значение для устранения причин усиленной коррозии или уменьшения их действия (рис. 1.9).

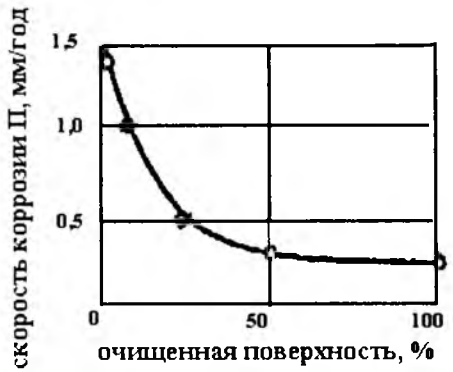


Рис. 1.9. Влияние удаления прокатной окалины на коррозию стального листа в морской воде

Термообработка железоуглеродистых сплавов почти не влияет н их коррозионную стойкость в атмосферных условиях, заметно изм няет ее в нейтральных водных растворах (коррозия с кислородно деполяризацией при смешанном диффузионно-кинетическом ко троле, см. табл. 1.2) и очень сильно – в кислых растворах (коррозия водородной деполяризацией при основной роли перенапряжения в дорода).

Таблица

Влияние термообработки на коррозионную стойкость стали в отстойнике водоумягчительной установки (по С. Г. Веденкину)

Вид термообработки	Потери массы за 1100 ч, г/м^2	
	Сталь Ст.2	Сталь 15ХСНД
Отжиг при 680 °С на зернистый перлит	58,6	27,7
Нагрев до 640 °С с выдержкой 35 мин, закалка в воду	25,2	–

На рис. 1.10 представлено изменение скорости коррозии эвтект идной стали с 0,9 % углерода, закаленной и отпущенной от разли ных температур в растворе 10 %-й H_2SO_4. Видно, что максимум ко розии относится к структуре троостита, поскольку в этом случ происходит достаточно полное выделение Fe_3C, но еще не слишк большая коагуляция Fe_3C, т.е. образуется наиболее эффективная к тодная составляющая в мелкодисперсном состоянии. При более в

оких температурах отпуска вследствие гомогенизации и снятия нутренних напряжений возможно понижение скорости коррозии.

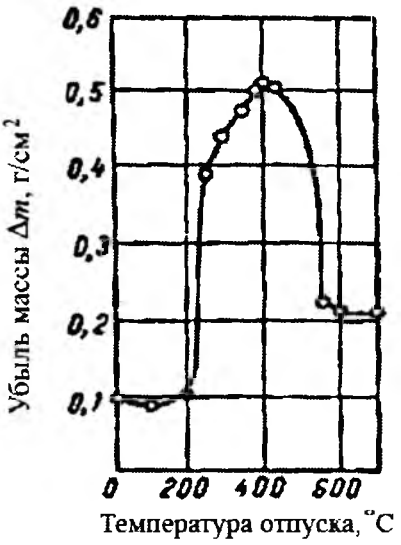


Рис. 1.10. Влияние температуры отпуска на скорость коррозии стали (0,5 % С), закаленной с 900 °С, в 1 % H_2SO_4 при 20 °С и длительности испытания 120 ч

Аналогичными процессами объясняется повышение коррозионной стойкости чугуна и снижение ее у стали после лазерной обработки. Электрохимическая гомогенность чугуна после лазерной обработки повышается, а в стали происходит выделение мелкодисперсных карбидов, служащих эффективными катодами.

Коррозионно-стойкие стали (КС). Несмотря на ряд ограничений по коррозионной стойкости (склонность к питтинговой, щелевой, межкристаллитной коррозии и коррозионному растрескиванию), нержавеющие стали с их высокими механическими и технологическими свойствами при достаточной их доступности наиболее широко применяются в химической, нефтехимической, текстильной, бумажной, атомной, фармацевтической, пищевой, винной и других отраслях промышленности.

К наиболее часто используемым следует отнести конструкционные сплавы систем Fe–Cr, Fe–Cr–Ni, Fe–Si и Fe–Ni.

Классификация КС-сталей базируется на их структуре, определяющей основные физические свойства. КС-стали в зависимости от соотношения легирующих элементов феррито- (Cr, Mo, Si, Ti, Nb) и аустенитообразующих (Ni, C, Mo, N) подразделяют на ферритные (Ф), ферритно-мартенситные (Ф-М), мартенситные (М), аустенитные (А), аустенитно-ферритные (А-Ф) и аустенитно-мартенситные (А-М) (рис. 1.11). По диаграмме Шеффлера, модифицированной Шнейдером, можно ориентировочно определить структуру стали в зависимости от ее состава, объединяя действия аустенитообразующих добавок в Ni-эквивалент, а ферритообразующих в Cr-эквивалент (см. рис. 1.11). Диаграмма показывает неравновесные структуры сталей после быстрого охлаждения с 1050 °С до комнатной температуры. Относительный вклад каждого элемента в установление структуры определяется Ni- или Cr-эквивалентом:

Ni-экв. = % Ni + % Co + 30 (% C) + 25 (% N) + 0,5 (% Mn) + 0,3 (% Cu);

Cr-экв. = % Cr + 2 (% Si) + 1,5 (% Mo) + 5 (% V) + 5,5 (% Al) + + 1,5 (% Nb) + 1,5 (%Ti) + 0,75 (%W).

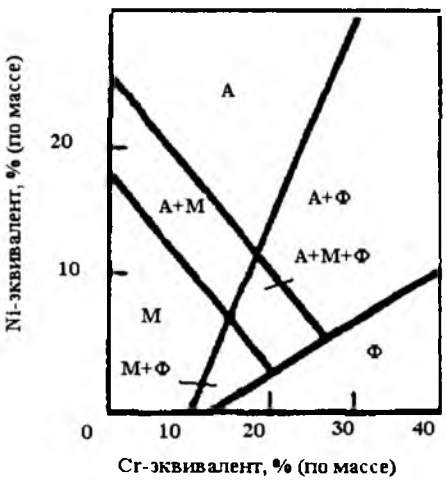


Рис. 1.11. Диаграмма структуры КС-сталей в зависимости от их состава

По своему составу КС-стали делятся на хромистые, хромоникелевые, хромоникельмарганцевые и хромомарганцевые. Эти стали могут

содержать дополнительные легирующие элементы (Mo, Cu, Si, Ti, Nb и др.), которые вводятся главным образом для повышения КС. Классы КС-сталей, характерные марки и основные области их применения сведены в табл. 1.3.

Таблица 1.3

Основные КС-стали, применяемые в промышленности

Класс стали	Характерные марки	Основные области или условия применения, характерные свойства
Ферритный	08Х13	Вода, пар, атмосферные условия
	12Х17, 08Х17Т	Окислительные кислоты (азотная и др. и щелочи)
	08Х18Т	Бытовые приборы пищевой и легкой промышленности
	15Х25Т	Используются в качестве жаростойких (до 1000 °С)
	15Х28	Растворы окислительных кислот (HNO_3 и др.), щелочи
Мартенситный	20Х13	Слабоагрессивные среды (пар, вода, водные растворы солей органических кислот)
	30Х13, 40Х13, 95Х18	Режущие, измерительные и хирургические инструменты, пружины, подшипники
Мартенситно-ферритный	40Х15, 12Х13	Пар, вода, холодная HNO_3; твердые износостойкие детали, хирургические инструменты, кольца, шарики и ролики подшипников
	70Х28	Отливки с повышенной КС; хорошие литейные свойства
	10Х29, 40Х28Н4	Химическая промышленность, в частности для HNO_3 и органических кислот; высокое сопротивление истиранию

Продолжение табл. 1.3

Класс стали	Характерные марки	Основные области или условия применения, характерные свойства
Аустенитный	Хромоникелевые стали	Разные отрасли промышленности; сварные конструкции, контактирующие с HNO_3 и другими окислительными средами, некоторыми органическими кислотами средних концентраций, органическими растворителями, в атмосферных условиях. Гидростойкие и жаропрочные, используются также в криогенной технике
	08Х18Н10Т, 08Х18Н12Б, 03Х18Н11	По коррозионным и технологическим свойствам близки к сталям 12Х18Н10Т и 12Х18Н9Т, но сварные соединения более стойки к НК и МКК
	08Х17Н13М2Т, 10Х17Н13М2Т, 10Х17Н13М3Т, 08Х17Н15М3Т	Сварные конструкции, работающие в условиях воздействия фосфорной, муравьиной, уксусной кислот и других повышенно агрессивных средах; сталь 08Х17Н15М3Т используют для колонн синтеза мочевины
	02Х8Н22С6	Оборудование, работающее под действием концентрированной HNO_3 при высоких температурах
	03Х21Н21М4ГБ	Оборудование для производства экстракционной H_3PO_4 (полугидратным и дигидратным способами) и комплексных минеральных удобрений
	06ХН28МДТ (06Х23Н28М3Д3Т)	Оборудование для производства H_2SO_4 (до 80 °С), сложных минеральных удобрений экстракционной H_3PO_4 и для других сред повышенной кислотности
	03ХН28МДТ	По сравнению с 06ХН28МДТ более стойка к МКК
	03Х18Н20С3М3Д3Б	Аппаратура, работающая преимущественно в растворах H_2SO_4
	10Х14Г14Н4Т	Сварная аппаратура, работающая в средах химических производств слабой агрессивности, в криогенной технике (до –253 °С)
	12Х17Г9АН4	Изделия, длительно работающие в атмосферных условиях при 400 °С

Окончание табл. 1.3

Класс стали	Характерные марки	Основные области или условия применения, характерные свойства
Аустенитно-ферритный	08Х22Н6Т, 03Х23Н6, 08Х21Н6М2Т, 03Х22Н6М2, 08Х18Г8Н2Т, 08Х18Г8Н3М2Т	Повышенная прочность. Заменители аустенитных КС-сталей типа Х18Н10Т и Х17Н13М2Т. Производство HNO_3, капролактама, адепиновой кислоты, мочевины и аммиачной селитры
Аустенитно-мартенситный	07Х16Н6, 09Х15Н8Ю	Высокопрочные КС-конструкции, работающие в слабоагрессивных средах
	08Х17Н5М4	В средах средней агрессивности, при температурах до 500 °С

Примечание. Легирующие компоненты стали обозначаются буквами: Cr – Х, Ni – Н, Mo – М, Cu – Д, Si – С, Al – Ю, V – Ф, Ti – Т, Nb – Б, N – А. Число после обозначения легирующего компонента означает его округленное содержание (> 1 %), в процентах. Число перед маркой стали – округленное процентное содержание углерода, увеличенное в 100 раз.

Основа коррозионно-стойких сталей – сплавы Fe–Cr с содержанием Cr (12–30 %). Хром – легкопассивирующийся металл, который эффективно повышает коррозионную стойкость, переводя сплав в пассивное состояние.

Установлено, что легирование стали хромом в целях повышения коррозионной стойкости к электрохимической коррозии подчиняется правилу *«n/8»:* резкое повышение стойкости сплава наблюдается при содержании в твердом растворе (по массе) 1/8 атомной доли Cr, что соответствует 12,5 % (ат.) (рис. 1.12). В этом случае $n = 1$. В системе Fe–Cr n может быть равно также 2 или 3.

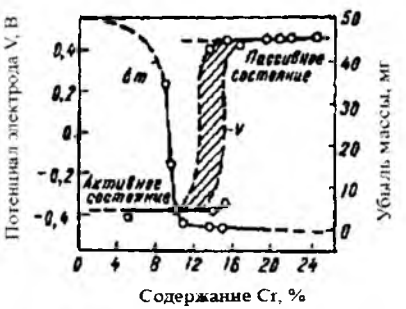


Рис. 1.12. Электродные потенциалы сплавов Fe – Cr в 1 М $FeSO_4$ (V) и коррозия этих сплавов в 3 М HNO_3 (Δm)

Одним из главных достоинств хромистых нержавеющих сталей является их способность сохранять на воздухе характерный серебристый цвет, причем внутри помещений качество поверхности сохраняют даже наименее коррозионно-стойкие стали мартенситного класса с 13 % хрома. Прекрасная многолетняя служба кухонного и ресторанного оборудования подтверждает высокую коррозионную стойкость нержавеющих сталей с 13 % хрома; ножи не требуют чистки или особого внимания для сохранения привлекательного блестящего внешнего вида. Однако при продолжительном контакте с горячей водой на поверхности изделий из нержавеющих сталей может появиться ржавчина.

При эксплуатации на открытом воздухе, то есть в более жестких условиях, мартенситные сорта не применяют, особенно если важен внешний вид изделий. Для отделки автомобилей и изготовления различных автопринадлежностей используют ферритные стали. В этом случае по мере увеличения содержания хрома коррозионная стойкость сталей резко возрастает. Если стали с 13 % хрома устойчивы в воде, атмосферных условиях, то стали 08Х18Т, 15Х25 и 15Х28 жаростойки в среде агрессивных газов при температуре 1000 °С.

Высокая коррозионная стойкость нержавеющих сталей связана исключительно с тем, что в самых разнообразных внешних условиях эти стали находятся в состоянии пассивности. Рабочая гипотеза принятая многими для нержавеющей стали, состоит в том, что пассивная пленка является, по существу, оксидом.

Толщина оксидной пленки уменьшается с ростом продолжительности пассивации и содержания хрома в стали. Самая тонкая (2 нм толщина пленки на высокохромистой стали после длительной выдержки. Первоначально состав пленки соответствует составу сплава в процессе выдержки в воде состав оксидного слоя изменяется из-з преимущественного перехода железа в раствор и сохранения хрома пленке.

В оксидных пленках сплавов железо–хром по мере увеличения С уменьшается эпитаксиальное соответствие оксида с подложкой. Есл на Fe и сплаве Fe–5Cr структура пленок – хорошо ориентированна шпинель, то на стали с 12 % Cr – плохо ориентированная шпинел Пассивные пленки на стали с 19 % Cr имеют главным образо аморфную структуру, а с 28 % Cr – полностью аморфную структуру.

Упомянутые сложные процессы, происходящие при формирова нии пассивирующих слоев, обеспечивают высокохромистым сталя

высокую устойчивость к питтинговой коррозии, коррозионному растрескиванию и каустической хрупкости.

Хромистые ферритные стали значительно более стойки к коррозионному растрескиванию, чем аустенитные стали 18Cr–10Ni. У стали 15Х25Т коррозионная стойкость выше, чем у 12Х18Н10Т в растворах NaOH. Это подтверждено при эксплуатации греющих камер выпарных установок в производстве NaOH.

В хромистых сталях большое значение имеет соотношение концентраций углерода и хрома. Так как углерод, связывая хром в карбиды, обедняет твердый раствор хромом (1 % связывает примерно 10–12 % Cr), необходимо вводить в сплав дополнительное количество хрома. В табл. 1.3 приведены состав и примерное назначение ряда марок хромистых сталей.

При быстром охлаждении высокохромистых ферритных сталей ($\geq$17 % Cr и $\geq$ 0,025 % C) с высоких (1000...1100 °C) температур у них появляется склонность к межкристаллитной коррозии, обусловленная начинающимся при охлаждении выделением карбидов по границам зерен с соответствующим обеднением твердого раствора хромом. Протекающая в ряде агрессивных сред (H_2SO_4 + $CuSO_4$; H_3PO_4 + $CuSO_4$) межкристаллитная коррозия этих сталей является следствием резкого снижения анодной поляризации границ зерен и сопровождается переходом в раствор только железа. Склонность высокохромистых сталей к межкристаллитной коррозии можно ликвидировать повторным (после охлаждения с высоких температур) нагревом до 600...800 °C, который приводит к завершению выпадения и коагуляции карбидов, к обогащению границ зерен хромом в результате его диффузии и к снятию больших внутренних напряжений, возникших в процессе быстрого выделения карбидов из твердого раствора. Средством борьбы с межкристаллитной коррозией стали марки Х17 является также легирование ее титаном. Хотя характер термообработки, который вызывает склонность к межкристаллитной коррозии высокохромистых и хромоникелевых сталей типа Х18Н9, неодинаков, что обусловлено различием скоростей процессов диффузии в твердых α- и γ-растворах (скорость диффузии в α-фазе больше), процессы, приводящие к появлению этой склонности у обоих типов сталей, почти идентичны.

Как было отмечено, коррозионная стойкость хромистых нержавеющих сталей во многих активных средах не уступает стойкости аустенитных нержавеющих сталей (при одинаковом содержании хрома). Однако недостаточная пластичность чисто хромистых сталей при

обычных температурах и особенно хрупкость и склонность к растрескиванию сварного шва значительно ограничивали их широкое применение как коррозионно-стойкого конструкционного металла.

Хромоникелевые стали. Легирование сталей никелем расширяет γ-область, улучшая их технологические и механические свойства. Никелевые стали обладают высокой стойкостью в концентрированных щелочных растворах при высоких температурах, а также повышенной стойкостью в слабых растворах H_2SO_4.

Наиболее широкое распространение в технике получили *хромоникелевая коррозионно-стойкая сталь* типа Х18Н9 и некоторые ее модификации. Эта сталь после закалки с 1050...1150 °С имеет чисто аустенитную структуру и характерные для нее сочетания механических свойств: средний предел прочности (σ_b = 50...70 кг/мм^2), низкий предел текучести (σ_s = 16...40 кг/мм^2), значительное удлинение (δ = 35–40 %) и сопротивление удару. Считают, что аустенитная структура стали типа Х18Н9 обусловлена также содержащимся в этой стали некоторым количеством азота.

Перечисленные выше свойства позволяют получать из листов и лент стали различные изделия глубокой штамповкой, холодной прокаткой и протяжкой. Сталь типа Х18Н9 обладает хорошей свариваемостью: зерно аустенитной стали не растет слишком быстро при высоких температурах и поэтому в зоне сварки не получается крупнозернистой структуры со свойственной ей повышенной хрупкостью. Она имеет сравнительно высокую коррозионную стойкость в различных средах: в HNO_3, CH_3COOH и других органических кислотах, растворах многих солей и щелочей, влажном воздухе и др. Это способствует применению указанных изделий во многих областях техники: в авиационной, автомобильной, пищевой, медицинской, фармацевтической и других областях промышленности, на транспорте, для архитектурных украшений и изготовления предметов домашнего обихода. Эти стали широко применяются в химическом машиностроении и аппаратостроении.

Коррозионная стойкость хромоникелевых сталей определяется их легкой пассивируемостью, которая обусловлена в основном наличием хрома. Поэтому стали обладают повышенной коррозионной стойкостью только в присутствии пассиваторов-окислителей и неустойчивы в H_2SO_4, HCl и восстановительных средах.

С коррозионно-электрохимических позиций никель создает коррозионно-стойкую аустенитную структуру и повышает эффективность катодного процесса в неокислительных кислотах, смещая те

самым потенциал стали к более положительным значениям, то есть в пассивную область. Это обусловлено малым перенапряжением водорода на никеле.

Существенным недостатком хромоникелевых сталей является их подверженность в определенных условиях некоторым видам местной коррозии, связанным с нарушением пассивного состояния. Точечная коррозия возникает в средах, в которых наряду с пассиваторами присутствуют активные ионы, например Cl^-. Наиболее опасный вид локальной коррозии – коррозионное растрескивание – проявляется при наличии растягивающих напряжений и в присутствии стимуляторов растрескивания: NaOH, хлоридов совместно с кислородом и др. Межкристаллитная коррозия протекает, когда на границах зерен устанавливается более отрицательный потенциал, чем на зерне. В этом случае границы зерен являются активными, мало поляризующимися анодами. Межкристаллитная коррозия хромоникелевых сталей особенно опасна тем, что часто, не изменяя внешнего вида металлической конструкции, ведет к быстрой потере металлом прочности и пластичности.

Межкристаллитная коррозия аустенитных хромоникелевых сталей связана с малой устойчивостью границ зерен после замедленного охлаждения или нагрева стали при 450...850 °С, что имеет место главным образом при сварке.

Наиболее распространена и экспериментально доказана теория межкристаллитной коррозии, связывающая обеднение границ зерен хромом с выпадением при нагреве в интервале температур 450...850 °С богатых хромом карбидов $Cr_{23}C_6$ или $(Cr, Fe)_{23}C_6$. В связи со значительным различием в скоростях диффузии углерода и хрома при этих температурах в образовании карбидов участвует почти весь углерод сплава, а хром – только находящийся у границ зерен, где преимущественно идет образование карбидов.

Исследование стали типа Х18Н9 с различным содержанием углерода показало большое влияние его на чувствительность стали к межкристаллитной коррозии (рис. 1.13) и что отпуск при 570 °С не сопровождается выпадением карбидов только при содержании углерода, не превышающем предела растворимости хромистых карбидов в стали (около 0,015 % С).

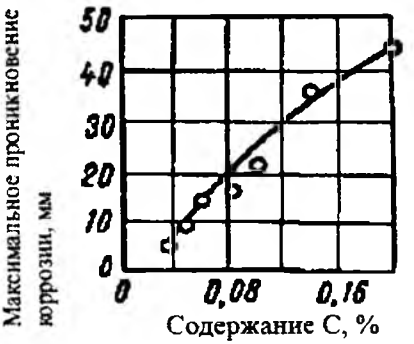


Рис. 1.13. Влияние содержания углерода на чувствительность стали Х18Н9 к межкристаллитной коррозии в сернокислом растворе $CuSO_4$ в течение 100 ч кипячения после отжига 1000 ч при 550 °С

Анализы растворов, в которых протекала межкристаллитная коррозия стали Х18Н9, показывают, что отношение содержания железа к содержанию хрома в растворе превышает это отношение в стали, что свидетельствует о растворении в результате межкристаллитной коррозии участков, обедненных хромом.

Напряжения, возникающие на границах зерен при их достаточной коррозионной стойкости, играют подчиненную роль.

Борьбу со склонностью стали Х18Н9 к межкристаллитной коррозии ведут путем предотвращения выпадения хромистых карбидов.

1. Снижение содержания углерода. Содержание углерода в стали Х18Н9 меньше 0,015 % практически предотвращает появление склонности к межкристаллитной коррозии.

2. Закалка или перезакалка стали с 1050...1100 °С. При этой температуре углерод и хром находятся в твердом растворе. Это состояние фиксируется быстрым охлаждением (обычно в воде).

3. Легирование стали карбидообразующими элементами – титаном, ниобием, танталом. Эти элементы связывают углерод в более труднорастворимые, чем хромомарганцевые или хромистые, карбиды, препятствуя тем самым образованию хромистых карбидов.

4. Длительный нагрев стали 1Х18Н9Т при 870 °С ($\geq$ 2 ч). В этом случае карбиды перестают выделяться и наблюдается их коагуляция, уменьшающая склонность стали к межкристаллитному разрушению вследствие нарушения непрерывности карбидной сетки, а следовательно, и обеднения хромом участков по границам зерен. Кроме того, при длительной выдержке при 870 °С хром успевает продиффундировать в обедненные участки, что приводит к выравниванию его концентрации и повышению пассивируемости, а значит, и к коррозионной стойкости границ зерен. Коррозионная стойкость повыша-

ется также в результате снятия при термообработке внутренних напряжений, возникших при образовании карбидов.

Для обеспечения эффективности добавки титана как средства снижения возможности появления у стали Х18Н9 склонности к межкристаллитной коррозии необходимо, чтобы содержание титана удовлетворяло следующему условию: $0{,}8 \geq \%\ Ti \geq 5C$, где С – содержание углерода, % масс.

Удовлетворяющую этому требованию хромоникелевую сталь марки Х18Н9Т применяют для сварных конструкций. Легирование стали ОХ18Н12Б ниобием в ряде случаев дает больший эффект, чем легирование титаном. Кроме того, ниобий меньше, чем титан, подвержен выгоранию, поэтому в качестве присадочного материала при сварке применяют электродную проволоку из стали, легированной ниобием. В тех случаях, когда стали марок Х18Н9 и Х18Н9Т по своей коррозионной стойкости к этому непригодны, применяют дополнительное легирование их другими элементами, кроме титана, или стали с другим соотношением хрома и никеля.

На рис. 1.14 представлены модификации стали 18Cr–10Ni со специальными свойствами. Например, 2–3 % Mo повышают стойкость в агрессивных средах, содержащих Cl^-, в частности к точечной (питтинговой) коррозии.

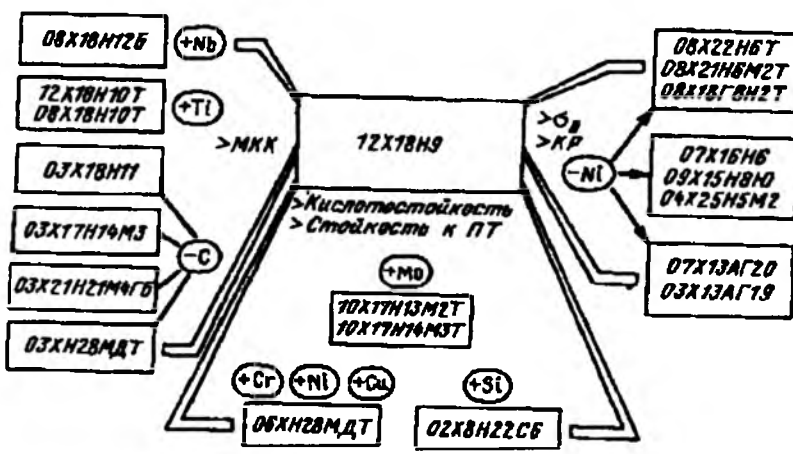


Рис. 1.14. Модификация аустенитной стали 12Х18Н9 для получения сталей со специальными свойствами

Благоприятное действие Mo на пассивацию сплавов связывают с торможением растворения стали, возможно, обусловленного образованием на поверхности в процессе активного растворения промежуточной КС-фазы с бо́льшим количеством легирующих компонентов Cr, Ni, Mo, чем в исходной стали, или блокирующим действием атомов Mo на активные точки кристаллической решетки. Влияние Mo на стабильность пассивного состояния в области положительных потенциалов, где он окисляется и растворяется, а содержание его в пленке понижается, можно объяснить образованием ионов Mo^{6+}, стабилизирующих пассивную пленку.

Если сталь 12Х18Н10Т ржавеет в промышленной атмосфере и подвержена питтинговой коррозии в воде, содержащей 200 мг/л NaCl, то сталь с молибденом Х17Н13М2Т устойчива к питтинговой коррозии даже в морской воде и ее можно использовать в архитектуре в сильно загрязненной промышленной атмосфере.

Добавка в хромоникельмолибденовые стали меди (сталь ОХ23Н28М3Д3Т) повышает коррозионную стойкость в растворах H_2SO_4. Введение в сталь 2–3 % Si (сталь 4Х18Н25С2) увеличивает ее стойкость в H_2SO_4 и HCl и жаростойкость. Практический интерес представляют также замена части никеля более доступным марганцем (аустенитно-мартенситная сталь 2Х13Н4Г9, близкая по коррозионной стойкости к стали Х18Н9Т) и применение высокопрочных [$\sigma_b < 1200$ МН/м^2 (120 кг/мм^2)] дисперсионно-твердеющих хромоникелевых сталей с пониженным содержанием никеля (аустенитно-мартенситная сталь Х15Н9Ю, близкая по коррозионной стойкости к стали Х18Н9Т, но не обнаруживающая склонности к межкристаллитной коррозии). Взамен дорогих и дефицитных хромоникелевых сталей Х18Н10Т, Х17Н18М2Т и других могут быть использованы стали с пониженным содержанием никеля, например аустенитно-ферритная сталь ОХ21Н5Т, аустенитная сталь с азотом 14Г14Н или хромомарганцевая аустенитная сталь с азотом Х17АГ14.

Наиболее известны следующие марки суперферритов с низким содержанием углерода и азота: Х18М4 и Х25М6. Еще в 1951 г. было установлено, что сплавы Cr вакуумной плавки не имеют хрупкости при комнатной температуре, если содержание в них примесей внедрения – углерода и азота – не превышает соответственно 0,003 и 0,010 %.

На рис. 1.15 показана примерная граница между хрупким и пластичным состоянием сплавов Fe–Cr при комнатной температуре в зависимости от содержания в хромистых сталях хрома и примесей внедрения (C + N).

