Федеральное агентство по образованию

Государственное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Пермский государственный технический университет»

И.И. Замалетдинов

КОРРОЗИЯ И ЗАЩИТА МЕТАЛЛОВ. КОРРОЗИЯ ПОРОШКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ

Утверждено
Редакционно-издательским советом университета
в качестве учебного пособия

Издательство
Пермского государственного технического университета
2007

УДК 620.193÷621.762
З-26

Рецензенты:
декан химического факультета Пермского государственного университета, завкафедрой физической химии, завлабораторией электрохимии и защиты металлов от коррозии д-р хим. наук *А.Б. Шеин*;
завсектором коррозии отдела технологических процессов ООО «ПермНИПИнефть» канд. хим. наук *Т.А. Сюр*

Замалетдинов, И.И.
З-26 Коррозия и защита металлов. Коррозия порошковых материалов: учеб. пособие / И.И. Замалетдинов. – Пермь: Изд-во Перм. гос. техн. ун-та, 2007. – 188 с.

ISBN 978-5-88151-833-2

Представлены результаты исследований коррозии сталей и сплавов, полученных способом порошковой металлургии, керметов, керамики и других материалов.

Предназначено для студентов и аспирантов, преподавателей, исследователей в области технологии получения порошковых материалов и исследования коррозионных явлений указанных материалов.

УДК 620.193÷621.762

Издано в рамках приоритетного национального проекта «Образование» по программе Пермского государственного технического университета «Создание инновационной системы формирования профессиональных компетенций кадров и центра инновационного развития региона на базе многопрофильного технического университета»

ISBN 978-5-88151-833-2 © ГОУ ВПО «Пермский государственный технический университет», 2007

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ 5
1. ПРОЦЕССЫ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ КОРРОЗИИ МЕТАЛЛОВ 11
1.1. Типы коррозионных поражений 12
1.2. Особенности коррозии пористых порошковых материалов 16
1.3. Методы исследования коррозии пористых материалов 18
2. КОРРОЗИЯ ПОРОШКОВЫХ СТАЛЕЙ 20
2.1. Коррозионные испытания в 25- и 58%-й азотной кислоте нержавеющих сталей в спеченном и деформированном состояниях 20
2.2. Коррозионная стойкость порошковых материалов в солянокислых средах 27
2.3. Исследование коррозии пористой порошковой стали 316L методом электрохимического импеданса 35
2.4. Коррозия порошковой нержавеющей стали 316L в растворах хлорида натрия 45
2.5. Питтинговая коррозия никелевой стали в нейтральных хлоридных растворах 58
2.6. Структура, механические и коррозионные свойства порошковой нержавеющей стали марки Х13 74
2.7. Структура, механические и коррозионные свойства порошковой нержавеющей стали марки Х23Н18 80
3. ИССЛЕДОВАНИЯ КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ МЕТАЛЛОВ И КЕРМЕТОВ 87
3.1. Коррозионная стойкость пористого титана в некоторых агрессивных средах 87
3.2. Коррозионное поведение металлокерамического титана в кислотах 90
3.3. Коррозионная стойкость порошковых сплавов TiC – сталь 95
3.4. Коррозия порошкового дисилицида вольфрама при анодной поляризации 98
4. КОРРОЗИЯ КЕРАМИЧЕСКИХ И ВОЛОКНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ 102

4.1. Исследование коррозии металлокерамических сплавов титан – молибден 102
4.2. Коррозионная стойкость пористых волокнистых материалов 111
4.3. Коррозионная стойкость материалов системы $AlN – Si_3N_4$ 116
4.4. Коррозионная стойкость металлокерамических сульфидированных материалов на основе железа 120
4.5. Особенности кислотостойкости керамических материалов 129
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК 145
ПРИЛОЖЕНИЕ 153

ВВЕДЕНИЕ

Коррозией называют процесс самопроизвольного разрушения металлов при их контакте с окружающей средой. Термин *коррозия металлов* имеет двоякий смысл. Им пользуются, когда говорят о процессе разрушения металлов под воздействием агрессивной среды. Вместе с тем под коррозией часто подразумевают результат такого взаимодействия.

Несмотря на то, что коррозионные разрушения металлов и сплавов известны с незапамятных времен, наука о коррозии (коррозиология) сложилась в сравнительно недавнее время. Предмет этой науки – изучение закономерностей взаимодействия металлов и сплавов с водными растворами электролитов, атмосферой, с пресными и солеными природными водами и разнообразными растворами, используемыми в технических средах, различными неэлектролитами (органическими средами). Коррозионные разрушения наблюдаются также под воздействием горячих газов при повышенных температурах, в условиях эксплуатации металлоконструкций в почве.

С термодинамической точки зрения причиной коррозии, благодаря которой металлы переходят в окисленное состояние (ионы в растворе, нерастворимые продукты коррозии типа оксидов, гидроксидов, солей), является термодинамическая неустойчивость металлов в условиях окружающей среды. Все коррозионные процессы протекают самопроизвольно с уменьшением свободной энергии Гиббса.

Очень часто коррозионные явления протекают при контакте металлов и сплавов с растворами электролитов. Атмосферная коррозия также часто протекает в тонких пленках электролитов, которые возникают на поверхности металлов в результате адсорбции, конденсации или прямого попадания воды и растворения в ней коррозионно-активных газов и солей (O_2, SO_2, NO_2, NaCl и др.). Поэтому коррозионный процесс часто оказывается типичным электрохимическим процессом и может рассматриваться как совокупность параллельно протекающих стадийных реакций.

Впервые эта идея о коррозии как об электрохимическом процессе была выдвинута швейцарским ученым Де-ля-Ривом

в 1830 г., задолго до признания электрохимической теории. Лишь с начала XX века эта теория становится общепризнанной после экспериментального подтверждения выдвинутой концепции.

Основы электрохимической теории коррозии рассматривают на примере растворения цинка в кислоте. Если цинк погружен в раствор собственной соли $ZnCl_2$, то по истечении некоторого времени на электроде устанавливается динамическое равновесие: $Zn - 2e \leftrightarrow Zn^{2+}$, т.е. в раствор переходят ионы цинка (процесс ионизации), а из раствора осаждается на поверхности электрода металлический цинк (процесс разряда ионов Zn^{2+}).

Этому равновесию соответствует равновесный потенциал $E_р$, соответствующий уравнению Нерста. При отклонении потенциала цинкового электрода от $E_р^{Zn}$ в сторону более отрицательных значений на его поверхности преимущественно выделяется цинк. При отклонении потенциала в сторону более положительных значений цинк растворяется. В условиях нерстовского равновесия анодная скорость растворения цинка $i_а$ равна катодной скорости его осаждения $i_к$ или так называемому току обмена $i_о$.

Таким образом, это равновесие характеризуется двумя важными параметрами: величиной скачка потенциала между металлом и раствором $E_р^{Zn}$ и скоростью обмена ионами металла, которую, если выражать ее в единицах электрического тока, как было сказано выше, принято называть током обмена $i_о$. Равновесный потенциал – термодинамическая величина, определяется природой металла, концентрацией его ионов в растворе и температурой. Скорость обмена ионами металла зависит также и от состояния металлической поверхности. Поскольку в этом случае переносчиком электронов в противоположных направлениях является одна и та же частица, система характеризуется не только балансом электрических зарядов, которые отдает и получает металл, но и балансом вещества, переходящего из электрода в раствор и обратно. Потенциал такого электрода может оставаться устойчивым сколь угодно долго (обратимый или равновесный потенциал).

Процесс растворения цинка, например, в соляной кислоте, сопровождается дополнительной катодной реакцией восстановления катионов гидроксония:

$$2H_3O^+ + 2e \leftrightarrow H_2 + H_2O.$$

Таким образом, при коррозии цинка в соляной кислоте на поверхности электрода протекают два катодных процесса ($Zn^{2+} + 2e \rightarrow Zn$ и $2H_3O^+ + 2e \rightarrow H_2 + H_2O$) и два анодных ($Zn - 2e \rightarrow Zn^{2+}$ и $H_2 - 2e \rightarrow H_2$). В коррозионных процессах суммарный анодный ток равен суммарному катодному. На цинке устанавливается стационарный потенциал или так называемый потенциал свободной коррозии $E_{кор}$.

Между стационарным (потенциалом свободной коррозии) и равновесным (обратимым) потенциалами существуют следующие различия.

1. Равновесный потенциал отвечает равенству скоростей реакций с участием окисленной и восстановленной форм одного и того же вещества, а стационарный потенциал – равенству суммарных скоростей катодных и анодных реакций для нескольких различных систем.

2. При равновесном потенциале состав фаз постоянен. При потенциале свободной коррозии химический состав системы постепенно изменяется. Например, в процессе коррозии концентрация ионов цинка в растворе растет, концентрация ионов водорода уменьшается, и одновременно накапливается газообразный водород. Так как скорости процессов зависят от концентраций компонентов раствора, то потенциал свободной коррозии меняется во времени, хотя это изменение может быть медленным.

3. Равновесный потенциал не зависит от состояния поверхности электрода, от способа предварительной обработки поверхности и ее кристаллографической ориентации, состава адсорбционного слоя и т.д. Однако при сильном уменьшении тока обмена начинает сказываться присутствие в растворе различных примесей, способных окисляться или восстанавливаться и тем самым вызывать отклонение потенциала системы от равновесного значения.

Следует отметить, что окислительно-восстановительные потенциалы не зависят от природы материала электрода, если он не участвует в установлении равновесия. Потенциал свободной коррозии в принципе зависит от всех тех факторов, которые влияют на скорость электродных процессов. Поэтому потенциал свободной коррозии часто плохо воспроизводится.

Разрушение (порча), происходящее по физическим причинам, коррозией не называется и известно как *эрозия, истирание* или *износ*. В некоторых случаях химическое взаимодействие сопровождается физическим разрушением и называется *коррозионной эрозией, коррозионным износом* или *фреттинг-коррозией*. Это определение не распространяется на неметаллические материалы. Пластмассы могут набухать или трескаться, гранит и бетон – крошиться, портландцемент – выщелачиваться, а дерево – расслаиваться и гнить, но термин «коррозия» относится только к химическому или электрохимическому воздействию на металлы.

Ржавлением называется коррозия железа и его сплавов с образованием продуктов коррозии, состоящих из гидратированных оксидов железа. Цветные металлы, следовательно, корродируют, но не ржавеют.

Коррозия металлов – одна из важнейших технических проблем. Изделия, оборудование и сооружения из металла составляют наиболее значительную и ценную часть основных производственных фондов любой промышленно развитой страны, и их защита от коррозии стала важной проблемой.

Стремительный рост количества производимого металла сопровождается быстрым ростом экономических потерь от коррозии. Говорят, что каждая десятая домна страны работает на коррозию. Уже к середине 70-х годов прошлого столетия в промышленно развитых странах эти потери достигли размеров, сравнимых с вложениями государств в развитие крупных отраслей промышленности или даже превосходящих их. Так, суммарные, т.е. прямые и косвенные, потери от коррозии к указанному времени оценивались в США в 70 млрд долларов, в ФРГ – в 19 млрд марок, в СССР – в 40 млрд руб. [1].

Большую часть составляют потери косвенные, связанные с вынужденным простоем производства, снижением мощности

действующего оборудования, потерей или снижением качества выпускаемой продукции из-за загрязнения ее продуктами коррозии, ухудшения условий труда. Известны случаи, когда коррозия технологического оборудования или средств транспорта явилась причиной серьезных аварий, сопровождающихся человеческими жертвами.

Быстрому росту экономических потерь от коррозии способствовало и то обстоятельство, что именно в послевоенные десятилетия сформировались и получили развитие такие металлоемкие отрасли промышленности, как нефтяная, химическая, нефтехимическая, целлюлозно-бумажная, цветная металлургия, а также тепловая и атомная энергетика, морской флот, авиация, автомобильный и трубопроводный транспорт. Для них характерно использование весьма агрессивных сред, высоких температур и давлений, больших скоростей потоков, а также условий, когда изделия эксплуатируются при одновременном воздействии агрессивной среды и больших механических нагрузок, т.е. факторов, способствующих коррозии. Для этих отраслей коррозионная стойкость конструкционного материала – одна из важнейших, а часто и самая важная характеристика, определяющая надежность и срок службы технологического оборудования.

В промышленности и технике совершенствование методов и средств борьбы с коррозией имеет большое значение не только для возможности снижения экономических потерь от коррозии, но и для обеспечения дальнейшего технического прогресса. Известны случаи, когда отсутствие конструкционного материала с удовлетворительной химической стойкостью или достаточно эффективного метода защиты служило основным препятствием на пути внедрения новой прогрессивной технологии. Например, на начальном этапе развития атомная энергетика столкнулась с трудностями, вызванными коррозионным растрескиванием стальной аппаратуры в воде и паре при высоких температурах в условиях интенсивных тепловых потоков [1]. Ее широкое развитие стало возможным после того, как усилиями специалистов по коррозии, металлургов, химиков эти трудности были успешно преодолены.

С развитием науки о коррозии и обобщением опыта борьбы с ней выявилась важная особенность проблемы. Оказалось, что химическая стойкость конструкционных материалов в отличие от их механических характеристик и некоторых других физических свойств зависит не только от природы, состава и структуры самого материала, но также от состава технологической среды, гидродинамических условий эксплуатации изделий.

Нет металла или сплава, одинаково стойкого во всех средах. Материалы, стойкие в одних средах, оказываются совершенно нестойкими в других. Самое незначительное, иногда трудно уловимое изменение состава среды или скорости потока может вызывать катастрофическую коррозию оборудования, эксплуатировавшегося в течение многих лет. Например, теплопередающие стенки атомных пароводяных реакторов, на поверхности которых происходит испарение теплоносителя, могут подвергаться интенсивному коррозионному растрескиванию, если в теплоноситель попадают даже самые незначительные следы хлоридов. Попадание следов цинка на поверхность оборудования из нержавеющей стали, эксплуатируемого при температуре ~340 °С, может приводить к локальному повышению хрупкости металла со всеми вытекающими отсюда последствиями катастрофического разрушения.

Коррозиологию следует рассматривать как часть физической химии, и прежде всего того раздела, в котором анализируются кинетика и механизмы гетерогенных химических процессов. Однако здесь поверхность твердого тела (металла) является не только катализатором для окислительно-восстановительных превращений компонентов среды, как это имеет место в гетерогенном катализе или при электрохимических превращениях. В случае коррозии сам металл участвует в реакции, подвергаясь окислению и разрушению. Анализ процессов этого типа – одно из основных современных направлений развития науки о коррозии металлов. Другой, не менее важной особенностью является изучение характера самого разрушения, существенно меняющегося в зависимости от условий.

1. ПРОЦЕССЫ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ КОРРОЗИИ МЕТАЛЛОВ

Процессы электрохимической коррозии металлов протекают в жидких электропроводящих средах (растворах электролитов). При соприкосновении металлической поверхности с раствором происходит взаимодействие металла с заряженными частицами электролита и переход ионов металла в раствор. По представлениям А.Н. Фрумкина и его школы, в этом случае протекают по крайней мере два сопряженных процесса:

- переход ионов из металла в раствор с образованием гидратированных ионов (окислительный или анодный процесс):

$$Me + mH_2O = Me^{n+} \cdot mH_2O + ne; \qquad (1.1)$$

- восстановление окислительного компонента среды. В качестве окислительного компонента среды могут выступать кислород O_2, растворенный в электролите, либо катионы водорода H^+ (в кислотах), либо молекулы воды в щелочных растворах:

$$O_2 + 2H_2O + 4e = 4OH^- \quad \text{(в нейтральных и щелочных растворах);} \qquad (1.2)$$

$$O_2 + 4H^+ + 4e = 2\,H_2O \quad \text{(в кислых средах);} \qquad (1.3)$$

$$2H^+ + 2e = H_2 \quad \text{(в кислотах).} \qquad (1.4)$$

Уравнения (1.2) и (1.3) описывают процессы с кислородной деполяризацией, а (1.4) – с водородной деполяризацией. Все указанные процессы протекают с участием электронов, следовательно, скорости процессов электрохимической коррозии являются экспоненциальной функцией потенциала. Ионизация металла усиливается при смещении поляризации в положительную сторону, а катодные реакции – при смещении потенциала в отрицательную сторону.

Плотность анодного тока растворения металла возрастает при увеличении потенциала в соответствии с уравнением

$$i_a = K_1 \cdot C_{Red} \cdot \exp(\beta nFE/RT), \qquad (1.5)$$

а катодного уменьшается по уравнению

$$i_к = K_2 \cdot C_{Ox} \cdot \exp(-\alpha nFE/RT), \quad (1.6)$$

где K_1, K_2 – константы скорости реакций; C_{Ox}, C_{Red} – концентрации окислительного и восстановительного компонентов среды; n – число электронов, участвующих в коррозионном процессе; F – постоянная Фарадея; E – электродный потенциал, α и β – числа переноса, которые при условии, что переносчиком зарядов в противоположных направлениях является одна и та же частица, удовлетворяют условию $\alpha + \beta = 1$.

Из уравнений (1.5) и (1.6) следует, что между потенциалом и логарифмом скорости электродной реакции существует линейная зависимость, известная как соотношение Тафеля:

$$E = -C_{Red}\frac{RT}{\beta F}\ln K_1 + \frac{RT}{\beta F}\ln i_a \text{ – для анодного процесса;} \quad (1.7)$$

$$E = -C_{Ox}\frac{RT}{\alpha F}\ln K_2 - \frac{RT}{\alpha F}\ln i_к \text{ – для катодного процесса.} \quad (1.8)$$

Вышеуказанные сопряженные реакции согласно принципу, предложенному академиком Я.М. Колотыркиным в коррозионной науке [1], протекают независимо друг от друга.

1.1. Типы коррозионных поражений

Различают пять основных типов коррозии [2].

1. *Равномерная коррозия.* Примером равномерной коррозии являются ржавление железа или потускнение серебра. Потеря блеска никеля на воздухе и высокотемпературное окисление металлов также являются примерами равномерной коррозии.

Скорость равномерной коррозии выражают в граммах на квадратный метр за час $\left(г/(м^2 \cdot ч)\right)$ или в миллиметрах в год (мм/год). Эти единицы характеризуют потерю массы металла или глубину разрушения. Поверхность металла берется исходной до опыта, т.е. свободной от продуктов коррозии.

Сталь в морской воде имеет весовой показатель коррозии 0,104 г/(м^2·ч) или глубинный показатель 0,13 мм/год. Это интегральная скорость коррозии, которая зависит от времени испытания. Обычно при малых временах испытаний эти показатели скорости коррозии бывают существенно выше, чем при более длительных базах испытаний. Поэтому данные о скоростях коррозии должны сопровождаться сведениями о длительности испытаний.

Для перевода показателей в единицах г/(м^2·ч) в мм/год и наоборот необходимо знать плотность металла или сплава. Одна и та же потеря массы на единицу площади для легкого металла, например алюминия, соответствует большей глубине проникновения коррозии, чем для тяжелых металлов, например свинца.

По скоростям коррозии и областям применения металлы, подверженные равномерной коррозии, могут быть разделены на три группы:

а) скорость коррозии не превышает 0,15 мм/год: металлы этой группы обладают высокой коррозионной стойкостью, вследствие чего пригодны для изготовления ответственных деталей, например седел клапанов, валов и поршней насосов, пружин;

б) скорость коррозии от 0,15 до 1,5 мм/год: металлы этой группы при отсутствии повышенных требований к коррозионной стойкости могут применяться для изготовления емкостей, трубопроводов, корпусов вентилей, болтов;

в) скорость коррозии выше 1,5 мм/год: такие металлы не используются.

2. *Питтинговая коррозия* – это разрушение в виде точек (pitt по-английски) локального типа, наблюдается тогда, когда скорость коррозии на одних участках выше, чем на других. Если значительное разрушение сосредоточено на относительно маленьких участках поверхности металла, возникают глубокие точечные поражения, если площадь разрушения больше и глубина невелика – возникают язвенные поражения. Глубину питтинга иногда характеризуют *питтинговым фактором*. Это отношение максимально наблюдаемой глубины питтинга

к средней глубине проникновения коррозии, найденной по изменению массы образца. Питтинговый фактор, равный единице, соответствует равномерной коррозии.

Железо (сталь) в почве корродирует с образованием мелких язв, коррозия нержавеющей стали в морской воде характеризуется образованием глубоких питтингов. Многие металлы в быстром потоке жидкости подвергаются локальной коррозии, называемой *ударным разрушением*. Этому типу разрушения подвержены медные и латунные трубы конденсаторов.

Фреттинг-коррозия возникает вследствие малых вибрационных смещений контактных поверхностей друг относительно друга, если одна из них или обе металлические. Обычно коррозия этого типа сопровождается появлением питтингов на контактирующих поверхностях. Оксиды и продукты истирания металла заполняют питтинги, так что они становятся заметны только после удаления этих продуктов.

Кавитационная эрозия является результатом образования и схлопывания пузырьков газа на динамической поверхности раздела металл/жидкость (в роторах насосов или на поверхности лопастей винтов). Она вызывает ряд питтингов, иногда в виде небольших относительно глубоких трещин.

3. *Обесцинкование* – это вид разрушения медных сплавов (обесцинкование латуни), при котором преимущественно растворяется цинк, а медь остается на поверхности в виде пористого слоя. Прокорродировавшее таким образом изделие нередко сохраняет исходную форму и может показаться неповрежденным, но его прочность и особенно пластичность значительно снижены. Подвергшаяся обесцинкованию латунная труба способна даже выдерживать внутреннее давление воды, однако может разрушиться при гидравлическом ударе или проведении ремонтных работ.

При *избирательной (селективной) коррозии*, как и при обесцинковании, происходит преимущественное растворение одного или нескольких компонентов сплава. При этом образуется пористый скелет, сохраняющий первоначальную форму изделия. Избирательная коррозия характерна для сплавов благородных металлов, таких как Au – Cu или Au – Ag, и используется на практике при рафинировании золота. Например,

сплав Au – Ag, содержащий более 65 % золота, устойчив в концентрированной азотной кислоте, как и само золото. Однако сплав, содержащий около 25 % золота и 75 % серебра, реагирует с концентрированной азотной кислотой с образованием $AgNO_3$ и чистого золота в виде пористого остатка или порошка. Медные сплавы, содержащие алюминий, могут подвергаться коррозии, аналогичной обесцинкованию, с преимущественным растворением алюминия.

4. *Межкристаллитная коррозия (МКК)* – это локальное коррозионное разрушение по границам зерен металла, приводящее к потере прочности и пластичности. Межзеренное вещество, действующее как растворимый анод, контактирует с большой поверхностью самих зерен, являющихся катодом. Коррозия протекает быстро, глубоко проникая в металл и приводя к катастрофическим разрушениям. Нержавеющие стали типа 18-8 или дюраль (4 % Cu – Al), подвергнутые неправильной термообработке, склонны к МКК. Примером неэлектрохимического межкристаллитного разрушения может служить коррозия никеля при высокой температуре в серосодержащей газовой среде. При этом происходит проникновение серы по границам зерен металла.

5. *Растрескивание.* Растрескивание металла под действием периодических или растягивающих напряжений в коррозионной среде называют *коррозионной усталостью.* Если напряжение не превышает критического значения, называемого *пределом усталости*, то вне коррозионной среды металл не будет разрушаться при сколь угодно большом числе циклов нагружения. В коррозионной среде истинный предел усталости обычно не достигается, так как металл разрушается после определенного числа циклов независимо от напряжения. Типы сред, вызывающих коррозионную усталость, разнообразны и неспецифичны.

Если металл при постоянном растягивающем напряжении в специфической коррозионной среде растрескивается сразу после нагружения или спустя определенное время, это разрушение называется *коррозионным растрескиванием под напряжением (КРН)*.

1.2. Особенности коррозии пористых порошковых материалов

Закономерности коррозионного разрушения компактного и пористого материала одного и того же химического состава различаются. В пористом материале коррозия протекает как на поверхности, так и внутри материала. Таким образом, коррозия может протекать на весьма значительной по площади границе раздела фаз. В результате скорость коррозии, рассчитанная на видимую (габаритную) поверхность, существенно больше, чем скорость коррозии непористого материала. Коррозия пористого материала или сплава зависит от тех же факторов, что и коррозия компактного материала того же состава. Однако следует учитывать влияние пористости образцов, а также технологии приготовления порошков и самих пористых материалов.

Особенности протекания коррозии порошковых материалов связаны со следующими отличиями от компактных материалов [3]:

- повышенная дефектность кристаллического строения спеченных материалов по сравнению с компактными (более высокая плотность вакансий, особенно вблизи пор, большая плотность дислокаций, значительно большая протяженность границ зерен и субзерен);
- повышенная газонасыщенность (кислородом, азотом, водородом), а также загрязненность оксидами, сульфидами и другими неметаллическими включениями;
- макроскопическая неоднородность спеченных сплавов по химическому составу (например, из-за неоднородностей состава шихты);
- микроскопическая неоднородность по химическому составу.

Перечисленные факторы ускоряют коррозию материала.