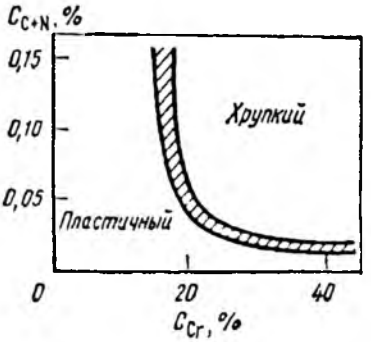


Рис. 1.15. Области хрупкого и пластичного состояния сплавов Fe–Cr в зависимости от содержания C_{Cr} и примесей внедрения C_{C+N} при комнатной температуре

Затруднения в снижении хлоридного коррозионного растрескивания (КР) аустенитных хромоникелевых сталей и их недостаточная стойкость к питтинговой коррозии и щелевой коррозии, дефицит Ni – основные причины создания ферритных высокохромистых коррозионно-стойких сталей повышенной чистоты по примесям внедрения, так называемых суперферритов, не склонных к КР.

Железокремнистые сплавы обладают высокой коррозионной стойкостью вследствие образования на их поверхности защитной легко возобновляемой пленки, содержащей SiO_2. Количество кремния, необходимое для сообщения сплаву высокой коррозионной стойкости, составляет 14 % (по массе) (рис. 1.16), что соответствует 25 % ат., или 2/8 атомной доли.

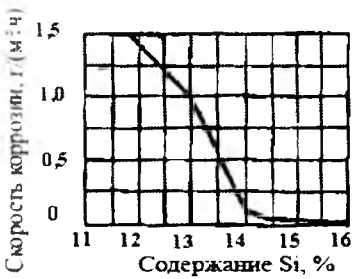


Рис. 1.16. Влияние содержания кремния на скорость коррозии сплавов Fe–Si в 20 %-й HNO_3 при 60 °С

Сплавы железа с 14–17 % Si и небольшим содержанием других элементов (0,4–0,8 % C, до 1% Mn) называют ферросилидами или кремнистыми чугунами (С-15, С-17). Они стойки в растворах HNO_3 и H_2SO_4 при любых концентрациях и температурах, в H_3PO_4 и HCl при ≤ 30 °С и в водных растворах большинства солей.

2. КОРРОЗИОННАЯ СТОЙКОСТЬ И ЗАЩИТА ОТ КОРРОЗИИ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ

2.1. Алюминий и его сплавы

2.1.1. Коррозия в водных средах

Алюминий – очень реакционноспособный металл с высоким сродством к кислороду. Тем не менее алюминий обладает высокой стойкостью к большинству сред и к самым разнообразным химическим реагентам. Эту стойкость обеспечивает защитная окисная пленка, образующаяся на поверхности металла, в результате чего в большинстве сред скорость коррозии алюминия быстро падает со временем. Лишь в некоторых случаях, например в едком натре, зависимость коррозии от времени близка к линейной. Еще реже приходится сталкиваться с возрастанием скорости коррозии алюминия со временем – это наблюдается в водных растворах при высоких температурах и давлениях.

Коррозионная стойкость алюминия и его сплавов связана в основном с защитной окисной пленкой. На свежей поверхности металла толщина этой пленки за 10^{-5} секунд достигает примерно 10 Å, а на дальнейший рост существенное влияние оказывают окружающие условия: рост ускоряется при повышении температуры и влажности. К быстрому увеличению толщины пленки приводит погружение в воду. Поведение оксида может меняться под влиянием примесей или легирующих добавок.

В обычных условиях в воде при температуре не выше 60 °С на поверхности алюминия образуется преимущественно аморфная гидроокись $Al(OH)_3$, а также трехводная кристаллическая окись – байерит. При температурах 60 … 80 °С и выше на поверхности образуется одноводная окись – бемит. Известна и наиболее стабильная форма окиси – гидраргиллит, которая, так же как и байерит, является трехводной, но имеет другую кристаллическую решетку. Гидраргиллит практически не образуется на поверхности алюминия. Однако диаграммы химического равновесия принято строить именно для этой окиси, а также для бемита.

В нейтральных растворах пассивирующий окисел представляет собой бемит толщиной около 5...100 нм, обладающий низкой электронной проводимостью, поэтому протекание окислительно-восстановительных реакций на этом окисле в значительной степени заторможено. Пассивный оксид почти полностью тормозит не только анодную реакцию растворения металла, но и сопряженную катодную реакцию, т.е. в случае нейтральных растворов происходит восстановление растворенного кислорода. «Пороподобные» дефектные участки с хорошей электронной проводимостью в оксидной пленке встречаются редко, что иллюстрируется следующим экспериментом. Из раствора, содержащего ионы меди, осаждение меди на поверхности алюминия происходит не равномерно, а на отдельных участках. Протекание реакций облегчено на дефектах окисной пленки, которые занимают от 0,1 до 0,001 доли поверхности. Этим обусловлены существенные отличия коррозионного поведения чистого алюминия (как и у всех других металлов, пассивирующихся непроводящими оксидами) по сравнению с металлами типа железа, никеля и хрома, находящимися в пассивном состоянии.

Защитные пленки на алюминии амфотерны. Они растворяются как в сильных кислотах (неокисляющих), так и в щелочах (особенно легко). Установлено, что водный оксид алюминия из растворов алюминиевых солей начинает осаждаться при pH 3...9, а максимальное осаждение происходит при pH 5...7. Следовательно, максимальные защитные свойства оксидных пленок на Al проявляются в нейтральных средах. Известно, что в сильнокислых и особенно щелочных средах Al активируется, потенциал его резко смещается «в минус», и он начинает активно растворяться с выделением водорода. Кривая зависимости скорости коррозии и стационарного потенциала от pH в 3 %-м NaCl приведена на рис. 2.1. Пассивная пленка на Al (в отличие от Ti) довольно легко разрушается под воздействием хлорид-ионов, особенно в подкисленных растворах. Активировать Al можно его амальгамированием, например, натирая Al-поверхность ртутью. В таком состоянии Al неустойчив на воздухе и в нейтральных растворах и может быстро растворяться с выделением водорода даже в чистой воде.

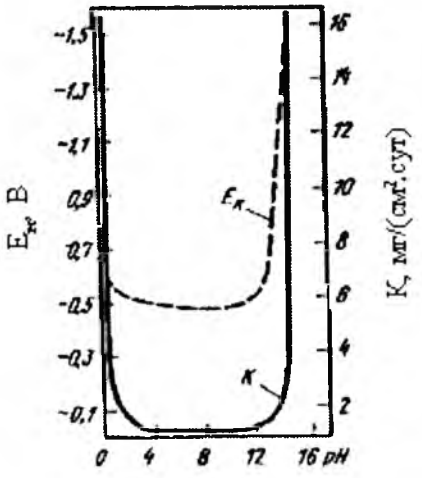


Рис. 2.1. Зависимость скорости коррозии и электродного потенциала Al от pH 3 %-го NaCl

Способность алюминия к самопассивации делает его весьма стойким во многих нейтральных и слабокислых (органические кислоты) растворах, в сильных окислителях и в окисляющих кислотах, например в HNO_3, а также в растворах сульфатов и особенно солей с окислительным анионом (например, растворах нитратов, хроматов и бихроматов). В хлоридах его стойкость заметно меньше, хотя для чистого алюминия в нейтральных растворах часто вполне достаточна Алюминий и его сплавы нестойки в HCl. Из-за отрицательного потенциала коррозия алюминия при контакте с более положительными металлами, особенно с низким водородным перенапряжением (Pt, Fe Ni, Cu и др.), увеличивается. По этой же причине коррозионная стойкость алюминия понижается с увеличением содержания в металле примесей.

Сравнительно высокая коррозионная стойкость чистого алюминия и некоторых его сплавов в природных условиях вызвана не только защитным влиянием пассивных пленок (анодный контроль коррозии), но и высоким перенапряжением выделения водорода на его поверхности (катодный контроль). Примеси тяжелых металлов (Fe или Cu) сильно понижают химическую стойкость алюминия не только из-за нарушения сплошности защитных пленок, но и из-за облегче

ния катодного процесса. Присадки более электроотрицательных металлов с высоким перенапряжением водорода (Mg, Zn) в меньшей мере понижают коррозионную стойкость алюминия.

Алюминий весьма чувствителен (особенно в кислых средах) к анионам Cl^-, F^-, Br^-, I^-, разрушающим пассивную пленку. Наоборот, окислительные ионы хроматов и бихроматов, а также растворимые соли кремниевой кислоты и фторсиликаты являются сильными замедлителями (ингибиторами) коррозии алюминия.

Стойкость алюминия с повышением концентрации HNO_3 (> 30 %) все больше увеличивается (рис. 2.2). По этой причине изготовленные из алюминия емкости наиболее пригодны для хранения и транспортировки концентрированной HNO_3. В очень концентрированной HNO_3 алюминий более стоек, чем Cr–Ni-сталь (рис. 2.3). Это определяется несклонностью алюминия к перепассивации. Коррозия алюминия в HNO_3 сильно возрастает в присутствии Cl^-.

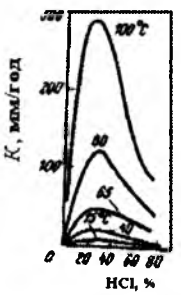


Рис. 2.2. Коррозия Al в HNO_3 при разных температурах

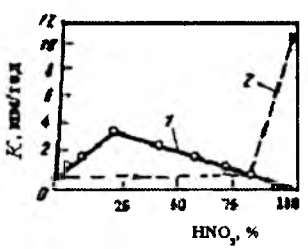


Рис. 2.3. Зависимость скорости коррозии Al (*1*) и Cr–Ni аустенитной стали (*2*) от концентрации HNO_3 при 25 °C

Алюминий достаточно стоек в разбавленной H_2SO_4, не стоек в средне- и высококонцентрированной H_2SO_4, однако стоек в олеуме – особенно повышенных концентраций (рис. 2.4). Есть указания о возможности изготовления аппаратов из алюминия для разложения 30–65 %-го олеума при 200 °С. Алюминий стоек в CH_3COOH, а также в ряде органических сред. Значительно разрушают алюминий H_2CO_2, $H_2C_2O_2$ и $H_3C_2ClO_2$. Он совершенно не стоек в щелочах и щелочных растворах.

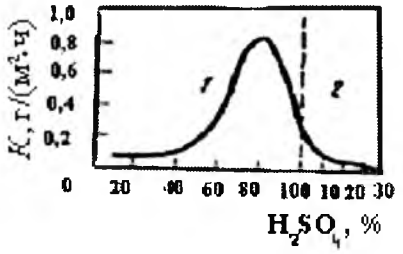


Рис. 2.4. Влияние концентрации H_2SO_4: кислоты (*1*), олеума (*2*) на скорость коррозии Al

Описано применение алюминия и его сплавов для хранения, перевозки и переработки CH_3COOH (ледяной), $(CH_3CO)_2O$, жирных кислот, > 80 %-й HNO_3, глицерина, H_2O_2, NH_4NO_3, минеральных удобрений, формальдегида, антибиотиков, бензина, каменноугольной смолы и продуктов ее переработки.

Широкое применение алюминия в пищевой промышленности обусловлено его высокой коррозионной стойкостью в ряде органических сред, в частности в органических кислотах, отсутствием загрязнений и изменения цвета хранимых продуктов, доступностью и легкой обрабатываемостью.

В атмосфере чистый алюминий также устойчив, за исключением сред, сильно загрязненных хлором или другими галогенами, их солями и катодно-активной пылью (угольные частицы). Неустойчив он в средах химических производств щелочного характера. Сернистые соединения, и в частности H_2S и SO_2, не вызывают повышенной коррозии алюминия. Алюминий устойчив также и в парах серы.

В атмосферных условиях и в нейтральных растворах, содержащих активирующие ионы (Cl^-, Br^-), для алюминия наиболее характерен

резко выраженный местный тип коррозии (точечная, язвенная), что связано с частичным (местным) нарушением пассивности алюминия. Только в щелочных растворах при полной активации всей поверхности алюминия наблюдается равномерное его растворение.

Алюминиевые сплавы в большинстве случаев представляют собой многофазные системы, а с точки зрения теории коррозии – многоэлектродные короткозамкнутые элементы. В этой связи электрохимические характеристики фазовых составляющих, несомненно, представляют значительный интерес для трактовки основных закономерностей коррозионного поведения алюминиевых сплавов.

Можно вполне определенно утверждать, что легирование алюминиевых сплавов цинком, литием и магнием разблагораживает, а медью и кремнием облагораживает потенциал твердого раствора, если пассивная пленка не разрушается. Анализ данных, полученных разными авторами, показывает, что наиболее положительный потенциал имеют такие интерметаллические соединения, как $CuAl_2$, $FeAl_3$, $NiAl_3$ (табл. 2.1). Из этой таблицы видно, что существенные изменения электродного потенциала алюминия при легировании возможны только в том случае, если легирующие элементы входят в состав твердого раствора. В то же время переходные элементы, образующие интерметаллические фазы, как правило, не изменяют значение электродного потенциала алюминиевых сплавов. Облагораживание электродного потенциала наблюдается только при легировании железом и частично хромом. В первом случае это обусловлено изменением состава твердого раствора, поскольку основной сдвиг электродного потенциала обнаруживается при добавке очень малых количеств железа.

Таблица 2.1

Значения стационарных электродных потенциалов элементов, твердых растворов и интерметаллических фаз алюминиевых сплавов

Сплав и фазы	$-E$, В		Сплав и фазы	$-E$, В	
	3 %-й NaCl	53 г/л NaCl + 3 г/л H_2O_2		3 %-й NaCl	53 г/л NaCl + 3 г/л H_2O_2
Al 99,99 %*	0,75	0,70	Al + 1,55 % Si	0,51	–
Al 99,95 %**	0,52	0,63	Al + 1,52 % Ni	0,51	–
Al + 0,2-1,1 % Fe	0,51	0,61	Al + 0,8 % Cu	0,44	–
Mg*	1,39	1,41	Al + 2 % Cu	–	0,51
Mg**	1,34	–	Al + 4 % Cu	–	0,47
Al + 0,2 % Sn	0,85	0,84	Al + 6,1 % Cu	0,41	–
Al + 1,07 % Zn	0,73	0,74	Mg_2Si	1,25	–

Окончание табл. 2.1

Сплав и фазы	–*E*, В		Сплав и фазы	–*E*, В,	
	3 %-й NaCl	53 г/л NaCl + 3 г/л H_2O_2		3 %-й NaCl	53 г/л NaCl + 3 г/л H_2O_2
Al + 6,06 % Zn	0,78	–	Al_2MgSi	1,15	–
Al + 1,47 % Mg	0,55	–	Mg_2Al_3	0,93…1,0	1,02
A + 3,0 % Mg	–	0,65	$MgZn_2$	0,79…0.85	0,84
Al + 5 % Mg	–	0,66	Al_2CuMg	0,67	0,78
Al + 5.64 % Mg	0.66	–	$MnAl_6$	0,607	–
Al + 0,64 % Mn	0,51	0,61	Mn(Fe, Si)	0,52	–
Al + 0,1 % Ti	0,51	–	$CuTAl_2$	0,37…0,42	0,51
Al + 0,34 % Cr	0,50	–	$NiAl_3$	0,21…0,49	0,30
Al + 1,0 % Mg_2Si	–	0,61	$FeAl_3$	0,14…0,33	0,34
Al + 1,0 % Si	–	0,59	–	–	–

* Чистый.

** Технический.

Стационарные потенциалы промышленных сплавов распределяются соответственно в зависимости от изменения их состава (табл. 2.2).

Таблица 2.2

Значения стационарных потенциалов промышленных алюминиевых сплавов

Сплав	–*E*, В		Сплав	–*E*, В	
	3 %-й NaCl	53 г/л NaCl + 3 г/л H_2O_2		3 %-й NaCl	53 г/л NaCl + 3 г/л H_2O_2
АЦпл	0.73	0,74	АД1.АМ, АД31.АД33Т1	0,51...0,54	0,61
1915	0,69	0,71	В95Т1	0,50...0,55	0,59...0,61
В96	0,64	0,66	Д16Т1, АД33Т	0,49...0,51	0,58
АМг6	0,65	0,66	АК8Т1, АК4Т1	0,48...0,53	0,56
АМг4, АМг5, АМг2	0,61	0,65	АК8Т, Д16Т, Д1Т	0,37...0,39	0,47...0,48
АМг3	0,57	0,63	1201	0,32...0,34	0,41...0,43

2.1.2. Локальная коррозия

Для алюминиевых сплавов характерны в основном локальные виды коррозии. Наиболее часто приходится сталкиваться с питтинговой коррозией. Она возникает, как правило, в хлоридсодержащих средах. В некоторых почти нейтральных растворах питтинг, однажды образовавшись, распространяется из-за того, что раствор внутри питтинга становится кислым и окись алюминия не способна образо-

вывать защитную пленку непосредственно на металле. В условиях, когда ионы алюминия мигрируют из областей с низким pH, возникающая окись алюминия образует мембрану, еще более изолирующую локальную кислотность, в результате чего и развивается питтинг.

Межкристаллитная коррозия также имеет электрохимическую природу. Образование гальванических ячеек вызывается какой-либо неоднородностью структуры сплава, вызванной легирующими добавками или малыми количествами примесей. В сплавах алюминий–медь, например, выделение на границах зерен частиц $CuAl_2$ делает соседние области твердого раствора анодными и склонными к коррозии. В сплавах алюминий–магний возникает обратный эффект, так как выпадающая фаза Mg_2Al_3 менее благородна, чем твердый раствор. Однако в двух названных сплавах межкристаллитная коррозия возникает редко, если соблюдается правильная технология производства и выбран правильный режим термообработки.

В отличие от межкристаллитной коррозии коррозионное растрескивание свойственно в основном дисперсионно-твердеющим алюминиевым сплавам. Сплавы с малой степенью пересыщения твердого раствора обычно не чувствительны к коррозионному растрескиванию. В пределах каждой индивидуальной системы сплавов эта чувствительность проявляется при определенной суммарной концентрации одного из основных легирующих компонентов или нескольких. Так, для сплавов системы Al–Mg чувствительность к коррозионному растрескиванию проявляется при содержании более 3–3,5 % Mg; для сплавов системы Al–Zn–Mg – при сумме цинка и магния более 5–5,5 %; для сплавов системы Al–Mg–Si–Cu – при содержании меди более 1 %.

Расслаивающей коррозией (РСК) называют особый вид подповерхностной коррозии, которая развивается преимущественно параллельно вектору деформации, создаваемой в процессе формообразования полуфабриката, и сопровождается образованием трещин в этом направлении и отслаиванием отдельных частиц с поверхности металла. Причинами расслаивания являются определенное структурное состояние, ориентировка в направлении деформации вторых фаз и кристаллов твердого раствора, высокая концентрация легирующих элементов или примесей и неравномерное их распределение. На этот вид коррозии оказывает влияние наличие внутренних напряжений, а также определенное физико-химическое состояние поверхности, зависящие от природы коррозионной среды.

Наибольшая склонность к расслаивающей коррозии проявляется при строчечном расположении в направлении вектора деформации катодных фаз. Чем выше содержание катодных составляющих и чем плотнее их расположение в строчку, тем за более короткое время в коррозионно-активных средах происходит растрескивание участков твердого раствора между этими частицами. Твердый раствор в данном случае является анодом. Катодными частицами могут быть интерметаллические соединения железа, хрома. Легирующие компоненты или примеси – железо, хром, а также сочетание этих элементов с марганцем, цирконием, ванадием, титаном способствуют появлению РСК. Развитие РСК происходит по механизму щелевой коррозии. При этом внутренние напряжения, выделяющийся на катодных участках водород, а также расклинивающее действие продуктов коррозии автокаталитически поддерживают на определенном уровне скорость электрохимического процесса в зоне реакции. Скорость РСК зависит от степени распада твердого раствора по отношению к электроотрицательным выделениям цинк-магниевой фазы, твердый раствор работает уже в качестве катода, т.е. вместо его растворения наступает электрохимическая защита. Общее количество анодных участков по мере их растворения сокращается; из сплошных или непрерывных они становятся дискретными. Это приводит к локализации коррозионных процессов и соответственно к уменьшению или даже устранению РСК.

Чувствительные к РСК свежезакаленные сплавы можно перевести в стабильное состояние подбором режима искусственного старения.

Алюминиевые сплавы по коррозионной стойкости можно разделить на три основные группы. К первой группе относятся стойкие сплавы, характеризующиеся высоким сопротивлением расслаивающей коррозии и коррозионному растрескиванию и ограниченной скоростью развития питтинговой коррозии. К стойким можно отнести алюминий и сплавы Al–Mg (АМц) с содержанием магния до 3,5 %, (АМг0,5; АМг2, АМг3) сплавы Al–Mn и Al–Mg–Si (АД31, АД33, АД35, АВпч). Для них характерно существенное торможение развития коррозии во времени. При этом пути распространения коррозии (транс- или межкристаллитное) не имеют принципиального значения и проявляются только на возможной максимальной глубине: при межкристаллитном распространении глубина коррозии может увеличиться в 1,5–2 раза.

Ко второй группе относятся сплавы с пониженной стойкостью. Сюда входят сплавы систем Al–Cu–Mg (Д1, Д16, ВАД1), Al–Cu–Mg–L

(ВАД23), Al–Cu–Mn (Д20, 1201), Al–Cu–Mg–Ni–Fe (АК4, АК4–1), Al–Mg–Cu–Si (АК6, АК8), Al–Zn–Mg–Cu (В95, В96, В93), т.е., по существу, все основные конструкционные сплавы повышенной или высокой прочности. Эти сплавы могут быстро разрушаться от коррозии под напряжением в высотном направлении, подвергаться интенсивной расслаивающей коррозии в атмосферных условиях при высоком содержании хлоридов в воздухе. Поскольку скорость коррозии расслаивающей коррозии не уменьшается во времени, то имеется вероятность полного разрушения конструкций из указанных сплавов за достаточно короткий срок эксплуатации.

В сплавах с пониженной стойкостью не представляется возможным повысить все три основные коррозионные характеристики до уровня стойких сплавов. Однако самые важные критерии – сопротивление КР и РСК – могут быть существенно повышены. К третьей группе относятся сплавы систем Al–Zn–Mg (при Zn + Mg = 6,5 %) и Al–Mg (при 8 % > Mg > 3,5 %).

Для сплавов третьей (переходной) группы имеется возможность при использовании некоторых обработок обеспечить высокие свойства для всех трех основных коррозионных характеристик.

2.2. Цирконий и его сплавы

2.2.1. Общая характеристика

Цирконий – перспективный конструкционный материал ряда отраслей техники и один из наиболее важнейших материалов ядерного реакторостроения вследствие высокой коррозийной стойкости во многих агрессивных средах и малого сечения захвата нейтронов (табл. 2.3). Основная валентность циркония – 4, хотя в соединениях он может иметь и другую валентность.

Таблица 2.3

Некоторые общие сведения о цирконии

Характеристика	Величина для циркония
Содержание в земной коре, %	$2 \cdot 10^{-2}$
Кристаллографическая решетка	До 862 + 5 °С – гексагональная, от 862 + 5 °С – ОЦК
Плотность, г/см^3	6,52
Температура плавления, °С	1852 ± 10
Предел прочности при растяжении σ_b, кг/мм^2	28–25 (пруток отожженный высокой чистоты)
Сечение захвата нейтронов, барн	0,18

Термодинамическая стойкость циркония в условиях протекания коррозии по химическому механизму низка. Цирконий взаимодействует с галоидами, кислородом, азотом, углеродом, водородом, углеводородами, образуя различные соединения.

Цирконий поглощает газы, что приводит к появлению хрупкости и снижению технологических свойств металла. Наиболее практически важным видом химической коррозии циркония является окисление.

Цирконий легко вступает во взаимодействие с кислородом. Мелкодисперсный цирконий пирофорен: порошок циркония может воспламеняться в кислороде при 180...285 °С, компактный цирконий – при 900...1000 °С.

Взаимодействие кислорода с цирконием приводит к растворению кислорода в металле и образованию окисной пленки, состоящей, в основном, из двуокиси циркония ZrO_2. Для двуокиси циркония соблюдается условие сплошности: $\frac{V_{ZrO_2}}{V_{Zr}} > 1$.

Законы окисления циркония, определяемые по увеличению массы металла при изотермическом окислении и описывающие суммарный процесс поглощения кислорода цирконием и образования окисной пленки, зависят от температуры, продолжительности и условий окисления. По Кубашевскому и Гопкинсу, до 300 °С цирконий окисляется по логарифмическому закону, в интервале температур 300...1000 °С – по кубическому закону $\Delta m^3 = K\tau$, а при 1000...1100 °С – по линейному закону. Закономерность, близкая к кубическому закону, приведена Кофстадом для температур 400...900 °С.

С повышением температуры, а также с увеличением продолжительности окисления заторможенность процесса уменьшается вплоть до линейного закона. Таким образом, окисление циркония может протекать с образованием защитных и незащитных пленок («катастрофическое» окисление). Защитная окисная пленка черного или темно-серого цвета образуется при более низких температурах и меньшем времени окисления и представляет собой ZrO_2 с недостатком (по сравнению со стехиометрическим составом) кислорода вследствие растворения последнего в металле:

$$Zr_{Me} + O_{адс} = Zr^{4+} + (2 - x)O^{2-} + O_{Me} + x\square + 2xe.$$

Доля кислорода, растворившегося в цирконии, от общего количества кислорода на окисление металла при 400...600 °С составляет в

среднем около 30 %, а при 850 °С – 60 %. Черный защитный окисел ZrO_2 обладает хорошим сцеплением с металлом и имеет искаженную моноклинную структуру с уменьшенными межатомными расстояниями и анионными вакансиями. Искажение решетки окисла связано со значительными различиями гексагональной решетки циркония и моноклинной решетки растущего окисла. Рост защитного окисла осуществляется путем диффузии ионов кислорода по ионным вакансиям, окисел является полупроводником *n*-типа. С ростом пленки, связанным с увеличением продолжительности окисления или повышением температуры, искажение решетки окисла, более удалённого от металла, уменьшается, увеличиваются межатомные расстояния, анионные вакансии заполняются кислородом и образуется окисел ZrO_2 стехиометрического состава, белого цвета, отслаивающийся, растрескивающийся, не обладающий защитными свойствами, и цирконий начинает окисляться по линейному закону. Критическая толщина черной защитной пленки, превышение которой приводит к образованию белого незащитного окисла, а следовательно, и к переходу к линейному закону окисления, зависит от состава атмосферы и металла. Так, при 900 °С на воздухе белая незащитная пленка появляется после 50 минут окисления и Δm = 5 мг/см^2, а в атмосфере кислорода – после 120 часов окисления и Δm = 40 мг/см^2. Более быстрый переход к линейному закону при окислении на воздухе объясняют увеличением параметров решетки ZrO_2 при растворении в окисле азота из воздуха. Увеличение параметров решетки уменьшает ее искажение и облегчает переход к незащитному стехиометрическому окислу.

2.2.2. Электрохимическая коррозия циркония

Цирконий в электролитах термодинамически не стоек. В широкой области pH он может корродировать как с кислородной, так и с водородной деполяризацией.

Цирконий легко пассивируется. При пассивации на металле образуется пленка ZrO_2, обеспечивающая цирконию устойчивость в кислотах, нейтральных и щелочных средах. В большинстве водных растворов потенциал циркония находится в пределах от –0,1 до –0,5 В, что свидетельствует о наличии на его поверхности пленки [$(E_{Zr})^0_{обр} = -1{,}53$ В].

Наиболее важным свойством является высокая кислотостойкость циркония. Он устойчив в органических кислотах и в неорганических

окисляющих и неокисляющих кислотах, особенно в азотной кислоте Стойкость в кислотах объясняется самопассивацией циркония. По коррозионной стойкости в агрессивных растворах циркони (табл. 2.4) превосходит кислотостойкие стали, хастеллой и титановы сплавы (рис. 2.5). Нестоек цирконий (как Ti, Nb) в плавиковой кисло те, а также в неокисляющих кислотах высоких концентраций пр повышенных температурах.

Таблица 2.

Коррозионная стойкость циркония в некоторых средах

Среда	Концентрация, % объемн.	Температура, °С	Скорость коррозии, мм/год
H_2SO_4	50	100	0,013
	70	100	0,019
	75	100	0,559
HCl	15	100	0,0147
	20	100	0,175
HNO_3	30	100	0,006
	50	100	0,004
	70	100	0,003
	98	100	~ 0
NaCl	Насыщение	100	0,0005
$AlCl_3$	10-30	Кипение	0,0013
$ZnCl_2$	20	100	0,0013
$CuCl_2$	2,5	35	0,254
	15–20	35	> 0,254
$FeCl_3$	2,5	35...60	0,013
	15–30	35...60	> 0,254
KOH	10–40	20...100	0,0013
NH_4OH	28	20...100	0,0013
NaOH	10–50	20...100	0,01
NaOH расплав	–	–	0,01

Цирконий весьма устойчив в соляной кислоте. Но при повышен ных температурах и давлениях, а также в присутствии окислителей при анодной поляризации стойкость циркония понижается. При кор розии циркония в соляной кислоте, при повышенных температуре давлении даже при сравнительно небольшой скорости коррози (0,07 мм/год) обнаружена его хрупкость (как у тантала и ниобия По-видимому, как в случае с танталом и ниобием, хрупкость вызван растворением в цирконии водорода, выделяющегося при протекани в кислоте коррозии с водородной деполяризацией. Обнаружено так же, что цирконий высокой чистоты, особенно с малым содержание

примесей, более устойчив в соляной кислоте и менее склонен к появлению хрупкости.

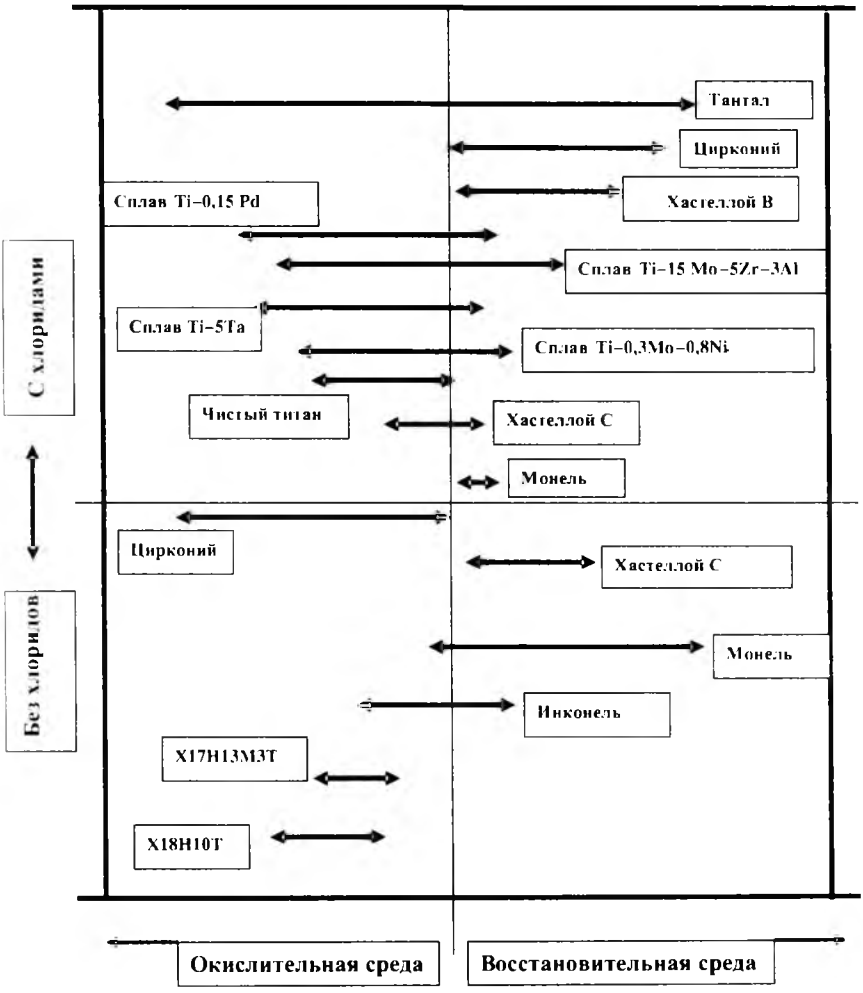


Рис. 2.5. Относительная коррозионная стойкость циркония и различных кислотостойких сталей и сплавов в агрессивных средах

Анодная поляризация циркония в соляной кислоте при сравнительно небольших значениях потенциала (+ 0,3 В) приводит к появлению точечной коррозии (рис. 2.6) в отличие от титана, который в соляной кислоте нестоек, но при анодной поляризации пассивирует-

ся и сохраняет пассивное состояние в широкой области потенциалов. При наличии в кислоте окислителей также возможно смещение потенциала циркония до потенциала питтингообразования, что ведет к развитию точечной коррозии. Предполагается, что в присутствии хлор-иона при определенных значениях потенциала и концентрации ионов хлора образуются неустойчивые комплексные хлорсодержащие соединения, например $ZrO_2Cl_2^{2-}$, вследствие чего нарушается сплошность защитного оксида и развивается точечная коррозия.

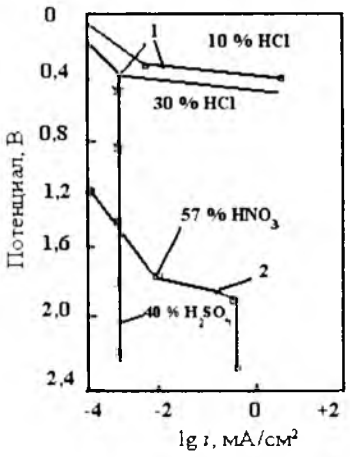


Рис. 2.6. Анодные поляризационные кривые циркония в различных кислотах при 40 °С:
1 – область точечной коррозии; *2* – образование черной окисной пленки

Легирование циркония танталом повышает стойкость против точечной коррозии в соляной кислоте. Введение 20 % тантала смещает потенциал питтингообразования в соляной кислоте в положительную сторону примерно на 0,2 В, т. е. увеличивает область пассивного состояния. Сплав, содержащий 30–40 % тантала, устойчив против точечной коррозии в соляной кислоте: при анодной поляризации в широкой области потенциалов сохраняется устойчивое пассивное состояние. По-видимому, введение достаточно больших количеств тантала сообщает пассивной пленке большую стойкость, возможно вследствие образования смешанных тантало-циркониевых пассирующих пленок, исключая возможность образования неустойчивых хлорсодержащих комплексных соединений циркония.

Увеличение коррозии циркония в концентрированной серной кислоте (> 80 %) и повышенной температуре (> 100 °С), а также при достижении достаточно положительных потенциалов при анодной поляризации в концентрированной серной кислоте (например, + 0,95 В в 80 % H_2SO_4 при 60 °С) объясняется переходом защитной пленки ZrO_2 (тонкой, бесцветной, аморфной или более толстой, черного цвета, гексагональной модификации) в незащитную светлую пленку ZrO_2 моноклинной модификации. Это явление сходно с переходом от защитной пленки к незащитной при газовой коррозии циркония. Легирование танталом повышает стойкость циркония в серной кислоте высокой концентрации при температуре свыше 100 °С и при анодной поляризации вследствие предотвращения перехода защитной пленки в незащитную. В нейтральных средах цирконий устойчив (см. табл. 2.4). В хлоридах ($AlCl_3$, $MgCl_2$, $CaCl_2$, NaCl) при отсутствии окислителей он также устойчив.

При наличии окислителей, например, в $CuCl_2$ и $FeCl_3$ – нестоек, возникает точечная коррозия. И в нейтральных средах склонность к точечной коррозии у циркония больше, чем у тантала. Коррозия в нейтральных средах идет с кислородной деполяризацией. В щелочных средах цирконий устойчив вследствие пассивности. Он устойчив также в растворах KOH, NaOH, NH_4OH и в расплавах щелочей (см. табл. 2.4).

2.2.3. Коррозионная стойкость циркония в воде высоких параметров

Важную роль коррозионная стойкость циркония играет в условиях использования циркония и его сплавов для оболочек тепловыделящих элементов (ТВЭЛ) в реакторах с водяным охлаждением.

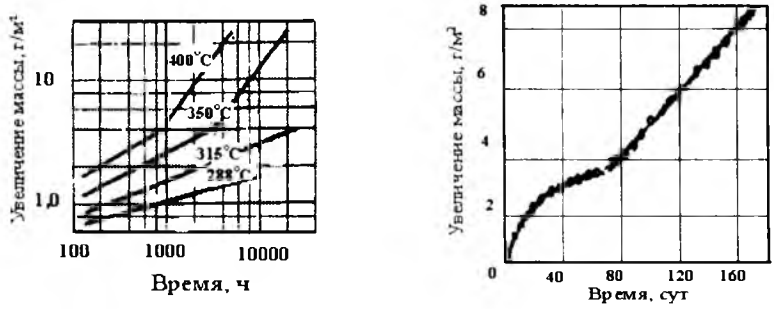
О механизме коррозии циркония в воде высоких параметров ($\geq$ 300 °С, повышенное давление) единого мнения не существует. Некоторые исследователи полагают, что процесс идет по электрохимическому механизму, другие – по химическому.

При коррозии в воде высоких параметров на цирконии образуются окисные пленки, причем процесс идет аналогично высокотемпературному окислению: сначала образуется тонкая защитная пленка черного цвета, тормозящая коррозию. Кинетика процесса описывается уравнением

$$\Delta m^n = K_n \tau ,$$

где n = 2,5…8,7.

С увеличением длительности испытания или повышении температуры образуется незащитная пленка белого цвета, при которой коррозия протекает по линейному закону ($n = 1$). Аналогично протекает коррозия сплавов на основе циркония, например, наиболее распространенного сплава «циркалой-2» (рис. 2.7).



а *б*

Рис. 2.7. Зависимость увеличения массы «циркалоя-2» от времени испытания в воде при 360 °С (*а*) и в воде при разных температурах (*б*)

Существенные для реакторной практики основные факторы, характеризующие коррозию циркония и его сплавов, таковы.

1. Теплоноситель – вода, пар или их смесь – отдают поверхности оксидной пленки молекулы воды, которые адсорбируются пленкой и, захватывая электроны, образуют ионы кислорода и водорода.

2. Ионы кислорода проникают сквозь толщу оксидной пленки, доходят до металла и, образуя молекулы ZrO_2, наращивают пленку. Водород также диффундирует сквозь пленку в цирконий, но переходит в него не весь, часть остается в теплоносителе.

3. Пленка в основной своей массе состоит из моноклинного оксида циркония и является достаточно плотной и хорошо сцепленной с поверхностью металла.

4. Кинетика окисления циркония и его сплавов не подчиняется какому-либо одному закону, вернее, не может быть описана одним кинетическим уравнением. Начальный период окисления обычно описывается параболическим уравнением, показывающим, что скорость роста пленки обратно пропорциональна ее толщине. Теоретически это отвечает диффузии кислорода сквозь решетку диоксида циркония по анионным вакансиям в кристаллитах диок-

вида. Математическое выражение параболического закона: $\Delta m = ct^{0,5}$, где Δm – привес; c – константа; t – время.

5. При толщине пленки около 1 мкм квадратичная кинетика сменяется кубической, которой не отвечает никакая простая и однозначная схема проникновения кислорода сквозь толщу пленки. Кинетическое уравнение для кубической параболы: $\Delta m = ct^{0,33}$.

6. Наконец, при толщине пленки порядка 2...3 мкм наступает явление перелома или перехода кинетики к линейному закону: $\Delta m = ct$. Пленка обнаруживает при этом микропоры разных размеров, продольные и поперечные микротрещины. Линейный характер кинетики объясняется тем, что пленка сохраняет прилегающий к поверхности металла тончайший слой неповрежденного порами и трещинами диоксида циркония. Этот барьерный слой постоянен по толщине, поэтому постоянна и скорость прохождения сквозь него ионов кислорода при линейной кинетике.

7. В допереломный период окисления пленка хорошо сцепленная, черного цвета, блестящая, гладкая. Ей свойственна высокая коррозионная стойкость. Такая защитная пленка является достехиометрической. Ее формула ZrO_{2-x}, где $x \leq 0,05$. При переломе, когда толщина пленки равна 2...3 мкм, цвет пленки становится серым, затем, по мере увеличения толщины до 50...60 мкм, белым. Пленка этого вида является стехиометрической, она становится рыхлой, осыпающейся и служит признаком коррозионной аварии – выхода данного циркониевого изделия из строя. Этот момент коррозии за рубежом называют breakaway – разрушение. При наличии напряжений разрушение может происходить при меньших привесах, т.е. меньшей толщине пленки. При контрольных испытаниях циркониевых труб, прутков, сварных узлов, а также готовых ТВЭЛов автоклавированием появление точечных, полосчатых, пятнистых и других побелений выводит данное изделие в брак.

8. Процесс коррозии, окисления циркония и его сплавов чрезвычайно сложен ввиду зависимости кинетики и характера окисления от многих факторов, среди которых к основным относятся: а) химический состав циркониевого сплава по примесям и легирующим элементам; б) структурное состояние сплава, определяющееся обработкой на всех переходах от жидкого металла до слитка, поковки, прессовки, проката и конечного изделия со всеми термическими обработками, промежуточными и финальными; в) качество поверхности изделия (травленое, анодированное, автоклавированное, шлифованное, электрополированное,

пескоструйное); г) состав теплоносителя (чистота воды по примесям, содержание кислорода и водорода, водородный показатель), в случае пароводяной эмульсии – содержание в ней кислорода; д) характеристики теплоносителя – температура на входе в активную зону и на выходе из нее, истинная температура поверхности ТВЭЛа, канальной трубы (при наличии отложений продуктов коррозии первого контура реактора – температура под отложениями), характер кипения, скорость движения; е) интенсивность нейтронного поля, неоднородности нейтронного поля, его перекосы; ж) интегральная доза, флюенс быстрых нейтронов на момент определения коррозии, длительность пребывания изделий в теплоносителе при наличии нейтронного поля и без него; з) механическое состояние циркониевого изделия – напряженное состояние, цикличность напряжений, трение, удары, качение и прочие взаимодействия с другими деталями; и) наличие в контакте с циркониевыми изделиями других металлов, например нержавеющей стали.

2.2.4. Электрохимическая коррозия сплавов циркония

В воде и паре цирконий показывает крайне неустойчивое коррозионное сопротивление, меняющееся от плавки к плавке от очень высокого до очень низкого. Это обусловлено неизбежными в практике колебаниями содержания малых количеств таких примесей, как азот, углерод, фтор, алюминий, ванадий, кремний.

Цирконий легируют с целью повышения механических свойств сплавов, понижения склонности к поглощению газов, повышения коррозионной стойкости, сводящегося, в основном, к затруднению перехода коррозии от степенного к линейному закону. Так как цирконий используется для оболочек ТВЭЛов, следят, чтобы легирование не увеличило сечение захвата нейтронов. С этой точки зрения весьма опасны примеси аналога циркония–гафния, который по коррозионной стойкости близок к цирконию и не увеличивает сечение захвата нейтронов.

Исторически легирование циркония оловом вошло в практику раньше, чем легирование ниобием. Ввиду этого и главным образом ввиду распространения во многих странах циркалой изучен очень широко и может рассматриваться как сплав-репер, в сравнении с которым должны оцениваться другие сплавы, претендующие на использование в реакторной технике.

Как уже было указано, олово как всякий легирующий элемент ухудшает коррозионную стойкость чистого иодидного циркония. Начиная с 1,5–2,5 % Sn в цирконии коррозионная стойкость быстро ухудшается. От 0 до 0,5 % Sn скорость коррозии снижается, при 0,5 % Sn проходит через минимум и дальше растет. Очевидно, первые 0,5 % Sn нужны, чтобы парализовать вредное действие малых количеств азота, углерода, алюминия, титана и других примесей, после этого происходит ухудшение коррозионной стойкости циркония из-за растущего содержания олова.

Железо, хром и никель оказались легирующими элементами, которые при введении их в малых количествах ослабляют ухудшение коррозионного сопротивления из-за наличия олова.

Оптимальный состав современных промышленных сплавов циркалой-2 и циркалой-4 был установлен не сразу. Олово явилось удачным легирующим элементом, в результате чего сплав циркалой-1 стал представлять собой губчатый цирконий с массовым содержанием олова 2,5 %. Но присутствие 2,5 % Sn чрезмерно усиливает коррозию, и это усиление не может быть устранено без дополнительного легирования. Необходимо введение малых количеств железа, а лучше железа, хрома и никеля.

Наиболее практически важен сплав циркалой-2, используемый для оболочек урановых ТВЭЛов, содержащий 1,3–1,6 % Sn, до 0,2 % Fe, до 0,16 % Cr и 0,03–0,08 % Ni. Основной легирующий элемент сплава – олово повышает коррозионную стойкость циркония в воде высоких параметров – увеличивает время появления линейного закона коррозии. Это объясняют уменьшением в присутствии олова вредного влияния азота. Растворенный в окисной пленке азот увеличивает параметры решетки защитного окисла, что способствует насыщению вакансий кислородом и переходу к незащищенному окислу. Легирование оловом повышает механические свойства сплава. Предел прочности при растяжении (σ_b) для циркония составляет 28...30 кгс/мм^2, а для циркалоя-2 – 48 кгс/мм^2. Введение олова уменьшает возможность поглощения водорода и появления хрупкости.

Сплавы цирконий–ниобий, разработанные в бывшем СССР, были исследованы в интервале концентраций ниобия 1–5 %. В нашей стране для практического применения были избраны два сплава – сплав Н-1 с 1 % Nb и сплав Н-2 с 2,5 % Nb. Первый – для оболочечных труб, второй – для канальных труб и других деталей активной зоны, требующих повышенных механических свойств. Сплав Н-1 исследован за рубежом, однако монопольное положение сплавов циркалой-2 и циркалой-4 в США, Канаде, Японии, Франции и других странах затрудняет промышленное применение сплава Н-1. Сплав Н-2 широ-

ко исследован не только в СССР, но и за рубежом, где в канадских кипящих реакторах CANDU он нашел практическое применение в качестве материала канальных труб.

Влияние ниобия на отрицательное действие примесей исследовано подробно. 1 % Nb в цирконии существенно изменяет роль вредных примесей. Азот, алюминий и углерод одинаково вредны и в чистом цирконии и в сплаве Н-1. Кремний, вредный для чистого циркония, безвреден для сплава Н-1, даже если его количество приближается к 0,4 %. Так же ведут себя никель (до 0,18 %) и железо (до 0,3 %). Это указывает на большие возможности дальнейшего легирования сплава Н-1 для обеспечения, например, повышенных механических свойств.

Практика эксплуатации реакторов типа ВВЭР и РБМК показывает, что равномерная коррозия за нормальный срок эксплуатации ТВЭЛов (около 3 лет) не достигает чрезмерно высокого уровня и, следовательно, не создает критических ситуаций. Однако кроме равномерной коррозии обнаруживается, преимущественно в кипящих реакторах, местная, очаговая Nodular corrosion. Она проявляется в виде образования округлых блино- или чечевицеобразных пятен диоксида циркония. Диаметр этих пятен до 100...200 мкм. Расположение белых очагов различное. Иногда наблюдаются отдельные очаги, иногда цепочки, скопления, а часто и вся поверхность ТВЭЛа кажется сплошь белой и при ближайшем рассмотрении состоит из огромного количества отдельных очагов разных размеров.

Очаговая коррозия, как правило, свойственна циркониевым оболочкам ТВЭЛов кипящих реакторов, работающих в условиях сильно накислороженного теплоносителя, при достаточно высоких нейтронных потоках. Очаговое окисление было обнаружено также на кожухах кассетных сборок и канальных трубах.

Этот вид коррозии наблюдается не только на изделиях из циркалоя-2, но и на изделиях из сплавов Н-1 и Н-2,5. Советские исследователи провели в Институте атомной энергии им. И. В. Курчатова интересное исследование очаговой коррозии на оболочках ТВЭЛов. Толщина очагов достигала 60 мкм, а их размеры по периметру трубок крайне разнообразны – от десятых долей миллиметра до нескольких миллиметров.

В ходе этих исследований была установлена прямая связь между интенсивностью нейтронного и, следовательно, теплового потока через поверхность ТВЭЛа и интенсивностью развития очаговой коррозии. Например, увеличение этих потоков в 2 раза усиливает очаговую коррозию в среднем в 4–5 раз.

Четкие и проверенные рекомендации по предотвращению развития очаговой коррозии пока не выработаны. Отмечается, что деформированный слой, образовавшийся на поверхности при шлифовании, сдерживает очаговую коррозию. Выявлено также, что сплав Zr–1Nb–1Sn–0,5 Fe имеет высокое сопротивление очаговой коррозии.

2.3. Титан и его сплавы

2.3.1. Окисление титана

Титан достаточно широко распространен в природе. В земной коре содержится 0,6 % Ti, в основном в виде TiO_2 (рутил), $FeTiO_3$, Fe_2TiO_4. Титан существует в двух аллотропических модификациях: α-Ti с плотноупакованной гексагональной решеткой, устойчивый до 882 °С, и β-Ti с объемно центрированной кубической решеткой, устойчивый при температуре выше 882 °С.

Высокая коррозионная стойкость, высокая удельная прочность, пластичность, хорошая деформируемость (титан в горячем состоянии куется, прокатывается, штампуется), возможность использования сварки для изготовления конструкций делают титан и его сплавы весьма перспективными конструкционными материалами, широкое внедрение которых тормозится высокой стоимостью титана и его сплавов.

Недостатком титана и его сплавов является склонность к поглощению при повышенных температурах кислорода, водорода, азота с образованием твердых растворов внедрения. Поглощение титаном газов приводит к повышению твердости, снижению пластичности, ухудшению технологических свойств металла. Следует отметить, что только поглощение водорода является обратимым процессом (водород может быть удален из металла отжигом в вакууме).

Титан обладает достаточно высокой жаропрочностью – до 500 °С, но не является жаростойким металлом. При взаимодействии с кислородом при разных температурах титан может образовывать окислы различного состава и структуры: TiO, ряд окислов Ti_nO_{2n-1}, где $4 \geq n \leq 10$, в трех модификациях (рутил, анатаз, брукит). Кроме того, титан способен поглощать большое количество кислорода, особенно при температурах выше 500 °С, образуя твердый раствор внедрения. Поэтому увеличение массы образцов титана (и его сплавов) при окислении и законы окисления характеризуют суммарный процесс окалинообразования и растворения кислорода в металле. Доля кислорода на образование окалины при 800...1000 °С составляет 70–80 % от всего поглощенного

кислорода, а 20–30 % O_2 растворяется в металле. Растворением кисло рода в титане при температуре ниже 500 °С можно пренебречь.

При окислении титана в кислороде и на воздухе окалина состоит в основном, из TiO_2 со структурой рутила, имеющего тетрагональ ную решетку с постоянными ячейки a = 4,593 Å и c = 2,959 Å. Ру тил – полупроводник n-типа, окисел с избытком металла по сравне нию со стехиометрическим составом. О природе точечных дефекто рутила (анионные вакансии или ионы титана в междоузлиях) единог мнения нет. В последние годы наиболее широко распространены дв мнения: 1) основными дефектами являются ионы Ti^{4+} в междоузли ях; 2) дефекты имеют сложный характер, и преобладающий вид де фекта зависит от температуры: при более высоких температурах (п некоторым данным выше 900 °С) в междоузлиях преобладают ион титана, при более низких температурах преобладают анионные ва кансии.

Условие сплошности соблюдается для всех окислов титана. Для ру тила $V_{TiO_2}/V_{Ti} = 1{,}76$. Несмотря на соблюдение условия сплошности рутил обладает слабыми защитными свойствами.

При температурах 800...1000 °С окисление происходит по линей ному закону, когда увеличение массы при окислении составляе 8...5 мг/см^2. В этом случае образующаяся окисная пленка под влия нием напряжений растрескивается, и дальнейший ее рост протекае по линейному закону с кинетическим контролем.

В отдельных случаях возможно самовозгорание титана и ег сплавов в газовых окисляющих средах, в условиях разрушения окис ной пленки и соприкосновения обнаженной поверхности титана окислителем (например, в момент разрушения металла). Возмож ность самовозгорания возрастает с повышением температуры и пар циального давления кислорода. Так, увеличение парциального дав ления кислорода в 9 раз снижает температуру, при которой возможн самовозгорание титана, с 500 до 100 °С (опыты проводили на прут ках в условиях испытания на растяжение).

Возможность самовозгорания в газовых средах следует учитыват при рекомендации титана и его сплавов в качестве конструкционног материала.

2.3.2. Электрохимическая коррозия титана

Титан относится к термодинамически неустойчивым металлам Стандартный электродный потенциал ионизации металлическог титана равен – 1,63 В, если при растворении образуются ион Ti^{2+}. Следовательно, титан должен активно растворяться в воде с вы

делением водорода. Однако титан обладает исключительно высокой коррозионной стойкостью во многих агрессивных средах, включая кислоты. Этот феномен объясняется сильнейшей пассивируемостью титана. В табл. 2.5 приведены величины нормальных потенциалов различных реакций титана, гидридов титана и его окислов.

Таблица 2.5

Нормальные потенциалы некоторых реакций на титановом электроде

№ реакции	Электрохимическая реакция	E_0 (н.в.э.), В
1	$Ti \leftrightarrow Ti^{2+} + 2e$	–1,63
2	$Ti \leftrightarrow Ti^{3+} + 3e$	–1,21
3	$Ti + H_2O \leftrightarrow TiO + 2H^+ + 2e$	–1,30
4	$2Ti + 3H_2O \leftrightarrow Ti_2O_3 + 6H^+ + 6e$	–1,24
5	$3Ti + 5H_2O \leftrightarrow Ti_3O_5 + 10H^+ + 10e$	–1,17
6	$Ti + 2H_2O \leftrightarrow TiO_{2гидр} + 4H^+ + 4e$	–0,90
7	$TiH \leftrightarrow Ti + H^+ + e$	+0,65
8	$TiH_2 \leftrightarrow Ti + 2H^+ + 2e$	+0,45
9	$TiH \leftrightarrow Ti^{4+} + H^+ + 4e$	–0,73
10	$TiH_2 \leftrightarrow Ti^{3+} + 2H^+ + 5e$	–0,54
11	$TiH \leftrightarrow Ti^{3+} + 1/2H_2 + 3e$	–0,99
12	$TiH_2 \leftrightarrow Ti^{3+} + H_2 + 3e$	–0,91
13	$TiH_2 \leftrightarrow Ti_2 + + 2H^+ + 4e$	–0,59
14	$TiH + H2O \leftrightarrow TiO + 2H^+ + 1/2H_2 + 2e$	–0,97
15	$TiH_2 + H_2O \leftrightarrow TiO + 2H^+ + H_2 + 2e$	–0,84
16	$2TiH + 3H_2O \leftrightarrow Ti_2O_3 + 6H^+ + H_2 + 6e$	–1,025
17	$2TiH_2 + 3H_2O \leftrightarrow Ti_2O_3 + 6H^+ + 2H_2 + 6e$	–0,93
18	$TiH + H_2O \leftrightarrow TiO + 3H^+ + 3e$	–0,65
19	$TiH_2 + H_2O \leftrightarrow TiO + 4H^+ + 4e$	–0,42
20	$2TiH + 3H_2O \leftrightarrow Ti_2O_3 + 8H^+ + 8e$	–0,77
21	$2TiH_2 + 3H_2O \leftrightarrow Ti_2O_3 + 10H^+ + 10e$	–0,56
22	$2TiO + H_2O \leftrightarrow Ti_2O_3 + 2H^+ + 2e$	–1,12
23	$3Ti_2O_3 + H_2O \leftrightarrow 2Ti_3O_5 + 2H^+ + 2e$	–0,49
24	$Ti_2O_3 + H_2O \leftrightarrow 2TiO_2 + 2H^+ + 2e$	–0,33±0,22
25	$Ti_2O_{3гидр} + H_2O \leftrightarrow 2TiO_{2гидр} + 2H^+ + 2e$	–0,091
26	$Ti^{2+} \leftrightarrow Ti^{3+} + e$	–0,368
27	$Ti^{3+} \leftrightarrow Ti^{4+} + e$	–0,04
28	$Ti^{3+} + H_2O \leftrightarrow TiO^{2+} + 2H^+ + e$	–0,1 –0,04 +0,1
29	$2Ti^{2+} + 3H_2O \leftrightarrow Ti_2O_3 + 6H^+ + 2e$	–0,478
30	$Ti^{3+} + 2H_2O \leftrightarrow TiO^{2+} + 4H^+ + e$	–0,666
31	$Ti^{3+} + 2H_2O \leftrightarrow (TiO_2)_{гидр} + 4H^+ + e$	+0,029

Для общего анализа явлений, происходящих на титане при различных потенциалах в водных растворах, наиболее пригодна диаграмма потенциал – pH (диаграмма Пурбе). Диаграмма E – pH для титана, построенная Сухотиным, приведена на рис. 2.8.