В работе [4] коррозия пористых порошковых материалов трактуется как щелевая коррозия и отмечается, что более важным фактором является не большая площадь поверхности пористого материала, а узкие щели между соединенными частицами. За счет капиллярных сил мелкие поры легко заполняются

электролитом. Вблизи внешней поверхности концентрация растворенного кислорода довольно высока, и здесь преобладает протекание катодной реакции (1.2) (в нейтральном растворе). Внутри пор, где концентрация кислорода намного меньше, имеет место ионизация (растворение металла) по реакции (1.1). Поскольку катодная реакция, приводящая к образованию анионов, и анодная реакция, дающая катионы, пространственно разделены, анионы мигрируют к анодным участкам, а катионы – к катодным. Если раствор содержит агрессивные анионы, например Cl^-, они будут концентрироваться в анодной области, приводя к ускорению коррозии в поре. Агрессивность среды в поре возрастает также из-за подкисления при гидролизе солей растворяющегося металла:

$$MeCl_2 + H_2O \rightarrow MeOHCl^+ + HCl. \qquad (1.9)$$

Таким образом, могут возникать значительные различия в концентрациях и коррозионной активности раствора по мере движения вглубь поры.

Отмечается возможность локальной (питтинговой) коррозии пористых материалов [5]. При этом образование и рост питтингов на пористых электродах также имеют некоторые особенности по сравнению с компактными материалами того же состава. Например, питтинговая коррозия на пористом никеле в слабощелочных растворах в присутствии хлор-ионов протекает с большим торможением, чем на компактном никеле. Потенциал питтингообразования на пористом никеле сильнее зависит от концентрации хлор-ионов, чем на компактном [5].

Если рассматривать коррозию не просто как потерю определенной массы металла, но и как снижение комплекса физико-механических свойств, то следует отметить еще одну особенность коррозии порошковых материалов. Для компактного материала скорость коррозии 0,1 мм/год является допустимой, а материал с такой скоростью коррозии относится к группе стойких (5-й балл по 10-балльной шкале коррозионной стойкости). Для порошкового спеченного материала, у которого радиусы контактов измеряются микрометрами, скорость коррозии 0,1 мм/год может привести к полному разупрочнению материала, если контакты будут разрушены коррозией [6].

1.3. Методы исследования коррозии пористых материалов

Для определения скорости коррозии порошковых материалов используется *весовой метод*, часто в сочетании с другими методами [7–9]. При этом используются показатели как уменьшения массы образцов, так и увеличения массы (за счет накопления продуктов коррозии в порах). Однако трудности, встречающиеся при удалении продуктов коррозии из пор, могут привести к искажению истинной картины коррозионного разрушения, определяемого по потере массы образца. Считают [10], что весовой метод может быть использован лишь для проведения сравнительных испытаний.

Определение скорости коррозии производят также по *анализу раствора* [11], *количеству выделившегося водорода* [12], *изменению электрического сопротивления образцов* [13, 14]. Уменьшение площади сечения межчастичных контактов в порошковых материалах вследствие коррозии приводит к возрастанию электросопротивления образцов. Метод электросопротивления дает верный результат, если образцы характеризуются небольшими размерами и простотой формы, что обеспечивает равномерную прессовку во всем объеме [6]. На основании измерений электрического сопротивления образцов может быть рассчитана скорость разъедания контактного сечения (мм/год) по формуле [5]

$$K_{\text{п}} = 8670\,\frac{d(\zeta - \zeta_1)}{t},$$

где d – средний диаметр частиц порошка, мм; t – время испытаний, ч; ζ – относительная величина межчастичных контактов до и после испытаний, $\zeta = \rho/\rho_0$, где ρ_0 – удельное электрическое сопротивление образцов с несовершенными контактами, приведенными к нулевой пористости [11].

Измерение механической прочности образцов также является косвенным методом оценки коррозионных разрушений. Если предположить, что скорости на поверхности сферических частиц и в месте контакта одинаковы, то относительное уменьшение сечения пористого порошкового материала под действием коррозионного разрушения в месте контакта частиц

будет наибольшим, что отразится и на механических свойствах материала. Коррозионные испытания данным методом весьма продолжительны. Коррозионную стойкость оценивают по величине потери прочности (в процентах от исходной прочности) за время 1000 ч при непрерывном пропускании агрессивной среды через поры [6].

Ускоренный метод заключается в обработке образцов в водном растворе 20 % HNO_3 + 1 % NaF при комнатной температуре в течение 1 часа (для сечений 0,5–3,0 мм). В качестве критерия оценки стойкости против межкристаллитной коррозии обычно используется измерение электросопротивления образцов после выдержки в указанном растворе.

Скорость коррозии пористых порошковых материалов в токовых единицах можно определить методом *поляризационного сопротивления*, основанном на измерении токов при малых поляризациях электрода [15]. Ток коррозии $I_{кор}$ определяется по формуле $I_{кор} = B/R_{п}$, где $R_{п}$ – поляризационное сопротивление. Коэффициент B определяется следующим образом:

$$B = \frac{b_a b_c}{2{,}3\left(b_a + b_c\right)},$$

где b_a и b_c – тафелевы наклоны анодной и катодной поляризационных кривых соответственно. Коэффициент B можно определить [16], измеряя катодный и анодный токи вблизи потенциала коррозии ($\Delta E = \pm 10$ мВ):

$$B = \frac{-\Delta E}{2{,}3 \lg\left(I_a / I_c\right)}.$$

Если на поверхности электрода имеется оксидная или адсорбционная пленка с большим омическим сопротивлением, то определяемое поляризационное сопротивление включает омическую составляющую $R_{ом}$. Омическую составляющую оценивают, анализируя осциллограммы при поляризации электрода прямоугольными гальваностатическими импульсами с амплитудой 20–50 мВ [17] или анализируя тафелевы участки анодных поляризационных кривых [15].

Для исследования пассивации пористых порошковых материалов в растворах электролитов, для получения информации о влиянии легирующих компонентов и защитных покрытий на пассивационные характеристики и коррозионную стойкость используют обычный *потенциостатический или потенциодинамический метод* [11].

2. КОРРОЗИЯ ПОРОШКОВЫХ СТАЛЕЙ

2.1. Коррозионные испытания в 25- и 58%-й азотной кислоте нержавеющих сталей в спеченном и деформированном состояниях

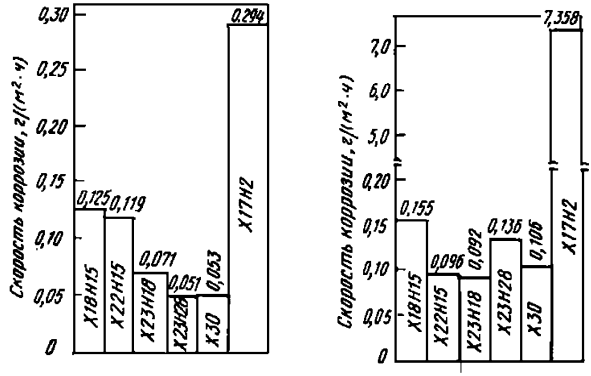
Высокая коррозионная стойкость нержавеющих сталей основана на явлении пассивации. Наличие в деформированных нержавеющих сталях неметаллических включений, а в спеченных – также и пор снижает их коррозионную стойкость. В работе [18] произведена оценка коррозионных свойств хромоникелевых и хромистых нержавеющих сталей как литых и деформированных, так и спеченных, имеющих различную пористость. Испытания проводили по стандартной методике – кипячением в колбах с обратным холодильником. Прокатанные листы подвергали термической обработке по оптимальным для каждой марки стали режимам, затем травлению с целью удаления окалины и далее шлифованию.

Деформированные стали в 25%-й HNO_3 при кипении в течение 48 ч корродируют с различной скоростью (рис. 1, *а*). Наиболее высокой коррозионной стойкостью обладают стали Х23Н28 и Х30 с однофазной γ- или α-структурой, а самой низкой – сталь Х17Н2 мартенситно-ферритного класса с двухфазной структурой α + γ: скорость ее коррозии примерно в 2,0–2,5 раза больше, чем аустенитной стали Х18Н15.

Скорость коррозии нержавеющих сталей в концентрированной 58%-й HNO_3 увеличивается, однако зависимость ее от содержания легирующих элементов сохраняется только у сталей Х18Н15, Х22Н15 и Х23Н18. Сталь Х23Н28, наиболее стойкая в 25%-й HNO_3, в концентрированной 58%-й HNO_3 из всех аустенитных сталей имеет самую низкую коррозионную стой-

кость (рис. 1, *б*). Наиболее стойкой в кипящей 58%-й HNO_3 является сталь Х23Н18.

На рис. 2 приведены скорости коррозии сталей Х18Н15 и Х17Н2, а также промышленной стали 1Х18Н9Т в зависимости от режимов обработки.



а *б*

Рис. 1. Скорость коррозии при кипении в 25%-й HNO_3 (*а*) и в 58%-й HNO_3 (*б*) в течение 48 ч деформированных нержавеющих сталей

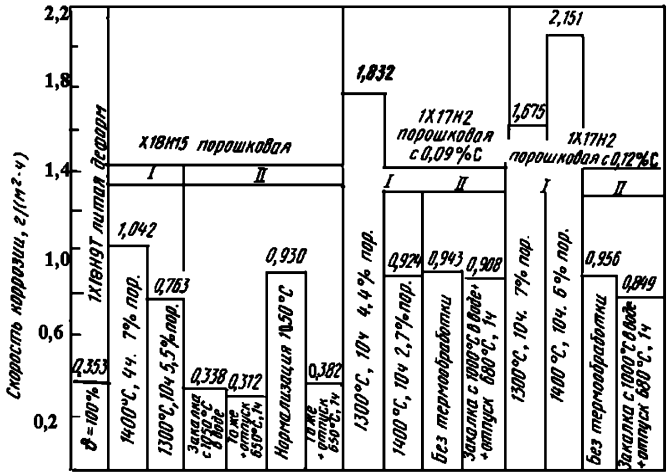


Рис. 2. Скорость коррозии при кипении в 56%-й HNO_3 в течение 50 ч нержавеющих сталей в зависимости от режимов спекания и термической обработки: *I* – спеченная; *II* – прокатная

Деформированная сталь Х18Н15 в закаленном состоянии по коррозионной стойкости превосходит сталь 1Х18Н9Т, полученную плавлением и деформацией. Такая высокая коррозионная стойкость порошковой стали возможна только при отсутствии пористости. Наличие 5,5–7,0 % пористости в спеченной стали Х18Н15 вызывает увеличение скорости коррозии примерно в три раза.

Сталь Х17Н2, термически обработанная по оптимальному режиму (закалка с 1000 °С в воде и отпуск при 680 °С), по коррозионной стойкости уступает закаленной с 1050–1100 °С в воде (аустенизация) стали Х18Н15. Наличие 2,7 % пор несколько увеличивает скорость коррозии стали Х17Н2 (примерно на 2 %), а при 4,4 % пористости скорость коррозии увеличивается вдвое. По мнению авторов работы [18], плотность конструкционных деталей из спеченных нержавеющих сталей, предназначенных для работы в агрессивных средах, должна быть высокой (~97–98 %).

Влияние пористости на коррозионную стойкость нержавеющих сталей исследовали на плоских образцах, спрессованных под давлением 500 МПа (5 т/см^2) и спеченных при 1100, 1200 и 1300 °С в течение 3 ч. Плотность спеченных образцов изменялась (в зависимости от марки стали) в следующих пределах:

$T_{сп}$, °С …….	1100	1200	1300
δ, % …….	67,6–74,3	76,1–88,4	81,1–93,2

Результаты испытаний этих образцов на общую коррозию при кипении в 58%-й HNO_3 в течение 48 часов приведены в табл. 1.

Аустенитные хромоникелевые стали с плотностью менее 85 % в кипящей 58%-й HNO_3 имеют низкую коррозионную стойкость: образцы, спеченные при 1100 °С (δ = 67,6–74,3 %) и при 1200 °С (δ = 76,1–78,0 %), за время испытаний полностью растворились. Исключение составляет образец стали Х23Н28 с плотностью 83 %, который растворился наполовину. Образцы, спеченные при 1300 °С (δ = 81,1–85,2 %), после испытания показали чрезвычайно большую потерю массы, а образец стали Х23Н18 полностью растворился. Это испытание не выявило закономерности, характерной для деформированных сталей, очевидно, в связи с различной плотностью металла.

Таблица 1

Результаты коррозионных испытаний
спеченных и деформированных нержавеющих сталей
на общую коррозию при кипении в 58%-й HNO_3
в течение 48 ч

Марка стали	Режим обработки	Плотность образцов		Скорость коррозии, г/(м^2·ч)
		ρ, г/см^3	δ, %	
Х18Н15	1	7,998	100,0	0,878
	2	6,504	81,3	120,336
	3	6,253	78,2	Образец растворился
Х22Н15	1	7,972	100,0	0,981
	2	6,793	85,2	93,477
	3	6,216	78,0	Образец растворился
	4	5,390	67,5	– » –
Х23Н18	1	7,969	100,0	1,517
	2	6,462	81,1	Образец растворился
	3	6,060	76,1	– » –
	4	5,920	74,3	– » –
Х23Н28	1	7,975	100,0	0,950
	2	6,641	83,2	71,677
	3	6,607	83,0	84,466
	4	5,622	70,5	Образец растворился
Х30	7	7,660	100,0	1,907
	2	7,144	93,2	7,984
	3	6,771	88,4	31,380
	4	5,386	70,3	Образец растворился
Х17Н2	8	7,781	100,0	1,314
	5	7,654	98,4	1,393
	6	7,455	95,8	3,745

Примечание. 1 – спекание при 1400 °С в течение 10 ч (ковка, прокатка, закалка с 1100 °С в воде); 2 – 1300 °С, 5 ч; 3 – 1200 °С, 5 ч; 4 – 1100 °С, 5 ч; 5 – 1400 °С, 10 ч; 6 – 1300 °С, 10 ч; 2–6 – испытывали в спеченном состоянии, без деформации; 7 – 1300 °С, 10 ч, ковка, прокатка, закалка с 700 °С, 1 ч; 8 – 1400 °С, 10 ч, ковка, прокатка, закалка с 1000 °С в воде + отпуск 680 °С, 1 ч.

В табл. 2 представлены результаты испытаний спеченных и деформированных нержавеющих сталей на общую коррозию при кипении в 25%-й HNO_3 в течение 48 ч.

Таблица 2

Коррозия деформированных нержавеющих сталей в кипящем 25%-м растворе азотной кислоты

Марка стали	Режим обработки	Плотность образцов		Скорость коррозии, г/(м^2·ч)
		ρ, г/см^3	δ, %	
Х18Н15	1	7,981	100,0	0,125
	2	5,822	72,9	8,623
	3	5,575	69,9	11,625
	4	5,835	73,1	11,361
Х22Н15	1	7,971	100,0	0,119
	2	6,303	79,1	3,974
	3	6,399	80,3	3,759
	4	5,908	74,1	8,130
Х23Н18	1	7,956	100,0	0,071
	2	6,746	84,8	1,031
	3	6,327	79,5	2,879
	4	5,438	69,0	8,108
Х23Н28	1	7,965	100,0	0,051
	2	6,843	85,9	0,369
	3	6,089	76,4	4,072
	4	5,938	74,6	5,402
Х30	7	7,633	100,0	0,053
	2	7,021	92,0	0,205
	3	6,358	83,3	1,394
	4	5,504	72,1	5,199
Х17Н2	8	7,781	100,0	0,294
	5	7,654	98,4	0,248
	6	7,455	95,8	0,916

См. примечание к табл. 1.

При кипении в течение 48 ч в 25%-й HNO_3 скорость коррозии значительно уменьшается. Однако высокопористая спеченная нержавеющая сталь и в этих условиях не обладает коррозионной стойкостью: скорость коррозии стали Х18Н15 с пористостью 30 % в 100 раз выше, чем стойкость той же стали после деформации (прокатки) и термической обработки (см. табл. 2).

Низкая коррозионная стойкость высокопористых нержавеющих сталей, практически не сопоставимая с компактной сталью, объясняется чрезвычайно развитой поверхностью в результате наличия сообщающихся пор.

Таким образом, порошковые деформированные нержавеющие стали по коррозионной стойкости в кипящей 25- и 56–58%-й азотной кислоте практически не уступают сталям тех же составов, полученным плавлением и деформацией.

Деформированная мартенситно-ферритная сталь Х17Н2 с двухфазной структурой ($\alpha + \gamma$) по сравнению с аустенитными сталями Х18Н15, Х23Н28 и т.п. и ферритной сталью Х30, имеющими однофазную структуру (γ или α), характеризуется гораздо более низкой коррозионной стойкостью.

Пористость отрицательно влияет на коррозионную стойкость. Образцы с пористостью 15 % абсолютно не стойки в кипящей 58%-й HNO_3. Скорость коррозии в кипящей 25%-й HNO_3 стали Х18Н15 с пористостью 30 % в 100 раз больше, чем компактной деформированной стали. Скорость коррозии спеченной стали резко возрастает с увеличением пористости: для образцов с 5,5–7,0%-й пористостью – в три раза, с 4,4%-й пористостью – вдвое, а с 2,7%-й пористостью – 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%-й пористостью наблюдается только закрытая пористость.

Из этого следует, что конструкционные детали из спеченных нержавеющих сталей, предназначенные для работы в агрессивных средах, должны иметь минимальную пористость, не превышающую 3 %.

Хромистая порошковая сталь марки Х13 с пористостью 4 % в 25%-м растворе азотной кислоты при температуре кипе-

ния корродировала со скоростью 0,92 г/(м^2·ч). В 5%-м растворе азотной кислоты при 50 °С скорость коррозии этой же стали составила 0,67 г/(м^2·ч). Кипячение этой стали в 42%-м растворе $MgCl_2$ дает показатель коррозии 1,0 г/(м^2·ч).

Хромоникелевая порошковая сталь марки Х18Н15 пористостью 30,5 % при кипячении в 25%-м растворе азотной кислоты показала скорость коррозии 8,1 г/(м^2·ч), а компактная – на два порядка ниже – 0,07 г/(м^2·ч). Пористость 20,2 % при кипячении в 25%-м растворе HNO_3 дает скорость коррозии этой же стали уже 0,45 г/(м^2·ч), а в более концентрированной 58%-й кислоте компактная сталь при кипячении растворяется со скоростью 0,14 г/(м^2·ч). Концентрированная азотная кислота способствует пассивации хромоникелевой стали, поэтому ее скорость коррозии ниже, чем в более разбавленной кислоте, несмотря на кипячение.

Хромоникелевая нержавеющая сталь 304L (США), соответствующая отечественной марке стали 03Х18Н11, с пористостью 10,9 % в 40%-м растворе азотной кислоты теряла 0,15 % от первоначальной массы образца, а с пористостью 17,3 % – уже в 4 раза больше.

Таким образом, эти сравнительные данные свидетельствуют о том, что увеличение пористости значительно понижает кислотоустойчивость сталей. Однако, если пористость мала и не превышает 1–3 %, что достигается горячим прессованием в вакууме, коррозионная стойкость нержавеющих сталей может даже превышать стойкость прокатных литых материалов этого же класса [18]. Кроме того, в ряде случаев пористость обладает технологическим преимуществом при повышении степени легированности порошковой стали. Наличие пористости позволяет вводить азот, который оказывает положительное влияние на свойства высокохромистых сталей, в которых он уменьшает величину зерна, увеличивает ударную вязкость. В хромоникелевых нержавеющих сталях азот как аустенитообразующий элемент позволяет уменьшить содержание дефицитного никеля.

Углерод, как известно, оказывает отрицательное влияние на коррозионную стойкость литых нержавеющих сталей, образуя с хромом устойчивые карбиды и создавая тем самым зоны,

обедненные хромом и подверженные интенсивной коррозии типа ножевой. При изготовлении порошковых нержавеющих сталей карбидообразование можно практически исключить [19].

2.2. Коррозионная стойкость порошковых материалов в солянокислых средах

Изучена [20] коррозионная стойкость мартенситно-стареющей нержавеющей стали Х13Н15М2Д3Б в 3%-м растворе NaCl. Степень коррозионного разрушения определяли по увеличению массы образцов после испытаний. Установлено, что коррозионная стойкость спеченных сталей не ниже стойкости литой стали Х18Н10Т. Исследования показали возможность получения спеченных мартенситно-стареющих нержавеющих сталей путем механического смешивания на основе чистых порошковых компонентов с высокими механическими свойствами и достаточной коррозионной стойкостью.

Коррозионную стойкость материалов осуществляют введением в их состав определенных количеств легирующих элементов [21].

В табл. 3 приведен состав исследованных материалов.

Таблица 3

Состав исследованных материалов [21]

Материал	Химический состав, мас. %
Сталь 35	C – 0,32–0,40; Fe – остальное
Серый чугун	C – 2,8–3,8; Si – 0,5–5,0; Mn – до 0,8–1,2; Fe – остальное
Аустенитный чугун «нирезист»	C – 3; Ni – 13,5–17,5; Cu – 5,5–7,5; Mn – до 0,8–1,2; Cr – 1,5–2,5; Si – 0,5–5,0; Fe – остальное
Сталь 12Х18Н9Т	C – до 0,12; Ni – 8,0–9,5; Cr – 17–19; Ti – 0,8; Fe – остальное
Сталь порошковая ЖГр1	C – 1; Fe – остальное
Сталь порошковая ЖГр1Д3	C – 1; Cu – 3; Fe – остальное

Окончание табл. 3

Материал	Химический состав, мас. %
Сталь порошковая ЖГр1Д15	C – 1; Cu – 15; Fe – остальное
Сталь порошковая ЖГр1,5Х2М	C – 1,5; Cr – 2; Mo – 1; Fe – остальное
Сталь порошковая ЖГр1,5Х5М	C – 1,5; Cr – 5; Mo – 1; Fe – остальное
Сталь порошковая ЖГр1,5Н15Х2С2Д7	C – 1,5; Ni – 15; Cu – 6,5; Cr – 2; Si – 2; Fe – остальное
Сталь порошковая Х12	C – до 0,3; Cr – 12; Fe – остальное
Сталь порошковая Х18Н12	C – до 0,3; Cr – 18; Ni – 12; Fe – остальное
Сталь порошковая Х18М	C – до 0,3; Cr – 18; Mo – 1; Fe – остальное
Сталь порошковая Х18Н12М2	C – до 0,3; Cr – 18; Ni – 12; Mo – 2,5; Fe – остальное

Примечание. Разработчик и изготовитель указанных в табл. 3 порошковых материалов ЗАО «Новомет-Пермь».

Из рис. 3 видно, что при всех температурах литая сталь 35 имеет самые низкие показатели коррозии. А самые высокие скорости коррозии показала порошковая сталь ЖГр1, не имеющая в своем составе легирующих антикоррозионных компонентов. Даже при комнатной температуре скорость ее растворения составила 95 г/(м^2·ч), что в 1,2 раза выше, чем у серого чугуна, и в 15 раз выше, чем у стали 35. Введение меди в состав шихты способствовало резкому снижению скорости коррозии порошковых образцов. Скорость коррозии стали ЖГр1Д3 (содержание меди 3 %) при 20 °С, например, составила не более 30 г/(м^2·ч), что в ~2,5 раза ниже, чем у серого чугуна и в 3 раза ниже, чем для исходной стали ЖГр1. Увеличение содержания меди до 15 % привело при комнатной температуре к дальнейшему снижению скорости коррозии порошкового материала. Однако при повышении температуры до 60–80 °С скорости коррозии образцов из стали ЖГр1Д15 прак-

тически сравнялись. Легирование углеродистой стали хромом и молибденом (ЖГр1,5Х2М) вызывает снижение скорости коррозии при 40 °С почти до уровня компактной стали 35. Это связано в первую очередь с молибденом, так как дальнейшее увеличение содержания хрома до 5 % снижает коррозионную стойкость образцов.