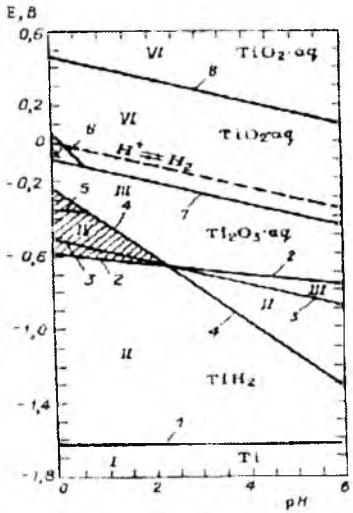


Рис. 2.8. Диаграмма равновесия E – pH для системы Ti–H_2O при 25 °C и P = 0,1 МПа

Анализ приведенных данных показывает, что процессы оксидообразования и пассивации титана не могут быть простыми. В частности, приходится отбросить предположение о возможности образования пассивирующего окисла в результате обычных реакций с участием атомов титана и молекул воды, так как отвечающие им нормальные потенциалы для всех известных окислов титана значительно отрицательнее наблюдаемого потенциала пассивации титана. Причина такого явления в том, что поверхность титана всегда покрыта гидридным слоем, и в реакциях с водой участвует не сам титан, а его гидрид. Показано соответствие электрохимического поведения титана и гидрида TiH_2 в растворе H_2SO_4, в частности практически совпадают потенциалы их пассивации.

Образование TiH_2 при взаимодействии металлического титана с ионами H^+ или с молекулами H_2O может происходить везде ниже линии *8*, начиная с области II (см. рис. 2.8). Область I – область термодинамической устойчивости титана. Однако только в областях, лежащих ниже линии *2*, гидридная фаза термодинамически устойчива.

Между линиями *1* и *2* расположена область гидридной пассивности. Выше линии *2* становится возможным анодное растворение TiH_2 с переходом в раствор ионов Ti^{2+}, окисляющихся затем до Ti^{3+}. Ионы Ti^{2+} при обычной температуре могут окисляться водой или растворенным в ней кислородом, а при $E > -0{,}37$ В – электрохимически.

Помешать анодному растворению гидрида может только оксидная пассивация – образование пассивирующей пленки окисла по реакции 3 (см. табл. 2.5). Однако термодинамическая устойчивость окисла Ti_2O_3 достигается лишь в области III, так как ниже линии *4* образующийся окисел может тут же восстанавливаться по реакции 4 (в области *5*). Поэтому второе устойчивое пассивное состояние достигается только выше линии *4*. Заштрихованный треугольник IV является единственным местом, где все окислы и гидриды титана термодинамически неустойчивы по отношению к реакции электрохимического растворения. Здесь лежит область «активного» состояния титанового анода. Однако даже в этой области металл непосредственно не соприкасается с раствором, их всегда разделяет гидридная пленка, скорость образования которой (по реакции 8, табл. 2.5), по-видимому, никогда не бывает меньше скорости растворения. Более того, характерной особенностью титанового анода является образование Ti_2O_3 по реакции 3 и в активной области. Распределение окисла по поверхности и его количество определяются соотношением скоростей реакций 3 и 4 и, по-видимому, предысторией электрода. Линия *7* отвечает равновесию $(Ti_2O_3)_{гидр}$ и $(TiO_2)_{гидр}$. В области VI степень пассивности максимальна и (для каждого pH) неизменна. В небольшой области V происходит катодное растворение TiO_2, благодаря чему граница области термодинамической стабильности сдвигается до линии *6*. Важной особенностью диаграммы является существование критического значения pH, равного 2,3 при 25 °С и 1,5 при 95 °С, отвечающего пересечению линий *2*, *3* и *4*. При более высоких значениях pH активное состояние титана не должно иметь места. Для сульфатных растворов этот вывод подтвержден экспериментально.

Необходимо отметить, что при построении диаграммы, приведенной на рис. 2.8, А. М. Сухотин воспользовался лишь реакциями, приведенными в табл. 2.5, считая их основными в проблеме пассивности титана.

Титан можно отнести к металлам с очень высокой пассивируемостью, превосходящей пассивируемость наиболее распространенных конструкционных металлов: хрома, никеля и нержавеющих сталей. Для титана характерны следующие отличия: даже в подкисленном растворе и при более высокой температуре более отрицательный потенциал начала пассивации $E_{н.п.Ti} = -0{,}05$ В, $E_{н.п.ст} = +0{,}06$ В; сопоста-

вимые плотности критического тока пассивации и, наконец, самое главное преимущество титана – значительно более широкая область потенциалов устойчивого пассивного состояния, которая ограничивается потенциалом питтингообразования, равным $E_{\text{п.о.Ti}}$ = 4,0 В ($E_{\text{п.о ст}}$ = 0,12 В).

Титан, как и любой другой металл, может находиться в пассивном состоянии в какой-либо агрессивной среде только в случае, если окислительно-восстановительный потенциал среды превосходит потенциал полной пассивации $E_{\text{п п}}$ данного металла. Кроме того, окислитель должен иметь достаточно высокий ток обмена и предельный диффузионный ток восстановления больше $I_{\text{кр}}$ данного металла.

2.3.3. Коррозионная стойкость в кислотах

Титан устойчив в кислотах в условиях образования и сохранения пассивирующих пленок, в окисляющих кислотах HNO_3 (за исключением краевой дымящей) и H_2CrO_4, в разбавленных неокисляющих кислотах (H_2SO_4 и HCl до 5 %, H_3PO_4 до 30 % – рис. 2.9) и в органических кислотах. С увеличением концентрации неокисляющих кислот и повышением температуры растворение окисной пленки облегчается, перенапряжение водорода уменьшается, а скорость коррозии титана возрастает (рис. 2.10, 2.11).

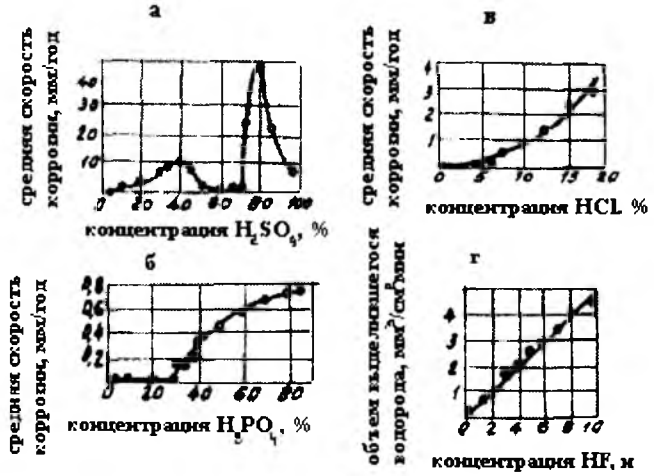


Рис. 2.9. Зависимость скорости коррозии титана от концентрации кислот при 35 °С: *а* – H_2SO_4; *б* – H_3PO_4; *в* – HCl; *г* – HF

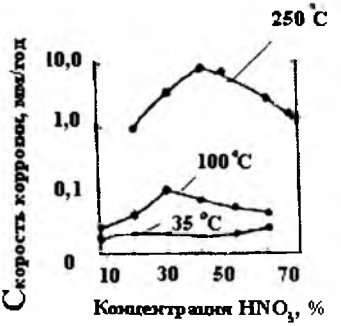


Рис. 2.10. Зависимость скорости коррозии титана от концентрации HNO_3 при равных температурах

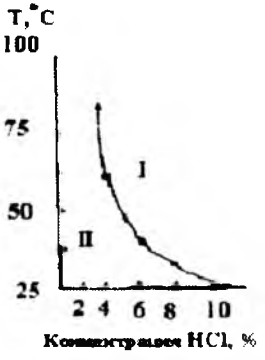


Рис. 2.11. Влияние концентрации и температуры HCl на состояние титана: I – активное; II – пассивное

Титан нестоек в плавиковой кислоте (рис. 2.9, *г*), в которой легко растворяются защитные пленки. Добавление фторид-иона в другие среды также увеличивает скорость коррозии титана.

В неокисляющих кислотах титан корродирует с водородной деполяризацией. В связи с малым коэффициентом диффузии водорода в металл (при 25 °С в α-Ti $K_д \approx 10^{-11}$ см^2/с) и малой растворимостью водорода в титане (0,002 % масс. при 20 °С) на поверхности титана в процессе коррозии может образоваться слой гидрида титана, имею-

щего меньшую растворимость в неокисляющих кислотах, чем титан. Поэтому скорость коррозии титана в неокисляющих кислотах со временем уменьшается. Коррозия титана в кислотах протекает с анодным контролем не только при пассивности титана, но и в условиях, когда пассивирующие пленки растворяются и титан корродирует. Например, в 10 %-х H_2SO_4 и HCl степень анодного контроля составляет 70–75 %, что свидетельствует о наличии на поверхности титана и в этих условиях, по-видимому, не сплошных, но все же защитных пленок (окисных, гидридных, смешанных).

Сложный характер коррозии титана в H_2SO_4 (см. рис. 2.8, *а*) объясняется следующим образом: максимум коррозии в примерно 40 %-й H_2SO_4 связан с растворением защитных пленок и максимальной концентрацией деполяризатора (иона водорода) в 35 %-й кислоте. Повышение стойкости титана в 50–70 %-й H_2SO_4 объясняется образованием защитного слоя, состоящего из гидридного титана или из сульфооксидных соединений, например $TiOSO_4$. Максимальная скорость коррозии в окисляющей 75–80 %-й H_2SO_4 связана с появлением нового катодного деполяризатора – иона SO_4^{2-}, который в зависимости от условий может восстанавливаться до SO_3^{2-}, SO_2, S и H_2S. Повышение окисляющих свойств кислоты с увеличением ее концентрации выше 80 % приводит к образованию на поверхности титана защитных окислов (в основном Ti_3O_5) и к переводу металла в частично пассивное состояние.

2.3.4. Локальная коррозия

Титан и его сплавы устойчивы против местной коррозии, однако в кислотах возможны некоторые виды локального разрушения металла.

Межкристаллитную коррозию титана и некоторых его сплавов наблюдали в дымящей HNO_3. Скорость коррозии возрастает с увеличением содержания в кислоте окислов азота и уменьшением содержания воды. В результате коррозии на поверхности металла образуется темный налет, содержащий 97,5 % металлического титана и представляющий собой кристаллиты, по-видимому, титана (или сплава).

Титан и его сплавы после выдержки в дымящей HNO_3 приобретают склонность к *воспламенению,* которое может сопровождаться *взрывом.* Взрывоопасность возрастает с увеличением содержания окислов азота и уменьшением содержания воды (рис. 2.12). Пирофорным является порошок продуктов коррозии, состоящий из нерас-

творившихся кристаллов титана или титанового сплава, образовавшихся в результате межкристаллитной коррозии и имеющих сильно развитую активную поверхность. Нагрев, удар, электрическая искра вызывают воспламенение порошкообразного металла и в результате взрыв.

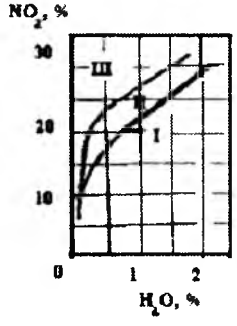


Рис. 2.12. Влияние содержания NO_2 и H_2O в HNO_3 на возможность взрывной реакции с титаном: I – безопасная зона; II – неопределенная зона; III – зона взрывной реакции

Коррозионное растрескивание титана и его сплавов наблюдали в дымящей HNO_3 и при коррозии в активном состоянии в разбавленных HCl и H_2SO_4. Напряжения увеличивают межкристаллитную коррозию металла в дымящей HNO_3. Коррозионная трещина в этой среде имеет межкристаллитный характер (рис. 2.13, *а*).

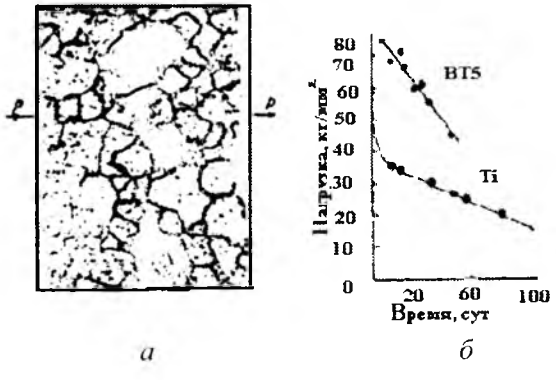


Рис. 2.13. Коррозионное растрескивание титана и сплава ВТ5:
а – коррозионная трещина в титановом образце после испытания в дымящей HNO_3 (р – направление растягивающих напряжений);
б – зависимость времени до разрушения образцов титана и сплава ВТ5 в 10 %-й HCl от нагрузки

Появление трещин в напряженных растяжением образцах титана и его сплавов и разрушение металла вследствие коррозионного растрескивания в HCl и H_2SO_4 (рис. 2.13, *б*) объясняют образованием при коррозии с водородной деполяризацией гидридного слоя. Трещины, возникающие под влиянием напряжений в хрупком гидридном поверхностной слое и проникающие в основной металл, являются концентраторами напряжений.

В результате протекания коррозии гидриды образуются на поверхности металла в трещинах и на плоскостях скольжения. Разрушение под влиянием напряжений непрерывно возобновляющейся вследствие коррозии гидридной фазы приводит к коррозионному растрескиванию металла.

Все виды термической обработки, уменьшающие напряжения в металле, повышают стойкость титана и его сплавов против коррозионного растрескивания.

Щелевая коррозия титана и его сплавов возможна в разбавленных HCl, H_2SO_4, щавелевой кислоте в условиях, в которых титан и его сплавы устойчивы. Затрудненность доступа кислорода в щель (зазор) способствует разрушению в кислотах и более трудному возобновлению в зазоре защитных пленок. Коррозия в щели протекает вследствие депассивации металла и работы пары цель (анод) – поверхность металла (катод). При достаточной плотности катодного тока возможна активация и внешней поверхности конструкции, что приводит к ее коррозии.

2.3.5. Коррозионная стойкость в нейтральных средах

Титан весьма устойчив в нейтральных и близких к ним средах вследствие пассивности. Особенно важным, характерным для титана свойством является сохранение пассивного состояния в водных растворах хлоридов. Титан устойчив при температурах до 100 °С в таких агрессивных растворах хлоридов, как $FeCl_3$ (до 30 %), $CuCl_2$ (до 20 %), а также в растворах всех концентраций NaCl, $HgCl_2$, $MgCl_2$ и других хлоридах. Заметная коррозия титана обнаружена лишь в концентрированных ($\geq$ 25 %) растворах $AlCl_3$ при 100 °С. Коррозия была равномерной и вызвана, по-видимому, подкислением раствора вследствие гидролиза $AlCl_3$.

В пресной воде при 280 °С и давлении $6{,}5 \cdot 10^6$ Па за 306 часов испытаний изменения массы титановых образцов не обнаруживается

(точность взвешивания 0,0001 г). Испытания в морской воде в условиях струевой коррозии (движение образцов со скоростью 10...12 м/с) показали полную устойчивость титана (точность взвешивания 0,0002 г) в то время, как другие устойчивые в морской воде металлы и сплавы корродировали.

Сварные соединения титана также устойчивы в морской воде. Контакт титана в морской воде с другими металлами (сталь, алюминий, латунь, бронза) не вызывает его коррозии.

В растворах хлоридов и в других нейтральных средах титан устойчив против щелевой и точечной коррозии и достаточно стоек против коррозионного растрескивания. Однако отмечены случаи коррозионного растрескивания в морской воде и в растворах хлоридов титановых сплавов, имеющих участки с высокой концентрацией напряжений.

Следует отметить, что коррозионное растрескивание напряженных титановых сплавов наблюдается при воздействии сухого хлористого натрия или сухой морской соли при температурах, превышающих 280 °С. Механизм процесса пока не установлен.

Титан весьма стоек в разнообразных атмосферных условиях. За время пятилетних испытаний в промышленной и сельской атмосферах образцы титана даже не потускнели.

2.3.6. Коррозионная стойкость в щелочных средах

В щелочных растворах с концентрацией примерно до 40 % при комнатной температуре титан устойчив вследствие пассивности. В кипящих разбавленных (до 10 %) растворах NaOH и KOH титан также устойчив. Лишь при повышенных концентрациях и температурах коррозионная стойкость титана понижается вследствие амфотерности пассивирующих оксидов титана. Например, в 5–10 %-м растворе NaOH при 21 °С скорость коррозии титана составляет 0,001 мм/год, в 50 %-м растворе при 57 °С – 0,01 мм/год, в 73 %-м NaOH при 110 °С – 0,05 мм/год, а при 129 °С – 0,18 мм/год. Коррозия в концентрированных щелочах при повышенной температуре может идти и с водородной деполяризацией, т.е. перенапряжение водорода уменьшается с увеличением pH раствора.

2.3.7. Сплавы на основе титана. Общая характеристика

Легирование титана позволяет получать сплавы с высокими механическими свойствами. По удельной прочности сплавы титана превосходят большинство конструкционных металлических материалов. В зависимости от легирующих элементов сплавы могут иметь структуру α-фазы (стабилизатор α-фазы – Al), β-фазы (стабилизаторы β-фазы – Fe, Cr, Mo, Mn, V) и структуру α + β. Наиболее высокой прочностью обладают сплавы со структурой β-фазы, а пластичностью – со структурой α-фазы.

Большинство сплавов титана сохраняют хорошие механические свойства до 350…450 °С, а отдельные сплавы – до 700 °С.

В табл. 2.6 приведены составы отечественных титановых сплавов с указанием эквивалентов легирующих элементов по молибдену и алюминию. Сплавы α- и псевдо-α-классов расположены в порядке увеличения эквивалента по алюминию, а α+β- и псевдо-β-классов – в порядке возрастания эквивалента по молибдену.

Таблица 2.6

Эквиваленты отечественных сплавов по молибдену и алюминию

Класс титановых сплавов	Марка сплава	Состав сплава, % масс.	Эквиваленты легирующих элементов		
			[Mo]экв		[Al]экв
			[O]	[3]	
Нелегированный титан*	ВТ1-00 ВТ1-0	Ti-0,05C-0,04N-0, $1O_2$-0,15Fe-0,08Si Ti-0,3Al-0,07C-0,04N-0,$2O_2$-0,25Fe-0,1Si	– –	– –	1,0 2,0

Окончание табл. 2.6

Класс титановых сплавов	Марка сплава	Состав сплава, % масс.	Эквиваленты легирующих элементов		
			[Mo]экв		[Al]экв
α- и псевдо-α-сплавы	4200	99,6Ti+0,2Pd-0,07C-0,04N-0,18Fe-0,1Si	–	–	1,0
	ПТ-7М	Ti-2Al-2,5Zr	0,0	0,0	3,4
	ВТ5	Ti-5Al	0,0	0,0	6,0
	ВТ5-1	Ti-5Al-2,5Sn (0,3Fe-0,1C-0,15O_2-0,05N)	0,5	0,9	7,3
	ВТ5-1КТ	Ti-5Al-2,5Sn (0,2Fe-0,05C-0,12O_2-0,04N)	0,4	0,6	7,0
	4207	Ti-2,5Zr-2,5Ni	3,1	2,8	1,8
	ОТ4-0	Ti-1Al-1Mn	1,7	1,5	2,0
	ОТ4-1	Ti-2Al-1,5Mn	2,5	2,3	3,0
	ОТ4-1В	Ti-3Al-2,5V	1,8	1,7	4,0
	АТ3	Ti-3Al-0,3Si-0,6Cr-0,4Fe	1,8	2,2	4,0
	ПТ-3В	Ti-4Al-2V	1,4	1,3	5,0
	ОТ4	Ti-4Al-1,5Mn	2,5	2,3	5,0
	ОТ4В-3В	Ti-5Al-2,5V	1,8	1,7	6,0
	АТ6	Ti-6Al-0,3Si-0,6Cr-0,4Fe	1,8	2,2	7,0
	ВТ20	Ti-6,5Al-1Mo-1V-2Zr-0,15Si	1,7	1,7	7,8
	ВТ18у	Ti-6,5Al-2,5Sn-4Zr-1Nb-0,7Mo-0,15Si	1,0	1,0	9,0
α+β-сплавы	ВТ6С	Ti-5Al-4V	2,9	2,7	6,0
	ВТ6	Ti-6Al-4V	2,9	2,7	7,0
	ВТ6к	Ti-6Al-4,5V	3,2	3,0	7,0
	ВТ9	Ti-6,5Al-3Mo-1,5Zr-0,25Si	3,0	3,0	7,8
	ВТ8	Ti-6,5Al-3Mo-0,3Si	3,3	3,3	7,5
	ВТ8-1	Ti-6,3Al-1Sn-1Zr-3,3Mo-0,18Si	3,3	3,3	7,8
	ВТ8М	Ti-5,5Al-4Mo-0,2Si	4,0	4,0	6,5
	ВТ8М-1	Ti-5,4Al-1Sn-1Zr-4Mo-0,15Si	4,0	4,0	6,9
	ВТ14	Ti-5Al-3Mo-1V	3,7	3,7	6,0
	ВТ25	Ti-6,7Al-1,5Sn-4Zr-2Mo-1W-0,15Si	2,5	2,4	8,9
	ВТ25у	Ti-6,5Al-1,8Sn-4Zr-4Mo-1W-0,2Si	4,5	4,4	8,8
	ВТ3-1	Ti-6Al-2,5Mo-1,5Cr-0,5Fe-0,3Si	6,0	6,3	7,0
	ВТ23	Ti-5Al-4,5V-2Mo-1Cr-0,6Fe	8,1	8,6	6,0
	ВТ16	Ti-3Al-4,5V-5Mo	8,2	8,0	4,0
	ВТ30	Ti-11,5Mo-6Zr-4,5Sn	11,5	11,5	3,5
Псевдо-β-сплавы	ВТ22	Ti-5Al-5Mo-5V-1Cr-1Fe	12,2	12,8	6,0
	ВТ22И	Ti-3Al-5V-5Mo-1,2Cr-1,2Fe	13,0	13,6	4,0
	ВТ22М	Ti-5Al-5Mo-1V-1Cr-1Fe-1,5Sn-2Zr	9,4	10,1	6,8
	ВТ35	Ti-15V-3Cr-3Al-3Sn-1Zr-1Mo	16,7	15,8	5,2
	ВТ19	Ti-5,5Mo-3,5V-5,5Cr-3Al-1Zr	17,2	16,6	4,2
	ВТ32	Ti-8V-8Mo-1,5Cr-1,5Fe-3Al	19,2	20,0	4,0

*С максимальным содержанием примесей.

В последние годы общее производство титана, включая Россию, составило в 1996 г. – 51 тыс. т; в 1997 г. – 57 тыс. т; в 1998 г. – 63 тыс. т. Эта продукция распределена по отраслям, приведенным в табл. 2.7.

Таблица 2.7

Распределение титана по отраслям промышленности в 1996 – 1998 гг.

Отрасль	1996	1997	1998
Авиация	16	20	22
Промышленность	24	25	26
Военная техника	5	6	7
Новые применения	6	6	8
Всего	51	57	63

Области применения титановых сплавов непрерывно расширяются. В настоящее время освоено производство водоводяных и пароводяных подогревателей, маслоохладителей, охладителей эжекторов и других видов теплообменного оборудования. Коррозионная стойкость и низкая адгезия (неприлипаемость) органических веществ и солей к поверхности труб позволяют увеличить межремонтные интервалы работы и значительно повысить срок эксплуатации оборудования.

Из титановых сплавов изготавливают аппараты, предназначенные для применения в технологических процессах химической, нефтехимической и смежных отраслях промышленности.

Использование титановых сплавов позволяет:

1) исключить разрушение оборудования, работающего в коррозионно-активных средах;

2) значительно повысить надежность и срок службы оборудования;

3) максимально снизить ремонтные и эксплуатационные затраты.

Вышеупомянутое, а также небольшой удельный вес сплавов привлекают внимание авиастроителей. Например, на рис. 2.14 приводятся объемы применения титана в самолетах фирмы «Боинг».

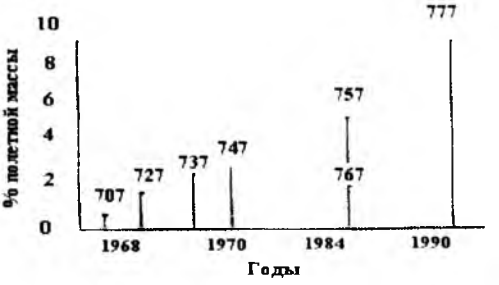


Рис. 2.14. Объемы применения титана в самолетах фирмы «Боинг»

2.3.8. Электрохимическая коррозия сплавов титана

Коррозионная стойкость промышленных сплавов титана близка к коррозионной стойкости титана: сплавы весьма устойчивы вследствие пассивности в нейтральных, щелочных и слабокислых средах, заметно корродируют в неокисляющих кислотах HCl (> 5 %), H_2SO_4 (> 5 %, с максимумами коррозии при 40 и 80 %), H_3PO_4 (> 20 %), HF и недостаточно стойки в концентрированных щелочах, особенно при повышенных температурах. Для сплавов титана возможны случаи межкристаллитной и щелевой коррозии, а также коррозионного растрескивания.

Сведения о влиянии легирующих элементов на коррозионное поведение титана и его сплавов в электролитах ограниченны и недостаточно систематичны.

Основные легирующие элементы заметно влияют на коррозионную стойкость титана, когда он находится в активном или в частично активном состоянии. Влияние легирующих элементов на коррозионную стойкость титана, находящегося в пассивном состоянии, мало (за исключением влияния Mo на стойкость титана в HNO_3) и практического значения не имеет.

Алюминий (3–5 %) затрудняет пассивацию титана в кислотах и понижает защитные свойства пленок, увеличивая скорость коррозии титана в серной (5–80 %), соляной (5–23 %) и фосфорной (20–80 %) кислотах.

Хром в количестве 5–10 % сравнительно мало влияет на коррозионное поведение титана в различных средах. Повышение содержания

хрома до 15 % может увеличить коррозию титана в HCl и H_2SO_4, в которых титан находится в активном и частично активном состоянии. Следует отметить, что хром (15 %), расширяя область активного состояния титана и увеличивая коррозию в этой области, может в определенных условиях облегчить наступление пассивности, так как смещает потенциал полной пассивности сплава в отрицательную сторону на 0,4 В по сравнению с потенциалом полной пассивности титана (рис. 2.15).

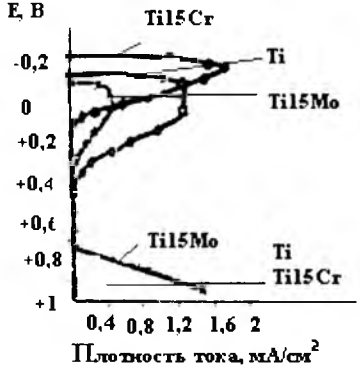


Рис. 2.15. Потенциостатические анодные поляризационные кривые титана и его сплавов в 80 %-й H_2SO_4 при 18 °С

Облегчение пассивации титана при легировании хромом возможно при смещении потенциала сплава в положительную сторону, например, в присутствии окислителей в электролите или при дополнительном легировании сплава благородными металлами.

Молибден (3–40 %), обладая большей, чем титан, термодинамической стойкостью и большей устойчивостью пассивирующих пленок в кислотах, повышает стойкость титана в неокисляющих кислотах (HCl, H_2SO_4, H_3PO_4), уменьшая область анодного растворения (см. рис. 2.15, табл. 2.8). Сплавы титана с 30–40 % Mo по стойкости в кипящих 20 %-й HCl и 40 %-й H_2SO_4 не уступают Ta, Pt, Au. Легирование молибденом понижает стойкость титана в сильных окислителях, например в HNO_3, вследствие малой стойкости в этих условиях молибдена (перепассивация).

Таблица 2.8

Скорость коррозии, г/(м^2 · ч), титана и его сплавов в кислотах

Сплав	Температура, °С	Время испытания, ч	Концентрация, %			
			H_2SO_4		HCl	
			10	40	5	20
Титан	18...20	100	0,004	2,02	–	0,95
	50	5	0,3	15,3	–	7,70
	Кипение	–	125	1230	44	–
Ti + 2 % Pd	18...20	100	0,002	0,002	–	0,00
	50	5	0,06	0,15	–	0,15
	Кипение	–	0,8	0,7	0,55	–
Ti + 15 % Mo	18	100	–	0,38	–	–
	Кипение	–	31	–	6	–
Ti + 15 % Mo + + 2 % Pd	18	100	–	0,01	–	–
	Кипение	–	0,6	–	0,16	–
Ti + 15 % Cr	18	100	2,66	–	–	1,3
	Кипение	–	120	1360	34	–
Ti + 15 % Cr + + 2 % Pd	18	100	0,00	–	–	0,00
	Кипение	–	0,3	–	0,11	–
ОТ4	25	200	0,077	1,22	–	0,12
	50	50	1,27	7,34	–	2,85
ОТ4 + 0,2 % Pd	25	200	0,001	0,055	–	0,007
	50	50	0,083	1,35	–	0,305

2.3.9. Защита сплавов титана от окисления и электрохимической коррозии

Уменьшить окисление титана и его сплавов можно легированием, защитными покрытиями, защитными атмосферами и способом нагрева. Особенно важно уменьшить окисление титана и его сплавов при горячих технологических операциях.

Легирование. Жаростойкость титана и его сплавов можно повысить легированием Al, Si, Be (~ 6 %), Al+Be, Ta, Nb. Механизм действия Be объясняют образованием подслоя BeO, обладающего высокими защитными свойствами. Повышение жаростойкости титана при 1000 °С в 1,2–7,5 раза при легировании его Ta и Nb в количестве 0,01–5 % ат. объясняют уменьшением количества дефектов (междоузельных ионов титана) в рутиле в соответствии с правилом Вагнера–Хауффе (окалина окисленных сплавов состоит только из рутила).

Однако, несмотря на возможность повышения жаростойкости титана легированием, жаростойких сплавов на основе титана до сих пор не получено.

Защитные покрытия. Защитные покрытия, в основном термодиффузионные (например, насыщение поверхности алюминием, кремнием, бериллием и совместно алюминием и бериллием), заменяющие, по существу, поверхностное легирование, эффективно защищают титан и его сплавы от окисления. Так, на алюминированном титане после нескольких сотен часов при 800 °С заметного проявления окисления не обнаружено. Повышение жаростойкости титана с покрытиями объясняется высокими защитными свойствами окислов металла покрытия. Уменьшить окисление можно также нанесением эмалевых покрытий.

Защитные атмосферы. Для защиты титана и его сплавов от окисления и газопоглощения при горячих технологических операциях (термообработка, сварка и др.) можно использовать инертные атмосферы, например аргон, или проводить индукционный нагрев в вакууме.

Защита от электрохимической коррозии. В связи с высокой коррозионной стойкостью титана и его сплавов во многих средах представляет интерес повышение стойкости титана и его сплавов в агрессивных кислотах HCl, H_2SO_4, для которых трудно подобрать стойкие металлические материалы. Так как коррозионная стойкость титана определяется его легкой пассивируемостью и устойчивостью пассивного состояния, основные методы повышения стойкости титана и его сплавов в неокисляющих кислотах основаны на облегчении пассивации металла.

Легирование. Повышение коррозионной стойкости титана и его сплавов легированием достигается введением легкопассивирующихся и благородных металлов.

1. Легирование легкопассивирующимися металлами Ta, Nb, Zr, Mo (см. табл. 2.8, рис. 2.16) повышает стойкость титана в HCl и H_2SO_4. Ta, Nb, Zr легко пассивируются в неокисляющих кислотах при потенциалах активного растворения титана и сообщают ему повышенную стойкость.

2. Легирование благородными металлами (Pt, Pd и др.) в количестве 0,1–2 % повышает коррозионную стойкость титана и его сплавов в HCl и H_2SO_4 (см. табл. 2.8) вследствие сдвига стационарных потенциалов сплавов в положительную сторону в области их частичного или полностью пассивного состояния. Смещение стационарных потенциалов сплавов объясняется снижением перенапряжения катодного процесса водородной деполяризации при введении благородных металлов, являющихся эффективными катодными присадка-

ми. Легирование титана благородными металлами не влияет на скорость анодного процесса.

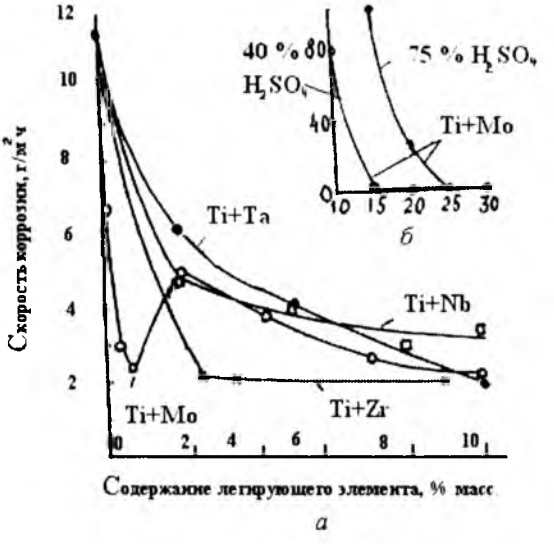


Рис. 2.16. Влияние содержания легирующих элементов на коррозию титана в 40 %-й H_2SO_4 при 40 °С (*а*) и в 75 %-й H_2SO_4 при 100 °С (*б*)

Обработка коррозионной среды. Перевод титана и его сплавов в пассивное состояние может осуществляться введением в коррозионную среду замедлителей, смещающих потенциал титана в положительную сторону – в область пассивного состояния. Такими замедлителями коррозии титана в неокисляющих кислотах HCl, HF, H_2SO_4 могут быть соли с окисляющим анионом ($Cr_2O_7^{2-}$, MnO_4^-, NO_2^- и др.) или катионом (Fe^{3+}, Cu^{2+}, Pt^{4+} и др.) (табл. 2.9).

Таблица 2.9

Влияние окислителей (0,01 моль/л) на коррозию технического титана в кипящей 1 %-й H_2SO_4

Окислитель	Без окислителя	$Fe_2(SO_4)_3$	$CuSO_4$	$NaNO_3$	$NaNO_2$	$Na_2Cr_2O_7$
Скорость коррозии, г/(м² · ч)	4,70	0,000	0,008	0,004	0,012	0,004

Анодная защита. Титан и его сплавы можно перевести в пассивное состояние анодной поляризацией. В HCl и H_2SO_4 надежная защита титана достигается при потенциалах от 0,5 до 1,0 В, при этом титан практически не корродирует. Минимальный ток, нужный для перевода титана в пассивное состояние в 15- и 20 %-й HCl и в 40- и 78 %-й H_2SO_4 при 25 °С (при погружении металла в раствор под током), составляет 0,1...1,5 мА/см^2, а для поддержания пассивного состояния требуется всего 0,1...2,0 мкА/см^2 (в зависимости от природы и концентрации кислоты). Анодной поляризацией можно также защитить титан и в других кислотах.

Анодную поляризацию титана можно создать с помощью катодного протектора. Коррозионная стойкость титана в HCl и H_2SO_4 повышается при контакте его с благородными металлами (Pt, Pd). Контакт с благородными металлами защищает титан и его сплавы и от коррозионного растрескивания, вызванного образованием хрупких гидридов, так как катодный процесс водородной деполяризации будет протекать на благородном металле и возможность образования гидридов титана будет уменьшена.

Защитные покрытия. Нанесение на титан и его сплавы металлических покрытий и химико-термическую обработку поверхности используют для повышения износостойкости и твердости, для декоративных целей и др. Но некоторые виды обработки поверхности повышают коррозионную стойкость титана и его сплавов. К таким видам обработки поверхности можно отнести платинирование, причем покрытие защищает титан как механически (изоляция от среды), так и электрохимически (анодная поляризация титана в порах покрытия), а также азотирование, цементацию, оксидирование, борирование.

2.4. Магний и его сплавы

2.4.1. Электрохимическая коррозия магния и его сплавов

Магний. Термодинамическая стойкость. Магний является наиболее термодинамически нестойким из всех технически важных конструкционных металлов. Стандартный обратимый потенциал магния $(E_{Mg})^0_{обр}$ = –2,36 В. О термодинамической стойкости магния и возможных продуктах коррозии в системе Mg–H_2O при разных значени-

ях pH (от –2 до 16) и потенциалов (от –3,0 до 1,0 В) можно судить по диаграмме Пурбэ (рис. 2.17).

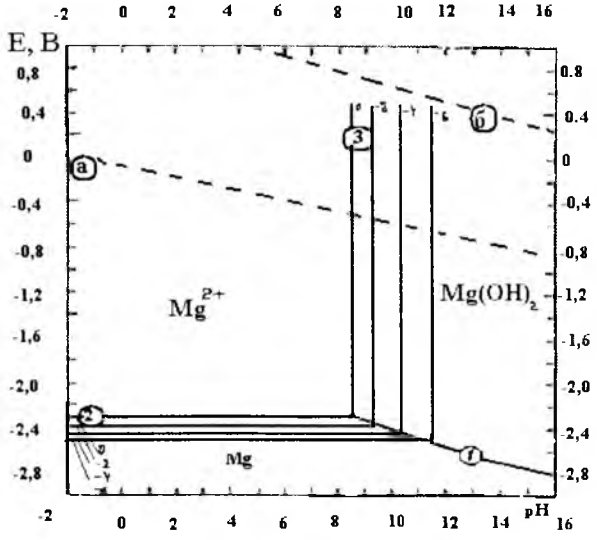


Рис. 2.17. Диаграмма *E* – pH для системы магний–вода при 25 °С

Область термодинамической стойкости магния ограничена весьма отрицательными значениями потенциалов: около –2,4 В в кислой и нейтральной средах (см. рис. 2.17, линия *2*) и примерно –2,8 В в щелочной среде при pH 16 (линия *1*). Линии, параллельные линиям *2* и *3*, соответствуют определенной активности ионов Mg^{2+}, значение логарифма которой приведено около каждой прямой. Область термодинамической стойкости магния лежит значительно ниже линии обратимых потенциалов процессов водородной (линия *а*) и кислородной (линия *б*) деполяризаций, т.е. $(V_{Mg})_{обр} < (V_{H_2})_{обр}$ и $(V_{Mg})_{обр} < (V_{O_2})_{обр}$. Следовательно, магний может корродировать с водородной и кислородной деполяризацией как в кислых, так и в нейтральных и щелочных средах.

Из диаграммы Пурбэ следует, что в щелочных растворах термодинамически возможно образование труднорастворимого соединения $Mg(OH)_2$, защищающего металл от коррозии.

Кинетика коррозионных процессов. Магний – весьма нестойкий металл. Коррозионная стойкость магния в некоторых средах опреде-

ляется возможностью его пассивации и образованием труднораство-римых защитных продуктов коррозии.

Пассивируемость магния довольно высока. По склонности к пассивации он относится к группе хорошо пассивируемых металлов, в ряду пассивируемости (Ti, Al, Cr, Be, Mo, Mg, Ni, Co, Fe, Zn, Cu) магний находится между Mo и Ni. Склонность к пассивации используется для повышения стойкости магния и его сплавов в атмосферных условиях путем обработки металлических изделий в хромовой кислоте, при этом на их поверхности образуется пассивная пленка $Mg(CrO_2)_2$.

Влияние pH среды на скорость коррозии магния показано на рис. 2.18. Из рисунка видно, что скорость коррозии магния увеличивается с уменьшением pH. В щелочных средах с pH > 12 магний практически устойчив. Основным катодным процессом при коррозии магния является водородная деполяризация. Зависимость скорости коррозии магния от pH среды подтверждает выводы, сделанные на основании диаграммы Пурбэ.

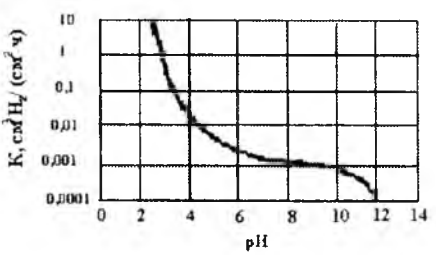


Рис. 2.18. Зависимость скорости коррозии магния от pH раствора

При коррозии магния в кислотах основным катодным процессом является водородная деполяризация. Магний устойчив почти во всех органических и неорганических кислотах (рис. 2.19), исключением являются HF (рис. 2.20) и H_2CrO_4. В плавиковой кислоте концентрации 40 % и более магний устойчив вследствие образования защитной пленки продуктов коррозии, в частности труднорастворимого MgF_2, но попытки использовать магний для изготовления насосов, перекачивающих плавиковую кислоту, не увенчались успехом вследствие разрушения защитной пленки и H_2CrO_4 при трении. 20 %-я H_2CrO используется для удаления продуктов коррозии магния и его спла

вов. В растворе хромовой кислоты продукты коррозии магния растворяются, а сам металл не корродирует.

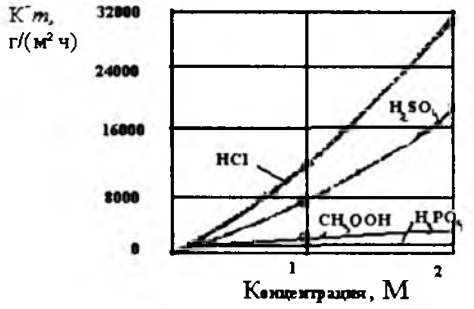


Рис. 2.19. Зависимость скорости коррозии магния от концентрации кислот

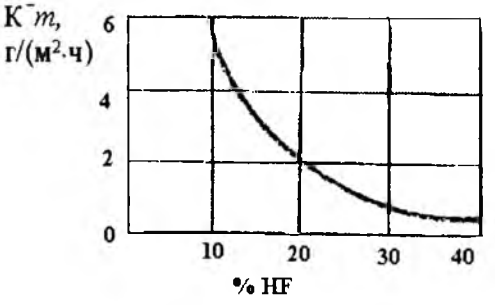


Рис. 2.20. Зависимость скорости коррозии магния от концентрации HF при 20 °С

В нейтральных средах магний нестоек. Сложная зависимость коррозии магния в 0,5 %-м растворе NaCl от времени (рис. 2.21) объясняется тем, что в начальный период скорость коррозии магния мала вследствие сохранения образованной на воздухе защитной окисной пленки. Дальнейшее ускорение коррозии магния вызвано разрушением защитной пленки. Постоянная скорость коррозии после 2,5 часов испытания объясняется равенством скоростей образования и разрушения пленки $Mg(OH)_2$.

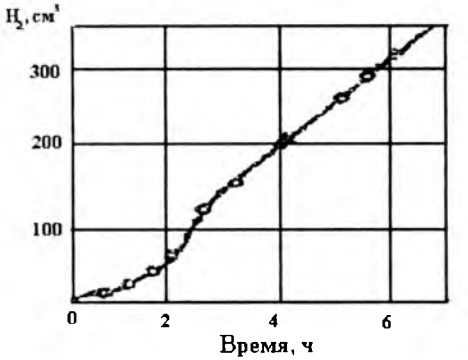


Рис. 2.21. Зависимость коррозии технического магния в 0,5 %-й NaCl от времени

При коррозии магния в ограниченных объемах нейтральных электролитов pH увеличивается до 10,2, а затем остается постоянным, что объясняется накоплением в растворе труднорастворимой гидроокиси магния $Mg(OH)_2$. Величина установившегося значения pH зависит от произведения растворимости $Mg(OH)_2$ ($L_{Mg(OH)_2} = 5{,}5 \cdot 10^{-12}$). Коррозия магния в нейтральных электролитах при полном погружении идет с преобладанием водородной деполяризации (рис. 2.22, кривые *1*, *2*). Наиболее интенсивно коррозия с водородной деполяризацией идет в присутствии ионов Cl^-, способствующих разрушению окисных пленок.

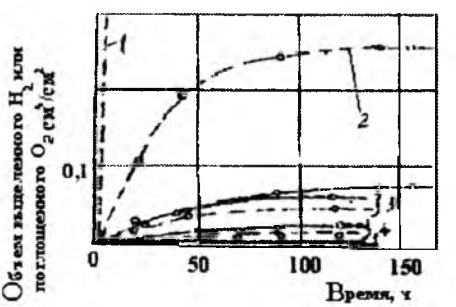


Рис. 2.22. Характер катодного процесса при коррозии магния:
1 – 0,5 NaCl , полное погружение; *2* – дистиллированная вода, полное погружение; *3* – дистиллированная вода, пленка; *4* – атмосферная коррозия; ------- выделение H_2; _____ поглощение O_2

Под пленкой влаги коррозия магния идет с преобладанием кислородной деполяризации, но доля коррозии с водородной деполяризацией и в этих условиях остается значительной (см. рис. 2.22, кривые *3*).

При коррозии магния в нейтральных и щелочных растворах хлоридов наблюдается отрицательный разностный эффект: увеличение саморастворения при анодной поляризации. Этот эффект обнаружен, например, в 3 %-м растворе NaCl при коррозии магния в контакте с металлами, имеющими более положительный потенциал.

Отрицательный разностный эффект при коррозии магния может быть вызван двумя причинами:

1) разрушением при анодной поляризации магния в растворах хлоридов окисной пленки;

2) несоответствием реального анодного процесса предполагаемому. Например, возможно, что анодный процесс на магнии определяется не реакцией $Mg = Mg^{2+} + 2e$, а переходом магния в раствор в виде одновалентных ионов и дальнейшим их окислением ионом водорода в растворе: $Mg = Mg^{+} + e$; $Mg^{+} + H^{+} = Mg^{2+} + 0{,}5\ H_2$.

В атмосферных условиях магний корродирует и не может применяться без средств защиты. Коррозия магния протекает с водородной и кислородной деполяризацией, при некотором преобладании кислородной деполяризации (см. рис. 2.22, кривые *4*). Скорость коррозии магния в атмосферных условиях значительно ниже, чем в растворе NaCl или в воде (см. рис. 2.22), что объясняется облегчением пассивации магния кислородом воздуха и некоторыми защитными свойствами продуктов коррозии, состоящих в основном из $MgCO_3$ (61,5 %) и содержащих 26,7 % $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ и 6,4 % $Mg(OH)_2$.

Чистый магний в атмосфере воздуха без доступа пыли и влаги коррозионностоек: после нескольких лет поверхность магния даже не тускнеет. Стойкость магния в этих условиях объясняется защитными свойствами образующейся окисной пленки и отсутствием активаторов, ее разрушающих.

В щелочных средах магний устойчив (см. рис. 2.21) вследствие образования защитного слоя труднорастворимой гидроокиси магния $Mg(OH)_2$. В разбавленных щелочах магний устойчив при всех температурах до температуры кипения раствора щелочи. В концентрированных щелочах при температуре выше 60 °С магний корродирует, так как гидроокись магния в этих условиях образуется в виде рыхлого, не защищающего металл слоя.

Влияние примесей. Примеси металлов снижают коррозионную стойкость магния, особенно в растворах NaCl и в других случаях,

когда коррозионный процесс протекает, в основном, с водородной деполяризацией.

В первичном магнии возможны примеси Cu, Ni, Fe, Al, Ca, Na, K, Si. Наиболее опасны примеси Cu, Ni, Fe (рис. 2.23). Причиной увеличения коррозии магния с примесями является более низкое перенапряжение водорода на примесях по сравнению с магнием (табл. 2.10).

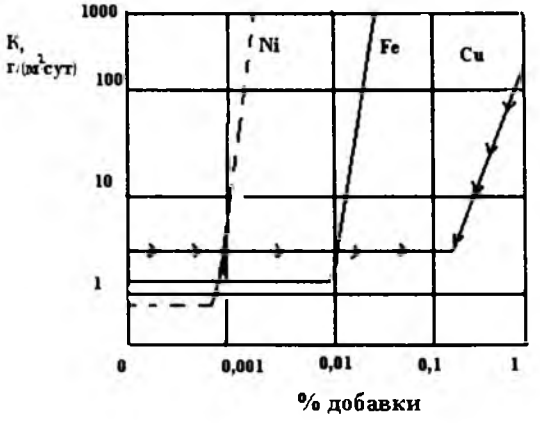


Рис. 2.23. Влияние примесей на скорость коррозии чистого магния в 3 % NaCl

Таблица 2.10

Перенапряжение водорода η на некоторых металлах в растворе 0,5 М NaCl + 0,0005 М Na_2Cl_3 + 0,005 н $NaHCO_3$ (pH 9,2) при катодной плотности тока i_k = 3 мА/см² и 20 °С

Металл	Mg	Cd	Zn	Al	Ag	Cu	Fe
η, В	1,86	1,16	1,02	0,86	0,76	0,67	0,48

На скорость коррозии магния в атмосферных условиях примеси влияют меньше, так как работа коррозионных пар в атмосферных условиях менее эффективна как из-за сопротивления тонкой пленки влаги, так и вследствие пассивации магния и образования на нем защитных пленок продуктов коррозии.

Неметаллические примеси попадают в магний при изготовлении из него отливок. Наиболее опасными являются хлориды, попадающие в отливки из хлористых флюсов, содержащих NaCl, KCl, $CaCl_2$, $BaCl_2$, $MgCl_2$. Эти включения при выходе на поверхность металла поглощают влагу, образуя концентрированные растворы хлоридов,

под которыми протекает интенсивная коррозия магния («флюсовая» коррозия). При этом возможно даже сквозное разрушение детали.

Сплавы магния. Магниевые сплавы обладают рядом ценных свойств: высокой удельной прочностью, способностью поглощать энергию удара и вибрационные колебания, отличной обрабатываемостью резанием, высокой удельной теплоемкостью. Благодаря этим свойствам магниевые сплавы являются ценным конструкционным материалом. Применение магниевых сплавов в конструкциях позволяет снизить массу конструкций и повысить их жесткость. Магниевые сплавы применяют в литом и деформированном состояниях (листы, прессованные и штампованные детали). Наиболее известные из них можно разделить на четыре основные группы (табл. 2.11).

Таблица 2.11

Группы сплавов

Сплавы	Виды сплавов	
	деформируемые	литейные
Средней прочности	МА1, МА8, МА2, МА2-1, МА2-1пч	МЛ7-1
Высокопрочные	МА5, МА14, МА15, МА19	МЛ4, МЛ4пч, МЛ5, МЛ5пч, МЛ6, МЛ8, МЛ12, МЛ15, ВМЛ6, ВМЛ9
Жаропрочные	МА11, МА12	МЛ9, МЛ10, МЛ11, ВМЛ7
Сверхлегкие	МА18, ИМВ2	-

Примечание. пч – повышенной чистоты.

Магниеволитиевые сплавы по сравнению с другими сплавами обладают самой низкой плотностью (1,35...1,65 г/см^3). Они легко деформируются и свариваются, для них характерны повышенная пластичность и высокая жесткость. За рубежом применяются главным образом сплавы с содержанием лития от 8 до 15 % (La91, La141A). За последние годы широким фронтом проводятся работы по разработке композиционных материалов на основе магния. Магниевые сплавы нашли применение в различных областях техники: самолетостроении, моторостроении, приборостроении, оптике, автомобилестроении и др. Магниевые сплавы используются также для протекторов.

Благоприятными легирующими элементами для магниевых сплавов в отношении коррозионной стойкости являются Zr, Mn, Cd, Nd, Pb, Be, Ti при следующих исследованных концентрациях: Al, Zn, In, Tl, La, Ce, Pr, Y – до 0,5 %; Ga, Sm – около 5 %. Снижают коррозионную стойкость, кроме ранее изученных элементов Fe, Ni, Co, так-

же Cu, Ag, Bi, Sb, Li (при всех исследованных концентрациях); Ce, La, Pr, Ca, Sc, Tl, Y – в количестве 5 % и более.

Сопоставление влияния легирующих элементов на коррозионную стойкость магния с их растворимостью в магнии показало, что изменение коррозионной стойкости сплавов бинарных систем находится в соответствии с типом диаграмм состояния. Наиболее высокую коррозионную стойкость имеют сплавы систем, образующих диаграммы перитектического типа (Mg–Mn, Mg–Zr, Mg–Ti), и систем, образующих непрерывный ряд твердых растворов (Mg–Cd); наиболее низкую стойкость имеют сплавы систем, образующих диаграммы эвтектического типа с ничтожно малой растворимостью элементов в твердом растворе (Mg–Fe, Mg–Ni, Mg–Co); промежуточное положение занимают системы с ограниченной растворимостью в твердом растворе, в которых твердый раствор граничит с интерметаллическими соединениями.

Все легирующие элементы в большей или меньшей степени влияют на стационарный потенциал чистого магния: заметно разблагораживают его Tl, Ga, In, La, облагораживают – Cu, Mn, Zn, Bi. Остальные исследованные элементы изменяют стационарный потенциал магния незначительно или практически не изменяют.

Анализ поляризационных кривых показал, что все элементы влияют на катодный процесс в большей степени, чем анодный.

Изменение коррозионной стойкости магниевых сплавов под влиянием термической обработки прежде всего связано с изменением фазового состава сплавов.

Исследование влияния структурной неоднородности на коррозионную стойкость сплавов разного состава, в частности термической обработки (закалки, старения, приводящего к распаду пересыщенного твердого раствора и выделению интерметаллических соединений, диффузионного отжига), показало следующее: сплавы магния типа твердого раствора с добавками 1,8 % Nd, 4,53 % Ag, 4,8 % Pb, 3,83 % Y после закалки обладают более высокой коррозионной стойкостью по сравнению с литым состоянием. Последующее старение приводит к распаду твердого раствора и выделению катодных составляющих сплава в мелкодисперсном виде. При этом поверхность контакта фаз с твердым раствором увеличивается, а коррозионная стойкость сплавов по сравнению с литым и закаленным состояниями снижается. Коррозионная стойкость ряда сплавов магния (с добавками 5,39 % Sn, 8,5 % Li, 5,0 % La), в которых после закалки легирующий элемент полностью не растворяется, после закалки ниже, чем литых.

Последующее старение еще больше снижает коррозионную стойкость.

Диффузионный отжиг сплавов, легированных элементами, сравнительно плохо растворимых в магнии (Mn, Zr, Ca), приводит к снижению их коррозионной стойкости вследствие выделения и коагуляции вторых фаз в этих системах. Диффузионный отжиг сплавов типа твердого раствора (например, Mg–4,4 % Cd) приводит к повышению коррозионной стойкости. Таким образом, твердые растворы, как правило, обладают более высокой коррозионной стойкостью, чем гетерогенные сплавы той же системы. Исключение составляют сплавы системы Mg–Al.

Обобщение и анализ полученных экспериментальных данных дают основание сформулировать некоторые *принципы легирования магния с целью создания сплавов повышенной коррозионной стойкости.*

1. Рекомендуются легирующие элементы, образующие с магнием диаграммы перитектического типа: Mn, Zr, Ti. Добавка к магнию этих металлов в количествах, не превышающих предела растворимости в твердом растворе, обеспечивает их высокую коррозионную стойкость.

2. При выборе легирующих элементов, образующих с магнием диаграммы эвтектического типа с относительно широкой областью твердых растворов, граничащих, как правило, с интерметаллическими соединениями (Mg–Zn, Mg–Al, Mg–In, Mg–Sn, Mg–Nd и др.), следует отдать предпочтение: а) металлам, обладающим наибольшей растворимостью в твердом состоянии (при этом желательно, чтобы соединение, граничащее с твердым раствором, имело сравнительно высокую устойчивость); б) системам, в которых эвтектическая точка, возможно, более удалена от магния.

3. Коррозионная стойкость может быть повышена с помощью термической обработки. Путем перевода в твердый раствор интерметаллических соединений достигается уменьшение площади катодных включений или фаз с большой скоростью растворения и, как следствие, уменьшение коррозионной активности сплава (исключение составляют сплавы магния с алюминием).

4. Сплавы повышенной коррозионной стойкости должны разрабатываться на основе магния высокой чистоты – 9 (с содержанием примесей не более 0,01 %).