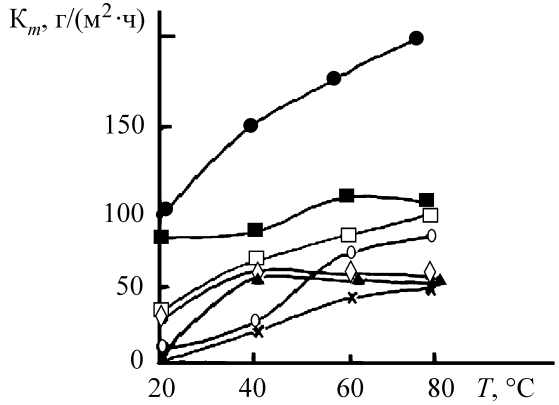


Рис. 3. Влияние температуры на коррозионную стойкость литых и порошковых материалов в растворе NACE (5 % NaCl и 3 % HCl в воде): ● – ЖГр1; ■ – Серый чугун; □ – ЖГр1,5Х5М; ◊ – ЖГр1Д3; ▲ – ЖГр1Д15; о – ЖГр1,5Х2М; × – Сталь 35

Высокие скорости коррозии порошковых сталей обусловлены наличием пористости (до 20–30 %), увеличивающей активную поверхность материала, контактирующую с агрессивной средой. В пористых телах растворение металла или его окисление (в аэрируемых системах) осуществляется на их внешних и внутренних поверхностях одновременно. Поры служат также местами развития щелевой (или подосадковой) коррозии при застое электролита, что также увеличивает общую скорость коррозии порошковых материалов. Растворимость стали ЖГр1Д15 при комнатной температуре в 3,7 раза выше, чем нелегированной литой стали 35. С повышением температуры скорость коррозии испытанных материалов закономерно возрастает вследствие усиления диффузионных про-

цессов у поверхности металла и в каналах пор. Наибольший прирост скорости коррозии наблюдается у порошковой стали, а наименьший – у чугуна. Авторы работы [21] объясняют этот факт тем, что на поверхности чугуна идет накопление графита по мере растворения при нагреве, который экранирует поверхность от дальнейшего растворения. Однако скорость растворения компактного чугуна остается достаточно высокой, уступая лишь скорости растворения порошковой нелегированной стали ЖГр1.

Влияние пористости порошковой легированной медью стали ЖГр1Д15 изучено [21] в растворе NACE при повышении температуры от комнатной до 80 °С. Установлено, что 20%-я пористость вызывает наиболее высокие скорости растворения лишь при комнатной температуре. Снижение пористости в 2 раза (до 10 %) уменьшает скорость коррозии почти в 10 раз с 11 до 0,94 г/(м^2·ч). Повышение температуры рабочего раствора резко уменьшает положительный эффект повышения плотности материала, так что при 60 °С и выше все образцы имели одинаковую скорость коррозии 55–57 г/(м^2·ч) в исследуемом интервале пористости П = 10–20 %.

Для защиты от коррозии порошковых сталей применяют пропитывающие композиции ПК-80 (кремнийорганическое соединение в органическом растворителе), МС-17 (алкидностирольная смола в органическом растворителе) и ПВС (поливиниловый спирт) [22, 23]. В пластовых водах защитный эффект этих композиций не ниже 90 %.

Износостойкие порошковые стали применяют для изготовления рабочих органов погружных электрических центробежных насосов при добыче нефти. С целью защиты от кислотной коррозии при кислотных обработках скважин исследовали влияние ингибитора коррозии КИ-1 на коррозию порошковой стали ЖГр1Д15 в растворе NACE [21]. Добавка 5 % ингибитора к раствору NACE снижала скорость коррозии примерно в 10 раз, защитный эффект составил 90–94 % при 20–40 °С. Водорастворимый ингибитор вместе с рабочим раствором заполнял поровые каналы образца, создавая на их стенках и на поверхности образца защитную гидрофобную пленку из азотсодержащих длинноцепных углеводородных радикалов. Эта пленка препятствовала контакту агрессивной жидкости

с металлом, обеспечивая его высокую степень защиты. Однако при дальнейшем повышении температуры раствора до 80 °С происходила десорбция ингибитора, и его защитный эффект снижался [21].

Опробован способ защиты от коррозии – пропитка спеченных заготовок медным расплавом. При температуре выше 1080 °С медный расплав под действием капиллярных сил проникает в поры, полностью заполняя некоторые из них; взаимодействует с железной матрицей, образуя твердый раствор, и растекается по поверхности образца, создавая плакирующий слой. Пропитанные медью детали обладают повышенными прочностными и противоизносными характеристиками. Это важно при использовании их в узлах трения, встречающихся также в электрических циркуляционных насосах. Результаты коррозионных испытаний представлены на рис. 4.

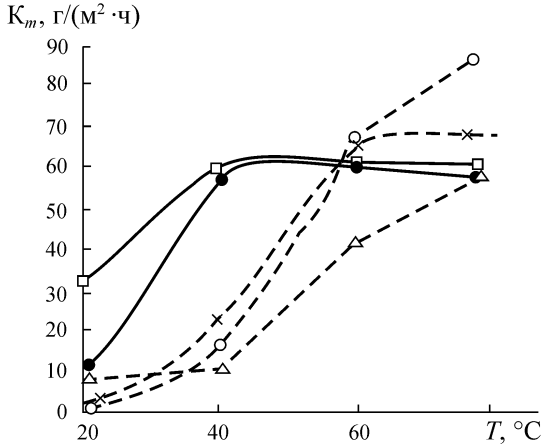


Рис. 4. Влияние меди на коррозионную стойкость порошковых железоуглеродистых сталей в среде NACE: □ – ЖГр1Д3; ● – ЖГр1Д15; Δ – ЖГр1Д15-Пр; × – ЖГр1Д18-Пр; ▫ – ЖГр1Д22-Пр

При T = 20 °С для стали, содержащей 15 % меди, была характерна скорость коррозии 9,3 г/(м^2·ч) независимо от способа введения меди. С повышением температуры испытаний скорость коррозии пропитанных образцов возрастала гораздо медленнее по причине меньшей пористости. Однако при 80 °С ско-

рости коррозии пропитанных и непропитанных образцов вновь сравнялись. Увеличение количества меди за счет пропитки до 18 и 22 % способствовало дальнейшему снижению коррозии при комнатной температуре. Скорость коррозии стали ЖГр1Д22 составила 0,73 г/(м^2·ч), что в ~50 раз меньше, чем для стали ЖГр1Д3 и в ~13 раз меньше, чем для исходной стали ЖГр1Д15.

Однако при повышении температуры среды до 60–80 °С выявилась обратная зависимость: чем больше содержание меди в стали, тем выше скорость ее коррозии. Под действием хлорионов, катионов водорода медное покрытие при высоких температурах теряет сплошность и растворяется. Агрессивные компоненты, проникая через дефекты в покрытии, способствовали быстрому увеличению числа локальных микрогальванопар. Медное покрытие при контакте с защищаемым (Fe – Cu – C)-сплавом по своей электрохимической природе выступает в роли катода. Поэтому при повышении температуры от 20 до 80 °С скорость растворения основы увеличивается в несколько десятков раз.

Пропитка же хромомолибденовых сталей в полосе температур 20–80 °С имела только положительный эффект (рис. 5). В этом случае наблюдался синергетический эффект положительного влияния пропитки медным расплавом и введения легирующих элементов в состав шихты.

Метод повышения коррозионной стойкости материалов путем введения в состав определенных количеств легирующих элементов традиционен и широко используется в промышленности. В качестве легирующих элементов в основном применяют хром, кремний, титан, повышающие пассивируемость анодной фазы сплавов (в частности, железа); никель, молибден и медь для увеличения термодинамической устойчивости. Помимо химической стойкости введение данных элементов позволяет повышать пластичность, прочность, твердость материалов и т.д. (в зависимости от назначения изделия). Легирующие компоненты положительно влияют не только на механические свойства, но и на кинетику «залечивания» пор и других дефектов кристаллической структуры, а также на усадку порошковых сталей при спекании.

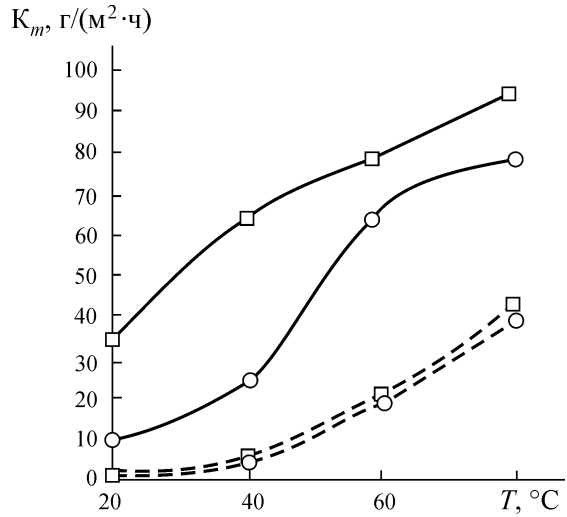


Рис. 5. Влияние пропитки медью на коррозионную стойкость порошковых легированных сталей в среде NACE: □ – ЖГр1,5Х5М; ▯ – ЖГр1,5Х2М; ---□--- ЖГр1,5Х5МД15-Пр; ---▯--- ЖГр1,5Х2МД15-Пр

Использование порошковых нержавеющих сталей и стали ЖГр1,5Н15Х2С2Д7, содержащих в своем составе значительное количество антикоррозионных металлических присадок, повышает коррозионную стойкость этих материалов при комнатной температуре (в ~ 9 раз по сравнению со сталью ЖГр1Д15). Однако не все присадки действуют одинаково. Так, введение больших количеств хрома (стали Х12, Х18М), не пассивирующегося в неокислительных кислотах и (из-за большой разности потенциалов с железом основы) быстро растворяющегося в HCl, стимулирует коррозию даже при 20 °С. Скорость коррозии стали ЖГр1Д15 составляет 13,15 г/(м^2·ч), а стали Х12 – 75,2 г/(м^2·ч). Высокая скорость коррозии в солянокислом растворе присуща и компактным хромистым сталям.

Катодные же присадки никеля и молибдена, стойких в условиях коррозии с водородной деполяризацией, заметно тормозят растворение пористых материалов. Однако, несмотря на это, различия в скоростях коррозии между порошковыми

и литыми материалами все равно достигают нескольких десятков раз. При 40 °С скорость коррозии порошковой стали Х18Н12М2Т составляет 6,12 г/(м^2·ч), а скорость коррозии компактной стали 12Х18Н9Т – 0,13 г/(м^2·ч), т.е. скорость порошковой стали выше компактной примерно в 60 раз. При 80 °С скорость коррозии порошковой стали ЖГр1,5Н15Х2С2Д7 составляет 61,4 г/(м^2·ч), а скорость коррозии нирезиста – 3,5 г/(м^2·ч), т.е. различие составляет ~ 18 раз.

Для уменьшения скорости коррозии высоколегированных порошковых сталей при повышенных температурах в агрессивной солянокислой среде проведена дополнительная пропитка образцов медным расплавом. Если в качестве легирующего компонента применяется одна медь, то данный способ защиты при высокой температуре оказывается неэффективным по причине пробоя защитного покрытия и интенсивного растворения металла под ним.

Пропитка медным расплавом порошковых сталей, особенно легированных катодными элементами, оказывается наиболее эффективной. Порошковая сталь ЖГр1,5Н15Х2С2Д7, пропитанная медным расплавом, по своей коррозионной стойкости превосходит даже традиционно применяемый для рабочих органов электрических центробежных насосов чугун нирезист. При этом гидроабразивная износостойкость радиального подшипника, изготовленного из порошковой стали, в 4 раза выше. Кроме того, при повышении температуры рабочего электролита защитный эффект медного расплава практически не снижается: при 20 °С он составляет 99 %, а при 80 °С – 98 %. Последнее обстоятельство важно для эксплуатации деталей электрических центробежных насосов.

Таким образом, рациональным методом защиты порошковой стали считается пропитка их медью. Для работы в агрессивных солянокислых средах при комнатной температуре рекомендованы меднохромомолибденовые стали, а при повышенной – сталь ЖГр1,5Н15Х2С2Д7, пропитанная медным расплавом [21].

2.3. Исследование коррозии пористой порошковой стали 316L методом электрохимического импеданса

В работе [25] исследовано коррозионное поведение компактной и порошковой аустенитной нержавеющей стали 316L с пористостью 15, 20 и 38 % методами спектроскопии электрохимического импеданса и гравиметрии.

В качестве исходного материала для получения спеченной нержавеющей стали 316L (18 % Cr, 12 % Ni, 2,5 % Mo) использовали порошок марки шведской фирмы *Höganäs*. Размер частиц порошка составлял 10–150 мкм. При давлениях 1,5, 4,7 и 8,0 т/см^2 получали цилиндрические образцы диаметром 15 и высотой 6,5 мм с пористостью 15, 20 и 38 % соответственно. Образцы спекали в атмосфере диссоциированного аммиака в проходной печи СЮН-2,5 при температуре 1150 ± 10 °С с периодом толкания 20 мин.

Рабочей поверхностью спеченных образцов при импедансных измерениях служил торец цилиндра Ø15 мм. Нерабочая поверхность образца изолировалась фторопластовым держателем. Измерения проводили при комнатной температуре в условиях естественной аэрации растворов без перемешивания. Рабочие растворы: 1) кислый раствор состава 3 % HCl + + 5 % NaCl (согласно ASTM B117-97), удельная электропроводность к = 0,288 (Ом·см)$^{-1}$; 2) пластовая вода состава 113 г/л Cl^-, 12 г/л Ca^{2+}, 3,4 г/л Mg^{2+}, 55,7 г/л $K^+ + Na^+$, 99 мг/л SO_4^{2-}, 55 мг/л HCO_3^-, 4,5 мг/л Fe^{3+}, 6,7 мг/л H_2S, 1,0 мг/л O_2; общая минерализация 184,8 г/л, плотность 1,135 г/мл, pH 6,0; к = 0,0436 (Ом·см)$^{-1}$.

Графики импеданса на комплексной плоскости (годографы импеданса) для порошковой стали представлены на рис. 6.

В растворах HCl + NaCl образцы с пористостью 15 и 20 % дают одинаковые графики импеданса на комплексной плоскости (годографы импеданса), имеющие почти прямолинейные растянутые участки вдоль оси Z' в области низких частот. Такую зависимость авторы работы [24] объясняют тем, что в глубине пор, куда проникает переменный ток с частотой $f \to 0$, сопротивление границы раздела стенка поры – раствор первоначально выше, чем вблизи устьев. При увеличении времени

выдержки образца в растворе распределение скорости коррозии по длине пор, по-видимому, выравнивается, и указанный участок годографа в области инфранизких частот исчезает. Предел импеданса таких образцов при $f \to 0$ снижается в солянокислом растворе с увеличением выдержки. Это снижение может быть связано с медленным растворением оксидных соединений на стенках пор и увеличением истинной корродирующей поверхности (например, путем расширения пор и перехода части закрытых пор в открытые).

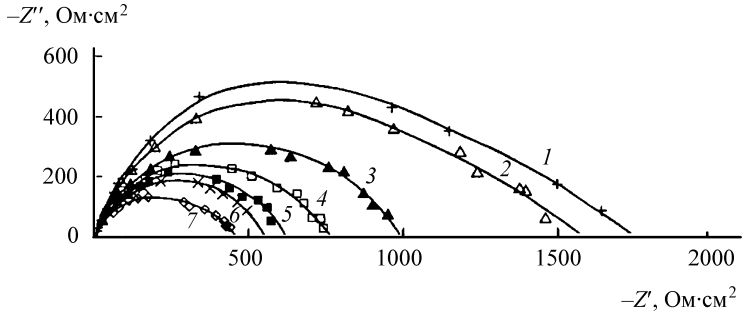


Рис. 6. Годографы импеданса порошковой стали 316L (П = 15 %) при свободной коррозии в растворе 3 % HCl + 5 % NaCl при различных *t*, ч: *1* – 2; *2* – 4; *3* – 24; *4* – 48; *5* – 72; *6* – 96; *7* – 145

Для электродов с пористостью 38 % в растворе HCl + NaCl годограф импеданса (рис. 7) представляет собой сочетание двух полуокружностей при малых временах выдержки. При больших временах выдержки годограф характеризуется прямолинейным участком при высоких частотах, переходящим в полуокружность при низких частотах, т.е. в соответствии с лимитирующей стадией переноса заряда теории пористых электродов. Предел импеданса Z_0 при $f \to 0$ увеличивается во времени, что обусловлено, по-видимому, постепенным заполнением пор газообразным водородом, выделяющимся при кислотной коррозии. В относительно крупных порах стали с пористостью 38 % пузырьки водорода образуются легче, чем в тонких.

В воде нефтяного пласта (которая близка к нейтральной) годограф импеданса порошковой стали 316L имеет спрямлен-

ный участок в области высоких частот и дугу окружности в области низких (рис. 8). Первый, как и в кислом растворе, по-видимому, связан с сопротивлением раствора в порах, а дуга – с диффузионными и адсорбционными процессами.

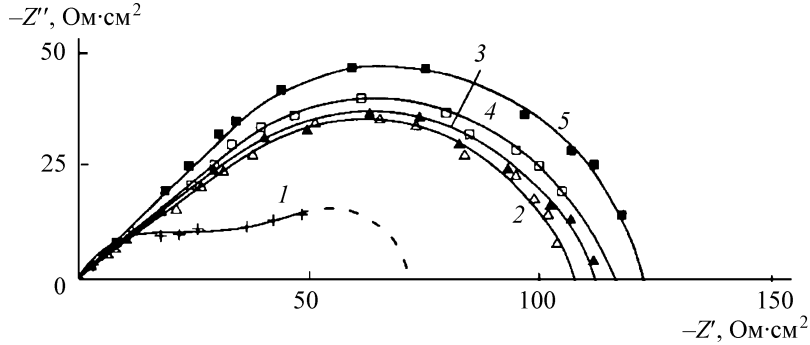


Рис. 7. Годографы импеданса порошковой стали 316L (П = 38 %) при потенциале коррозии в растворе 3 % HCl + 5 % NaCl при различных *t*, ч: *1* – 2; *2* – 16; *3* – 24; *4* – 48; *5* – 96

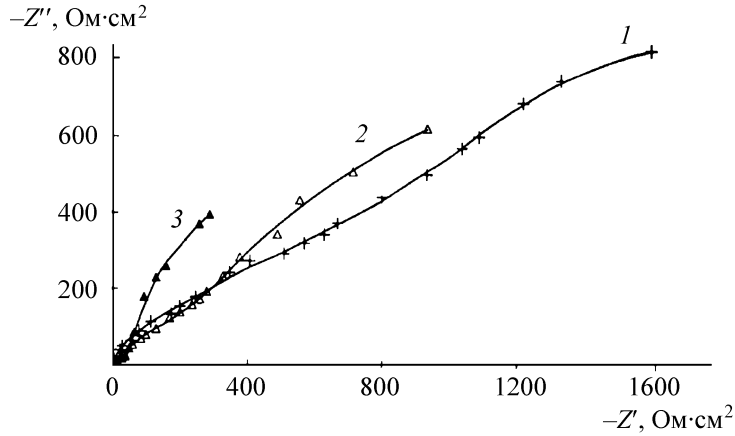


Рис. 8. Годографы импеданса порошковой стали 316L при потенциале коррозии в пластовой воде при *t* = 24 ч. Пористость образцов стали, %: *1* – 15; *2* – 20; *3* – 38

При измерении импеданса пористых электродов существенное значение имеет соотношение между длиной пор L и глубиной проникновения λ переменного тока в пористый электрод. При длине поры $L >> \lambda$ импеданс пористого электрода с точностью до постоянного множителя равен квадратному корню из импеданса гладкого электрода, а угол сдвига фаз φ вдвое меньше, чем у гладкого. Если же, наоборот, $\lambda >> L$, то все участки пористого электрода становятся равнодоступными при измерениях и пористый электрод ведет себя, как гладкий. Выполнение условия $L >> \lambda$ характерно для высоких частот переменного тока.

Анализ фазового угла φ электродного импеданса в области высоких частот показывает, что тангенс угла наклона начальных участков годографов импеданса стали 316L с пористостью меньше 20 % в HCl + NaCl, как правило, превышает 2. Если на гладком электроде лимитирующей стадией процесса является перенос заряда, то при $f \to \infty$ фазовый угол стремится к 90°. Следовательно, пористый электрод при таком же механизме процесса должен был бы иметь $\mathrm{tg}\varphi = 1$, но это заметно ниже экспериментальных значений (если не считать сталь с пористостью 38 %. Установлено, что $\mathrm{tg}\varphi$ высокочастотного импеданса порошковой стали в солянокислом растворе уменьшается с увеличением ее пористости и имеет тенденцию к увеличению по ходу экспозиции.

Причина занижения теоретического фазового угла кроется, очевидно, в значительности вклада фронтальной поверхности, находящейся между устьями пор, в измеряемый импеданс электрода, особенно в случаях его минимальной пористости (15 %). В результате свойства суммарного измеряемого импеданса, включая и фазовый угол, по-видимому, промежуточны между характерными для гладкого и пористого электродов (по крайней мере при высоких частотах). Повышенный, в сравнении с теоретическим, фазовый угол импеданса порошковой стали может включать в себя и компонент, связанный с зависимостью параметров импеданса границы стенка поры – раствор от координаты вдоль поры.

В нейтральном растворе начальные участки годографов в области высоких частот имеют значительно меньший наклон,

чем в кислом. Диффузионному контролю коррозии в пластовой воде соответствует теоретическое значение φ = 45°/2, т.е. tgφ = 0,414. К этому близко значение tgφ = 0,5 для пористости 38 %, однако в целом экспериментальные значения выше теоретических. Причина может заключаться во вкладе кинетического контроля в области высоких частот или в значимости фронтальной поверхности электрода.

Предел импеданса Z_0 при $f \to 0$ у непористых электродов отождествляется с поляризационным сопротивлением R_p и является мерой скорости коррозии. Скорость коррозии $i_{кор}$ можно рассчитать по соотношению

$$i_{кор} = \frac{B}{R_p}, \qquad (2.1)$$

где $B = \dfrac{b_a b_c}{2{,}3\left(b_a + b_c\right)}$, b_a и b_c – значения тафелевых наклонов анодной и катодной поляризационных кривых соответственно.

Для литой стали 316L с механически зачищенной поверхностью рассчитанная таким образом плотность тока коррозии и вычисленная по ней скорость коррозионной потери массы K_m^- согласуются весовыми определениями K_m^-; так, из импедансных данных (по усредненной за 48 ч величине $R_p = Z_0$) была получена скорость коррозии 0,14 г/(м^2·ч), а непосредственно из весовых измерений – 0,16 г/(м^2·ч).

В величину предела импеданса Z_0 пористых электродов кроме поляризационного сопротивления входит составляющая, определяемая сопротивлением раствора электролита в порах электрода. Низкочастотный предел импеданса, не связанный с межфазовыми процессами, содержит слагаемое $\Omega = 2/3(\rho L/rs)$. Здесь ρ – удельное сопротивление раствора; r – радиус пор; s – удельная поверхность; L – длина поры. Необходимое для расчета скорости коррозии поляризационное сопротивление находят по разности

$$R_p = Z_0 - \Omega. \qquad (2.2)$$

Величину Ω находят по величине отрезка, отсекаемого на оси ординат линейной зависимости действительной Z' и мни-

мой Z'' составляющей импеданса, т.е. на графике зависимости Z' от Z''/ω (рис. 9). Здесь ω – частота переменного тока.

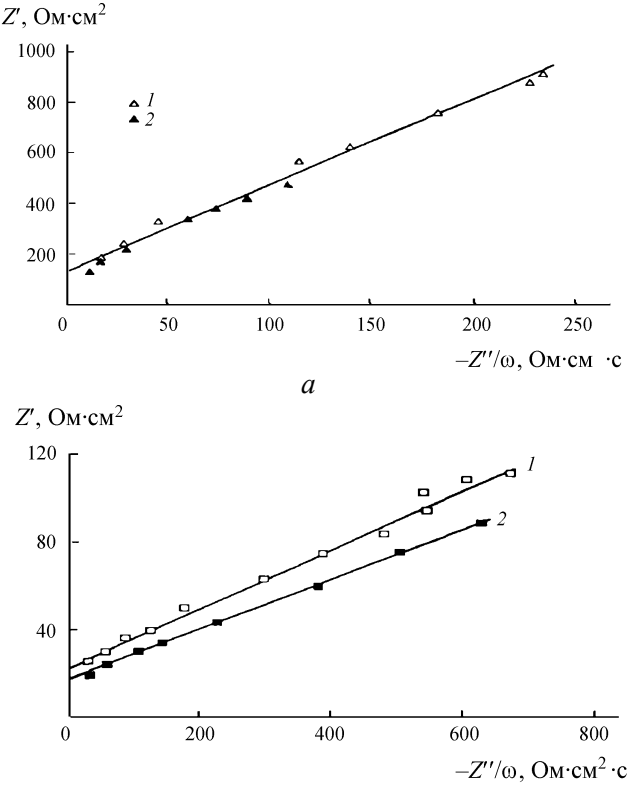


Рис. 9. Зависимость Z' от $-Z''/\omega$ для порошковой стали 316L с пористостью 15 % (*а*) и 38 % (*б*) в растворе NACE при t = 24 ч (*1*) и 96 ч (*2*)

Для корродирующих электродов из порошковой стали 316L в растворе HCl + NaCl слагаемое Ω тем меньше, чем больше пористость электрода. При малой пористости Ω практически не зависит от времени в изученном диапазоне времен t, (см. рис. 9, *а*), а при пористости П = 38 % наблюдается небольшое снижение Ω во времени (см. рис. 9, *б*).

Маловероятно, что в нейтральном растворе пластовой воды была применима модель межфазного импеданса в виде па-

раллельного соединения сопротивления и емкости двойного слоя. В связи с этим величину Ω порошковой стали 316L в пластовой воде определяют не описанным выше графическим способом, а как произведение Ω для стали той же пористости в кислом растворе на отношение удельных сопротивлений двух растворов.