Коррозионная стойкость литейных сплавов. Сплавы системы Mg–Al–Zn–Mn. Сплавы этой системы (МЛ4, МЛ4пч, МЛ5, МЛ15пч) обладают более высокой коррозионной стойкостью, чем сплавы дру-

гих систем, однако металлические примеси (в первую очередь примеси железа и никеля) сильно снижают ее, поэтому коррозионная стойкость сплавов МЛ4пч и МЛ5пч, содержащих тысячные доли процента железа и никеля, в 2–5 раз выше коррозионной стойкости технических сплавов, содержащих сотые доли процента железа. Особенно велико преимущество сплавов повышенной чистоты системы Mg–Al–Zn–Mn в морской атмосфере. Их коррозионная стойкость в морской атмосфере с периодическим контактом с морской водой равноценна коррозионной стойкости целого ряда сплавов в промышленной атмосфере. Поэтому сплавы МЛ4пч и МЛ5пч можно применять для изготовления деталей, эксплуатирующихся в морской атмосфере.

Снижение коррозионной стойкости сплавов на основе системы Mg–Al, содержащих сотые доли процента железа, связано с образованием фаз FeAl и Fe_2Al_5, имеющих весьма низкое перенапряжение выделения водорода. Находящийся в сплавах марганец несколько повышает коррозионную стойкость системы, подавляя образование фаз алюминия с железом и образуя новую фазу β–Mn (Fe), которая имеет более отрицательный потенциал и высокое перенапряжение водорода.

Сплавы систем Mg–Zn–Zr, Mg–Zn–Zr–Cd, Mg–Zn–Zr–Cd–La, Mg–Zn–Zr–Cd–Ag. Коррозионная стойкость высокопрочных сплавов МЛ12 (Mg–Zn–Zr), МЛ8 (Mg–Zn–Zr–Cd), МЛ15 (Mg–Zn–Zr–Cd–La), ВМЛ5 (Mg–Zn–Zr–Cd), ВМЛ6 (Mg–Zn–Zr–Cd–Ag) ниже коррозионной стойкости сплавов системы Mg–Al–Zn–Mn. С увеличение содержания цинка в сплавах на основе системы Mg–Zn коррозионная стойкость в 3 %-м NaCl снижается, цирконий же несколько повышает ее (что связано с уменьшением содержания примесей Fe). Термическая обработка, приводящая к распаду твердого раствора, также снижает коррозионную стойкость.

В атмосферных условиях наблюдаются те же закономерности влияния химического состава и термической обработки на коррозионную стойкость сплавов, что и в 3 %-м NaCl, но скорость коррозии изменяется в меньшей степени.

В сплавах системы Mg–Zn–Zr эффективными катодами являются интерметаллические соединения Mg_2Zn_3, Mg_7Zn_3 и MgZn, последние две фазы метастабильны и обнаруживаются в структуре сплавов с содержанием цинка 7–20 %. С повышением содержания цинка в интерметаллических соединениях Mg–Zn их потенциал облагораживается, повышается перенапряжение выделения водорода.

Термическая обработка по режимам Т1, Т4, Т6 изменяет фазовый состав сплавов системы Mg–Zn–Zr и несколько увеличивает количество интерметаллических соединений магния с цинком. Кроме того, термическая обработка по режиму Т6 приводит к значительному раздроблению катодных составляющих сплавов.

Коррозионная стойкость деформируемых сплавов

Сплавы системы Mg–Al–Zn–Mn. Сплавы этой системы (МА2, МА2-1, МА2-1пч, МА3, МА5) имеют более высокую общую коррозионную стойкость, чем сплавы других систем. С увеличением содержания алюминия в сплавах повышается их прочность, но одновременно увеличивается склонность к коррозионному растрескиванию. Сплав МА5 по сравнению с другими имеет самую высокую склонность к коррозионному растрескиванию.

Отжиг листового материала из сплава МА2-1 значительно снижает склонность к коррозионному растрескиванию в атмосфере промышленного района г. Москвы, поэтому рекомендуется применять сплав в отожженном состоянии. Снижение примеси железа в сплаве МА2-1пч практически не влияет на склонность сплава к коррозионному растрескиванию, но повышает общую коррозионную стойкость и уменьшает загрязнение поверхности коррозионно-активными включениями марганца с железом.

Сплавы систем Mg–Mn и Mg–Mn–Ce. Сплавы МА1 (Mg–Mn) и МА8 (Mg–Mn–Ce) не склонны к коррозионному растрескиванию в атмосферных условиях. Коррозионная стойкость сплавов удовлетворительная.

Добавка церия к сплаву Mg–Mn в количестве до 0,35 % повышает его механические свойства и лишь незначительно снижает коррозионную стойкость. Церий в количестве более 10 % существенно снижает коррозионную стойкость и приводит к возникновению точечной коррозии. Точечная коррозия с увеличением содержания церия усиливается, в результате чего значительно уменьшается удлинение сплава.

Сплавы систем: Mg–Nd–Mn–Ni и Mg–Nd–Zr. Жаропрочные свариваемые сплавы МА11 (Mg–Nd–Mn–Ni) и МА12 (Mg–Nd–Zr) имеют высокое сопротивление коррозионному растрескиванию. Они практически не склонны к коррозионному растрескиванию в атмосферных условиях.

С увеличением содержания никеля в сплавах системы Mg–Nd–Mn–Ni коррозия закономерно возрастает. Одновременно происходит облагораживание потенциала, что очевидно, вызвано облегчением катодного процесса поляризации за счет увеличения площади катодных включений.

Большое влияние на коррозионную стойкость сплава МА11 оказывает термическая обработка. Закалка с последующим старением значительно повышает коррозионную стойкость горячекатаного и отожженного при 350 °С сплава МА11, но несколько снижает коррозионную стойкость сплава МА12.

Сплавы на основе системы Mg–Li. К ней относятся сплавы МА18 (10–11,5 % Li, 0,5–1,0 % Al, 0,5 % Mn, 3–5 % Ce), МА18-1 (с повышенным содержание лития), ИМВ-1 (5–6 % Li, 5–6 % Al, 0,6–1 % Zn, 0,2–0,3 % Mn) и ИМВ2 (7–10 % Li, 4–6 % Al, 3–5 % Cd, 0,8–1,2 % Zn, 0,15–0,5 % Mn).

За рубежом нашли промышленное применение главным образом сплавы с 13–15 % Li (LA141A) и с 8–10 % Li (LA91).

Скорость коррозии двойных магниеволитиевых сплавов во влажной атмосфере увеличивается с увеличением содержания лития. В многокомпонентных сплавах увеличение содержания лития также приводит к снижению коррозионной стойкости.

Таблица 2.12

Скорость коррозии, г/(м^2·сут), некоторых магниеволитиевых сплавов

Коррозионная среда	ИМВ2(α + β)	ИМВ1(α)	МА18(α + β)	МА18-1*(β)
3 %-й NaCl	3,8	5,0	9,6	24
Пары NaCl в тропической камере	0,070	–	0,074	0,120

*Содержание лития 14 %.

Сплавы практически не склонны к коррозионному растрескиванию в атмосферных условиях, однако с повышением содержания лития (14 % и более) их склонность к расслаивающей коррозии возрастает, особенно под напряжением.

Установлено, что легирующие элементы Mn, Sn, Zn, In, Al, добавленные к сплаву Mg – 14 % Li, значительно повышают его коррозионную стойкость, причем с увеличением содержания указанных элементов скорость коррозии закономерно уменьшается.

2.4.2. Защита магниевых сплавов от электрохимической коррозии

Магниевые сплавы, вследствие их относительно большой коррозионной активности, без средств защиты не эксплуатируются. Для защиты сплавов от коррозии применяются различные методы:

1) легирование марганцем и бериллием;

2) уменьшение содержания в сплавах вредных металлических и неметаллических примесей;

3) нанесение металлических покрытий:

а) гальванических многослойных толстых покрытий (например, для покрытия сплава Cu–Ni–Cr при эксплуатации изделий внутри помещения общая толщина покрытия должна быть не меньше 25 мкм, а при эксплуатации в жестких условиях наружной атмосферы – не менее 50 мкм);

б) металлизационных покрытий магниевыми сплавами, имеющими более электроотрицательный потенциал (например, сплавом Mg + 2 % Li + 2 % Zn). Эти покрытия защищают не только механически, но и электрохимически (что особенно важно в связи с пористостью металлизационных покрытий) и повышают стойкость высокопрочных деформируемых сплавов против коррозионного растрескивания;

в) плакирование более коррозионно-стойким сплавом МА1 (защита от общей коррозии и коррозионного растрескивания);

4) нанесение неметаллических покрытий:

а) неметаллических пленок: оксидных, хроматных, фосфатных, оксихроматных (содержащих MgO, CrO_3, Cr_2O_3), фториднохроматных. Например, оксихроматная пленка понижает скорость коррозии сплава МЛ5 во влажной атмосфере в 10 раз;

б) лакокрасочных покрытий;

в) эмалей.

3. КОРРОЗИОННАЯ СТОЙКОСТЬ И ЗАЩИТА ОТ КОРРОЗИИ ПОРОШКОВЫХ И КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

3.1. Особенности структуры и способы повышения коррозионной стойкости порошковых материалов

3.1.1. Влияние структурного состояния и химического состава на коррозионную стойкость порошковых материалов

В современном машино- и приборостроении все более широкое применение находят детали из нержавеющих порошковых материалов. Порошковые конструкционные коррозионно-стойкие материалы предназначены для изготовления деталей машин, приборов, агрегатов, работающих при одновременном воздействии нагрузок и агрессивной окружающей среды.

На процесс электрохимической коррозии металлических порошков и формовок из них оказывает влияние состояние поверхности порошков, ориентировка их кристаллов, кислотность среды и другие факторы. Коррозионная стойкость порошков зависит от способа их производства, который определяет структуру и активность поверхности. Коррозия проявляется сильнее на материалах с высокой дисперсностью.

Неметаллические включения, входящие в состав порошковых материалов, могут являться как анодами, так и катодами в структуре материала, что в любом случае должно приводить к активизации коррозионных процессов. Поэтому чем меньше в порошковом материале неметаллических включений, тем меньше электрохимическая гетерогенность поверхности и выше коррозионная стойкость.

Важнейшими структурными характеристиками порошковых материалов являются пористость, структура частиц порошка и межчастичных контактов. Установлено, что с увеличением пористости коррозионная стойкость порошковых материалов значительно ухудшается. С повышением пористости от 10 до 30 % скорость коррозии увеличивается более чем на порядок. Наличие пор вызывает развитие коррозионных процессов одновременно на внешней и внутренней поверхности. Однако эти процессы активно протекают только в на-

чальный период, затем каналы и поры заполняются продуктами коррозии и скорость ее на внутренних поверхностях со временем уменьшается.

При эксплуатации в атмосферных условиях влияние на коррозионную стойкость оказывает лишь пористость более 6 %, что, как считают, связано с наличием ее на внешней поверхности. Небольшая остаточная пористость (1–3 %), которая наблюдается у материалов, полученных методом горячей штамповки (ГШ), не оказывает существенного влияния на коррозионный процесс.

Интенсивность влияния пористости на скорость коррозии определяется составом материала, условиями его получения и эксплуатации – составом коррозионной среды, температурой, длительностью выдержки, а также характером процесса на границе металл–среда.

В связи с сильно развитой поверхностью порошковых материалов их сопротивление коррозии существенно зависит от способа получения материалов. К увеличению реакционной способности материала и вследствие этого к повышению скорости коррозии приводят:

1) повышение дисперсности структуры;

2) увеличение числа концентраторов напряжений и их интенсивности;

3) нескомпенсированные атомные связи атомов, находящихся в вершинах микротрещин;

4) образование гальванических пар между отдельными компонентами материала.

Поэтому при производстве порошковых материалов следует стремиться к получению равновесной структуры с крупным зерном и максимальным «залечиванием» дефектов кристаллического строения, т.е. к максимальному радиусу кривизны в вершинах трещин и микротрещин.

Эффективным средством борьбы с образованием гальванических пар является использование чистых исходных порошков по неметаллическим включениям и примесям внедрения, состав которых близок к заданному составу материала. Иными словами, целесообразно использовать порошки легированных сталей и сплавов, так как при получении материалов из смеси компонентов во время спекания трудно достигнуть требуемой гомогенности.

Снижению интенсивности коррозии способствует уменьшение внутренних напряжений в материале, ввиду чего после обработки давлением (ГШ) порошковые изделия следует отжигать при высоких

температурах в течение нескольких часов для снятия внутренних напряжений и уменьшения концентрации дефектов.

Важную роль в изменении коррозионной стойкости играют легирующие компоненты.

Увеличение содержания углерода в композициях на основе железа снижает коррозионную стойкость, что характерно и для катаных сталей. Железо имеет более высокую коррозионную стойкость, чем сталь, что связано с присутствием в составе стали цементита, являющегося катодной составляющей стали.

Введение меди в порошковое железо повышает его коррозионную стойкость. Поверхность материала, содержащего Fe + 3 % Cu и более, после пребывания в коррозионной среде остается практически чистой, а у материалов на основе железа с углеродом (0,7–1,2 %) наблюдаются глубокие коррозионные язвы. Такое различие объясняется пассивирующим действием тонких медных пленок, образующихся на поверхности медистой стали. Даже при меньших концентрациях меди (0,5–1,0 %) в условиях эксплуатации в окислительных средах коррозионная стойкость может быть повышена вследствие высокой катодной эффективности меди, которая, накапливаясь на поверхности стали в результате селективного растворения железа, способна облегчать пассивацию железа и, следовательно, увеличивать его коррозионную стойкость.

Низкая коррозионная стойкость углеродистых и низколегированных сталей в условиях воздействия окружающей среды обусловлена недостаточной плотностью оксидной пленки на поверхности, что не позволяет исключить химическое воздействие среды на металл изделия. Введение таких элементов, как Cr, Ni, Mn, Nb, Mo, позволяет значительно увеличить плотность оксидной пленки и повысить коррозионную стойкость порошковых сталей. Для достижения высокой коррозионной стойкости вводят Cr в количестве более 12 % масс., в этом случае замыкается область аустенита. При большем содержании хрома может выделиться хрупкая σ-фаза, соответствующая соединению FeCr. При введении в состав нержавеющих сталей мартенситного или полуферритного класса (12–17 % Cr) 2–4 % Ni уменьшается критическая скорость охлаждения стали и повышается ее склонность к закалке. По мере дальнейшего повышения содержания Ni склонность нержавеющих сталей к закалке снижается и при 10–14 % Ni материал приобретает структуру устойчивого аустенита.

Положительное влияние оказывает введение 2–4 % Mo. Марганец, так же как и никель, является аустенитообразующим элементом, по-

этому его содержание можно доводить до 14 %. Введение в хромомарганцовистые стали до 0,4 % Mo позволяет получить аустенитную структуру без дополнительного легирования твердого раствора никелем. Склонность к интеркристаллитной коррозии аустенитных нержавеющих сталей устраняется снижением содержания углерода, а также введением карбидообразующих элементов – Ti и Nb.

3.1.2. Основные принципы создания коррозионно-стойких порошковых материалов

Основным требованием к порошковым коррозионно-стойким конструкционным материалам и изделиям из них является необходимость обеспечения безотказной работы машин, аппаратов или приборов в заданных условиях эксплуатации, определяемых уровнем и характером действующих нагрузок, длительностью их приложения, температурой при периодическом или непрерывном воздействии агрессивной окружающей среды в течение всего ресурса при минимальных материальных, трудовых и энергетических ресурсах на производство этих деталей и на обслуживание агрегатов, машин, в которых они эксплуатируются.

Анализ условий получения, состава, структуры порошковых сталей в связи с их влиянием на коррозионные и физико-химические свойства позволяет сформулировать основные требования к порошковым коррозионностойким материалам:

1) минимальная поверхность, доступная коррозионному воздействию окружающей среды; структура, обеспечивающая экономичную, безотказную работу изделий в течение всего периода эксплуатации;

2) минимальные внутренние напряжения;

3) минимальная концентрация напряжений в области контактного перешейка межчастичных контактов, минимальная неоднородность по химическому и фазовому составу;

4) минимальное содержание фаз внедрения (в процессе высокотемпературной обработки следует в максимально возможной степени удалять вредные примеси и в некоторых случаях насыщать изделие азотом).

Основные принципы создания и производства порошковых коррозионно-стойких материалов (изделий, деталей) с учетом приведенных требований следующие:

1) детали не должны содержать открытые поры, в которые может попадать агрессивная среда; если по условиям прочности детали мо-

гут изготавливаться пористыми, то все поры должны быть заполнены веществами, не реагирующими со средой (стекло, пластмасса, смола) и не содержащими гальванических пар; сокращения эффективной поверхности можно достичь также нанесением электролитических и лакокрасочных покрытий, фосфатированием и оксидированием; во всех случаях уменьшается количество микроэлементов, а вместе с тем и разность потенциалов между катодами и анодами;

2) для изготовления деталей целесообразно применять легированные порошки, у которых каждая частица представляет собой сплав заданного состава; порошки должны быть чистыми по примесям внедрения; при этом целесообразно вводить легирующие компоненты, вызывающие увеличение анодного потенциала сплава; следует учитывать, что легированные порошки плохо прессуются, поэтому поверхностное легирование (диффузионное насыщение) нужно проводить после прессования и спекания;

3) для улучшения спекаемости и обеспечения образования качественных контактов целесообразно использовать порошки с покрытиями из металла, входящего в состав сплава, или добавлять в шихту дисперсные порошки таких металлов, которые легко растворимы в основе при спекании (например, безуглеродистые карбонильные или никелевые порошки);

4) применение горячей и холодной штамповки, экструзии, прокатки, импульсных и других высокоэнергетических методов формирования, позволяющих получить беспористые детали;

5) при изготовлении пористых деталей поры целесообразно закрывать, используя метод пропитки стеклом или пластмассами;

6) в качестве защитной среды для спекания рекомендуется применять чистый водород, аргон, вакуум, азот или диссоциированный аммиак, если необходимо ввести в состав материала азот; не рекомендуется применять газы, содержащие углерод и кислород;

7) после деформационной обработки деталь должна подвергаться отжигу для снятия напряжений и собирательной рекристаллизации;

8) регулирование состава коррозионной среды для повышения сопротивления локальных коррозионных элементов; для этого проводят блокирование активных центров ингибиторами коррозии и уменьшают концентрацию деполяризатора.

3. 2. Сравнительная коррозионная стойкость компактных, порошковых и композиционных хромистых и хромоникелевых сталей

Высокая коррозионная стойкость компактных (деформированных) нержавеющих сталей основана на явлении пассивации. При загрязнении металла пылью и наличии дефектов поверхности (расслоений, раковин, остатков неудаленной после термообработки окалины) оксидная пассивная пленка разрушается и металл на этих участках теряет способность оказывать сопротивление коррозии. Неметаллические включения в деформированных нержавеющих сталях, так же, как и в низколегированных сталях, снижают коррозионную стойкость.

В табл. 3.1 и 3.2 представлены результаты коррозионных испытаний компактных деформированных и порошковых нержавеющих сталей при кипячении в течение 48 часов в 25 %-й и 58 %-й концентрированной азотной кислоте.

Таблица 3.1

Скорости коррозии деформированных нержавеющих сталей в кипящей азотной кислоте

Марка стали	Скорость коррозии, г/(м²·ч), при концентрации HNO_3, %	
	25	58
Х17Н12	0,294	7,358
Х18Н15	0,125	0,155
Х22Н15	0,119	0,096
Х23Н18	0,071	0,092
Х23Н28	0,051	0,136
Х30	0,053	0,106

Как видно, наиболее высокой коррозионной стойкостью в 25 %-й кислоте обладают стали Х23Н28 и Х30 с однофазной α- или γ-структурой, а самой низкой – сталь Х17Н12 мартенситно-ферритного класса с двухфазной α + γ структурой; скорость ее коррозии примерно в 2–2,5 раза больше, чем аустенитной стали Х23Н15.

Скорость коррозии в концентрированной 58 %-й кислоте увеличивается, однако зависимость ее от содержания легирующих компонентов сохраняется только у сталей Х18Н15, Х22Н15 и Х23Н18. Сталь Х23Н28, наиболее стойкая в 25 %-й кислоте, в концентрированной 58 %-й кислоте имеет самую низкую стойкость из всех аустенитных сталей. Наиболее стойкой здесь является сталь Х23Н18.

Таблица 3.2

Результаты испытаний на общую коррозию некоторых порошковых нержавеющих сталей после различных режимов предварительной обработки

Марка стали	Режим спекания		Дополнительная обработка	Плотность, г/см^3	Скорость коррозии в HNO_3, г/(м^2·ч), при концентрации, %	
	T, °С	t, ч			25	58
СПХ18Н15	1173	5	–	5,40	11,36	Полное растворение
СПХ18Н15	1273	5	–	6,25	11,61	То же
СПХ18Н15	1373	5	–	6,50	8,62	120,34
СПХ18Н15	1473	10	Ковка, прокатка, закалка в воду с 1100 °С	7,98	0,12	0,88
СПХ23Н18	1100	5	–	5,49	8,11	Полное растворение
СПХ23Н18	1200	5	–	6,33	2,88	То же
СПХ23Н18	1300	5	–	6,75	1,03	««
СПХ23Н18	1400	10	Ковка, прокатка, закалка в воду с 1100 °С	7,96	0,071	1,52
СПХ23Н28	1100	5	–	5,94	5,40	Полное растворение
СПХ23Н28	1200	5	–	6,09	4,07	84,47
СПХ23Н28	1300	5	–	6,64	0,369	71,68
СПХ23Н28	1400	10	Ковка, прокатка, закалка в воду с 1100 °С	7,96	0,051	0,95
СПХ30	1100	5	–	5,39	5,20	Полное растворение
СПХ30	1200	5	–	6,77	1,39	31,38
СПХ30	1300	5	–	7,14	0,205	7,98
СПХ30	1400	10	Ковка, прокатка, закалка в воду с 1100 °С	7,66	0,053	1,91

Плотность спеченных образцов, предварительно спрессованных под нагрузкой 500 МПа, изменялась в зависимости от температуры спекания стали в пределах, указанных в табл. 3.3.

Таблица 3.3

Плотность спеченных образцов в зависимости от температуры спекания стали

Температура спекания Т, °С	1100	1200	1300
Плотность σ, %	66,7–74,3	76,1–88,4	81,1–93,2

Аустенитные хромоникелевые стали с плотностью менее 85 % в кипящей 58 %-й азотной кислоте имеют низкую коррозионную стойкость: образцы, спеченные при 1100 °С (σ = 67,6–74,3 %) и при 1200 °С (σ = 76,1–78,0 %), за время испытания полностью растворяются. Исключение составил образец стали СПХ23Н18 с плотностью 83 %, который растворился примерно наполовину. Образцы, спеченные при 1300 °С (σ = 81,1–85,2 %), после испытания показали очень большую потерю массы, а образец стали СПХ28Н18 полностью растворился.

В кипящей в 25 %-й азотной кислоте скорость коррозии сталей значительно меньше, однако высокопористая нержавеющая сталь и в этих условиях не обладает коррозионной стойкостью: скорость коррозии стали СПХ18Н25 с пористостью 30 % в 100 раз больше, чем той же стали после деформации (прокатки) и термической обработки.

Порошковые деформированные стали по коррозионной стойкости в кипящих 25- и 58 %-й азотной кислоте практически не уступают сталям тех же составов, полученным плавлением и деформацией.

Пористость отрицательно влияет на коррозионную стойкость. Образцы сталей с пористостью 15 % абсолютно нестойки в кипящей 58 %-й кислоте. Скорость коррозии в кипящей 25 %-й кислоте стали СПХ18Н15 с 30 %-й пористостью в 100 раз больше, чем компактной деформированной стали. Скорость коррозии спеченной стали резко возрастает с увеличением пористости: для образцов с 5,5–7 % пор в три раза, с 4,4 % – вдвое, а с 2,7 % – всего лишь на 2 % по сравнению с компактной сталью. Такое резкое различие в скорости коррозии для приведенных значений пористости определяется изменением характера пористости – в образцах с 2,7 % пор имеет место только закрытая пористость.

Таким образом, конструкционные детали из спеченных нержавеющих сталей, предназначенные для работы в агрессивных средах, должны иметь минимальную пористость (до 3 %).

Для повышения коррозионной стойкости пористых заготовок рекомендуется после горячей штамповки проводить диффузионный отжиг с использованием активирующей добавки в виде порошка карбонильного железа. В табл. 3.4 представлена зависимость корро-

зионных свойств плотной стали марки Х23Н18, изготовленной методом ГШ порошковых заготовок, от типа исходного сырья и схемы изготовления.

Таблица 3.4

Коррозионные свойства компактной стали марки Х23Н18 в зависимости от режимов получения и предварительной обработки

Исходное сырье	Способ изготовления		Содержание кислорода в готовых образцах, %	Плотность, г/см³	Результаты коррозионных испытаний в 60 %-м растворе азотной кислоты при 20 °С в течение 264 ч	
	Схема	Защитная среда при спекании или отжиге			Глубинный показатель коррозии П, мм/год	Коррозионная стойкость, баллы
Порошок сплава, полученный диффузионным насыщением	1	–	–	7,45	0,067	5
	2	Водород	–	7,60	0,0017	2
	3	«	–	7,40	0,007	3
То же с добавкой 6 % карбонильного железа	1	–	0,40	7,48	0,014	4
	2	Водород	0,29	7,42	0,010	3
	3	Вакуум	0,35	7,60	0,0346	4
	4	Водород	0,40	7,56	0,0086	3
	4	Вакуум	0,42	–	0,0069	3

Примечание. Схемы: 1 – без спекания и отжига после горячей обработки давлением; 2 – предварительное спекание, но без отжига; 3 – без предварительного отжига, но с диффузионным отжигом; 4 – со спеканием и диффузионным отжигом.

При формировании свойств изделий из порошковых сталей важную роль играет тип исходного сырья, что особенно существенно для порошковой стали Х13. Максимальным уровнем свойств эта сталь обладает при получении ее методом горячего вакуумного прессования (ГВП) неспеченных заготовок из порошка сплава (схема 1 табл. 3.4) со структурой хромистого феррита. При изготовлении по той же технологической схеме из смеси порошков хрома и железа сталь Х13 имеет в два раза меньшую прочность и слишком низкую коррозионную стойкость (табл. 3.5).

Таблица 3.5

Коррозионная стойкость плотной порошковой стали Х13, полученной ГВП, в растворах хлористого натрия и азотной кислоты

Исходное сырье	Технологическая схема	Относительная плотность, %	Скорость коррозии в растворах, мм/год	
			10 % NaCl	20 % HNO_3
Предварительно легированный порошок, полученный диффузионным насыщением	1	95	$1{,}6\cdot10^{-3}$	$5{,}4\cdot10^{-3}$
	2	95	$1{,}45\cdot10^{-2}$	$1{,}83\cdot10^{-2}$
	3	95	$1{,}58\cdot10^{-2}$	$4{,}28\cdot10^{-2}$
	4	96	$5{,}0\cdot10^{-2}$	$3{,}0\cdot10^{-3}$
Смесь порошков хрома и железа	1	95	$9{,}03\cdot10^{-1}$	11,0
	2	94	$1{,}2\cdot10^{-3}$	$1{,}4\cdot10^{-3}$
	3	94	$2{,}7\cdot10^{-3}$	$5{,}08\cdot10^{-2}$
	4	–	$6{,}0\cdot10^{-2}$	$1{,}13\cdot10^{-1}$
Литая сталь	Отжиг 540…580 °С	–	0,020	–

Предварительное спекание пористых заготовок перед ГВП (схема 2) способствует резкому улучшению коррозионных характеристик стали Х13, изготовленной из смеси порошков, ее гомогенность значительно улучшается, структура представляет собой хромистый феррит с небольшим количеством высокохромистых включений. На свойства стали Х13, полученной из легированного порошка, предварительное спекание не оказывает столь существенного влияния.

Коррозионная стойкость стали Х13, полученной по всем рассмотренным технологическим схемам, сравнима с коррозионной стойкостью литой стали.

Высокие антикоррозионные и механические характеристики после холодного прессования при 800 МПа и спекания (при 1200, 1250 и 1270 °С в течение 3 часов) в вакууме или диссоциированном аммиаке и последующем отжиге при 570…650 °С приобретают и заготовки из стали Х13 с содержанием углерода 0,22–0,24 % С (2Х13). Под закалку детали нагревают при 1100 °С в течение 2 часов, а затем охлаждают на воздухе.