После внесения поправки на Ω вычисляют скорость коррозии пористых электродов. При расчете B, входящего в уравнение (2.1), для пористых электродов можно определить величины b_a и b_c для гладкого электрода, а для перехода к пористым электродам умножить их на 2. Тафелевы наклоны можно также непосредственно определить путем поляризационных измерений на пористом электроде в данной среде. Полученное таким образом значение B для порошковой стали 316L в растворе HCl + NaCl закономерно изменялось с пористостью и составляло 30, 25 и 19 мВ для пористости 15, 20 и 38 % соответственно. В нейтральном растворе B равно 28 мВ.

В солянокислом растворе скорость коррозии растет с увеличением пористости электродов (рис. 10), различия особенно заметны при малых временах экспозиции.

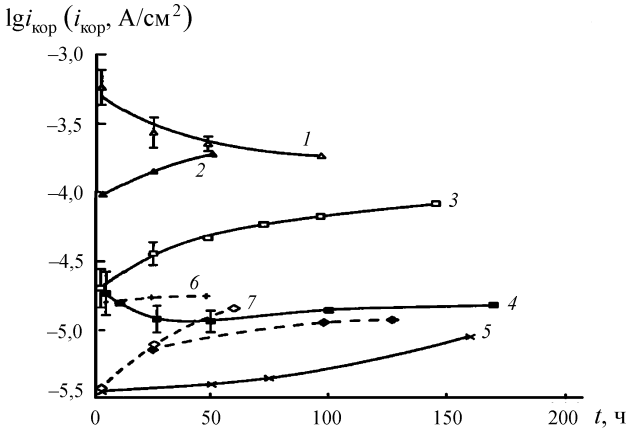


Рис. 10. Зависимость плотности тока коррозии, найденная импедансным методом, от времени выдержки образцов стали 316L в растворах: *1–5* – 3 % HCl + 5 % NaCl; *6–8* – пластовая вода. Пористость, %: *1*, *6* – 38; *2*, *7* – 20; *8* – 15; *4*, *5* – 0. Кривая *4* относится к литой шлифованной стали; кривая *5* – к компактной стали после термообработки в диссоциированном аммиаке

Известны случаи разного влияния пористости на скорость коррозии порошковых материалов: для железографита ЖГр3 при П > 15 % коррозия материала прямо пропорциональна пористости, а для титана скорость коррозии с увеличением пористости уменьшается. При больших *t* происходит сближение токов коррозии для образцов с различной пористостью (см. рис. 10, кривые *1–3*). Скорость коррозии компактной стали 316L со свежеобразованной поверхностью, полученной механической обработкой на шлифовальной бумаге с размером зерна абразива 10 мкм, при малых *t* близка к скорости коррозии порошковой стали с П = 15 %.

Если же компактную сталь со шлифованной поверхностью подвергнуть той же термообработке, которую проходят образцы порошковой стали при спекании, то скорость коррозии компактной и порошковой стали с пористостью 15 % различается примерно на порядок величины во всем изученном интервале *t* (см. рис. 10, кривые *3*, *5*).

Результаты коррозионных испытаний образцов в растворе HCl + NaCl весовым методом (табл. 4) качественно согласуются с результатами импедансных измерений. Видно, что увеличение пористости порошковых образцов ведет к повышению скорости их растворения: скорость коррозионной потери массы K_m^- при П = 38 % через 24 часа выдержки в растворе в 33 раза выше, чем при П = 15 %. Изменение же скорости коррозии образцов во времени носит неоднозначный характер. Для П = 20 и 38 % величина K_m^- с увеличением продолжительности выдержки в солянокислом электролите уменьшается и становится независимой во времени. Для пористости 15 %, в согласии с данными импедансных измерений, K_m^- во времени возрастает.

В пластовой воде скорость коррозии, найденная импедансным методом, также увеличивается с увеличением пористости, но эти изменения менее значительны, чем в кислом электролите (см. рис. 10).

При всех трех значениях пористости скорость коррозии порошковой стали в нейтральном растворе медленно возрастает со временем нахождения образцов в растворе; при П = 38 % это выражено слабее всего (см. рис. 10, кривая *6*).

Таблица 4

Значения скорости коррозии порошковой стали 316L в растворе 3 % HCl + 5 % NaCl, по результатам весовых измерений

Пористость П, %	Время выдержки образца в растворе, ч	K_m^-, г/(м^2·ч)
0	24	0,29
	48	0,16
15	2	0,12
	6	0,53
	12	0,69
	24	0,79
20	2	15,20
	6	6,80
	12	6,30
	24	6,20
	48	6,20
38	2	67,20
	6	46,60
	12	34,80
	24	36,60
	48	22,20

В пластовой воде (t = 24 и 48 ч) масса образцов с П = 15 и 20 % во время испытаний увеличивается вследствие невозможности полной очистки пор от продуктов коррозии. При П = 38 % весовой метод дает $K_m^- \approx 0{,}3$ г/(м^2·ч). Поскольку в зависимости от пористости материала может происходить как увеличение, так и уменьшение массы корродирующего образца, следует сделать вывод, что надежное определение скорости коррозии порошковой стали 316L в пластовой воде весовым методом невозможно.

Скорость коррозии в расчете на видимую поверхность стали с пористостью 38 % больше, чем стали с П = 15 %. Уве-

личение скорости при увеличении пористости в основном связано с увеличением истинной поверхности электрода. Известно, что удельная поверхность порошковых спеченных материалов с увеличением пористости растет. Например, у образцов титана с пористостью 40 % удельная поверхность примерно втрое больше, чем у образцов с пористостью 21 %. Близкое к этому соотношение величин удельной поверхности наблюдали для пористого титана с П = 40 и 20 %. При значениях П = 38 и 15 % различие в удельной поверхности, по-видимому, будет выше трехкратного. Поэтому скорости коррозии, рассчитанные на истинную поверхность, будут различаться значительно меньше, чем взятые на видимую поверхность. Для образца стали с пористостью 38 % было получено значение удельной поверхности 950 $см^{-1}$. По порядку величины это значение удельной поверхности близко к значению для порошкового титана с пористостью 21 %. Для стали с П = 15 % значение удельной поверхности s составляет 10–15 $см^{-1}$. Это значение представляется заниженным, однако истинная поверхность sL (L – толщина пористого электрода, равная 6,5 мм), рассчитанная при данном значении s, совпадает с отношением $i_{кор}$ для образца с пористостью 15 % к $i_{кор}$ для литого образца (см. рис. 10, кривые *3*, *5*). Авторы работы [24] сделали выводы, что метод электрохимического импеданса применим к исследованию коррозии пористых порошковых материалов в растворах электролитов независимо от характера электродных процессов, электропроводности среды и растворимости продуктов коррозии. При определении скорости коррозии порошковой стали этот метод предпочтительнее весового, который для порошковой стали 316L в нейтральном растворе непригоден.

Коррозионная стойкость спеченной нержавеющей стали 316L довольно высока. В нейтральном растворе плотность тока в зависимости от пористости материала и времени выдержки стали в коррозионной среде изменяется от нескольких $мкА/см^2$ до 10–20 $мкА/см^2$ (на габаритную поверхность). Скорость коррозии порошковой стали в расчете на видимую поверхность образцов в кислом и нейтральном хлоридных растворах растет с увеличением пористости материала от 15 до

38 %, а при П ≤ 20 % – с увеличением времени выдержки образцов в электролите (от 2 до 120 ч). Влияние пористости на скорость коррозии порошковой стали уменьшается, если скорость коррозии рассчитывалась на единицу поверхности электрода.

2.4. Коррозия порошковой нержавеющей стали 316L в растворах хлорида натрия

Электрохимическими методами (поляризационными и импедансными измерениями) изучено коррозионное поведение литой и спеченной порошковой аустенитной нержавеющей стали 316L в растворах хлорида натрия [26]. Как и в предыдущей работе [24], в качестве исходного материала для получения спеченной стали использовали порошок марки 316L производства фирмы *Höganäs* (Швеция). Размер частиц порошка составлял 10–150 мкм. При различных давлениях прессования были получены цилиндрические образцы диаметром 15 мм и высотой от 2,4 до 10 мм с пористостью П от 15 до 31 %. Образцы спекали в атмосфере 75 об. % H_2 + 25 об. % N_2 при температуре 1150 ± 10 °С.

Измерения проводили при комнатной температуре в условиях естественной аэрации растворов без перемешивания. Нерабочая часть образцов была изолирована тефлоновым держателем. Рабочая поверхность – торец цилиндрического образца (диаметр 15 мм). Каждый пористый образец использовался для измерений лишь однократно.

Поляризационные измерения проведены на потенциостате ПИ-50-1. Измерения импеданса выполняли при потенциале коррозии в интервале частот от 10 кГц до 1 мГц. В диапазоне частот от 10 до 20 кГц использовали мост переменного тока Р5021. При более низких частотах составляющие импеданса получали по фигуре Лиссажу. Часть измерений импеданса проведена в диапазоне частот от 60 кГц до 1 сГц на анализаторе частотных откликов Solatron 1250.

Поляризационные измерения показывают, что потенциал коррозии $E_{кор}$ порошковой стали 316L в 3%-м NaCl ниже, чем $E_{кор}$ литой стали (рис. 11).

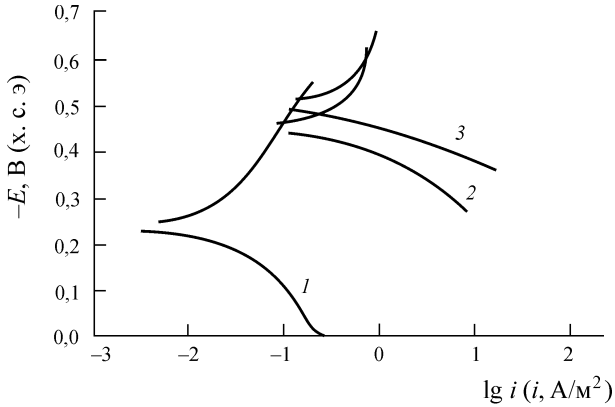


Рис. 11. Поляризационные кривые порошковой стали 316L в водном 3%-м растворе NaCl, полученные через 3 ч после погружения электродов в раствор. Толщина пористых электродов 10 мм. Пористость, %: *1* – 0; *2* – 15; *3* – 27,5

На порошковой стали значительно выше скорость анодной реакции в расчете на видимую поверхность. Габаритная плотность тока возрастает при увеличении пористости электрода.

Графики импеданса на комплексной плоскости, исправленные на сопротивление раствора вне пор электрода, приведены на рис. 12, 13. Из этих графиков определяли сопротивление переноса заряда $R_{t.p}$ на всей поверхности пористого электрода и сопротивление раствора в порах R_Ω. Значения R_Ω и $R_{t.p} + R_\Omega$ оценивали путем экстраполяции полуокружности на графике импеданса на высокие и низкие частоты соответственно, используя методы регрессионного анализа.

Во всех случаях при высоких частотах переменного тока на графиках импеданса имеется прямоугольный участок с наклоном, близким к 45°, характерный для пористых электродов, на которых в данной области частот лимитирующей стадией является перенос заряда.

При увеличении пористости электрода от 17 до 31 % величина R_Ω уменьшается в три раза, тогда как $R_{t.p}$ остается почти постоянной (см. рис. 12). Величина $R_{t.p}$ при этом определяется менее точно (особенно при малых П), так как проводится экст-

раполяция при наличии лишь сравнительно небольшой дуги окружности.

Годографы импеданса для электродов с различной толщиной L приведены на рис. 13. Чем больше L, тем более длинный путь проходит точка на графике импеданса (см. рис. 13) по траектории, соответствующей полубесконечному электроду.

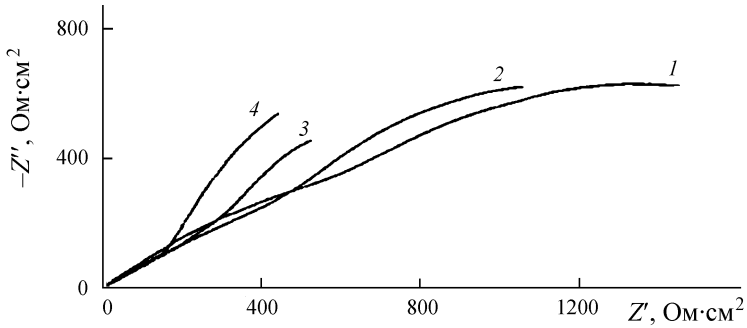


Рис. 12. Графики импеданса на комплексной плоскости для порошковой стали 316L в 3%-м растворе NaCl при времени выдержки в растворе 2 ч. Толщина электрода 10 мм. Пористость, %: *1* – 17; *2* – 20,5; *3* – 25,5; *4* – 31

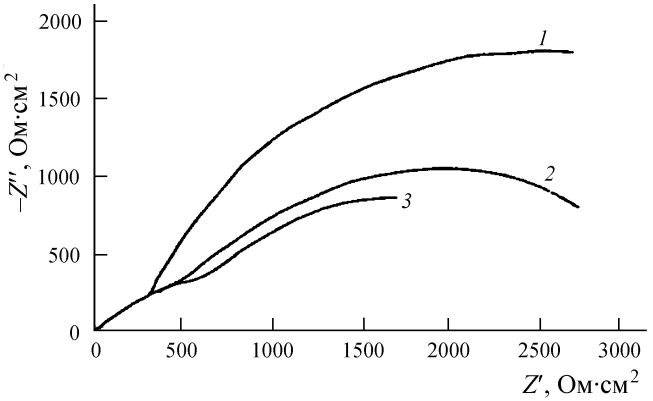


Рис. 13. Графики импеданса на комплексной плоскости для порошковой стали 316L (П = 17 %) в 3 %-м растворе NaCl при времени выдержки в растворе 2 ч. Толщина электрода, мм: *1* – 2,4; *2* – 6,0; *3* – 7,6

Для пористых электродов с $L > 4$ мм со временем происходят значительные изменения на высокочастотных участках спектров импеданса: сокращается протяженность начального прямолинейного участка с наклоном ~ 45°, появляются площадки с малым наклоном зависимости Z'' от Z'. Значительные изменения происходят до $t = 24$ ч, а в дальнейшем изменения становятся медленными. Временные изменения на графиках импеданса при $L = 7{,}6$ мм аналогичны изменениям при $L = 6$ мм.

Для электродов малой толщины характерно очень слабое изменение высокочастотного участка графика импеданса и величины R_Ω при увеличении времени выдержки электрода в растворе.

При постоянных концентрации NaCl (3 %), пористости электрода (17 %) и времени выдержки электродов в растворе ($t = 2$ ч) величина R_Ω пропорциональна толщине пористого электрода L и наблюдается зависимость, близкая к линейной в координатах $R_{t.p} - 1/L$.

При постоянных пористости электрода (17 %) и толщине электрода (4 мм) и $t = 2$ ч величина R_Ω уменьшается при увеличении концентрации раствора хлорида натрия, но не обратно пропорционально электропроводности свободного раствора (раствора вне порового пространства): при увеличении концентрации раствора хлорида от 0,5 до 15 % удельное сопротивление уменьшается почти в 20 раз, а величина R_Ω – только в ~ 2,5 раза. В этом поведение корродирующего электрода отличается от поведения инертного золотого электрода, для которого отношение величин R_Ω в двух растворах близко к отношению удельных электропроводностей этих растворов. По-видимому, при коррозии порошковой стали происходит изменение состава раствора в порах, как при щелевой коррозии: повышается концентрация ионов H^+ и Cl^-.

Изменение состава раствора в порах становится существенным уже через 2 ч после начала коррозии, и отношение концентрации хлор-ионов в порах к объемной концентрации повышается при снижении содержания хлорида в объеме раствора. Величина $R_{t.p}$ мало изменяется с концентрацией NaCl.

При увеличении времени выдержки пористых электродов в коррозионной среде сопротивление переноса заряда во всех случаях возрастает. Замедление коррозии порошковой стали во времени может быть обусловлено следующими причинами: 1) обогащением поверхности пор хромом и никелем вследствие селективного растворения железа; 2) образованием нерастворимых продуктов коррозии в порах; эти продукты коррозии замедляют процессы массопереноса и влияют на кинетику реакций на стенках пор.

Если исходить из того, что анодный процесс протекает преимущественно в глубоких слоях пористого электрода, а катодный процесс восстановления кислорода – на внешней поверхности электрода и в порах на малых расстояниях от устьев пор, то встречная диффузия продуктов анодной и катодной реакций приведет к образованию нерастворимых соединений вблизи устьев пор. Так как при коррозии стали 316L происходит селективное растворение железа, то пленка нерастворимых продуктов коррозии, образующихся в присутствии растворенного кислорода, состоит в основном из гидроксидов и оксигидроксидов железа [27].

Таким образом, упрощенной моделью корродирующего электрода из порошковой стали 316L может служить рис. 14, *а*, где представлена отдельная пора. При малых временах выдержки в растворе импеданс пористой стали 316L мало отличается от импеданса электрода с цилиндрическими порами, поэтому в модели, изображенной на рис. 14, *а*, поры принимаются цилиндрическими, хотя для более точного описания результатов, конечно, необходимо учитывать фактор формы пор.

Электрической моделью поры в металлическом материале служит линия передачи. При этом на чистых стенках пор (участок $l_1 < x \leq l_0$ на рис. 14, *а*) эквивалентная схема границы раздела металл/раствор представляет собой параллельное соединение сопротивления переноса заряда и емкости двойного электрического слоя (см. рис. 14, *б*).

Поскольку гидроксиды железа значительно менее электропроводны, чем безводные оксиды, то твердую фазу пленки продуктов коррозии можно считать неэлектропроводной и в качестве эквивалентной схемы на участке $0 \leq x \leq l_1$

(см. рис. 14, *б*) использовать известную схему для пористой электрической пленки. В этой эквивалентной схеме: C_f – емкость собственно пленки; $R_{\text{ро}}$ – сопротивление раствора в порах

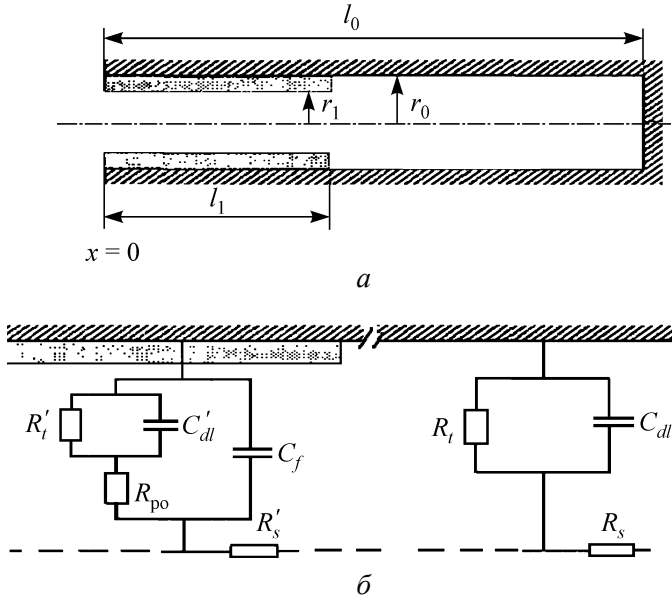


Рис. 14. Модель цилиндрической поры с пленкой продуктов коррозии вблизи устья поры (*а*) и эквивалентная электрическая схема для этой модели (*б*). Показано по одному звену линии передачи на каждом из участков поры

пленки; R'_t и C_{dl} – сопротивление переноса и емкость двойного слоя на участках поверхности, не закрытых нерастворимыми продуктами коррозии, т.е. на дне пор в пленке гидроксидов железа. При допущении, что процесс на дне пор в пленке продуктов коррозии описывается теми же удельными параметрами R_t и C_{dl}, что и на открытой стенке поры, т.е. $R'_t = K_e/\theta$ и $C'_{dl} = C_{dl}\theta$, где θ – доля поверхности металла, открытой через поры пленки. Поскольку твердая фаза пленки неэлектропроводна, то эффективная электропроводность при не слишком высокой пористости пленки, пропитанной раствором электролита, намного меньше электропроводности в середине поры,

т.е. образование гидроксидной пленки означает сужение поры; на участке $0 \le x \le l_1$ радиус поры равен r_1 ($r_1 < r_0$), и отношение сопротивлений раствора в поре на двух участках равно отношению квадратов радиусов: $R'_s / R_s = (r_0/r_1)^2$. В расчете на одно звено линии передачи, состоящей из n звеньев, сопротивление $R_s = \rho l_0/(n\pi r_0^2)$, где ρ – удельное сопротивление раствора в порах электрода. Если величина ρ остается той же в порах гидроксидной пленки, то

$$R_{\text{po}} = \frac{n\rho(r_0 - r_1)}{2\pi r_0 l_0 \theta} \quad \text{или} \quad R_{\text{po}} = R_s\left(\frac{nr_0}{l_0}\right)^2 \frac{1 - r_1/r_0}{2\theta}.$$

Величины R_t и C_{dl} равны соответственно $R_t = R_t^0/A$, где A – площадь поверхности поры в пределах одного слоя толщиной l_0/n, $A = 2\pi r_0 l_0/n$; R_t^0 и C_{dl}^0 – удельные сопротивление заряда и емкость двойного слоя. Общий импеданс пористого электрода получали делением импеданса отдельной поры на число n_p пор на 1 см^2 поверхности.

Результаты расчетов показывают, что для чистых цилиндрических пор в области высоких частот имеется прямолинейный участок с единичным наклоном, переходящий в низкочастотную полуокружность, которая отвечает процессу переноса заряда на стенках пор. При появлении продуктов коррозии вблизи устьев пор, согласно модели, значительно сокращается длина прямолинейного участка с единичным наклоном; затем при уменьшении частоты следует площадка с малым наклоном (Z'', Z' – зависимости), при еще более низких частотах имеется еще один прямолинейный участок, переходящий в полуокружность.

В соответствии с этим можно предположить, что через 2 ч после погружения образцов в коррозионную среду поры в порошковой стали 316L являются практически чистыми. Однако состав раствора в порах уже заметно отличается от состава раствора вне пор; через 24 ч вблизи устьев пор имеются нерастворимые продукты коррозии в количестве, достаточном для того, чтобы изменить вид спектра импеданса.

Изменения импеданса на графиках импеданса весьма невелики при малой толщине пористого электрода. Здесь также можно использовать аналогию между щелевой коррозией и коррозией в порах. Некоторыми авторами введено понятие «агрессивность щели». Она пропорциональна отношению l^2/h, где l – глубина щели; h – ширина зазора. Видно, что глубина щели оказывает большее влияние на изменение концентрации частиц в щели и развитие щелевой коррозии, чем ширина зазора. В случае пористого электрода указанное отношение записывается в виде L^2/d, где d – диаметр пор. Уменьшение толщины пористого электрода приводит к меньшим изменениям концентраций ионов в порах, к более равномерному распределению скорости коррозии по толщине электрода.

Таким образом, в работе [26] предложена модель, объясняющая временные изменения спектров импеданса порошковой стали 316L, происходящие при коррозии стали в растворах хлорида натрия различной концентрации. Характер этих изменений зависит от толщины L пористого электрода, концентрации NaCl. Предполагается, что при $L > 4$ мм уже через два 2 ч после начала коррозии концентрация NaCl в порах стальных образцов повышена по сравнению с концентрацией вне пор; через 24 ч в порах вблизи их устьев имеются нерастворимые продукты коррозии. Скорость коррозии порошковой стали в растворах NaCl снижается во времени.

В работе [28] исследована питтинговая коррозия (ПК) порошковых железа и стали с добавкой 3 % меди методом измерений характеристических потенциалов ПК.

В качестве исходных материалов для исследований были выбраны: а) порошок нержавеющей стали 316L производства фирмы *Höganäs* (Швеция); б) порошок железа распыленный АНС100.29, производства фирмы *Höganäs*; в) порошок меди электролитический ПМС-1, ГОСТ 4960–75. Данные порошки выпускают серийно.

Основные характеристики металлических порошков приведены в табл. 5.

Смешивание компонентов проводили в двухконусном смесителе в течение 4 ч всухую. Прессование образцов производили на пресс-автомате КБ 8124.

Таблица 5

Характеристики используемых порошков

Марка материала	Химический состав, мас. %	Размер частиц, мкм	Насыпная плотность, г/см^3
316L	17 Cr, 13 Ni, 2,2 Mo, 0,8 Si, Fe – основа	150	3,00
АНС 100.29	99,9 Fe	150	2,95
ПМС-1	99,5 Cu	70	1,60

Спекание спрессованных образцов осуществляли в проходной печи СТЮН-3,5.66.1/12,5 в среде диссоциированного аммиака по режиму: 1 зона 900 ± 10 °С; 2 зона 1000 ± 10 °С; 3 зона 1090 ± 10 °С; 4 зона 1160 ± 10 °С; период толкания – 20 мин.

Медь в образцы вводили при приготовлении шихты. Свойства материалов после спекания приведены в табл. 6.

Таблица 6

Характеристики материалов после спекания

Марка материала	Плотность, г/см^3	Пористость, %
316L	7,50	4,82
316L + 3 % Cu	7,30	7,70
Fe	7,46	5,10
Fe + 3 % Cu	7,50	4,95

После прессования и спекания к образцам диаметром 15 мм припаивали токоподводы, надевали на них полиэтиленовую трубку, обезжиривали этиловым спиртом и заливали эпоксидной смолой в бумажной оболочке. После затвердевания смолы с лицевой стороны на наждачном круге убирали слой смолы, а поверхность образца шлифовали на шлифовальном круге на мелкой шкурке.

Готовили 3-; 0,3-; 0,03%-е растворы NaCl на дистиллированной воде. Электрохимические измерения проводили на потенциостате П-5848 в стандартной ячейке ЯСЭ-2, электрод сравнения хлоридсеребряный в насыщенном растворе KCl. Значения потенциала пересчитывали на шкалу стандартного водородного электрода. Токи фиксировали микро- и миллиамперметром М253, токи в пределах 10^{-8}–10^{-6} А измеряли на приборе М95.

Кривые анодной поляризации снимали с потенциала на 200 мВ отрицательнее потенциала коррозии со скоростью развертки потенциала 1 мВ/с. По достижении плотности тока порядка нескольких мА/см^2 включали обратную развертку потенциала вплоть до появления катодных токов.

По потенциалу, соответствующему переполюсовке тока, фиксировали потенциал коррозии $E_{кор}$, а при продолжении тафелевых участков катодных или анодных кривых на потенциал коррозии определяли ток коррозии. Потенциал питтингообразования $E_{ПО}$ определяли по резкому росту анодного тока, а потенциал репассивации – по потенциалу пересечения обратной кривой с прямой прямого хода.

Цель работы – исследование влияния добавок меди в железо и в нержавеющую сталь на питтинговую коррозию.

На рис. 15 приведены катодные и анодные кривые прямого хода и анодные обратного хода в 0,3%-м растворе NaCl. По кривым *1′* и *1″* видно, что потенциал питтингообразования и потенциал репассивации практически совпадают с потенциалом коррозии. Гистерезис анодных кривых незначителен. На поверхности образца образуются многочисленные мелкие питтинги. Вследствие диффузии продукты коррозии питтингов существенно не накапливаются и агрессивность раствора внутри питтинга не сильно отличается от объемного.

Уменьшение концентрации хлорида в десять раз (0,03 % NaCl) приводит к увеличению потенциала коррозии на 60 мВ и уменьшению токов на кривой анодной поляризации, например, при потенциале –100 мВ, более, чем в десять раз. Токи кривой повышения анодной поляризации *2′* существенно ниже токов кривой *1′*, полученной в более концентрированном растворе. Однако гистерезис кривых *2′–2″* несколько больше, чем

гистерезис кривых *1′–1″* в более агрессивном растворе. Это можно объяснить тем, что в менее агрессивном растворе образуется меньшее количество питтингов, но их внутренний объем больше, и анолит внутри питтинга после гидролиза $FeCl_2$ более агрессивен, что дает более высокие токи растворения при обратном ходе кривой.

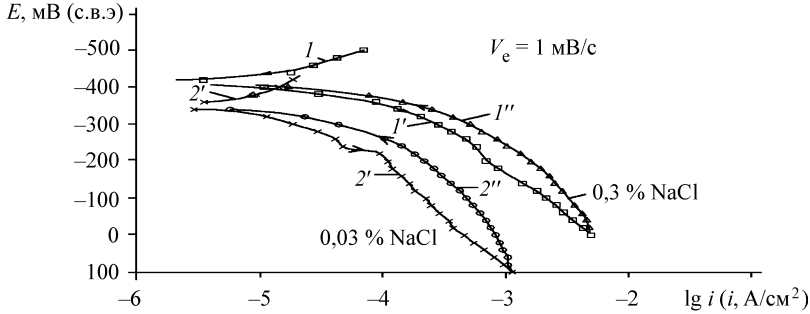


Рис. 15. Катодные (*1*, *2*), анодные кривые повышения (*1*', *2*'), понижения поляризации (обратного хода) (*1″*, *2″*) железа в растворах NaCl, %: 0,3 – *1*, *1′*, *1″*; 0,03 – *2*, *2′*, *2″*

Добавка меди (3 %) к железу приводит к увеличению потенциала коррозии в 0,3- и 0,03%-х растворах на 200 мВ (рис. 16). Ток коррозии при добавках меди уменьшается в 0,3%-м растворе в 4,5 раза, а в 0,03%-м растворе – в 6 раз.

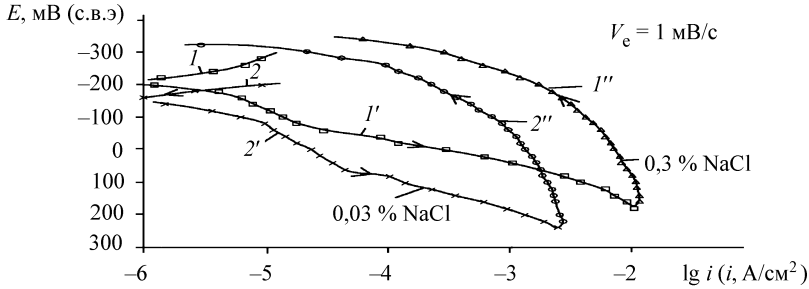


Рис. 16. Катодные (*1*, *2*), анодные кривые повышения (*1′*, *2′*), понижения поляризации (обратного хода) (*1′*, *2″*) железа с добавкой 3 % Cu в растворах NaCl, %: 0,3 – *1*, *1′*, *1″*; 0,03 – *2*, *2′*, *2″*

Таким образом, добавка меди, как и для компактных металлов, способствует пассивации, на кривых *1′* и *2′* отчетливо фиксируются пассивные участки и потенциалы питтингообразования, равные соответственно –140 и 60 мВ. Однако образующийся анолит внутри питтингов получается намного агрессивнее, чем в питтингах на чистом железе. В обоих случаях кривые уменьшения анодной поляризации *1′* и *2″* при равных потенциалах дают токи на два порядка выше, чем токи на кривых прямого хода.

Электрохимические характеристики нержавеющей стали 316L приведены на рис. 17, и влияние добавки меди к железу и стали 316L обобщено в табл. 7.

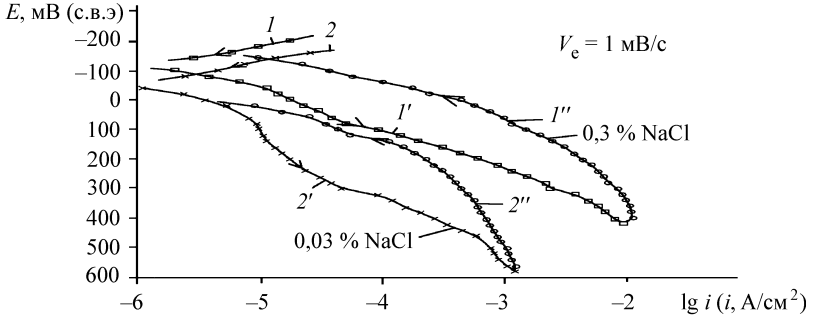


Рис. 17. Катодные (*1*, *2*), анодные кривые повышения (*1′*, *2′*), понижения поляризации (*1″*, *2″*) стали 316L в растворах NaCl, %: 0,3 – *1*, *1′*, *1″*; 0,03 – *2*, *2′*, *2″*

Уменьшение концентрации хлорида приводит к возрастанию базиса $\Delta E_{ПО}$ до 290 мВ, а базиса $\Delta E_{РП}$ – до 0,0 мВ.

Добавка меди улучшает пассивное состояние стали, что выражается в расширении пассивной области, в уменьшении токов в пассивном состоянии. Потенциал питтингообразования $E_{ПО}$ в 0,3%-м растворе NaCl при добавлении меди возрастает с 0 до 180 мВ, а потенциал репассивации с –150 до –50 мВ. Базис питтингостойкости $\Delta E_{ПО}$ увеличивается со 120 до 200 мВ, а базис питтингостойкости по потенциалам репассивации не изменяется и составляет в обоих случаях –30 мВ.

Таблица 7

Электрохимические характеристики порошковых железа и стали 316L с добавкой меди

$E_{кор}$, мВ	–410	–210	–120	–20
$i_{кор}$, А/см^2	$9\cdot10^{-6}$	$2\cdot10^{-6}$	$1{,}6\cdot10^{-6}$	$3\cdot10^{-7}$
$E_{ПО}$, мВ	–410	–70	0	180
$\Delta E_{ПО}$, мВ	0	140	120	200
$E_{РП}$, мВ	–410	–340	–150	–50
$\Delta E_{РП}$, мВ	0	–130	–30	–30
0,03 % NaCl				
$E_{кор}$, мВ	–350	–150	–50	–120
$i_{кор}$, А/см^2	$6\cdot10^{-6}$	$1\cdot10^{-6}$	$1\cdot10^{-6}$	$1\cdot10^{-6}$
$E_{ПО}$, мВ	–350	60	240	360
$\Delta E_{ПО}$, мВ	0	210	290	480
$E_{РП}$, мВ	–350	–330	0	40
$\Delta E_{РП}$, мВ	0	–180	50	160

В 0,03%-м растворе NaCl добавка меди приводит к увеличению потенциала питтингообразования $E_{ПО}$ с 240 до 360 мВ, потенциала репассивации $E_{РП}$ с 0 до 40 мВ. Повышенные потенциалы $E_{ПО}$ и $E_{РП}$ способствовали увеличению базисов питтингостойкости по потенциалам питтингообразования $\Delta E_{ПО}$ с 290 до 480 мВ, репассивации $\Delta E_{РП}$ с 50 до 160 мВ. В менее концентрированном растворе добавка меди оказывается более благоприятной для повышения питтингостойкости стали 316L.

В табл. 7 представлены электрохимические характеристики железа и стали 316L с добавкой 3 % меди в 0,3- и 0,03%-х растворах NaCl.

Таким образом, добавка порошковой меди к железу и стали значительно улучшает устойчивость материалов к питтинговой коррозии.

2.5. Питтинговая коррозия никелевой стали в нейтральных хлоридных растворах

Мировое производство в 2002 г. порошков железа, стали и изделий из них составило около 800 тыс. т. Они находят применение в автомобильной промышленности, производстве жаропрочных дисперсно-упрочненных сплавов для транспортных и стационарных газотурбинных двигателей, синтезе интерметаллидов, получении композитов и наноматериалов и т.д. Железоникелевые сплавы отличаются необычными термическими и магнитными свойствами, а также физико-механическими, связанными с фазовыми аустенитно-мартенситными превращениями. Порошковый железоникелевый сплав с 12 % никеля исследован на предмет использования в качестве матрицы для алмазного камнережущего и шлифовального инструмента. Однако при резке природного камня применяется охлаждение инструмента водой, поэтому возникла необходимость оптимизировать химический состав матриц алмазного инструмента с целью повышения стойкости к питтинговой (язвенной) коррозии, так как интенсивная питтинговая коррозия могла бы способствовать выкрашиванию алмазных порошков в процессе резания и мокрой шлифовки мрамора и существенному снижению эффективности инструмента в процессе эксплуатации.

В работе [29] исследовано влияние количества никеля и пористости железоникелевых матриц на питтинговую коррозию в нейтральных хлоридных растворах, имитирующих по содержанию хлоридов охлаждающие водные среды.

Для получения образцов использовали порошки карбонильного железа марки Р-10 (ГОСТ 13610–79), карбонильного никеля марки ПНК-ОТ4 (ГОСТ 9722–97), карбида титана TiC (ТУ-6-09-492–75) с размерами зерен 3–5 мкм.

Для изготовления образцов связки алмазного инструмента использовались порошки железа, никеля и карбида титана с размерами частиц 3–5 мкм. Порошки компонентов смешивали, прессовали холодным способом при давлениях 400 и 620 МПа и спекали. Спекание проводили в два этапа: сначала прессовки отжигали в среде водорода при температуре 550 °С и выдерживали в течение 3 часов с последующим охлаждени-

ем; после отжига образцы доуплотняли при давлении 620 МПа; затем окончательно спекали в среде водорода при температурах 900, 950, 1000 °С в течение 3 часов с последующим охлаждением в печи.

Структуру, фазовый состав и триботехнические характеристики изучали на образцах матриц из сталей, содержащих по 8 мас. % карбида титана, 6–18 % никеля, 0,2–0,3 % углерода, остальное – железо. Плотность и пористость образцов определяли гидростатическим методом. Структуру изучали методами оптической микроскопии и микродюрометрии, фазовый состав – рентгенофазовым анализом на установке ДРОН-4 в CoK_α-излучении. Количественное содержание фаз определяли по интенсивностям отраженного рентгеновского излучения, которые вычисляли по площадям пиков дифрактограмм.

Электрохимические измерения проводили на разрушенных образцах после испытаний на ударную вязкость. Образцы обезжиривали этиловым спиртом. Поверхность образца шлифовали на шлифовальном круге на мелкой шкурке. Промывали дистиллированной водой, вновь обезжиривали и опускали в ячейку ЯСЭ-2 с 0,03%-м раствором NaCl на дистиллированной воде. Электрохимические измерения проводили на потенциостате П-5848, электрод сравнения хлоридсеребряный в насыщенном растворе KCl. Значения потенциала пересчитывали на шкалу стандартного водородного электрода. Токи фиксировали миллиамперметром М253, в пределах 10^{-8}–10^{-6} А измеряли на приборе М95 с использованием шунта Р4.

Кривые анодной поляризации снимали с потенциала на 200 мВ отрицательнее потенциала свободной коррозии со скоростью развертки потенциала 1 мВ/с. После потенциала переполюсовки тока снимали кривые анодной поляризации. По достижении плотности тока порядка от 0,5 до нескольких мА/см^2 включали обратную развертку потенциала вплоть до пересечения с анодной кривой повышения потенциала или с катодной кривой понижения поляризации.

По потенциалу, соответствующему переполюсовке тока, фиксировали потенциал коррозии $E_{кор}$, а при экстраполяции тафелевых участков катодных или анодных кривых на потенциал коррозии определяли ток коррозии $i_{кор}$.

Потенциал питтингообразования $E_{ПО}$ определяли по резкому росту анодного тока на кривой повышения поляризации, а потенциал репассивации $E_{РП}$ по потенциалу пересечения обратной кривой с кривой прямого хода. Базис питтингостойкости по потенциалу питтингообразования рассчитывали по разности $\Delta E_{ПО} = E_{ПО} - E_{кор}$, а базис питтингостойкости по потенциалу репассивации определяли как $\Delta E_{РП} = E_{РП} - E_{кор}$.

Пористость образцов при различных концентрациях никеля, условия прессования и спекания приведены в табл. 8 – значения пористости уменьшались при увеличении давления прессования и температуры спекания.

Таблица 8

Пористость образцов (%) стальной матрицы при различных концентрациях никеля (усредненные значения трех образцов)

$P_{прес}$, МПа	$T_{спек}$, °С	Концентрация Ni, мас. %				
		6	9	12	15	18
620	1000	23	22	20	21	20
	950	22	25	21	23	20
400	1000	23	22	19	21	20
	950	26	24	23	22	21
	900	28	27	25	25	23

Исследованные составы сталей относятся к классу метастабильных аустенитных сталей, упрочняющихся при фазовом превращении. После спекания в сталях сформировались α- (феррит + перлит) и γ- (аустенит) структурные составляющие на основе железа в количестве, прямо пропорциональном содержанию никеля – от 3 до 97 об. % (табл. 9), карбид титана в виде отдельных светлых включений (рис. 18).

Образование твердых растворов при относительно низких температурах (950 ± 50 °С) обусловлено активированным спеканием примененных порошков за счет их дисперсности. При испытаниях на удар или трение γ-структурная составляющая

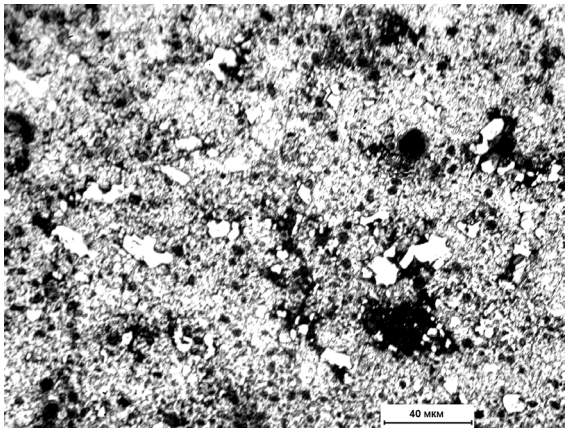


Рис. 18. Структура матрицы алмазного инструмента (12 % Ni, 900 °С), ×517, травлено

(аустенит) превращалась в α'-структуру (мартенсит деформации) (см. табл. 9). Объем фазовых превращений ($\Delta V_{\gamma\text{-Fe}}$) был максимален в сталях с содержанием никеля 12–15 %. На эти же значения концентрации никеля приходился и максимум твердости и микротвердости, обусловленный превращением метастабильного аустенита в мартенсит, а также фазовые превращения способствовали лучшему удержанию алмазного зерна в матрице при резке. Незначительный объем фазового превращения и пониженные значения твердости наблюдались при содержании никеля 6–9 и 18 %, в первом случае обсуждаемое явление обусловлено низким содержанием аустенита в исходной структуре, а во втором – более высокой стабильностью аустенита. Стабилизации аустенита способствовало также повышение температуры спекания. Таким образом, образцы материалов для испытаний на коррозионную стойкость отличались пористостью, объемным содержанием аустенита и различной степенью стабильности аустенита.

На рис. 19 представлены потенциодинамические кривые поляризации стальных матриц с содержанием 6 и 9 % никеля, полученных прессованием при давлении 620 МПа и спеченных при 1000 °С. Добавка 9 % никеля способствует смещению всей

Таблица 9

Содержание аустенита (γ-структурной составляющей) в исходных матрицах и после испытаний на ударную вязкость в зависимости от содержания никеля и температуры спекания

C_{Ni} в матрице, мас. %	Температура спекания, °С	Содержание аустенита (γ-структурной составляющей), %	
		в исходных матрицах	после испытаний на ударную вязкость
6	900	5	0
9		18	12
12		44	40
15		64	61
18		75	74
6	950	3	0
9		20	13
12		51	36
15		67	51
18		95	73
6	1000	2	0
9		27	13
12		69	33
15		69	58
18		97	82

совокупности кривых в отрицательную область потенциалов по сравнению со сталью с 6 % никеля. Потенциал коррозии $E_{кор}$ уменьшается с –140 до –210 мВ, а ток коррозии – с $5 \cdot 10^{-6}$ до $2 \cdot 10^{-6}$ А/см^2. При одинаковом потенциале –250 мВ на порядок уменьшается катодная плотность тока, а при потенциале 0 мВ анодная плотность тока снижается примерно в 2 раза. Увеличение концентрации никеля с 6 до 9 % приводит к явному торможению растворения стали в анодной области потенциалов. Петля гистерезиса меньше, чем на стали с 6 % никеля. Однако анодные кривые понижения поляризации *1″* и *2″* (см. рис. 19) пересекают катодные и дают отрицательные потенциалы репассивации. Базис питтингостойкости по потенциалам питтингообразования $\Delta E_{ПО}$ при увеличении содержания никеля от 6 до 9 % увеличивается с 80 до 190 мВ.

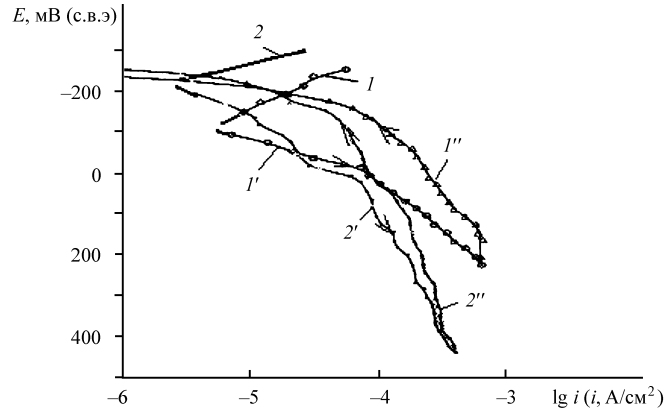


Рис. 19. Катодные (*1*, *2*), анодные кривые повышения (*1′*, *2′*) и понижения поляризации (*1″*, *2″*) образцов, полученных прессованием при давлении 620 МПа и спеченных при 1000 °С, содержанием Ni, мас. %: 6 – *1*, *1′*, *1″*; 9 – *2*, *2′*, *2″*

Кривые с содержанием никеля 12, 15, 18 % представлены на рис. 20. Повышение содержания никеля с 12 до 15 % приводит к возрастанию потенциала коррозии с –210 до –90 мВ (кривые *1*, *1*', *1*" и *2*, *2*', *2*"), более резкому росту анодного тока,

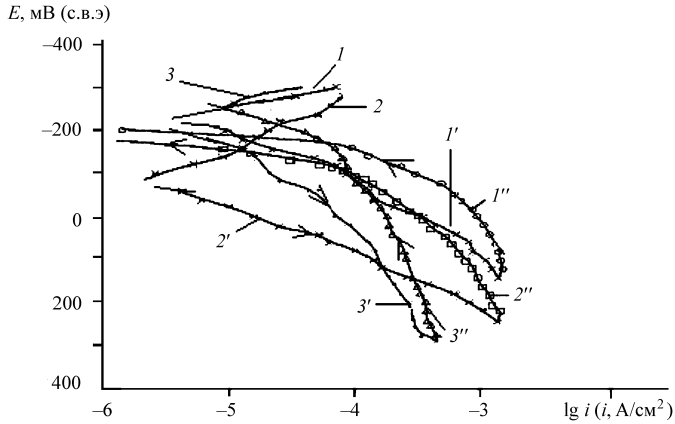


Рис. 20. Катодные (*1*, *2*, *3*), анодные кривые повышения (*1′*, *2′*, *3′*) и понижения поляризации (*1″*, *2″*, *3″*) образцов, полученных прессованием при давлении 620 МПа и спеченных при 1000 °С, с содержанием никеля, мас. %: 12 – *1*, *1′*, *1″*; 15 – *2*, *2′*, *2″*; 18 – *3*, *3′*, *3″*

увеличению площади гистерезиса. При дальнейшем повышении содержания никеля до 18 % потенциал коррозии возвращается к значениям, наблюдаемым в сталях с содержанием 9–12 % никеля.

На рис. 21 представлены зависимости потенциала коррозии (кривая *1*), потенциала питтингообразования (кривая *2*), потенциала репассивации (кривая *3*), тока коррозии (кривая *4*) и пористости (кривая *5*) от концентрации никеля.

Указанные зависимости немонотонны. С увеличением содержания никеля с 6 до 12 % потенциал свободной коррозии $E_{кор}$ смещается в отрицательную сторону, а ток коррозии $i_{кор}$ уменьшается вследствие увеличения доли аустенита в сталях (с увеличением концентрации никеля в сталях степень аустенитизации стали увеличивается (см. табл. 9). Ток коррозии минимален при содержании 9 % Ni.

В образцах с 6 % никеля аустенит в поверхностных слоях механически разрушенных образцов практически отсутствует, поэтому скорость коррозии и анодные токи растворения существенно выше, чем на образцах с 9–18 % никеля (табл. 10). Ток коррозии коррелирует с пористостью образцов (см. рис. 21, кривые *4*, *5*).

Зависимости базисов питтингостойкости представлены на рис. 22. Видно, что с увеличением концентрации никеля базис питтингостойкости по потенциалам питтингообразования $\Delta E_{ПО}$ (см. рис. 22, кривая *1*) проходит через максимум при 9 % никеля. При этой концентрации никеля пористость образцов уменьшается на 1,2 %. Следовательно, меньше нарушений сплошности поверхностных слоев по сравнению с образцами, имеющими 6 % Ni. Самая низкая пористость в образцах этой серии получалась при 12 % никеля (см. рис. 21, *а*, кривая *5*). Связанная с микрощелями питтинговая коррозия щелевидного типа усиливается с ростом пористости образцов, поверхность активируется, и потенциал коррозии уменьшается в интервале изменения никеля 6–12 % (см. рис. 21, *а*, кривая *1*). В интервале 12–18 % Ni пористость несколько растет (см. рис. 21, *а*, кривая *5*), и базис питтингостойкости по потенциалам питтингообразования $\Delta E_{ПО}$ уменьшается со 190 до 60 мВ. Однако базис питтингостойкости по потенциалам репассивации $\Delta E_{РП}$ при

увеличении содержания никеля от 6 до 18 % увеличивается с –70 до +20 мВ (см. рис. 22, кривая *2*) и объясняется, по-видимому, увеличением доли поверхности с аустенитной структурой (см. табл. 8).