После спекания на поверхности изделий формируется пассивная пленка, по защитной способности аналогичная пленке, образующейся после химической пассивации.

При производстве химической аппаратуры, работающей в серной, соляной и фосфорной кислотах, широко используются хастеллои – сплавы систем Ni–Mo, Ni–Cr–Mo. Эти материалы могут быть изготовлены методами порошковой металлургии. Введение хрома способствует повышению коррозионной стойкости молибденовых спла-

вов в окислительных средах (HNO_3), но снижает стойкость в неокисляющих кислотах (HCl). Введение молибдена увеличивает коррозионную стойкость в HCl и ухудшает в HNO_3. Высокой коррозионной стойкостью одновременно в HCl и HNO_3 обладает сплав Ni–15 % Cr–15 % Mo.

Методами порошковой металлургии получают композиционные коррозионностойкие материалы, производство которых традиционными методами невозможно. Примером являются нержавеющие стали, в состав которых в процессе горячего вакуумного прессования порошка вводится стеклянная фаза. Электрохимические свойства таких материалов (например, стали Х23Н18, содержащей 3–7 % по массе стекла марки ВВС) соизмеримы с характеристиками исходных материалов (потенциал коррозии $E_{кор}$ = –0,3...–0,35 В). Введение 10 % стекла по массе (соответствует 30 % по объему) значительно смещает потенциал коррозии стали в положительную сторону (до –0,05В), что косвенно свидетельствует о заметном увеличении коррозионной стойкости. Причиной этого является изменение состава и структуры на границе металлической и стеклянной фаз, что вызывает отсутствие области потенциалов активного растворения компонентов сплава – материал находится в пассивном состоянии вплоть до +0,9 В. При этом коррозионная стойкость металлостеклянных материалов зависит не только от количества стеклянной фазы, но и от химического состава сплавов и технологических факторов их получения.

Наилучшую коррозионную стойкость имеют материалы, полученные пропиткой пористой заготовки (пористость 20 %) стеклянным расплавом. Стали, пропитанные стеклом пирекс, обладают наибольшей коррозионной стойкостью по отношению к пропитанным стеклом ВВС, фосфатным стеклом и фотоситаллом.

Важно отметить, что металлостеклянные беспористые материалы на основе сталей Х18Н9, Х18Н15 и Х23Н18 обладают и повышенной жаростойкостью на воздухе при температурах 600...1250 °С.

Особый интерес представляют порошковые композиции хромистых сталей с карбидами металлов, придающих сталям повышенную износостойкость. Однако введение карбидов в состав порошковых сталей придает им ряд особенностей в отношении коррозионной стойкости, которые следует учитывать при разработке таких композиционных материалов.

Рассмотрим эти особенности на примере композиции TiC – хромистая сталь.

1. В процессе синтеза композиции содержание хрома в стальной связке значительно уменьшается (на 3–5 % по отношению к исходному состоянию после закалки). Это снижение связано с растворением хрома в карбидной составляющей и испарением хрома во время спекания в вакууме. Хром является основным легирующим элементом, способствующим формированию высокозащитных пассивных пленок на поверхности сталей, уменьшение его концентрации в металлической матрице вызывает снижение коррозионной стойкости. В табл. 3.6 представлены сведения о скорости коррозии некоторых спеченных карбидосталей в сравнении с компактной закаленной сталью 30Х13.

Таблица 3.6

Скорость коррозии, мм/год, в различных средах композиционных сплавов TiC–сталь и стали 30Х13 при различных температурах (продолжительность испытаний – 20 дней)

Материал (TiC, % масс.)	10 % HNO_3, 20 °С	10 % HNO_3, 80 °С	20 % HNO_3, 20 °С	60 % HNO_3, 20 °С	20 % NaOH, 20 °С	3% H_2SO_4, 20 °С
35 % TiC–сталь Х19	0,26	1,41	0,303	0,25	0,117	42,5
40 % TiC–сталь Х21	0,30	1,82	0,274	0,42	0,126	41,3
50 % TiC–сталь Х25	0,45	1,91	0,500	0,66	0,100	39,3
30Х13	0,003	0,26	0,003	0	0,051	12,9

В растворах азотной кислоты сталь 30Х13 более устойчива, чем сплавы TiC–хромистая сталь. Скорость коррозии сплавов незначительно зависит от концентрации кислоты. Процесс коррозии не имеет инкубационного периода, стабилизируется в течение первых двух дней и в дальнейшем скорость коррозии пропорциональна времени экспозиции.

2. С повышением содержания карбидной составляющей в сплавах их коррозионная стойкость несколько снижается. Это связано с пониженной коррозионной стойкостью карбидов в сильно окислительных коррозионных средах, какими являются растворы азотной кислоты. Карбидная составляющая является анодной фазой по отношению к запассивированной матрице, что вызывает селективное (избирательное) растворение этой фазы, которое может оказать каталитическое воздействие на растворение других фаз.

3. В растворе серной кислоты наблюдается избирательное растворение металлической матрицы, что обусловлено нахождением ее в активном состоянии (поверхность не пассивируется). Электродный потенциал железной матрицы отрицательнее потенциала карбидной составляющей, поэтому процесс коррозии развивается по схеме локального коррозионного гальванического микроэлемента, в котором железная матрица является анодом.

4. В растворе едкого натра при комнатной температуре сталь 30Х13 и сплавы TiC–хромистая сталь не корродируют. С повышением температуры до 80 °С скорость коррозии обоих материалов повышается. В растворах едкого натра карбид титана имеет высокую химическую стойкость, поэтому избирательному растворению подвергается металлическая матрица, работающая в качестве анода коррозионного гальванического элемента. Процесс коррозии характеризуется продолжительным инкубационным периодом (до 10–11 дней), после чего скорость коррозии повышается. Несмотря на избирательный характер растворения, распределение продуктов коррозии по поверхности, как и в случае коррозии в азотной кислоте, имеет достаточно равномерный характер, поэтому прочность сплавов практически не меняется, хотя и происходит рост разрушенного коррозией поверхностного слоя. Поэтому в условиях равномерной коррозии изделия из сплавов TiC–хромистая сталь могут эксплуатироваться продолжительное время без потери ими работоспособности.

Таким образом, износостойкие сплавы TiC–хромистая сталь рекомендуется использовать для изготовления изделий, работающих в коррозионно-активных средах, при условии, что интенсивность абразивного воздействия среды превосходит коррозионное воздействие.

3.3. Электрохимическая коррозия металлов с напыленными защитными металлическими покрытиями

Коррозия металлов с напыленными металлическими покрытиями является характерным примером проявления гетерогенного механизма электрохимической коррозии. В идеальном случае металл защитного металлического покрытия должен полностью исключать воздействие агрессивной среды на основной металл, и тогда можно рассматривать только химическое сопротивление металлического покрытия по отношению к коррозионной среде. Однако на практике могут иметь место несплошности покрытий, которые возникают или

в результате механического разрушения, или в результате коррозии покрытия. В этом случае коррозионные характеристики биметаллической системы имеют определяющее значение, поскольку наличие одновременного контакта металла-покрытия и металла-основы с коррозионной средой приводит к образованию микро- и макрогальванических элементов на различных участках поверхности, что вызывает либо коррозию металла, либо коррозию покрытия. Нанесение металла на поверхность методом распыления дает возможность покрывать изделия любых размеров. Толщина покрытия обычно от 50 до 250 мкм. Однако покрытия, полученные методом распыления, имеют ряд характерных структурных особенностей, которые следует учитывать при эксплуатации изделий в агрессивных средах.

Алюминиевые и цинковые напыленные покрытия. Покрытия алюминия и цинка наиболее широко используются для защиты от коррозии, поскольку они являются анодными по отношению к сталям в большинстве коррозионно-активных сред. Покрытия имеют пористую структуру, а в связи с тем, что алюминий и цинк являются реакционно-активными металлами, частицы диаметром порядка 0,01 мкм, образующие защитный слой, покрыты тонкой оболочкой оксидов. Первоначально считалось, что наличие пор и оксидных слоев должно ухудшать свойства покрытий, однако, как оказалось, этого не происходит, по крайней мере, в случае анодных покрытий. Цинк защищает подложку за счет собственного растворения. Как только электролит проникает в покрытие, начинается коррозия и образуются плохо растворимые продукты коррозии, которые закупоривают поры. Поэтому, если цинковое покрытие имеет достаточную массу на единицу площади, то оно будет обеспечивать полную защиту.

Поры играют важную роль в защитных свойствах напыленного алюминия. Его поведение совершенно отличается от поведения массивного металла. Распыление алюминия на практике используют для защиты от коррозии деформируемого алюминия. Пористость алюминиевых покрытий несколько выше, чем цинковых, причем открытая пористость может достигать 10 %, хотя обычно близка к 5 %. Каждая частица алюминия в покрытии окружена очень тонким слоем оксида. Исходя из положения алюминия в электрохимическом ряду, можно было бы ожидать, что он будет защищать сталь в местах несплошностей более эффективно и на большей площади, чем цинк. Однако алюминий, покрытый оксидной пленкой, более электроположителен, чем цинк, и, хотя напыленный алюминий и будет защищать сталь за счет собственного растворения, его действие будет ме-

нее эффективным, чем защитное действие цинка. Электролит, прошедший через напыленное алюминиевое покрытие в первые часы после его нанесения, вызовет коррозию с образованием нерастворимых продуктов, которые полностью закупоривают поры в алюминии, и поэтому через некоторое время алюминиевое покрытие становится абсолютно непроницаемым для влаги. В случае механического нарушения покрытия этот механизм самозалечивания дополняется защитным действием алюминия за счет его анодного растворения. В результате образуются нерастворимые продукты коррозии и место нарушения в покрытии тотчас же залечивается.

Алюминиевые покрытия обеспечивают защиту как в условиях полного погружения, так и в атмосферных условиях, но наиболее ценным является их стойкость в коррозионно-активных средах, обладающих высокой электропроводностью.

Алюминиевые напыленные покрытия хорошо защищают металл в морской воде, обладают прекрасной стойкостью в сернистых атмосферах, однако в средах, содержащих серу и хлор, растворимость продуктов коррозии алюминия повышается. В этой связи для защиты от коррозии в таких комбинированных средах предпочтение отдают цинковому покрытию. Если свеженапыленное алюминиевое покрытие испытывается в течение нескольких часов в чистой воде, то оно иногда покрывается бурыми пятнами, что обусловлено катодным действием алюминия, покрытого оксидным слоем, на сталь. В течение начального периода выдержки корродирует очень небольшое количество железа, затем алюминий начинает действовать, как обычно, т.е. как анод, и процесс растворения железа прекращается. Образующиеся нерастворимые оксиды алюминия окрашиваются небольшим количеством продуктов коррозии железа, однако бурые пятна не оказывают существенного влияния на длительность срока службы алюминиевого покрытия.

Свинцовые покрытия. Напыленный свинец, так же как и другие напыленные покрытия, является пористым, поэтому слои свинца, как правило, имеют низкую коррозионную стойкость к коррозии в сильных кислотах. Но свинцовое покрытие толщиной от 0,13 до 0,25 мм показывает высокую устойчивость в атмосферах, содержащих пары серной кислоты. В этом случае поры в свинцовом покрытии заполняются сульфатом свинца, что практически гарантирует полную защиту от коррозии. В случае механического нарушения сплошности покрытия свинец не будет сколько-нибудь заметным образом защищать подложку за счет собственного анодного растворения, поэтому

коррозионный процесс может привести к вспучиванию свинцового напыленного слоя.

Оловянные покрытия. Путем распыления можно получать достаточно толстые слои чистого олова. Поскольку такой слой порист, то обычно наносят слой толщиной 0,3...0,4 мм, что позволяет закрыть сквозную пористость, проходящую в виде извилистых путей через все покрытие. При полировке олова, которое является мягким металлом, поры полностью закрываются.

Важными факторами, влияющими на поведение оловянных покрытий, являются изменения в зависимости от состава среды полярности покрытия и основного металла, природы слоев интерметаллических соединений, образованных при взаимодействии покрытия и основного металла. При понижении концентрации олова в растворе вследствие образования комплексных ионов снижается потенциал коррозии олова. Взаимоотношения электрохимических характеристик олова и железа являются сложными, однако для практических целей в контакте с растворами некоторых кислот (лимонной, щавелевой и др.) и их солей олово может рассматриваться по отношению к железу как анод, так же, как и в щелочных растворах. В растворах неорганических солей, в природной воде или атмосферных осадках олово по отношению к железу является катодом.

Оловянные напыленные покрытия проявляют более высокие защитные свойства по сравнению с оловянными покрытиями, полученными другими методами (электролитическим или горячего погружения), что связано с получением достаточно толстых слоев. Так, при эксплуатации стали с электролитическим покрытием толщиной около 5 мкм в атмосферных условиях в порах покрытия иногда появляется ржавчина, которая распространяется из пор на поверхность. Более толстые напыленные покрытия не показывают каких-либо заметных изменений. На оловянных покрытиях, полученных методом горячего погружения, развиваются не привлекающие внимания пятна ржавчины.

Медные покрытия. Медь и ее сплавы являются катодами по отношению к стали и поэтому напыленные покрытия из этих материалов не применяются для защиты от коррозии. Такие покрытия используются только в декоративных целях во внутренних помещениях зданий или в условиях минимальной влажности.

Напыленные покрытия из нержавеющих сталей. При применении в качестве напыленных покрытий нержавеющих сталей, которые в большинстве своем могут подвергаться распылению, следует ис-

пользовать только материалы, стабилизированные против межкристаллитной коррозии, поскольку в процессе распыления частицы нержавеющей стали проходят через критическую область температур (600...800 °С), что вызывает проявление склонности сталей к этому виду коррозионного разрушения. Покрытия из нержавеющей стали пористы, следовательно, металлизировать емкости экономически невыгодно, так как поверхность необходимо затем тщательно полировать с целью устранения несплошностей. В настоящее время распылением стали покрывают и восстанавливают насосные штанги, оси, валики, при этом наносят очень толстые осадки (несколько миллиметров), которые затем шлифуют и полируют. В этом случае нержавеющие стали показывают хорошие эксплуатационные свойства.

Описанное выше полностью относится к напыленным покрытиям из никеля и монель-металла.

Коррозионная стойкость покрытий из нержавеющих сталей максимальна тогда, когда материал является однофазным и однородным. В этом случае коррозия в кислых растворах носит преимущественно равномерный характер, за исключением влияния ориентации зерен, что проявляется в появлении ямок травления. В почти нейтральных или щелочных галогенидсодержащих растворах коррозия всегда является питтинговой и может приводить к серьезным последствиям.

3.4. Защита от коррозии на этапе хранения порошков, полуфабрикатов и при производстве конструкционных порошковых материалов

3.4.1. Защита металлических порошков и полуфабрикатов

Высокодисперсные порошки обладают высокой химической активностью и, находясь в контакте с воздушной атмосферой, могут значительно окисляться или самовоспламеняться (явление пирофорности). Причинами пирофорности высокодисперсных порошков являются:

1) развитая удельная поверхность, вызывающая высокую адсорбционную способность;

2) повышенная концентрация точечных дефектов на поверхности частиц, которые являются каталитическими центрами диссоциации акцепторных молекул: при контакте с воздухом происходит диссоциативная хемосорбция молекул кислорода и воды. При этом кисло-

род диффундирует в приповерхностную зону, а молекула водорода выходит в газовую фазу. Выделяющаяся теплота хемосорбции приводит к разогреву металла до температуры интенсивного окисления.

Содержание кислорода в порошках существенно зависит от времени хранения и влажности окружающей среды.

Условия хранения изменяют технологические свойства высокодисперсных порошков. Хранение никеля и меди на открытом воздухе оказывает влияние на режимы компактирования (в отличие от хранения в техническом аргоне). Для торможения процесса окисления рекомендуется хранить порошки в виде брикетов. Гранулирование же порошка после размола вызывает повышение технологических свойств.

Существует два способа защиты порошков химически активных материалов от окисления путем обработки различными пассиваторами. Показано, что практически любой растворитель, не содержащий влаги, может служить защитной средой для высокодисперсных порошков.

В качестве жидких пассиваторов используют спирт, гексан, бензол, эфир, силиконовый лак и другие, в качестве газообразных – пары тяжелых углеводородов или WF_6CO.

Предотвращает окисление смесь порошков с измельченным сухим льдом или отжиг в вакууме. Например, оксид углерода оказывает пассивирующее действие на вольфрамовый порошок за счет сильной адсорбции его поверхностью. Пассивация осуществляется подачей смеси аргона с оксидом углерода.

При использовании для защиты порошков пассиваторов следует учитывать, что:

1) большинство способов пассивации предполагает применение токсичных материалов;

2) жидкие пассиваторы вносят примеси при обработке и, кроме того, усложняют технологический процесс, так как перед использованием такие порошки необходимо подвергнуть сушке и размолу;

3) применение сухого льда связано с операциями смешения и предохраняет порошок от окисления только до тех пор, пока не улетучатся пары CO; использование вакуумного отжига требует сложного оборудования.

Для промышленных условий необходим простой и эффективный способ. Пассивацию высокодисперсных порошков проводят непосредственно в установке путем ввода паров бензина вместе с сырьем в газовую струю. С этой целью водород, используемый в качестве

транспортирующего газа, барботируется через бензин и обогащается его парами, затем подается в порошковый дозатор. Так как пары бензина проходят вместе с сырьем через реакционный объем, то кроме паров воды, являющихся основным продуктом реакции восстановления, образуется также и CO в результате взаимодействия свободного кислорода с углеродом.

Однако методы пассивации путем адсорбции газов и паров на поверхности высокодисперсных частиц рассчитаны на короткий срок из-за испарения или разложения молекул пассиватора.

Одним из возможных способов пассивации является отжиг в высокочистом водороде при 500...700 °С. В этих условиях, не приводящих к укрупнению частиц и изменению их формы, отмечается снижение активности по отношению к кислороду.

Простой, но менее надежный метод хранения порошков при пониженной относительной влажности (40–50 %) – в герметичных мешках, изготовленных из двойной полиэтиленовой пленки.

При условии промышленного производства это достаточно сложно, поскольку отсутствие контакта с воздухом должно быть обеспечено и на всех последующих операциях передела порошка до стадии спекания.

Если исходить из того, что основным преимуществом высокотемпературного процесса является повышенная производительность на стадии восстановления и высокая дисперсность металлического порошка, рациональным на сегодня является введение дополнительной стадии (восстановительный отжиг – довосстановление, которое проводят в обычных печах сопротивления).

3.4.2. Применение защитных атмосфер

Одним из наиболее важных этапов при производстве изделий из порошков является спекание. Детали из порошков имеют сильно развитую поверхность взаимодействия с внешней газовой средой, что вызывает значительное окисление поверхности частиц, препятствующее диффузионным процессам. Для создания металлического контакта между частицами спрессованной детали в процессе ее спекания должно происходить полное восстановление оксидных пленок, что может быть достигнуто использованием защитных сред, содержащих в достаточном количестве газы-восстановители – водород и оксид углерода (CO).

В порошковой металлургии используют защитные атмосферы пяти составов:

1) водород ($H_2 – H_2O$);

2) диссоциированный аммиак ($H_2 – H_2O – N_2$);

3) генераторный газ ($CO – CO_2 – N_2$);

4) эндотермический, экзотермический, доменный и конвертированный природные газы ($CO – CO_2 – H_2 – H_2O – N_2$);

5) науглероживающий газ, полученный неполным сжиганием углеводородов с последующей добавкой природного газа ($CO – CO_2 – H_2 – H_2O – CH_4 – N_2$).

Промышленный водород является полноценным восстановителем, но в качестве защитной атмосферы он применяется только в том случае, если он незаменим по технологическим соображениям и его стоимость не имеет решающего значения, либо в том случае, когда он является побочным продуктом химических предприятий. Водород рекомендуется применять при спекании изделий из порошков, на поверхности которых образуются труднорастворимые оксиды.

В атмосфере чистого водорода рекомендуется спекать детали из порошков хрома, марганца, кремния, ванадия, из твердых сплавов, а в присутствии геттеров изделия из порошков циркония, алюминия, бериллия и титана. Водород при этом должен подвергаться осушке и удалению остатков кислорода. Спекание этих материалов можно также проводить в вакууме.

Диссоциированный аммиак (объемное содержание: $H_2 = 75$ %, $N_2 = 25$ %) рекомендуется применять в тех случаях, когда присутствие азота нежелательно в связи с образованием нитридов металлов, ухудшающих механические свойства изделий. Эту атмосферу используют при спекании деталей из порошков сталей, хрома, титана, ниобия и молибдена.

Генераторный газ получают пропусканием воздуха или пароводородной смеси через раскаленный уголь. Присутствие в генераторном газе и других промышленных газах паров воды, углекислого газа и кислорода может привести к окислению деталей, особенно в период охлаждения. Допустимое соотношение H_2O/H_2 в генераторном газе составляет 0,04–0,05. При более высокой влажности происходит окисление поверхности деталей. Кислород в количестве 0,2–0,3 % не влияет на состояние поверхности, но при более высокой концентрации возникают цвета побежалости. Генераторный газ с содержанием 0,5 % CO_2 обезуглероживает все стали, содержащие более 0,2 % углерода.

Экзотермический газ содержит 15–16 % H_2, 10 % CO и менее 73,5 % N_2. Допустимое отношение H_2O/H_2 составляет 0,05–0,06. При более высоком содержании H_2O детали на железной основе окисляются в холодильнике печи. Экзотермический газ обезуглероживает стали, содержащие более 0,4 % С.

Эндотермический газ состоит из 38–40 % H_2; 38–42 % N_2; 18–20 % CO. Его применяют при спекании изделий из порошков, содержащих 0,35–0,40 % С, в том случае, если точно выдерживается требуемое соотношение воздуха и газа.

Конвертированный природный газ обладает высокими восстановительными свойствами. Он содержит 75–76 % H_2 и 22–23 % CO. Применяется как защитная атмосфера при спекании и пропитке порошковых изделий, а также при изготовлении газового карбюризатора для цементации. Конвертированный газ, полученный при 900...1000 °С, содержит до 7 % CO_2 и до 3,3 % H_2O. Перед применением он проходит очистку от CO_2 и сушку. Такой газ не обезуглероживает стали, содержащие около 0,5 % С.

В промышленности при нагреве порошковых заготовок под горячую штамповку применяются также защитные атмосферы, содержащие 90–95 % N_2 и 5–10 % H_2.

При спекании плотных прессовок в ваннах расплавленного стекла полностью предотвращается их окисление даже при наличии сплавов, содержащих сильно реагирующие с кислородом компоненты (алюминий, хром). Под слоем расплавленного стекла можно спекать изделия, обычно требующие применения вакуума. После спекания в стекле изделия необходимо подвергнуть вибрационной или пескоструйной обработке для удаления налипшего слоя стекла.

3.4.3. Оксидирование

Оксидирование нелегированных сталей является одним из наиболее эффективных способов защиты от атмосферной коррозии. Его осуществляют химическим, термическим и паротермическим способами.

Химическое оксидирование стали проводят в водном растворе следующего состава: 800 г/л NaOH, 50 г/л $NaNO_3$, 200 г/л $NaNO_2$ (щелочное оксидирование) при 135...140 °С в течение 20–90 мин. Образование оксидной пленки, состоящей преимущественно из Fe_3O_4, происходит в основном в результате непосредственного окисления железа.

Бесщелочное ускоренное оксидирование ведут при 95 °С в течение 10 мин в водном растворе следующего состава: 6…10 г/л H_3PO_4, 2…3 г/л MnO_2, 20…80 г/л $Ba(NO_3)_2$, 2…4 г/л $Zn(NO_3)_2$

В процессе термического и паротермического оксидирования оксидные пленки формируются при более высоких температурах в газовых окислительных атмосферах или перегретом водяном паре. Окисление компактных и спеченных материалов протекает по общим законам с той лишь разницей, что кинетическая зависимость изменения массы, рассчитанная по привесу, несколько искажается, поскольку в окислении пористого тела участвуют не только внешние, но и внутренние поверхности образцов (оксидная пленка возникает и в порах).

В частности, начальная скорость окисления спеченного железа в воздушной среде и водяном паре в несколько раз выше, чем компактного. Это связано с более высокой реакционной способностью развитой поверхности спеченного железа и ее высокой диффузионной проницаемостью, что приводит к образованию более толстой оксидной пленки, чем на компактных образцах. Так, при оксидировании в течение 50 мин при 550 °С толщина оксидной пленки на компактном железе составляет 3,3 мкм, а на спеченном – 42 мкм. Оксидная пленка на спеченном железе более пористая (при оксидировании при 450…650 °С в течение 10–30 мин – сотни пор/см^2), чем на компактном железе.

Установлено, что при окислении порошковых и компактных образцов железа наблюдается параболическая зависимость ($1 < n < 2$) изменения массы и экспоненциальная зависимость константы скорости окисления:

$$\left(\frac{\Delta m}{S}\right)^n = K\tau,\ K = K_o \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right),$$

где Δm – прирост массы образца в результате окисления; S – площадь поверхности образца см^2; T – температура, К; τ – время; K – константа скорости окисления; K_o – константа скорости окисления при $T \to \infty$; Q – энергия активации процесса окисления, Дж/моль; R – универсальная газовая постоянная.

При термическом оксидировании изделия смазывают асфальтным или масляным лаком и выдерживают 10–20 мин на железных сетках в печи при температуре 350…450 °С до появления черной пленки,

состоящей из Fe_3O_4, затем выгружают из печи и охлаждают в минеральном масле.

С учетом специфики порошкового железа и нелегированных порошковых сталей предложен следующий режим: оксидирование проводят путем нагрева при 563...871 °С в газовой среде, содержащей от 2 до 18,5 молекулярных процентов кислорода, с последующим охлаждением сначала до 420...530 °С в течение 1–5 мин, а затем до температуры ниже 200 °С в атмосфере, содержащей 2–25 молекулярных процента кислорода в течение 45 мин. Это способ является весьма эффективным для изделий из порошковых сталей с пористостью 5–30 %.

Наиболее высокими защитными свойствами обладает оксидная пленка, полученная паротермическим методом. Оксидирование стальных изделий по этому методу ведут в перегретом водяном паре при 600...650 °С в течение 30 мин. Образующаяся при этом оксидная пленка состоит преимущественно из Fe_3O_4 (при $T < 575$ °С) или FeO (при $T > 575$ °С). Разработан технологический режим, который позволяет выбирать параметры оксидирования (температуру и продолжительность обработки) в зависимости от необходимости получения оксидных слоев заданной толщины.

Расчет толщины h, мкм, оксидных слоев для однофазных пленок проводится по формулам

$$h(Fe_3O_4) = 0{,}69\frac{\Delta m}{S} \text{ и } h(FeO) = 0{,}78\frac{\Delta m}{S},$$

где $\frac{\Delta m}{S}$ – удельное увеличение массы образца, г/м^2, при заданной температуре.

Таблица 3.7

Экспериментальные значения показателя n и константы скорости окисления K при различных температурах оксидирования

Материал	Значения n и K при температуре оксидирования T, °С									
	450		500		550		600		650	
	n	K	n	K	n	K	n	K	n	K
Компактное железо	1,97	0,032	1,96	0,08	1,92	0,25	1,95	0,41	1,93	3,5
Порошковое железо	3,34	0,06	2,83	0,51	2,53	1,63	2,18	5,61	–	–
Сталь 30	1,72	0,01	1,67	0,03	1,60	0,12	1,57	0,32	1,48	0,81

При разработке технологического процесса паротермического оксидирования следует учитывать характеристику материала изделия, технологию его изготовления, сборки и условия эксплуатации.

В целях повышения коррозионной устойчивости деталей из порошкового железа и композиций на его основе рекомендован следующий технологический процесс паротермического оксидирования:

1) прогрев печи до 350...400 °С;

2) обезжиривание детали, загрузка в контейнер печи и прогрев до 400 °С в течение 12 мин;

3) подъем температуры до 630...650 °С и продувка разогретым до 250 °С паром в течение 5–10 мин;

4) выдержка детали при 630...650 °С в течение 50–100 мин при непрерывной подаче перегретого пара под давлением 0,03...0,05 Па;

5) охлаждение изделия с печью до 300 °С при одновременной подаче перегретого пара;

6) прекращение подачи пара в печь и после полного падения давления пара извлечение детали из печи.