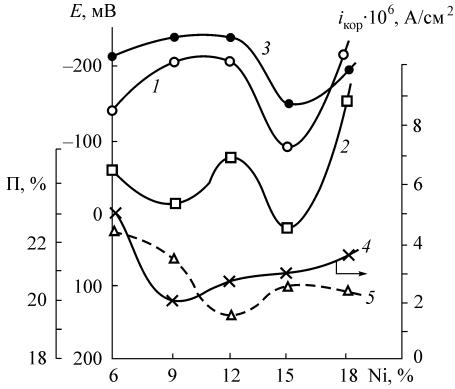


Рис. 21. Влияние содержания никеля на потенциал коррозии (*1*), потенциал питтингообразования (*2*), потенциал репассивации (*3*), ток коррозии (*4*) в 0,03%-м растворе NaCl и на пористость (*5*) на образцах, спрессованных при давлении 620 МПа и спеченных при 1000 °С

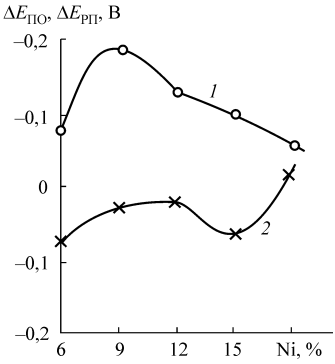


Рис. 22. Влияние концентрации никеля на базисы питтингостойкости по потенциалу питтингообразования $\Delta E_{ПО}$ (*1*) репассивации $\Delta E_{РП}$ (*2*)

Образцы, спрессованные при давлении 620 МПа и спеченные при температуре 950 °С при 6, 9, 15 % Ni, начиная с потенциала коррозии, растворяются активно. При повышении потенциала ток медленно растет и на анодных кривых *1′*, *2′*, *3′* (рис. 23) скорость роста тока $\partial i/\partial E$, связанного с питтингообразованием, существенно ниже, чем на образцах с 18 % Ni. Гистерезисные петли, получаемые при реверсе анодного потенциала, на образцах с 6, 9, 15 % Ni весьма малы.

Это объясняется, с одной стороны, продолжающимся, но более замедленным ростом анодного тока и малой степенью запассивированности поверхности (токи в пассивной области здесь превышают значения 0,1 мА/см^2), и, с другой стороны, незначительным ростом тока до реверса потенциала, вызы-

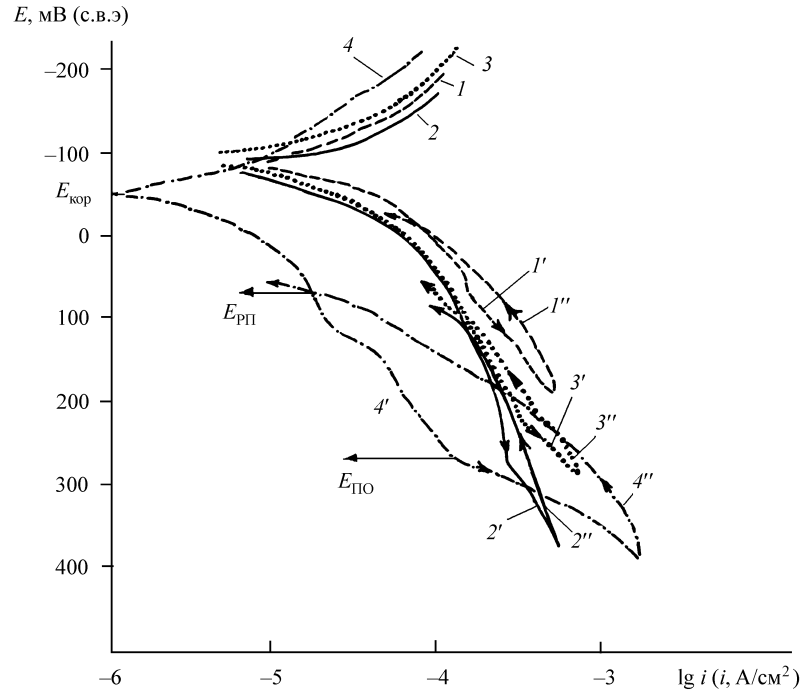


Рис. 23. Катодные (*1–4*), анодные кривые повышения (*1′–4′*) и понижения поляризации (*1″–4″*) сталей, спрессованных при 620 МПа и спеченных при 950 °С, с содержанием Ni, мас. %: 6 – *1*; 9 – *2*; 15 – *3*; 18 – *4*

вающего появление мелких питтингов и их незначительный рост.

Состав анолита в питтингах, по-видимому, мало отличается от состава приэлектродного раствора на слабо запассированных участках вне питтингов. Образцы с максимальным содержанием Ni (18 %) пассивируются лучше, токи в пассивной области почти на порядок меньше, пробой пассивной пленки сопровождается более стремительным ростом тока (кривая *4′*), питтинги образуются менее многочисленные, но более глубокие и крупные. Более агрессивный состав анолита в питтингах по сравнению с раствором до пробоя пассивной поверхности диктует более высокие скорости растворения при тех же по-

тенциалах и способствует появлению большего гистерезиса (см. рис. 23, кривая *4″*).

Электрохимические характеристики обобщены в табл. 10.

Таблица 10

Влияние содержания никеля в стальной матрице на электрохимические характеристики образцов в 0,03%-м растворе NaCl, спрессованных при давлении 620 МПа и спеченных при 1000 °С

Электрохимические характеристики	Содержание никеля, мас. %				
	6	9	12	15	18
$E_{кор}$, мВ	–140	–210	–210	–90	–220
$i_{кор} \cdot 10^6$, А/см^2	6	2	2,8	2,8	3,5
$E_{ПО}$, мВ	–60	–20	–80	20	–160
$\Delta E_{ПО}$, мВ	80	190	130	110	60
$E_{РП}$, мВ	–210	–240	–240	–150	–200
$\Delta E_{РП}$, мВ	–70	–30	–30	–60	20

В табл. 11 приведены электрохимические характеристики влияния никеля в образцах, прессованных при 620 МПа и спеченных при 950 °С.

Видно, что скорость коррозии с увеличением концентрации никеля уменьшается в 2,5 раза. Пористость образцов в этом ряду также уменьшается (см. табл. 8). Лучшая пассивация электродов обеспечивается добавкой 18 % Ni. Однако базисы питтингостойкости наиболее высокие при содержании 15 % Ni, когда пористость образцов выше на 2–4 %, чем в других образцах. Спекание при более низкой температуре увеличивает пористость некоторых образцов на 3 % (см. табл. 8) и сдвигает все поляризационные кривые в анодную сторону.

Уменьшение температуры спекания приводит к увеличению потенциала коррозии почти всех образцов, а для 18 % Ni максимально на 190 мВ; существенно возрастают потенциалы

Таблица 11

Влияние содержания никеля в стальной матрице на электрохимические характеристики образцов в 0,03%-м растворе NaCl, спрессованных при давлении 620 МПа и спеченных при 950 °С

Электрохимические характеристики	Содержание никеля, мас. %			
	6	9	15	18
$E_{кор}$, мВ	–90	–60	–90	–30
$i_{кор} \cdot 10^6$, А/см^2	7	6	6	2,8
$E_{ПО}$, мВ	80	280	240	280
$\Delta E_{ПО}$, мВ	170	340	330	310
$E_{РП}$, мВ	0	40	100	80
$\Delta E_{РП}$, мВ	90	100	190	110

питтингообразования $E_{ПО}$, репассивации $E_{РП}$ и базисы питтингостойкости $\Delta E_{ПО}$ и $\Delta E_{РП}$ (см. табл. 10 и 11).

В следующей серии опытов изучено влияние уменьшения давления прессования до 400 МПа, но при высокой температуре спекания 1000 °С (табл. 12).

Уменьшение усилия прессования активирует электроды с содержанием 6–15 % никеля, потенциал коррозии смещается в отрицательную сторону на 20–100 мВ, а при содержании 18 % никеля, наоборот, $E_{кор}$ возрастает на 140 мВ (см. табл. 10 и 12). Токи коррозии в этой серии несколько возрастают. Значительно уменьшается потенциал питтингообразования $E_{ПО}$ (на 20–160 мВ для образцов, содержащих 6–15 % Ni), а при содержании никеля 18 % он возрастает на 180 мВ.

Базис питтингостойкости $\Delta E_{ПО}$ уменьшается на 10–140 мВ по сравнению с образцами, полученными при давлении прессования 620 МПа, и лишь при 18 % никеля возрастает на 40 мВ. Однако базис $\Delta E_{РП}$ при этой концентрации Ni самый низкий (–60 мВ) по сравнению с другими концентрациями никеля. В целом уменьшение давления прессования с 620 до 400 МПа при одинаковой температуре спекания 1000 °С существенно понижает устойчивость против питтинговой коррозии.

Влияние содержания никеля на электрохимические характеристики образцов, полученных прессованием при давлении 400 МПа и спеканием при 950 °С, представлены в табл. 13.

Как и в опытах сравнительной (см. табл. 10 и 11) серии 620 МПа (1000 °С) – 620 МПа (950 °С), понижение температуры спекания при повышении концентрации никеля способствует смещению кривых в положительную сторону, т.е. пассивированию электродов. Потенциал коррозии увеличивается на 10–60 мВ в полосе 6–15 % Ni, а при 18 % Ni уменьшается на 30 мВ.

Таблица 12

Влияние содержания никеля в стальной матрице на электрохимические характеристики образцов в 0,03%-м растворе NaCl, спрессованных при давлении 400 МПа и спеченных при 1000 °С

Электрохимические характеристики	Содержание никеля, мас. %				
	6	9	12	15	18
$E_{кор}$, мВ	–230	–230	–170	–190	–80
$i_{кор} \cdot 10^6$, А/см^2	7,1	3	4	3,5	3,7
$E_{ПО}$, мВ	–160	–180	–100	–120	+20
$\Delta E_{ПО}$, мВ	70	50	70	70	100
$E_{РП}$, мВ	–270	–230	–200	–180	–140
$\Delta E_{РП}$, мВ	–40	0	–30	10	–60

Таблица 13

Влияние содержания никеля в стальной матрице на электрохимические характеристики образцов в 0,03%-м растворе NaCl, спрессованных при давлении 400 МПа и спеченных при 950 °С

Электрохимические характеристики	Содержание никеля, мас. %				
	6	9	12	15	18
$E_{кор}$, мВ	–220	–190	–130	–130	–110
$i_{кор} \cdot 10^6$, А/см^2	5	10	4	5	5
$E_{ПО}$, мВ	–200	–160	–120	–120	–80
$\Delta E_{ПО}$, мВ	20	30	10	10	30
$E_{РП}$, мВ	–220	–190	–160	–150	–150
$\Delta E_{РП}$, мВ	0	0	–30	–20	–40

Уменьшение потенциала питтингообразования $E_{ПО}$ сужает базис питтингостойкости $\Delta E_{ПО}$ с 50–100 до 10–30 мВ. Таким образом, по сравнению с давлением 620 МПа, снижение давления до 400 МПа и понижение температуры на 50 °С вызывает противоположный эффект – уменьшение базиса питтингостойкости $\Delta E_{ПО}$.

Дальнейшее понижение температуры спекания до 900 °С после прессования давлением 400 МПа увеличивает пористость образцов, способствующих активированию электродов и смещению потенциала коррозии в отрицательную сторону. В этой серии опытов потенциалы коррозии самые отрицательные из всех исследованных образцов (см. рис. 23 и табл. 14). Токи коррозии также значительно выше, чем в предыдущих опытах.

Таблица 14

Влияние содержания никеля в стальной матрице на электрохимические характеристики образцов в 0,03%-м растворе NaCl, спрессованных при давлении 400 МПа и спеченных при 900 °С

Электрохимические характеристики	Содержание никеля, мас. %				
	6	9	12	15	18
$E_{кор}$, мВ	–270	–190	–190	–190	–100
$i_{кор} \cdot 10^6$, А/см^2	10	6,3	13	8	5
$E_{ПО}$, мВ	Нет питтинга	–190	–100	–100	–20
$\Delta E_{ПО}$, мВ	– » –	0	90	90	80
$E_{РП}$, мВ	– » –	–180	–180	–190	–120
$\Delta E_{РП}$, мВ	– » –	10	10	0	–20

Пористость здесь на 1–7 % больше, чем на образцах, полученных прессованием при давлении 620 МПа и спеканием при 1000 °С. Никель уменьшает пористость, однако при содержании никеля 6 % она самая высокая (28 %). При этой концентрации никеля сталь растворяется активно без питтингообразования, обратная анодная кривая располагается ниже

прямой (рис. 24, кривая *1′*), т.е. анодные токи для одинаковых значений потенциалов после реверса потенциала существенно меньше. Аустенитная составляющая при этой концентрации никеля отсутствует после ударного воздействия (см. табл. 9).

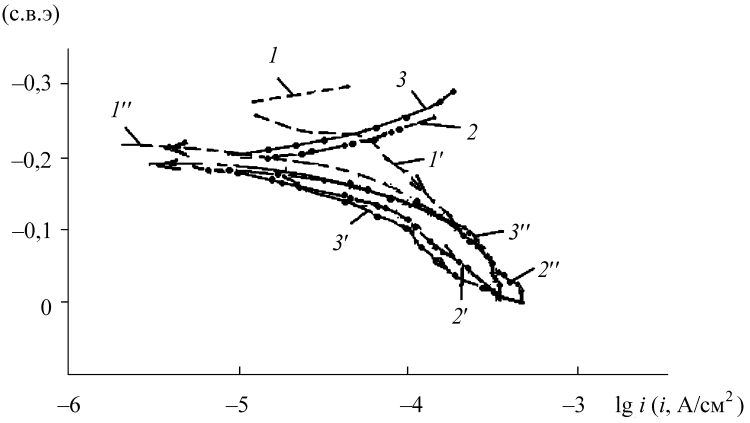


Рис. 24. Катодные (*1*, *2*, *3*), анодные кривые повышения (*1*', *2*', *3*') и понижения поляризации (*1*", *2*", *3*") образцов, полученных прессованием при давлении 400 МПа и спеченных при 900 °С, с содержанием никеля, мас. %: 6 – *1*, *1*', *1*"; 9 – *2*, *2*', *2*"; 12 – *3*, *3*', *3*"

При концентрации никеля 9 % активное растворение сменяется питтинговым и питтингообразование начинается уже с потенциала коррозии, т.е. базис $\Delta E_{ПО}$ отсутствует. При дальнейшем увеличении концентрации Ni содержание аустенита увеличивается, улучшая пассивацию сталей. Базис питтингостойкости по потенциалам питтингообразования $\Delta E_{ПО}$ увеличивается до 80–90 мВ. При концентрациях 15–18 % Ni пассивация сталей улучшается, потенциалы $E_{ПО}$ возрастают (рис. 25).

Отчетливо фиксируются гистерезисы на рис. 24, свидетельствующие о более агрессивном составе анолита в питтинге за счет подкисления раствора в результате гидролиза солей хлоридов железа и никеля.

Таким образом, увеличение содержания никеля в общем случае уменьшает пористость образцов, никель способствует спайке частиц с образованием между ними металлического контакта.

С другой стороны, с увеличением содержания никеля растет доля аустенитной структуры, положительно влияющей на пассивацию образцов. Однако уменьшение давления прессования (400 МПа) и температуры спекания (900 °С) увеличивает пористость и ухудшает пассивацию. Выходящие на поверхность поры могут играть роль естественных щелей, вызывая смещение потенциала свободной коррозии в отрицательную сторону и активирование поверхности.

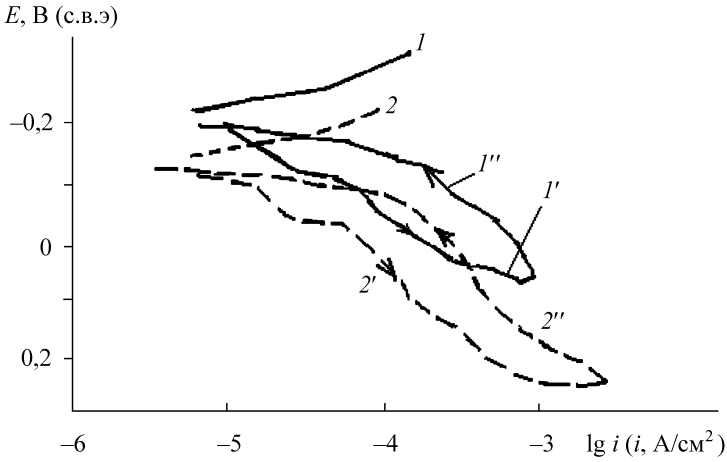


Рис. 25. Катодные (*1*, *2*), анодные кривые повышения (*1*', *2*') и понижения поляризации (*1*", *2*") образцов, полученных прессованием при 400 МПа и спеченных при 900 °С, с содержанием никеля, мас. %: 15 – *1*, *1*', *1*"; 18 – *2*, *2*', *2*"

Именно при этих условиях получения порошковых сталей наблюдаются наиболее отрицательные потенциалы свободной коррозии и высокие токи коррозии. Поскольку истинная поверхность растворения порошковой стали больше, чем компактной, то фиксированные токи, отнесенные к гладкой поверхности, дают завышенные показатели скорости коррозии по сравнению с порошковой сталью. С другой стороны, открыт эффект повышенной аномальной электропроводности водных разбавленных растворов в узких щелях. Природа этой проводимости не ионная, а протонная. Аномально высокая электропроводность в узких питтингах и щелях осуществляется по

пространственной сетке водородных связей. Эта причина на начальных стадиях анодной поляризации может существенно уменьшить $E_{ПО}$. При дальнейшей поляризации в анолите питтинга накапливаются хлориды железа и никеля, которые вовлекают воду в реакции гидролиза и понижают концентрацию свободной (негидратной) воды. Количество пространственных сеток водородных связей уменьшается, и электропроводность в анолите может сильно уменьшаться, что должно приводить к репассивации питтинга.

Объем фазового превращения аустенита в мартенсит максимален при содержании никеля 12 %. Однако влияние увеличения содержания мартенсита в образцах с 12 % Ni на электрохимические характеристики железоникелевых матриц в наших опытах не прослеживается.

Данные электрохимических измерений подтверждаются микроскопическими снимками (при увеличении в 150 раз) (рис. 26). На фотографии (см. рис. 26, *а*) на образцах с 6 % никеля (спрессованных при давлении 400 МПа и спеченных при 900 °С) видны обширные области общей коррозии, в то время как при 18 % никеля (см. рис. 26, *б*) наблюдаются очаги коррозии в виде отдельных питтингов.

На образцах, спрессованных при давлении 620 МПа и спеченных при 1000 °С как при 6, так и при 18 % никеля отчетливо фиксируются отдельные питтинги (см. рис. 26, *в*, *г*).

Таким образом, в данном разделе представлены результаты исследования по влиянию концентрации никеля, пористости, температуры спекания на структуру, фазовый состав и электрохимические характеристики в 0,03%-м растворе NaCl. Показано, что образованный аустенит метастабилен и способен к превращению в мартенсит при ударных нагрузках и трении. Объем мартенситного превращения зависит от количества никеля и температуры спекания. Наибольший объем распада аустенита наблюдается в сталях, содержащих 12 % никеля, наименьший – 6 и 18 %.

Открытая пористость порошковой стали способствует развитию локальной щелевой и питтинговой коррозии на границе поверхности с раствором. Повышение плотности заготовок путем увеличения давления прессования и температуры спекания увеличивает питтингостойкость матриц.

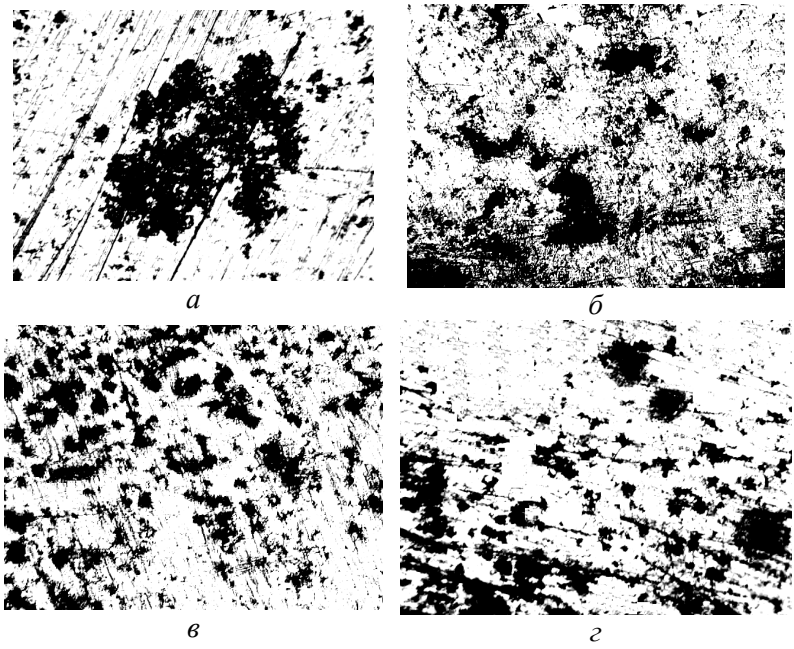


Рис. 26. Микроскопические снимки после снятия потенциодинамических кривых образцов, спрессованных при давлении 400 МПа и спеченных при 900 °С, с содержанием никеля, мас. %: 6 (*а*), 18 (*б*); спрессованных при давлении 620 МПа и спеченных при 1000 °С, с содержанием никеля, мас. %: 6 (*в*), 18 (*г*)

Повышение концентрации никеля с 6 до 18 % улучшает пассивацию, увеличивает противопиттинговые базисы и, следовательно, повышает питтингоустойчивость стальных матриц.

2.6. Структура, механические и коррозионные свойства порошковой нержавеющей стали марки Х13

Исследованию способов получения и свойств порошковых конструкционных нержавеющих сталей уделяется большое внимание. Большинство публикаций касается характеристик пористых порошковых нержавеющих сталей, изготовляемых методами одно- и двукратного прессования и спекания.

Появились работы, посвященные технологии получения практически беспористых или малопористых порошковых нержавеющих сталей в виде готовых изделий или полуфабрикатов. Указанные стали по своим свойствам не уступают компактным сталям аналогичного состава, получаемым обычными металлургическими методами, а в ряде случаев превосходят их. Их производство позволяет значительно уменьшить расход дефицитного проката и снизить трудоемкость изготовления за счет ликвидации значительного объема механической обработки.

В данном разделе представлены результаты исследования [30] структуры, механических и коррозионных свойств стали марки Х13, полученной горячим вакуумным прессованием (ГВП) из легированных порошков, изготовленных методом диффузионного насыщения, и смесей дисперсных металлических порошков хрома и железа.

ГВП осуществляли по четырем схемам: I – прессование не спеченных заготовок; II – предварительно спеченных заготовок; III – не спеченных заготовок с последующим диффузионным отжигом; IV – спеченных заготовок с последующим диффузионным отжигом.

Из полученных заготовок вырезали образцы для механических, коррозионных испытаний и металлографического исследования. Перед обработкой резанием заготовки подвергали низкотемпературному отжигу.

Проведенное исследование показало, что максимальным уровнем прочности и коррозионной стойкости обладает сталь Х13, изготовленная из предварительно легированного порошка путем ГВП не спеченных заготовок (табл. 15, 16).

Предел прочности такой стали составляет более 500 МПа при удовлетворительном уровне пластичности, структура – хромистый феррит.

Сталь, изготовленная по той же схеме из смеси порошков, имеет в два раза меньший предел прочности (275 МПа) и чрезвычайно низкую коррозионную стойкость. Структура такой стали гетерогенная и состоит из включений хрома, участков хромистого феррита переменного состава, образовавшихся на основе этих включений, и ферритных участков, не содержащих хрома. Очевидно, процессы гомогенизации такой стали не успевают произойти в период кратковременного нагрева под ГВП.

Таблица 15

Механические свойства плотной порошковой стали марки Х13 в зависимости от типа исходного сырья и схемы изготовления методом ГВП

Исходное сырье	Схема изготовления	Плотность, г/см^3	Механические свойства			
			$\sigma_в$, МПа	$\sigma_т$, МПа	δ, %	$a_н$, кДж/м^2
Предварительно легированный порошок, полученный диффузионным насыщением	I	7,40	516	410	3,9	290
	II	7,35	416	286	11,5	330
	III	7,37	383	223	16,2	260
	IV	7,30	402	–	8,6	640
Смесь металлических порошков хрома и железа	I	7,34	275	219	5,8	140
	II	7,26	318	221	9,8	290
	III	7,27	364	261	8,8	200
	IV	7,34	403	–	5,3	240
Сталь марки 10Х13	Отжиг		400	–	20,0	–

Примечание. Сталь марки 10Х13, полученная методом литья, отжиг при температуре 740–780 °С.

Таблица 16

Скорость коррозии порошковой стали марки Х13 в зависимости от типа исходного сырья и схемы изготовления методом ГВП

Исходное сырье	Схема изготовления	Скорость коррозии · 10^3, мм/год		
		10 % NaCl, 293 К	20 % NaCl, 293 К	3,3 % NaCl + 52,3 % $MgSO_4$ + + 3,3 % $FeCl_3$, 381 К
Предварительно легированный порошок, полученный диффузионным насыщением	I	1,6	5,4	13,8
	II	14,5	18,3	20,1
	III	15,8	428,0	14,1
	IV	50,0	3,0	13,0
Смесь металлических порошков хрома и железа	I	902,8	–	1270,8
	II	12,0	–	–
	III	27,0	1,4	216,1
	IV	60,0	50,8	1957,2
Сталь марки 10Х13	Отжиг	20,0	113,0	20,0

Предварительное спекание пористых заготовок перед ГВП приводит к значительному улучшению коррозионных свойств стали Х13, изготовленной из смеси порошков, и некоторому улучшению ее механических характеристик. Предел прочности $\sigma_в$ возрастает с 275 до 318 МПа, а относительное удлинение и ударная вязкость – примерно в два раза. Структура такой стали становится почти полностью гомогенной и представляет собой хромистый феррит с небольшим качеством изолированных высокохромистых включений, образовавшихся на основе металлического хрома.

На свойства стали Х13, изготовленной из легированного порошка, предварительное спекание не оказывает столь значительного влияния. Так же, как у стали, изготовленной из смеси порошков, повышаются пластические характеристики, особенно относительное удлинение, однако несколько падает предел прочности и коррозионные свойства.

При предварительном спекании такой стали (в отличие от полученной из смеси порошков хрома и железа) происходит не гомогенизация состава, а коагуляция карбидов и других примесей, сегрегация их по границам зерен, что несколько снижает прочностные и другие характеристики. Использование III варианта изготовления стали Х13, предусматривающего ГВП не спеченных заготовок с последующим их диффузионным отжигом, не вносит существенных изменений в механические свойства материалов, но несколько снижает их коррозионную стойкость. Ухудшение коррозионной стойкости в агрессивных средах отмечено у стали, изготовленной как из порошка сплава, так и из смесей порошков, причем у последней это снижение особенно заметно. Структура такой стали представляет собой хромистый феррит, по границам зерен которого расположена высокохромистая составляющая в виде разорванной сетки. Подобная структура образуется при диффузионном отжиге плотных заготовок с гетерогенной структурой, изготовленных из смесей порошков хрома и железа. Очевидно, диффузия хрома, не успевшего раствориться в твердом растворе в период кратковременного нагрева под штамповку, при последующем диффузионном отжиге наиболее активно протекает на границах зерен.

Дальнейшее усложнение режима получения стали (вариант IV), предусматривающее предварительное спекание заготовок и диффузионный отжиг их после ГВП, не приводит к заметному улучшению ее механических свойств. Существенно увеличивается лишь ударная вязкость стали, изготовленной из порошка сплава, и ее коррозионная стойкость в некоторых средах. Коррозионная стойкость стали, изготовленной из смеси порошков, несколько падает.

Сравнение механических и коррозионных свойств полученных сталей с компактной сталью такого же состава показывает, что прочность и коррозионная стойкость первых, изготовленных из предварительно легированного порошка с использованием всех четырех вариантов ГВП, не уступает соответствующим характеристикам второй. Пластические же характеристики оказываются значительно ниже, особенно при отсутствии предварительного спекания и диффузионного отжига.

Низкие пластические характеристики порошковой стали Х13 по сравнению с компактной объясняются относительно небольшой плотностью порошковой стали, не превышающей 7,4 г/см^3. Достоверно известно, что даже незначительное уменьшение плотности горячештампованных сталей приводит к резкому снижению их пластичности. Максимальное относительное удлинение, приближающееся к значению для компактной стали, у порошковой стали при диффузионном отжиге после ГВП составляет 16,2 %. Дальнейшее увеличение пластических характеристик стали Х13, изготовленной из предварительно легированного порошка, может быть достигнуто за счет повышения ее плотности и применения соответствующей термообработки.

Сталь, изготовленная из смеси порошков, достигает прочности компактной отожженной только при ее изготовлении по наиболее сложному варианту, то есть с использованием предварительного спекания заготовок и последующего диффузионного отжига прессовок. Однако пластичность такой стали ниже, чем компактной, почти в четыре раза, несколько хуже и ее коррозионная устойчивость. Относительно низкие механические свойства стали Х13, изготовленной из смеси порошков,

объясняются не только недостаточно высокой степенью ее гомогенности, но и высоким содержанием в ней кислорода – в два раза большим, чем у стали на основе легированного порошка.

2.7. Структура, механические и коррозионные свойства порошковой нержавеющей стали марки Х23Н18

Исследовали структуру, механические и коррозионные свойства порошковой нержавеющей стали марки Х23Н18, полученной двумя методами – горячим вакуумным прессованием (ГВП) и горячей штамповкой пористых заготовок (ГШПЗ) [31].

ГВП и ГШПЗ осуществляли по схемам, приведенным в табл. 17. Предварительное спекание и диффузионный отжиг образцов проводили в водороде и вакууме, нагрев под горячую штамповку – в аргоне. Продолжительность нагрева под ГВП составляла от 40 до 60 мин, под ГШПЗ – от 10 до 15 мин.

Таблица 17

Схемы изготовления образцов методами ГВП и ГШПЗ

Вид горячей обработки давлением, размеры и форма образцов	Номер схемы	Наличие предварительного спекания или диффузионного отжига	
		до горячей обработки давлением	после горячей обработки давлением
ГВП, цилиндрические образцы диаметром 60 мм и высотой 40–50 мм	I	Без спекания	Без отжига
	II	Со спеканием	– » –
	III	Без спекания	С диффузионным отжигом
	IV	Со спеканием	– » –
ГШПЗ, призматические образцы размерами 10×10×120 мм	I	Без спекания	Без отжига
	II	Со спеканием	– » –
	III	Без спекания	Диффузионный отжиг

Выбор продолжительности нагрева обусловлен, с одной стороны, размерами образцов, с другой – особенностями процессов ГВП и ГШПЗ, при которых нагрев осуществляется в разных условиях. Все образцы, независимо от способа их изготовления, повергали аустенизации от температуры 1150 °С.

При исследовании процесса получения плотной порошковой стали методом ГВП в качестве исходного сырья использовали предварительно легированные порошки и смеси дисперсных порошков хрома, никеля и железа и их смеси с небольшим количеством карбонильного порошка никеля.

Из полученных заготовок вырезали образцы для механических и коррозионных испытаний, а также металлографического исследования. Коррозионные испытания проводили весовым методом в растворах азотной кислоты разной концентрации и хлоридов.

Механические свойства полученных материалов в зависимости от схем изготовления представлены в табл. 18.

Таблица 18

Механические свойства порошковой нержавеющей стали Х23Н18, изготовленной методом горячего вакуумного прессования (ГВП), в зависимости от исходного сырья и схемы изготовления

Исходное сырье	Схема изготовления	Плотность, г/см^3	Механические характеристики		
			$\sigma_в$, МПа	δ, %	$a_н$, кДж/м^2
Предварительно легированный порошок, полученный диффузионным насыщением	I	7,65	653	19,9	490
	II	7,73	627	18,7	410
	III	7,70	592	20,6	420
	IV	7,75	638	36,6	–
Смесь металлических порошков хрома и железа	I	7,50	514	10,4	190
	II	7,63	548	10,5	220
	III	7,50	480	8,0	180
	IV	7,75	485	19,7	–
Литая сталь марки Х23Н18	Отжиг		500	35,0	–

Механические характеристики сопоставлялись с коррозионными (табл. 19) и микроструктурой.

Таблица 19

Скорость коррозии (мм/год) порошковой нержавеющей стали Х23Н18, изготовленной методом горячего вакуумного прессования (ГВП), в зависимости от схемы изготовления

Схема изготовления	20 % HNO_3		60 % HNO_3		1 % $FeCl_3 \cdot 6H_2O$	$SnCl_3 \cdot 5H_2O$	
						5%-й раствор	Насыщ. раствор
	20 °С	$T_{кип}$	20 °С	$T_{кип}$	20 °С	20 °С	$T_{кип}$
I	0,040	0,086	0,040	0,059	0,050	0,040	1,49
II	0,028	0,099	0,007	0,040	0,010	0,006	–
III	0,026	0,080	0,027	0,090	0,030	0,030	1,40
IV	0,003	0,088	0,002	0,045	0,007	0,002	3,33
I	0,085	0,110	0,029	0,210	0,610	0,030	3,18
II	0,050	2,260	0,040	0,500	0,230	0,050	2,17
III	0,011	0,160	0,013	0,180	0,370	0,017	1,63
IV	0,003	0,050	0,003	0,050	0,030	0,004	3,30
Литая сталь Х23Н18, отжиг	–	0,022	–	0,040	0,100	1,000	10,00

Примечание. В схемах I–IV в начале таблицы сырьем служил предварительно легированный порошок, полученный диффузионным насыщением; в последующих – смесь металлических порошков хрома, железа и никеля.

При получении порошковой стали из предварительно легированного порошка (полученного диффузионным насыщением) имели аустенитную микроструктуру с размером зерна 6, 5, 3, 3 по схемам I, II, III, IV соответственно.

Порошковая сталь, полученная из смеси порошков хрома, железа и никеля, представляла гетерогенную структуру аусте-

нита и феррита переменного состава с высоколегированными включениями на основе хрома. По I–III схемам получения доля аустенита возрастала соответственно на 50, 60, 70 %. По схеме IV получали гомогенную аустенитную структуру.

Как видно из табл. 18, 19, максимальным уровнем механических свойств и повышенной коррозионной стойкостью обладает сталь Х23Н18, изготовленная из порошка сплава путем ГВП пористых предварительно спеченных заготовок с последующим диффузионным отжигом (схема IV). Сталь Х23Н18, изготовленная из порошка сплава по другим вариантам, при таком же уровне прочности имеет примерно в два раза меньшую пластичность и пониженную коррозионную стойкость.

Сравнивали свойства стали Х23Н18, изготовленной из порошка сплава наиболее простым способом – ГВП неспеченных пористых заготовок без диффузионного отжига (схема I), со свойствами сталей, полученных с применением предварительного спекания заготовок (схема II) или диффузионного отжига прессовок (схема III). Прочность и ударная вязкость первой несколько выше, пластичность находится на том же уровне, что и у вторых, а коррозионная устойчивость несколько хуже.

Сталь Х23Н18, полученная из смесей порошков по аналогичным схемам, имеет в 1,5 раза меньшую прочность и в два раза более низкие пластические свойства, ее коррозионная устойчивость существенно ниже, чем у изготовленной по аналогичным схемам из порошков сплавов. Исключение составляет лишь сталь, полученная по наиболее сложному варианту (схема IV) и имеющая более высокую пластичность и коррозионную стойкость по сравнению с другими сталями этой группы. Ее коррозионная стойкость близка к коррозионной стойкости стали, полученной аналогичным способом из предварительно легированного порошка.

Наиболее равновесная и крупнозернистая структура у сталей, изготовленных методом ГВП из порошка сплава по схемам III и IV, то есть с применением диффузионного отжига заготовок; наименее равновесная – у сталей, полученных из смесей металлических порошков по схемам I–III. У первых структура аустенитная, у вторых – гетерогенная, с разным соотношением

аустенита и феррита переменного состава и высоколегированными включениями, образованными на основе хрома.

Сравнение свойств полученных сталей со свойствами литой стали аналогичного состава показало, что уровень прочности их даже при использовании смеси металлических порошков не ниже, чем у литой стали, а в ряде случаев, в частности при использовании в качестве исходного сырья порошков сплавов, – выше. Уровень пластичности, свойственный литой стали, достигается только при использовании порошков сплавов и самого сложного варианта изготовления – ГВП спеченных пористых заготовок с последующим диффузионным отжигом плотных образцов.

Коррозионная стойкость стали Х23Н18, полученной методом ГВП из предварительно легированного порошка по всем вариантам и из смеси металлических порошков по наиболее сложному варианту, в кипящих растворах азотной кислоты сравнима со стойкостью литой стали. У стали, изготовленной из смеси металлических порошков по другим вариантам, коррозионность значительно выше, чем у литой.

Коррозионная стойкость порошковых сталей, изготовленных из легированных порошков, в растворах хлоридов значительно выше, чем у литой стали в этих же растворах. У стали, изготовленной из смесей металлических порошков, скорость коррозии в 5%-м и насыщенном растворах хлорида олова ниже, чем у литой.

Исследовали процесс получения плотной нержавеющей стали методом ГШПЗ. Оказалось, что горячая штамповка стали Х23Н18 без предварительного спекания или диффузионного отжига штамповок не позволяет получить плотные заготовки, обладающие высокими свойствами (табл. 20, схема I).

Несмотря на сравнительно большую прочность, пластические характеристики, а также коррозионные свойства этой стали значительно ниже, чем у стали такого же состава, полученной с использованием предварительного спекания пористых заготовок или диффузионного отжига штамповок.

Предварительное спекание или диффузионный отжиг позволяют повысить пластические и коррозионные характеристики стали Х23Н18 с добавкой карбонильного никеля. Наиболее

Таблица 20

Зависимость механических и коррозионных свойств плотной стали марки Х23Н18, изготовленной методом ГШПЗ, от типа сырья и схемы изготовления

Сырье	Схема изготовления	Плотность, г/см^3	Механические характеристики			Скорость коррозии, мм/год, 60 % HNO_3, 20 °С
			σ, МПа	δ, %	$a_н$, кДж/м^2	
Порошок сплава, полученный диффузионным насыщением	I	7,45	575	0,5–9,2	90–120	0,0670
	II (H_2)	7,60	580	2,3–13,0	170–340	0,0017
	III (H_2)	7,40	645	24,0–26,0	220–320	0,0070
То же, с добавкой 6 % карбонильного порошка никеля	I	7,48	615	5,0–13,0	120–180	0,0140
	II (H_2)	7,42	630	21,0–24,0	260–280	0,0100
	Вакуум	7,60	530	23,0–28,0	220–350	0,0346
	III (H_2)	7,56	610	20,0–25,0	350–400	0,0086
	Вакуум	7,65	635	24,0–28,0	380–450	0,0069

высокими пластическими характеристиками обладает сталь Х23Н18, полученная с предварительным спеканием пористых заготовок или диффузионным отжигом штамповок в вакууме. У стали Х23Н18 без добавки карбонильного никеля хорошие механические характеристики, в частности пластические, достигаются только при диффузионном отжиге штамповок (см. табл. 20, схема III).

Микроструктурный анализ показал, что в стали, изготовленной горячей штамповкой без предварительного спекания или диффузионного отжига, частицы порошков в местах их контакта схватываются. Поверхность частиц окисляется, процессы рекристаллизации, очистки материала от примесей практически не успевают произойти.

Стали, прошедшие предварительное спекание и последующую горячую штамповку, имеют относительно мелкозернистую структуру, которая, по-видимому, обусловлена быстрым охлаждением после горячей штамповки.

Стали, подвергшиеся диффузионному отжигу после горячей штамповки, имели более крупнозернистую структуру. При диффузионном отжиге протекают процессы рекристаллизации, собирательного роста зерен, очистки от примесей, снятия внутренних напряжений и другие, в результате повышаются механические и антикоррозионные свойства.

Установлено также, что при изготовлении плотной порошковой стали марки Х23Н18 методом ГШПЗ высокий уровень свойств достигается при использовании диффузионного отжига после горячей штамповки (см. табл. 20, схема III). При введении активирующей добавки карбонильного порошка никеля сталь с удовлетворительными свойствами может быть получена также при замене диффузионного отжига предварительным спеканием пористых заготовок (см. табл. 20, схема II).

3. ИССЛЕДОВАНИЯ КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ МЕТАЛЛОВ И КЕРМЕТОВ

3.1. Коррозионная стойкость пористого титана в некоторых агрессивных средах

Титан обладает невысокой коррозионной стойкостью в растворах соляной и серной кислот. В этих кислотах титан сохраняет устойчивость при концентрациях ниже 5 %, а в более концентрированных – быстро растворяется.

Однако большинство данных о коррозионной стойкости титана в указанных средах относится к беспористым образцам. В работе [32] изучалось коррозионное поведение пористых титановых образцов в соляной и азотной кислотах. Скорость коррозии пористого образца оказалась выше, чем беспористого. Однако, учитывая высокую удельную поверхность пористого образца (0,01 $м^2/г$), сделан вывод, что его коррозионная стойкость выше, чем у соответствующего беспористого. Это объясняли трудностью транспортировки агрессивных ионов к внутренней поверхности пористого образца и соответственно замедленному удалению продуктов коррозии из пор.

В работе [13] исследовали коррозию пористого титана в соляной и серной кислотах, а также в едком натре методом измерения электросопротивления пористого образца. Испытывали также пористые образцы, подвергнутые азотированию и изготовленные из титанового порошка, легированного палладием. Образцы размером 4×5×40 мм получали из рафинированного электролитического порошка титана марки ТЭР-155 Днепропетровского титано-магниевого завода (размер частиц 1,0–0,25 мм) прессованием и последующим спеканием в среде остроосушенного аргона при температуре 1100 °С в течение 2 ч. Пористость спеченных образцов составляла 30 ± 1,5 %. Часть образцов подвергали азотированию при температуре 850 °С в токе азота. Азот предварительно очищали от кислорода и воды пропусканием через трубку с медной стружкой (температура 800 °С) и две трубки, заполненные кусками плавленого едкого калия.

Длительность азотирования в одном случае была 0,5 ч, а в другом – 8 ч. Измеренная микротвердость азотированного

слоя не позволяет назвать его нитридом титана. Скорее всего это богатый твердый раствор азота в α-титане или нитрида титана в α-титане.

Коррозионную стойкость титана в кислотах резко повышает легирование платиной и палладием [33, 34]. Поэтому авторы работы [13] готовили образцы с содержанием 0,05; 0,1; 0,2; 2 мас. % Pd. Коррозионной средой были 20%-й раствор HCl, 40%-й – H_2SO_4, а также 30%-й – NaOH. Испытания вели при комнатной температуре. Время испытаний составляло 5, 30, 80, 180, 380 и 600 часов. Пассивация титана в растворах соляной и серной кислот улучшается при накоплении в растворе катионов титана. Показано [35], что в 40%-м растворе H_2SO_4 уже 0,006 М/л концентрация Ti^{4+} пассивирует титан. Однако авторы работы [13] наблюдали коррозию даже при большом накоплении продуктов растворения в сильно окрашенном электролите.

С помощью моста МД-6 измеряли электросопротивление, по которому рассчитывали удельное сопротивление пористого образца $\rho_п$ по формуле В.В. Оделевского: $\rho_п = \rho_к /(1–1{,}5\theta)$ пересчитывалось на беспористое состояние образца $\rho_к$.

В растворе соляной кислоты образцы из чистого порошка и азотированные 30 минут имели низкую коррозионную стойкость. Уже после 5 часов выдержки электросопротивление образцов начинает повышаться, после 30 часов раствор окрашивается в фиолетовый цвет, и после 80 часов он становится совершенно непрозрачным. На поверхности образца появляется глубокая язвенная коррозия. Образцы из чистого порошка полностью разрушаются через 220 часов, азотированные в течение 30 минут – через 350 часов.

Образцы, азотированные 8 часов, устойчивы против действия кислоты при выдержке до 300 часов, после чего электросопротивление их медленно увеличивается и раствор кислоты начинает слабо окрашиваться продуктами коррозии. После выдержки в течение 60 часов внешний вид образцов остается без изменений.

Примерно так же ведут себя образцы с 0,05 % палладия. Образцы с 0,1; 0,2 и 2 % палладия сохраняют устойчивость в растворе кислоты после 600 часов выдержки. Электросопро-

тивление образцов не увеличивается, цвет раствора не изменяется, поверхность образцов остается блестящей. Палладий увеличивает скорость катодного восстановления водорода и смещает потенциал титана в пассивную область. Большое значение при этом имеет поверхностная концентрация палладия.

В начальный период коррозии в 5%-м растворе соляной кислоты титана, содержащего 0,1 мас. % палладия, происходит его значительное накопление на поверхности. Содержание палладия на поверхности по сравнению с исходным увеличивается в 75 раз. Около 20 % поверхности образца после его выдержки в кипящей 5%-й HCl в течение 30 минут покрывается палладием.

Решающее значение играет способ введения палладия. В работе [32] палладий вводили в порошок титана путем механического смешивания. В этом случае добавки палладия не повышали коррозионную стойкость титана в соляной кислоте. Лишь введение в порошок титана палладия из раствора $PdCl_2$ после высушивания порошка на водяной ванне и нагреве в среде аргона при 510 °С давали положительный эффект.

В растворе серной кислоты образцы из чистого титана, азотированные 30 минут и азотированные 8 часов, обладают примерно одинаковой коррозионной стойкостью. При этом не заметно существенного различия в поведении образцов, азотированных 30 минут или 8 часов. Через 100 часов начинается окрашивание раствора, и поверхность образца темнеет; после 380 часов поверхность сильно растравливается.

В работе [35] при исследовании коррозии компактного титана в серной кислоте показано, что образцы, азотированные при температуре 800 °С в течение 5 часов, устойчивы в 40%-й серной кислоте при температуре 25 °С. Авторы работы [13] такое различие в поведении пористых и компактных образцов предположительно объяснили щелевой коррозией пористых образцов. Образцы из палладированного порошка титана с 0,2 и 2 % палладия устойчивы к действию серной кислоты в течение 600 часов. Однако добавка 0,05 и 0,1 % палладия недостаточна для пассивирования образца. У образцов с 0,05 % палладия электросопротивление после 600 часов испытаний вдвое превышает исходное. Образцы с содержанием

0,1 % палладия корродируют несколько медленнее, заметный рост электросопротивления у них обнаруживался после 100 часов экспозиции. Выдержка образцов, содержащих 0,05 и 0,1 % палладия, в растворе серной кислоты в течение 600 часов дает сильное окрашивание продуктами коррозии, а поверхность образцов сильно растравливается.

В растворе едкого натра образцы из чистого порошка титана и азотированные в течение 30 минут показали полную коррозионную устойчивость за 600 часов. Поверхность образцов после испытания осталась блестящей, их электросопротивление за время опыта не увеличилось, и цвет раствора не изменился.

3.2. Коррозионное поведение металлокерамического титана в кислотах

Авторы работы [36] исследовали коррозионную стойкость металлокерамического титана в растворах соляной и серной кислот при температуре 20–80 °С. Образцы (5×4×40 и 5×4×70 мм) пористостью 20 и 40 % прессовали из порошков титана с размерами частиц –0,25+0,1 и –0,18+0,05 мм, полученных методами гидрирования с последующей дегазацией сплава ВТ-1 и электролитического рафинирования отходов титановой губки.

Физико-химические свойства титановых порошков приведены в табл. 21.

Образцы размерами 5×4×40 мм прессовали под давлением 150 МПа и спекали при 1150 °С в среде чистого аргона в течение 2 часов. Аргон предварительно очищали от кислорода пропусканием через титановую губку, нагретую до 1000 °С.

Образцы размерами 5×4×70 мм спекали в вакууме при 1100 °С и часовой выдержке. Удельная поверхность образцов 20- и 40%-й пористости составляла 0,17 и 0,455 $м^2/г$ соответственно.

Коррозионную стойкость пористого металлокерамического титана определяли фотоколометрически по концентрации Ti^{4+}, перешедшего в раствор.

Образцы перед испытаниями обезжиривали в этиловом спирте, выдерживали в эксикаторе над прокаленным хлоридом

Таблица 21

Физико-химические свойства титановых порошков

Порошок	Насыпной вес, г/см^3	Уплотняемость, г/см^3	Гранулометрический состав, процент фракций				
			–0,25 +0,25	–0,20 +0,16	–0,16 +0,10	–0,10 +0,05	–0,05
Гидридный	1,84	2,11	0,60	5,80	43,48	40,30	9,76
Электролитический	1,34	1,57	18	20,60	38,90	18,60	3,86

Порошок	Примеси, %								
	Fe	Al	Si	Ni	C	Cl	N	H	O
Гидридный	0,06	0,06	0,01	0,044	0,02	0,02	0,048	0,11	0,20
Электролитический	0,17	–	0,02	–	0,011	0,05	0,035	0,008	0,20

кальция до постоянного веса, взвешивали с точностью до двух единиц четвертого знака и на стеклянных подвесках помещали в колбы с обратным холодильником, заполненные 300 мл кислоты. По окончании испытания образцы извлекали из колб и промывали водой. Раствор вместе с промывными водами анализировали на содержание титана. Приводимые результаты средние из 3–5 опытов.

В работе измеряли также потенциалы свободной коррозии.

Коррозионное поведение металлокерамического титана в растворах серной кислоты

В растворах (5–91%-х) серной кислоты металлокерамический титан нестоек. Существует некоторый инкубационный период, после которого металлокерамический титан начинает интенсивно корродировать. Инкубационный период уменьшается при увеличении концентрации кислоты и повышении температуры раствора. С течением времени скорость коррозии достигает некоторого предельного значения. При температурах 40–80 °С максимальная скорость коррозии достигается через 4–5 ч, а при 20–30 °С – через 12–14 ч.