Коррозионную стойкость оксидированных изделий можно значительно повысить, применив смазку, которая хорошо удерживается оксидным слоем, или покрыв их лаком.

3.4.4. Способы подготовки порошковых материалов и изделий для получения на них защитных покрытий

Изделия, получаемые методами порошковой металлургии, – это, как правило, несущие конструкционные детали сложной формы, которые обычно изготавливаются из углеродистых и легированных сталей, серого и ковкого чугуна, а также цветных металлов и сплавов. Многие из этих изделий должны противостоять коррозионному воздействию внешней среды и, следовательно, требуют защиты от коррозии. Защитить такие изделия с помощью применяемых для компактных материалов гальванических и химических покрытий, получаемых из водных растворов электролитов, невозможно в связи с их высокой пористостью. Нанесение покрытий гальваническим способом или с использованием прямого химического восстановления (химических покрытий) сопровождается впитыванием порами спеченного изделия (как системой капилляров) агрессивных химических растворов, что вызывает внутреннюю коррозию и в итоге приводит к полному разрушению изделия. Поэтому при нанесении за-

щитных покрытий на спеченные изделия защищают не только их внешнюю, но и внутреннюю поверхность.

Для частичного или полного устранения влияния пористости используют следующие способы обработки:

1) нанесение покрытий на предварительно спрессованное изделие и последующее спекание;

2) изменение режимов электролиза и составов электролитов с целью затягивания пор осажденным металлом;

3) механическая обработка пористых изделий перед нанесением покрытия;

4) пропитка пористых изделий перед нанесением покрытий различными веществами, препятствующими проникновению агрессивных растворов в поры.

Нанесение покрытий на предварительно спрессованное изделие и последующее спекание. Известны три метода нанесения покрытий на детали из порошковых материалов.

1. Неспеченный брикет покрывают слоем металла гальваническим способом, а затем спекают как обычно. Метод применяется для деталей с достаточно высокой механической прочностью. При нагреве такого пористого изделия с покрытием попавшие в поры в процессе нанесения покрытия соли испаряются, особенно интенсивно при температуре спекания.

2. Неспеченный брикет подвергают кратковременному спеканию для получения некоторой прочности, затем, используя электролитический способ, покрывают металлом и окончательно спекают. Метод применим для всех видов покрытий.

Применение этих двух методов позволяет, например, получить на деталях из железного порошка плотные никелевые покрытия. Механизм процесса следующий: в начале нагрева осадок соли, полученный при нейтрализации и обезжиривании, улетучивается через поверхностные поры. При этом может увеличиться пористость изделия, но в процессе выдержки при температуре спекания поверхностные поры исчезают в результате диффузии металла к поверхности.

3. Полностью спеченный брикет подвергают кратковременному нагреву. Метод часто применяют для деталей, предварительно пропитанных маслом. В процессе термообработки удаляются поглощенные газы и обеспечивается крепкая связь покрытия с изделием. Изделие подвергают окончательной калибровке и чеканке без нарушения сплошности покрытия. При термической обработке можно получить на поверхности изделия сплав двух металлов. Например, на по-

верхности изделий, покрытых слоем цинка, меди и олова, а затем подвергнутых термообработке, происходит взаимодиффузия прослоек, в результате чего на поверхности образуются слои латуни или бронзы.

Изменение режимов электролиза и составов электролитов с целью затягивания пор осажденным металлом. При выборе метода нанесения гальванических покрытий на пористые изделия возникает необходимость учета различий в распределении осажденного металла на макро- и микрорельефах изделия. Поляризуемость катода, электропроводность раствора и уменьшение выхода по току с ростом плотности тока будут оказывать положительное влияние на распределение металла как по макрорельефу, так и по микрорельефной поверхности, но вклад каждого из этих факторов различен. Влияние катодной поляризации будет значительно большим для микрорельефа, чем для макрорельефа.

В одном из известных методов нанесения электролитического защитного покрытия на спеченные изделия последовательно наносят слои никеля и меди путем электролиза при малых плотностях тока из кислых электролитов, содержащих соль осажденного металла. По мере надобности поверх медного покрытия можно нанести второй слой никеля. Первый слой глубоко проникает в пористую поверхность изделия, образуя непрерывную пленку, на которую хорошо осаждаются последующие слои покрытия.

В кислых электролитах этот процесс осуществляют следующим образом: изделия из порошкового металла подвергают холодному обезжириванию в трихлорэтане, декапируют в разбавленной серной кислоте, промывают, сушат при 100...150 °С для удаления остатков кислоты и загружают в электролитическую ванну на анод (при этом происходит растворение оксидов железа в кислоте). Затем детали переносят в ванну для никелирования с повышенной кислотностью (pH 4); процесс проводят при повышенной температуре и перемешивании раствора. Толщина слоя матового никеля составляет 15...20 мкм при катодной плотности тока 2...3 А/дм^2. После этого детали промывают, помещают в кислый раствор для меднения, снова промывают и вторично покрывают никелем. В итоге получают плотное, прочное, с хорошей адгезией и в достаточной степени коррозионно-стойкое покрытие.

Механическая обработка пористых изделий перед нанесением покрытия. Известны следующие способы подготовки пористых изделий к нанесению покрытия с помощью механической обработки.

1. Для получения никель-хромовых покрытий производят тщательную механическую шлифовку и полировку изделия для снятия тонкого слоя металла, благодаря чему наружный слой оказывается с меньшей пористостью. После шлифовки изделия промывают в бензине, сушат, декапируют в кислоте, тщательно промывают и погружают в ванну для получения медного покрытия, которое обеспечивает достаточно высокую электропроводность поверхности для дальнейшего покрытия никелем и хромом. После получения слоя меди толщиной 7...8 мкм изделие промывают, сушат, погружают в кислоту, снова промывают и полируют. Затем в течение 12 мин проводят никелирование до достижения слоя толщиной 7...10 мкм, промывку изделия и последующее хромирование в течение 4–5 мин для получения слоя хрома толщиной 1...2 мкм. Получаемые покрытия обладают высокой механической прочностью и выдерживают коррозионные испытания в 3 %-м NaCl в течение 7–8 часов.

2. Вибрационная обработка изделий дробью; после шлифовки и полировки спеченный материал обрабатывают стальной дробью диаметром 2,5 мм в течение 2–4 часов.

3. Обработка спеченных изделий во вращающемся барабане, обеспечивающая закрытие пор, промывка в спирте и погружение в раствор для получения покрытия.

На этом же принципе основан и другой метод: спеченное изделие помещают во вращающийся барабан, в который засыпают порошок металла, образующего покрытие (Cu, Sn, Cd или Zn), а также размольные тела, например шары. При вращении барабана со скоростью 30–60 об/мин процесс набивки частиц порошковой засыпки в поверхностные слои и образование покрытия происходят наиболее эффективно. Через 40–60 мин изделие извлекают из барабана и загружают в ванну для получения гальванического покрытия.

Пропитка пористых изделий перед нанесением покрытий различными веществами, препятствующими проникновению в поры агрессивных растворов. Метод предварительной пропитки изделий веществами, препятствующими проникновению агрессивных растворов в поры, в отличие от методов, описанных выше, является наиболее перспективным.

Поскольку поры спеченного изделия в основном взаимосвязаны, необходимо добиваться наиболее равномерного заполнения пор всей спеченной детали. Для этого наполнитель должен обладать низкой вязкостью, а пористая поверхность изделия – хорошей смачиваемостью.

Пропитывающие агенты должны быть теплостойкими, с низким коэффициентом теплового расширения, должны иметь малую усадку при полимеризации, хорошую текучесть, стойкость к воздействию электролитов и химических растворов, хорошие смачиваемость и коррозионную стойкость.

Пропитка пористых изделий маслом. Изделия погружают в горячую масляную ванну и вместе с ванной охлаждают до комнатной температуры. Излишек масла с поверхности удаляют, а изделие покрывают электролитически в щелочных электролитах. Для покрытия используют щелочные электролиты лужения, цинкования, кадмирования, серебрения. По указанному методу очень хорошо обрабатываются изделия из порошковой бронзы следующего состава, % масс.: Cu – 95; Sn – 4,8; Pb – 0,09; Zn – 0,07; Fe < 0,01. Пористость изделий из этой бронзы 10–15 %. Пропитанные маслом и электролитически покрытые детали имеют хорошую коррозионную стойкость: не поддаются коррозии, несмотря на пористость. Наружная часть их защищается покрытием, внутренняя – маслом.

Пропитка пористых изделий расплавленным воском. Изделия погружают в расплавленный воск, нагретый до температуры 120 °С, и выдерживают в нем в течение 20 мин. Воск заполняет все поры металла и все пустоты во внутренних полостях изделий. После охлаждения изделия на его поверхности остается твердая пленка воска, которая снимается в барабанной ванне с легкими абразивами и холодным очистительным раствором. После обезжиривания проводят электролитическое покрытие в холодном электролите.

Пропитка пористых изделий кремнийорганическими оксидными полимерами (силиконами). На поверхности пор образуется водоотталкивающая пленка, которая, однако, не препятствует осаждению металла. Этим способом удается получить защитные слои никеля и кобальта толщиной 0,25 мм на деталях пористостью до 25 %.

Пропитка пористых изделий пластмассами. Процесс отделки деталей осуществляется по следующей схеме: 1) удаление смазки; 2) пропитка деталей в вакууме или под давлением пластмассами; 3) удаление поверхностных слоев смолы; 4) обработка поверхности перед нанесением покрытия.

Пропитка пористых изделий пассивирующим раствором. Перед покрытием цинком поры изделия (из железного порошка) заполняют пассивирующим раствором: 2 г/л $K_2Cr_2O_7$ и 2 г/л Na_2CO_3 (T = 70...80 °С).

Содовые растворы обладают способностью проникать в мельчайшие поры, а повышенные температуры улучшают процесс проникновения. В дальнейшем детали с заполненными порами проходят весь технологический цикл, при этом агрессивные растворы не проникают внутрь пор.

Последней операцией технологического процесса является прогрев при T = 100...110 °С, который обеспечивает выдавливание пассивирующего раствора из пор за счет испарения в них влаги. Пассивирующий раствор, выходя на поверхность, окрашивает осажденный цинк в слегка золотистый цвет и одновременно пассивирует покрытие, что значительно увеличивает сопротивление коррозии.

Электролитическое цинкование этим способом проводят при комнатной температуре при плотности тока 2 А/дм^2 в электролите, состав которого: 300 г/л $ZnSO_4$; 100 г/л Na_2SO_4; 45 г/л алюминиевых квасцов; 10 г/л декстрина.

Пропитка пористых изделий термоактивными бутадиенстирольными смолами. Пропитку проводят в вакууме с остаточным давлением $0{,}5 \cdot 10^5$ Па в течение 30–45 мин, затем давление в пропиточной камере поднимают до атмосферного. Полимеризацию смолы проводят при комнатной температуре.

Обработка пористых изделий перегретым паром. Этим приемом достигается защита от коррозионного разрушения внутренней поверхности. Железо вступает в реакцию с водяным паром при температуре свыше 300 °С и преобразуется в зависимости от температуры в магнетит (Fe_3O_4) или вюстит (FeO):

$$3FeO + 4H_2O = Fe_3O_4 + 4H_2 \ (T < 575\ ^\circ C),$$

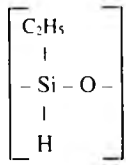
$$Fe + H_2O = FeO + H_2 \ (T > 575\ ^\circ C).$$

При охлаждении из большей части вюстита образуется магнетит. В компактных железных телах оксидом железа покрывается лишь поверхность, в пористых спеченных изделиях водяной пар проникает в поры, а образовавшийся оксид железа либо полностью закрывает поры, либо суживает их. При обработке перегретым водяным паром поры частично закрываются, но поверхность изделия покрывается оксидным слоем, состоящим в основном из магнетита. Несмотря на присутствие оксидного слоя, гальванические покрытия можно наносить в связи с тем, что образующиеся оксиды FeO и Fe_3O_4 проявляют полупроводниковые свойства.

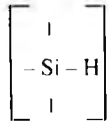
Обработка пористых изделий перегретым паром и пропитка их силиконовым лаком. Окисление проводится в течение 24 часов в атмосфере водяного пара при 500...610 °С. Пористость пропитанных изделий составляет 1,08–1,7 %.

Одним из наиболее перспективных пропитывающих агентов при разработке технологии получения гальванических и химических покрытий на спеченных материалах с пористостью 10 % и выше является гидрофобная кремнийорганическая жидкость ГКЖ-94 (10-, 25- и 50 %-е растворы в бензине). Она имеет следующие преимущества перед остальными материалами: 1) в зависимости от исходной концентрации можно получить тонкие пленки, заполняющие поры изделия; 2) после полимеризации усадка практически отсутствует и достигается прочное сцепление с основным металлом; 3) ГКЖ-94 является коррозионно-стойким веществом вследствие своей гидрофобности; 4) тонкий слой ГКЖ-94, осаждающийся на поверхности образцов или деталей, легко удаляется дробеструйной обработкой, активирующей поверхностный слой изделия перед нанесением покрытия.

Гидрофобизирующая кремнийорганическая жидкость ГКЖ-94 (этилгидрополисилоксан) представляет собой смесь полимергомологов, общая формула которых имеет вид



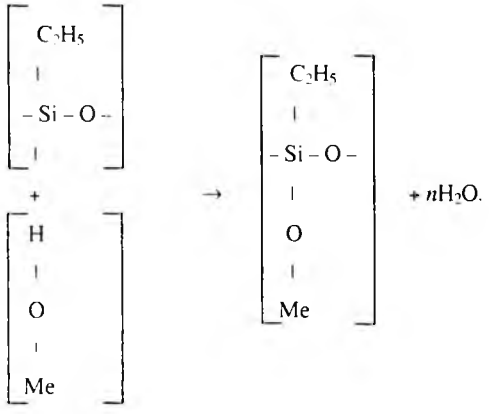
Наличие в молекулах полимера значительного количества группировок



обусловливает некоторые специфические свойства жидкости ГКЖ.

Механизм гидрофобизирующего действия кремнийорганических полимеров состоит в том, что при их химическом взаимодействии с влагой, находящейся на поверхности материала, образуется полимер

в виде тончайших пленок, не смачиваемых водой. Такая пленка возникает в процессе полимеризации и прочно удерживается на внутренней поверхности пористого спеченного изделия. Процесс ее образования происходит по схеме



Как видно, прочное сцепление гидрофобной пленки с металлом происходит благодаря атомам кислорода на поверхности металла.

3.4.5. Защитные и декоративные гальванические и химические покрытия

Нанесение защитных покрытий на пористые материалы сопровождается попаданием в открытые поры агрессивных агентов, что способствует возникновению внутренней коррозии. Поэтому возникает необходимость по защите не только внешней поверхности, но и поверхности открытых пор.

Нанесение покрытий на предварительно спрессованные изделия с последующим спеканием применимо при получении всех видов покрытий, например плотных никелевых покрытий на деталях из порошка железа.

При нагреве во время спекания осадок соли, полученный при нейтрализации и обезжиривании, улетучивается через поверхностные поры, во время выдержки поверхностные поры за счет массопереноса спекаются и исчезают.

Известно, что медь при электролизе в кислых электролитах выделяется при очень низких значениях потенциалов. Эта особенность используется для исключения вредного влияния пористости путем

изменения режимов электролиза и составов электролитов с целью затягивания пор осаждаемым металлом.

Так, для получения прочных плотных покрытий на порошковые материалы методом электролиза наносят слои никеля и меди при малых плотностях тока из кислых электролитов, содержащих соль осаждаемого металла. Детали из порошкового железа обезжиривают в трихлорэтилене, декапируют в разбавленной серной кислоте, промывают, сушат при 100...150 °С и растворяют оксиды железа, используя изделие в качестве анода. После подготовки изделие переносят в ванну для никелирования с pH 4. Никелирование проводят при повышенной температуре с интенсивным перемешиванием при плотности тока 2...3 А/дм^2. Образующийся слой толщиной 15...20 мкм промывают в ванне кислого меднения и вторично покрывают никелем.

Установлено, что наилучшим способом обработки поверхности пористых изделий перед нанесением гальванических покрытий является пропитка 10 %-м раствором гидрофобизирующей кремнийорганической жидкости ГФЖ-136 (этилгидрополисилоксаном). Это объясняется образованием тонких пленок, заполняющих открытые поры, причем гидрофобность жидкости обеспечивает высокую коррозионную стойкость прочно сцепленного с металлом покрытия. Пропитка выполняется в вакууме порядка 10 Па в течение 20 мин. После пропитки поверхность детали активируют, что обеспечивает хорошее сцепление покрытия с защищаемым металлом. Наиболее простой способ активирования – дробеструйная обработка или обработка во вращающемся барабане песком с добавками железного порошка в течение 6–8 часов.

Нанесение защитных покрытий проводят, используя кислые электролиты.

Цинкование. Цинк после хроматного пассивирования рекомендуется осаждать при комнатной температуре и плотности тока 2 А/дм^2 из электролита, в состав которого входит: 300 г/л $ZnSO_4$, 100 г/л Na_2SO_4, 45 г/л алюмокалиевых квасцов, 10 г/л декстрина.

Блестящие цинковые покрытия получают в электролите, содержащем 15...20 г/л ZnO, 75 г/л $KHSO_4$, 20 г/л $(NH_4)_2SO_4$, 10 г/л полиакриламида (блескообразователь), при pH 2,2–3,5, плотности тока 8...10 А/дм^2 в течение 5–10 с. В качестве блескообразователей используют также декстрин или желатину.

Никелирование. Никель наносят на предварительно пропитанную поверхность порошкового железа при следующих условиях: 120...150 г/л $NiSO_4$, 80...120 г/л Na_2SO_4, 5...10 г/л NaCl, 20...30 г/л H_3BO_4; температура 14 °С, pH 4,5–5,2, начальная плотность тока

7...10 А/дм^2 в течение 5–10 с плотность тока в установившемся режиме 0,8...1 А/дм^2.

Полублестящее никелирование с целью получения декоративных покрытий на железных пористых изделиях после предварительной пропитки проводят в перемешиваемом электролите, содержащем 250 г/л $NiSO_4 \cdot H_2O$, 15 г/л H_3BO_3, 20 г/л NaCl, 0,5 г/л кумарина при pH 4–5, плотности тока 4...6 А/дм^2 и температуре (50 ± 2) °С.

Блестящее никелирование ведут в электролите, содержащем 300...400 г/л $Ni(BF)_2$, 25...30 г/л $NiCl_2$, 0,2...0,3 г/л антипиттинговой добавки ОП-7 при pH 2,8–3,5, плотности тока 4...6 А/дм^2 и температуре 30...40 °С.

При нанесении покрытий на изделия сложной формы применяют химическое никелирование, качество которого выше электролитического. Это объясняется наличием в покрытии сложной никель-фосфорной эвтектики, содержащей 15 % фосфора. Наилучшие результаты получаются при двухступенчатом химическом никелировании после предварительной пропитки пористых (16–18 %) изделий гидрополисилоксановой жидкостью. Первое химическое никелирование проводят в растворе, содержащем 30 г/л $NiSO_4 \cdot 7H_2O$, 20 г/л NaH_2PO_2, 20 г/л $NaH_2C_3O_2$, 5 г/л $MgSO_4$, 15 г/л натрия лимонного, 30 г/л гликоля, при pH 5–5,5 в течение 1 часа. Повторное никелирование выполняется в новом растворе такого же состава без промежуточной промывки.

Меднение. Меднение проводят из кислого электролита, содержащего 200...250 г/л $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, 50...70 г/л H_2SO_4, при температуре 15...25 °С и плотности тока 1...2 А/дм^2. Для получения толстых слоев меди рекомендуется борфтористоводородный электролит: 225...250 г/л $CuBF_2$, 60...80 г/л $Cu_{мет}$, 15...20 г/л H_3BO_3. Меднение выполняется при pH 0,8–1,0, температуре 20...35 °С и плотности тока 6...7 А/дм^2. В последнем случае скорость меднения составляет 80...100 мкм/ч.

Кадмирование. Для кадмирования используют водный электролит, содержащий 50...65 г/л $CdSO_4$, 25...30 г/л $Al_2(SO_4)_3$, 30...35 г/л $(NH4)_2SO_4$, 0,5...0,7 г/л столярного клея. Процесс выполняется при комнатной температуре, pH 3,5–4,5 и плотности тока 0,5...3,5 А/дм^2. Для повышения коррозионной стойкости кадмиевые покрытия, как и цинковые, подвергают пассивированию при 15...20 °С в течение 5...10 с в водном растворе 200 г/л $K_2Cr_2O_7$ и 10 г/л H_2SO_4 (плотность раствора 1,84 г/см^3).

Для получения хромовых покрытий на предварительно пропитанные порошковые изделия вначале получают подслой беспористого никеля, а затем помещают изделие в электролит состава 250...280 г/л

CrO_3 и 2,5…2,8 г/л H_2SO_4. Процесс протекает при температуре 50…60 °С, начальном токе 90…100 А/дм^2 в течение 5–10 с, рабочем токе 35…45 А/дм^2 в течение 45–60 мин. Для улучшения сцепления перед нанесением покрытия рекомендуется прогрев изделий и анодное декапирование в той же ванне при плотности тока 20…25 А/дм^2 в течение 30 с. Скорость роста покрытия 18…20 мкм/ч.

Фосфатирование. Фосфатирование относится к химическим способам защиты стальных изделий от коррозии и заключается в обработке металлических изделий в растворах фосфатов некоторых металлов. Применяется как самостоятельное покрытие и как грунтовая обработка под лакокрасочное покрытие. Для изделий из компактных сталей чаще всего применяют раствор комплексной соли дигидроортофосфата железа и марганца. Для спеченных изделий на основе железа метод малопригоден, так как не обеспечивает необходимой коррозионной стойкости и требует предварительной пескоструйной обработки. Поэтому для спеченных материалов используется метод фосфатирования с монофосфатом цинка, который позволяет получать коррозионно-стойкие фосфатные пленки без предварительной пескоструйной обработки при незначительных экономических затратах. Процесс проводят в растворе следующего состава: 30…40 г/л $Zn(H_2PO_4)_2$; 40…60 г/л $Zn(NO_3)_2$; 10…13 г/л H_3PO_4 в течение 15 – 20 мин и 84…89 °С.

Образующаяся при этом фосфатная пленка защищает только внешнюю поверхность изделия. Для предохранения от внутренней коррозии спеченные детали из сталей перед фосфотированием необходимо предварительно обрабатывать в гидрофобной жидкости или перегретом паре при 500…580 °С в течение 2 часов (паротермическое оксидирование). Образующиеся оксидные слои прочно удерживаются на частицах порошкового железа и предохраняют их от коррозии. На уже образовавшиеся оксидные слои (FeO и Fe_3O_4) водяной пар не действует и реакция оксидирования прекращается. Фосфатная пленка защищает внешнюю поверхность, а предварительная пароводяная обработка обеспечивает защиту от внутренней коррозии. При этом наблюдается хорошее сцепление основного металла с пленкой, так как на оксидированной поверхности процесс образования третичных фосфатов идет так же хорошо, как и на чистом железе:

$$Fe_3O_4 + 2FeO + H_3PO_4 = Fe_3(PO4)_2 + Fe(PO_4)_2 + 6H_2O.$$

Преобладание в таких покрытиях фосфоферрита ($Fe_3(PO_4)_2 \cdot 3H_2O$) и фосфосидерита ($Fe(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$) обеспечивает лучшую коррозионную стойкость по сравнению с другими видами фосфотирования.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

Апининская Л.М., Радомысельский И.Д. Гальванические и химические покрытия спеченных изделий на основе железа. Киев.: Наук. думка, 1975. 81 с.

Гладкова Е.Н., Советова Л.В., Гусев В.И. Определение параметров процесса паротермического оксидирования // ВИНИТИ. 1980. № 4. С. 90–94.

Дорофеев Ю. Г., Мариненко Л. Г., Устименко В. И. Конструкционные порошковые материалы и изделия. М.: Металлургия, 1986. 144 с.

Займовский А. С., Никулина А. В. Циркониевые сплавы в ядерной энергетике. М.: Энергоатомиздат, 1994. 250 с.

Защита от коррозии порошковых и компактных сплавов на основе железа паротермическим оксидированием / Е.Н. Гладкова, Л.В. Советова, В.И. Гусев и др. Саратов: Изд-во Сарат. ун-та, 1983.

Кеше Г. Коррозия металлов. М.: Металлургия, 1984. 389 с.

Кипарисов С.С., Бескин А.Л., Кожиков С.Б. Нанесение электролитических покрытий на металлические порошки в кипящем слое// Порошковая металлургия и новые композиционные материалы: Сб. тр. Изд-во Сарат. ун-та, 1985. С.16–18.

Колачев Б. А., Полькин И. С., Талалаев В. Д. Титановые сплавы разных стран: Справочник / М.: ВИЛС, 2000. 315 с.

Коррозия: Справочник / Под ред. Л. Л. Шрайера. М.: Металлургия, 1981. 630 с.

Кюбарсепп Я.П., Вальдма Л.Э., Калласт В.А. Коррозионная стойкость порошковых сплавов TiC–сталь// Порошковая металлургия. 1980. № 4. С. 99–101.

Кюбарсепп Я. П., Вальдма Л. Э. Перспективное использование спеченного твердого сплава TiC–сталь для форсунок жидкого топлива// Тр. Таллинского политехн. ин-та, 1976, № 407. С. 33–44.

Напара-Волгина С. Г. Порошковые конструкционные материалы из углеродистых сталей// Порошковые материалы: Сб. статей АН УССР. Ин-т проблем материаловедения. Киев, 1983. С. 10–20.

Парфенов Б. Г., Герасимов В. В., Венедиктова Г. И. Коррозия циркония и его сплавов. М.: Атомиздат, 1967. 256 с.

Порошковая металлургия сталей и сплавов/ Ж. И. Дзнеладзе, Р. П. Щеголева, Л. С. Голубева и др. М.: Металлургия, 1978. 264 с.

Продукты атмосферной коррозии железа и окраска по ржавчине/ Сб. тр. Ин-та неорг. химии. Рига: Зинатне, 1980, 155 с.

Радомысельский И. Д., Сердюк Г. Г., Щербань Н. И. Конструкционные порошковые материалы. Киев: Техника, 1985. 152 с.

Синявский В. С., Вальков В. Д., Будов Г. М. Коррозия и защита металлов. М.: Металлургия, 1979. 223 с.

Тимонова М.А. Защита от коррозии магниевых сплавов. М.: Металлургия, 1977. 158 с.

Тимонова М. А. Коррозия и защита магниевых сплавов. М.: Металлургия, 1964. 285 с.

Томашов Н. Д., Чернова Г. П. Теория коррозии и коррозионностойкие конструкционные сплавы. М.: Металлургия, 1993. 413 с.

Федорченко И. М., Пугина Л. И. Композиционные спеченные антифрикционные материалы. Киев: Наук. думка, 1980. 404 с.

Фокин М. Н., Русков Ю. С., Мосолов А. В. Титан и его сплавы в химической промышленности. Л.: Химия, 1978. 198 с.

ВАСИЛЬЕВ Владимир Юрьевич
ПУСТОВ Юрий Александрович

КОРРОЗИОННАЯ СТОЙКОСТЬ И ЗАЩИТА ОТ КОРРОЗИИ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ, ПОРОШКОВЫХ И КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Учебное пособие

Редактор *Г.С. Петренко*

Компьютерная верстка *П.В. Чистякова*

Подписано в печать 06.02.05	Бумага офсетная	
Формат 60 × 90 $^{1}/_{16}$	Печать офсетная	Уч.-изд. л. 8,13
Рег. № 743	Тираж 900 экз.	Заказ 637

Московский государственный институт стали и сплавов,
119049, Москва, Ленинский пр-т, 4

Издательство «Учеба» МИСиС,
117419, Москва, ул. Орджоникидзе, 8/9
Тел.: 954-73-94, 954-19-22

Отпечатано в типографии издательства «Учеба» МИСиС,
117419, Москва, ул. Орджоникидзе, 8/9
ЛР №01151 от 11.07.01