В процессе коррозии поверхность образцов покрывается слоем гидридов титана черно-серого цвета. Слой проницаем

для раствора кислоты, однако обладает тормозящим действием. По-видимому, этим можно объяснить независимость скорости коррозии во времени по достижении предельного значения. По достижении предельной скорости коррозии наблюдали деструкцию образцов. Декадный температурный коэффициент скорости коррозии практически не зависит от концентрации серной кислоты и равен 2–3.

На кривых зависимости скорости коррозии от концентрации кислоты имеются два максимума, соответствующие 20 и 78 % серной кислоты, между которыми находится минимум скорости коррозии, соответствующий 50–60%-й кислоте. При концентрации кислоты свыше 78 % скорость коррозии значительно снижается.

Для сравнения у литого титана первый максимум скорости коррозии достигается при концентрации 40 %. Замедление коррозии титана в интервале концентраций 40–58 % объясняли образованием на поверхности металла защитных слоев сульфоокисных соединений титана, малорастворимых в серной кислоте. Накопление продуктов коррозии ведет к закупорке пор в образцах металлокерамического титана. В результате спад скорости коррозии достигается при меньшей концентрации (20 %) кислоты.

Таблица 22

Добавки HNO_3, обеспечивающие защиту металлокерамического титана от коррозии в 40%-й серной кислоте

Температура, °С	Эффективные добавки HNO_3, мМ/л
20	1
30	2
40	2
50	3
60	5

С увеличением температуры коррозия металлокерамического титана ускоряется. Эффективная энергия активации, найденная из наклона прямых зависимости логарифма скорости

коррозии от обратной абсолютной температуры, составляла 20,6–86,2 кДж/моль. Такие величины свидетельствуют о том, что лимитирующей стадией данного коррозионного процесса является химическая поляризация.

Ингибировали, т.е. замедляли коррозию добавки азотной кислоты. Эффективные добавки азотной кислоты, обеспечивающие полную защиту металлокерамического титана, приведены в табл. 22.

Коррозионное поведение металлокерамического титана в растворах соляной кислоты

При 20 °С пористый металлокерамический титан сохраняет устойчивость только в растворах, содержащих до 3 % HCl. С увеличением концентрации соляной кислоты коррозия быстро возрастает (рис. 27).

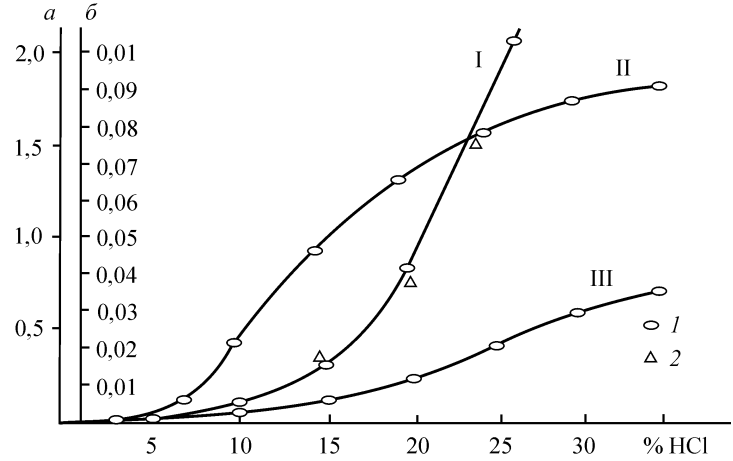


Рис. 27. Зависимость скорости коррозии (г/м^2·ч) титана от концентрации соляной кислоты: литого титана (*а*), металлокерамического (*б*). *I* – литой титан: *1* – при 20 °С; *2* – при 25 °С; *II* – титан электролитический, пористость 20 %, длительность испытаний – 50 ч; *III* – то же, пористость 40 %

Зависимость скорости коррозии титана с пористостью 20 % от времени выражается степенной зависимостью: $y^n = k\tau$. Значения коэффициентов n и k приведены в табл. 23.

Таблица 23

Значения констант в уравнениях зависимости коррозионных потерь электролитического титана в соляной кислоте разной концентрации в зависимости от времени (длительность испытаний 100 ч)

10%-я HCl		15%-я HCl		20%-я HCl		25%-я HCl		30%-я HCl	
n	*k*	*n*	*k*	*n*	*k*	*n*	*k*	*n*	*k*
Пористость 20 %									
0,6	0,0158	0,57	0,029	0,83	0,052	0,9	0,074	0,9	0,083
Пористость 40 %									
–	0,006	–	0,015	–	–	–	–	–	–
–	–	–	–	0,67	0,032	–	–	–	–

Скорость коррозии образцов с пористостью 40 % в 10- и 15%-й HCl в зависимости от времени, по мнению авторов [36], подчиняется линейному закону: $y = k\tau$. В 20%-й кислоте кривая зависимости спрямляется в полных логарифмических координатах: $\lg y - \lg \tau$. В растворах повышенной концентрации наблюдается спрямление в полулогарифмических координатах: $y - \lg \tau$.

Из приведенных данных следует, что коррозия пористого металлокерамического титана в растворах соляной кислоты до 20%-й концентрации в течение всего периода испытаний идет с ускорением. Вначале наблюдали инкубационный период, в течение которого коррозионные потери малы, что связано с разрушением окисных пленок, возникающих на металле в процессе его изготовления и последующего хранения. Так же, как и в случае компактного титана, процесс активации металлокерамического титана характеризуется разблагораживанием его электродного потенциала, т.е. смещением его в отрицательную сторону. В более концентрированных (25–30%-х) растворах скорость коррозии по истечении 50–70 часов начинает уменьшаться, что, по-видимому, связано с интенсивным образованием на поверхности металла видимых продуктов коррозии.

Сравнение кривых на рис. 27 показывает, что пористость образцов сильно влияет на их коррозионное поведение. Чем

больше пористость, тем медленнее коррозия. Этот результат противоположен данным для некоторых выше рассмотренных сталей, т.е. чем выше пористость, тем выше скорость коррозии. Литой титан корродирует примерно в 10 быстрее, чем металлокерамический 20%-й пористости, и примерно в 60 раз быстрее, чем металлокерамический 40%-й пористости. Наблюдаемый факт авторы объясняют тем, что компактный металл корродирует по поверхности, а металлокерамический – в щелях и порах. Несмотря на то, что скорость коррозии металлокерамического титана меньше, нежели литого, коррозия в порах, нарушая межчастичные контакты, вызывает сильную деструкцию образцов. Поэтому металлокерамические изделия могут работать в агрессивных средах значительно меньше, чем литые. Таким образом, при характеристике коррозии пористого металлокерамического титана, как и других пористых металлокерамических материалов, следует учитывать не только коррозию собственно металла, но и разрушение межчастичных контактов.

С ростом температуры коррозия значительно усиливается. Зависимость логарифма скорости коррозии от величины обратной абсолютной температуры прямолинейна. По тангенсу угла наклона была определена эффективная энергия активации растворения титана (63–71 кДж/моль) в растворах соляной кислоты, что говорит о химической поляризации процесса растворения пористого титана.

Сравнивали коррозионное поведение металлокерамического титана в серной и соляной кислотах. В изученном интервале кислотности скорость коррозии в соляной кислоте экспоненциально быстро растет, а в серной кислоте после некоторого роста скорости коррозии наблюдается уменьшение и даже ингибирование коррозии.

3.3. Коррозионная стойкость порошковых сплавов TiC – сталь

Изучена коррозионная стойкость спеченного сплава TiC – хромистая сталь в растворах азотной и серной кислот и едкого натра [37]. Состав стальных связок исследовали методами химического и микрорентгеноспектрального анализа. Для химического анализа карбидные и металлические составляющие

разделяли электрохимическим растворением связки. Химический анализ дал содержание хрома в стальной связке во всех изученных спеченных сплавах около 14 %. Микрорентгеноспектральный анализ показал меньшее содержание хрома в связке: ~11 мас. %. Снижение содержания хрома в связке спеченного сплава по сравнению с исходным в стали объясняется растворением хрома в карбидной составляющей и его некоторым улетучиванием во время спекания в вакууме.

Коррозионную стойкость определяли гравиметрическим методом. Продукты коррозии с поверхности образцов удаляли механически резинкой с промывкой в проточной воде. По разнице в массе до и после испытания рассчитывали массовый ($г/м^2$) и глубинный (мм/год) показатели скорости коррозии. Образцы шлифовали до шероховатости поверхности $R_a < 0{,}63$ мкм. Каждый результат был средним из четырех образцов.

Характеристики коррозионных сред, условия испытания и данные о коррозионной стойкости исследуемых материалов приведены в табл. 24.

Таблица 24

Скорость коррозии (мм/год) в различных средах сплавов TiC – сталь и стали 30Х13 (продолжительность опыта – 20 суток)

Материал	10 % HNO_3 20 °С	10 % HNO_3 80 °С	20 % HNO_3 20 °С	60 % HNO_3 20 °С	20 % NaOH 80 °С	3 % H_2SO_4 20 °С
35 % TiC – – сталь Х19	0,260	1,41	0,303	0,25	0,117	42,5
40 % TiC – – сталь Х21	0,300	1,82	0,274	0,42	0,126	41,3
50 % TiC – – сталь Х25	0,450	1,91	0,500	0,66	0,100	39,3
Сталь 30Х13	0,003	0,26	0,003	0	0,051	12,9

Для сравнения (см. табл. 24) представлены данные для закаленной стали 30Х13, у которой содержание хрома приблизительно такое же, как в связке изученных сплавов. В растворах азотной кислоты сталь 30Х13 более стойкая, чем сплавы TiC – сталь. Скорость коррозии сплавов мало зависит от концентрации азотной кислоты (в пределах от 10 до 60 %). С повышением содержания карбидной составляющей в сплавах их коррозионная стойкость несколько снижается. Это объясняется неудовлетворительной стойкостью TiC в окислительных коррозионных средах, в частности в растворах азотной кислоты [38]. Избирательное растворение одной фазы может катализировать процесс растворения другой [39].

Характер коррозии сплавов в растворах азотной и серной кислот существенно различается. В 3%-м растворе серной кислоты происходит избирательное растворение металлической составляющей. Это подтверждается рентгеноструктурными исследованиями продуктов коррозии, снятых с поверхности образцов и представляющих собой карбид титана.

В 20%-м растворе едкого натра при комнатной температуре сплавы TiC – сталь и сталь 30Х13 не корродируют. Однако при нагреве среды до 80 °С скорость коррозии обоих материалов повышается. В растворах NaOH карбид титана имеет высокую коррозионную стойкость. Поэтому в данном случае наблюдается также избирательное растворение металлической составляющей: согласно рентгеноструктурным исследованиям, содержание TiC в поверхностных слоях образцов увеличивается.

Определяли кинетику коррозии сплава 40 мас. % TiC – сталь Х21 в 20%-х растворах HNO_3 и NaOH. Определяли потерю массы в г/м^2 после коррозии в течение 1, 2, 4, 7, 11 и 20 суток, а также прочность при изгибе (табл. 25).

В растворе азотной кислоты скорость коррозии стабилизируется в течение первых двух суток и далее идет пропорционально времени. Инкубационный период не наблюдается. Для коррозии в 20%-м растворе NaOH характерен продолжительный инкубационный период (до 10–11 дней), после чего скорость коррозии повышается. В обеих средах (растворы NaOH и HNO_3) коррозия протекает равномерно. Благодаря этому

прочность образцов практически не меняется, несмотря на рост поврежденного коррозией слоя сплава (см. табл. 25). При такой равномерной коррозии детали из сплавов TiC – высокохромистая сталь можно эксплуатировать продолжительное время без потери ими работоспособности.

Таблица 25

Кинетика коррозии (г/м^2) сплава 40 мас. % TiC – сталь Х21

Среда	Температура, °С	Продолжительность испытаний, суток					
		1	2	4	7	11	20
20 % HNO_3	20	10,7	16,2	21,8	29,7	40,5	77,1
20 % NaOH	80	3,6	3,5	3,1	2,7	4,1	42,3

Прочность при изгибе $\sigma_и$, МПа								
Среда	Температура, °С	Продолжительность испытаний, суток						
		0	1	2	4	7	11	20
20 % HNO_3	20	162	161	154	163	157	159	151
20 % NaOH	80	162	160	162	159	157	151	142

Таким образом, в результате проведенного исследования [37] износостойкие сплавы TiC – сталь рекомендованы для изготовления деталей, подвергающихся износу в коррозионных средах при условии, что интенсивность абразивного воздействия превосходит коррозионное взаимодействие.

3.4. Коррозия порошкового дисилицида вольфрама при анодной поляризации

Силициды переходных металлов активно исследуют с 50-х годов прошлого века. Однако работ, посвященных их коррозии и электрохимическим свойствам, мало. В работах [40, 41] электрохимические исследования проводили в концентрированных кислотах; авторы констатировали высокую химическую устойчивость силицидов. Однако химические аспекты анодного рас-

творения изучены не были. Из силицидов переходных металлов наиболее широкое распространение получил силицид молибдена $MoSi_2$, в то время как его аналогу, дисилициду вольфрама WSi_2, было уделено гораздо меньше внимания.

В работе [42] изучали закономерности анодного окисления WSi_2 в 3%-м растворе NaCl, имитирующем морскую воду.

Электрод из дисилицида вольфрама был получен спеканием порошка состава, мас. %: 99 WSi_2, 0,5 Cu, 0,5 Ti, – в печи СШВЛ при 1700 °С в среде аргона в течение 5 ч. Использовали электрохимическую ячейку, состоящую из керамического анода и платинового катода. Кривые анодной поляризации снимали с использованием потенциостата ПИ-50-1 при скорости развертки потенциала 0,5 мВ/с. Электродом сравнения служил хлоридсеребряный. Потенциалы приводятся относительно этого электрода.

Фазовый состав оксидных пленок, образующихся в процессе анодного растворения, определяли на основании молярного соотношения элементов методом количественной оже-электронной спектроскопии. Оже-спектры снимали при постепенном травлении поверхности окисленного образца ионами Ar^+ при скорости 10 нм/мин.

Анодная кривая поляризации похожа на классическую кривую растворения пассивного металла: имеет тафелеву область активного растворения, переходящую от активного растворения в пассивную область, и кривую резкого роста тока, связанного с питтинговым растворением.

На стадии активного растворения в интервале потенциалов от –0,3 до 0 В на поверхности образуется пленка, содержащая субоксид вольфрама W_3O и кремний. Молярное отношение элементов в слое W : O : Si = 1 : 0,33 : 1,8 на глубине 6 нм (табл. 26). В этих условиях, по-видимому, протекает реакция

$$3WSi_2 + 4H_2O = W_3O + 5Si + SiO_3^{2-} + 8H^+ + 6e^-. \qquad (3.1)$$

Таким образом, кремний переходит в раствор в виде силикат-ионов. Это подтверждается тем, что молярное соотношение вольфрам : кремний в слое глубиной 6 нм (3 : 5) меньше отношения, соответствующего стехиометрии фазы WSi_2. Молярное

соотношение W : Si на глубине 100 нм (не подвергнутого коррозии) составляет 1 : 2 (см. табл. 26). При высокотемпературном окислении дисилицида вольфрама вначале также образуется субоксид W_3O [43]. Он обладает неупорядоченной кристаллической решеткой кубической сингонии. Некоторые авторы склонны считать W_3O твердым раствором кислорода в вольфраме.

Таблица 26

Содержание элементов (ат. %) в слоях разной глубины образца WSi_2, подвергнутого анодной поляризации в 3%-м NaCl, по данным оже-спектроскопии

Глубина слоя, нм	W	O	Si	Si_{ox}
0	9,2	75,3	0	15,5
2	18,2	35,7	39,5	6,6
4	28,3	12,9	58,7	0
6	31,8	10,3	57,9	0
500	33,5	0	66,5	0

Примечание: Si_{ox} – содержание кремния, связанного с кислородом.

В переходной области от активного к пассивному растворению при потенциалах от 0 до 0,35 В растворение WSi_2 максимально (на поляризационной кривой наблюдается предельный анодный ток). При этих потенциалах протекает реакция

$$6WSi_2 + 3H_2O = WO_3 + W_5Si_3 + 9Si + 6H^+ + 6e^-. \qquad (3.2)$$

На поверхности электрода формируется пленка высшего оксида вольфрама WO_3. Одновременно образуется термодинамически стабильная фаза низшего силицида вольфрама W_5Si_3 и кремний. Этой реакции соответствует молярное соотношение W : O : Si = 1 : 0,5 : 2 в слое глубиной 4 нм. Это соотношение подтверждается данными оже-спектроскопии W : O : Si = = 1 : 0,45 : 2,0.

Увеличение потенциала от 0,3 до 1,2 пассивирует поверхность, токи растворения здесь минимальны (рис. 28, область 3

на кривой). Помимо продуктов реакции (3.2) дополнительно образуется диоксид кремния SiO_2 (предположительно α-кристаллоболит):

$$8WSi_2 + 15H_2O =$$

$$= 3WO_3 + W_5Si_3 + 10Si + 3SiO_2 + 30H^+ + 30e^-. \qquad (3.3)$$

Ранее показали [40, 43] определяющую роль в образовании защитного слоя диоксида кремния как при высокотемпературном, так и при анодном окислении WSi_2. Рассчитанное на основании оже-спектра молярное соотношение элементов в слое 2 нм W : O : Si : Si_{ox} = 1 : 2,1 : 1,95 : 0,4. Это близко к теоретическому соотношению для уравнения (3.3): W : O : Si : Si_{ox} = 1 : 1,9 : 1,9 : 0,4.

В области потенциалов от 1,2 до 2,0 В (рис. 28, область 4 на кривой) идет транспассивное растворение WSi_2 в 3%-м растворе NaCl по реакции

$$WSi_2 + 10H_2O = WO_4^{2-} + 2SiO_3^{2-} + 20H^+ + 14e^-. \qquad (3.4)$$

Таким образом, поляризационная кривая отражает два процесса растворения: первый – при малой поляризации, второй – в области довольно высоких потенциалов. Разные наклоны тафелевых (прямолинейных) участков поляризационной кривой указывают на различие механизмов этих двух процессов, выражаемых уравнениями (3.1) и (3.4). Наконец, при потенциалах выше 2 В происходит новое торможение процесса растворения с тенденцией перехода на предельный ток (участок 5 на кривой рис. 28). Накопление на поверхности WO_3 и SiO_2 замедляет растворение:

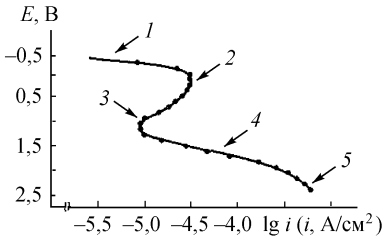


Рис. 28. Поляризационная кривая анодного окисления дисилицида вольфрама в 3%-м растворе NaCl: *1–5* различные участки поляризационной кривой

$$WSi_2 + 8H_2O = WO_3 + SiO_2 + SiO_3^{2-} + 16H^+ + 16e^-. \qquad (3.5)$$

Проиллюстрированное методом сканирующей электронной микроскопии присутствие фаз, образованных в результате анодной поляризации, согласуется с предложенным механизмом анодного окисления WSi_2. При анодном окислении дисилицида вольфрама в концентрированных кислотах защитный слой SiO_2 не образуется из-за растворения WSi_2 в форме гетерополикислот [40]. Гетерокислоты образуются в очень кислых растворах, а в нейтральных растворах их образование не происходит.

Поверхность дисилицида кремния обогащена кремнием, который окисляется на воздухе с образованием спиртовых (силанольных) групп ≡ Si – OH. Попадая в среду с высокой диэлектрической проницаемостью, эти поверхностные группы частично диссоциируют, образуя на поверхности силицида отрицательный заряд:

$$\equiv Si - OH <=> \equiv Si - O^- + H^+. \qquad (3.6)$$

Повышение pH среды, очевидно, должно смещать равновесие в сторону диссоциации кислых силанольных групп, приводя к росту отрицательного заряда поверхности силицида и смещению электродного потенциала в сторону отрицательных значений.

Установленная схема электрохимического окисления WSi_2, в частности последовательное образование на поверхности образца оксидных слоев с более высокой степенью окисления, в целом согласуется с механизмом его высокотемпературного окисления [43].

4. КОРРОЗИЯ КЕРАМИЧЕСКИХ И ВОЛОКНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ

4.1. Исследование коррозии металлокерамических сплавов титан – молибден

Титан наряду с ценными свойствами имеет существенный недостаток – низкую устойчивость против действия концентрированных растворов (< 5 %) неокислительных кислот – серной и соляной – при комнатных и повышенных температурах.

Это ограничивает возможные области его применения в химической и других отраслях промышленности.

Как показано в работе [13], существенного повышения коррозионной стойкости пористого титана в агрессивных средах можно достичь легированием его небольшими добавками платины и палладия (< 2 мас. %). При легировании титана благородными металлами стационарные потенциалы сплавов вследствие снижения перенапряжения водорода оказываются сильно сдвинутыми в положительную сторону по сравнению с титаном; так, например, в 20%-й соляной кислоте потенциалы сплавов оказываются в области пассивного состояния.

Однако легирование титана палладием не всегда достаточно надежно повышает его антикоррозионные свойства. Так, в серной кислоте концентрации выше 70 % и в соляной выше 20 % при комнатной температуре, а также в более разбавленных растворах при повышенных температурах легирование платиной и палладием оказывается недостаточным для пассивирования титана [33]. В этом случае анодные характеристики титана не изменяются, а значит – его способность к анодному растворению или пассивированию остается прежней. Для дальнейшего повышения коррозионной стойкости титана требуется воздействие на его анодные характеристики [33]. Эффективным способом решения такой задачи является легирование его молибденом [44]; коррозионная стойкость сплавов титан – молибден в горячих растворах 20%-й соляной и 40%-й серной кислот не уступает стойкости в этих средах платины, тантала и золота.

Из литературных данных о коррозионной стойкости сплавов титан – молибден известно, что они относятся к беспористым материалам, а сведения о соответственных свойствах металлокерамических титан-молибденовых сплавов весьма ограничены. Задачей настоящей работы было изучение технологии изготовления и свойств металлокерамических сплавов титан – молибден как основы для изготовления пористых проницаемых материалов.

Для исследования были использованы порошки молибдена марки МЧ, с размером частиц 5–7 мкм, и кальцийгидридного титана с размером частиц – 56 мкм (–275 меш). Образцы с раз-

мерами 40×5×4 и 60×5×5 мм и пористостью 30 ± 1,5 %, содержащие до 50 вес. % молибдена, спекали в аргоне при 500–1400 °С по технологии, описанной в работе [13].

Длительность выдержки при температуре спекания составляла 2 часа, время охлаждения спеченных образцов (от 0,4 до 12 ч), соответствовало скорости охлаждения 3000 и 100 град/ч. Химический анализ спеченных образцов, содержащих по расчету 10 и 30 вес. % молибдена, показал наличие в них 11 и 33 вес. % Mo соответственно. На рис. 29 представлены данные по усадке, пористости и удельному электросопротивлению брикетов в зависимости от содержания молибдена температуры спекания. Из хода кривых видно, что с увеличением содержания молибдена сверх 5 % усадка снижается при каждой из исследуемых температур. После спекания при 1000 и 1100 °С образцы, содержащие 40 и 50 % молибдена соответственно, даже увеличили свои размеры в сравнении с исходными. Спекание в вакууме титановых образцов с 30 и 40 % Mo, по литературным данным, приводит к короблению и растрескиванию. Был сделан вывод, что металлокерамическим путем можно приготовить лишь сплавы, содержащие до 20 % молибдена; рассмотренное в данном разделе спекание в аргоне прессовок пористостью 30 %, содержащих до 50 % Mo, не дает дефектов формы у спеченных образцов.

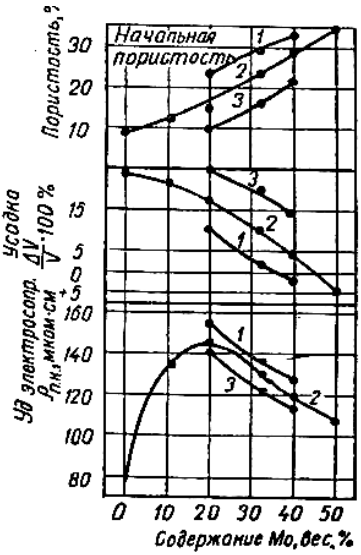


Рис. 29. Зависимость усадки, пористости и электропроводимости от содержания молибдена и температуры спекания 1000 (1), 1100 (2) и 1200 °С (3)

Микроструктура исследованных в работе сплавов, содержащих до 3 % Mo, представлена на рис. 30. Сплавы с 40 и 50 % Mo в исследованном интервале температур спекания имеют микроструктуру, сходную с таковой у сплавов с 30 % Mo (см. рис. 30, *ж*, *з*).

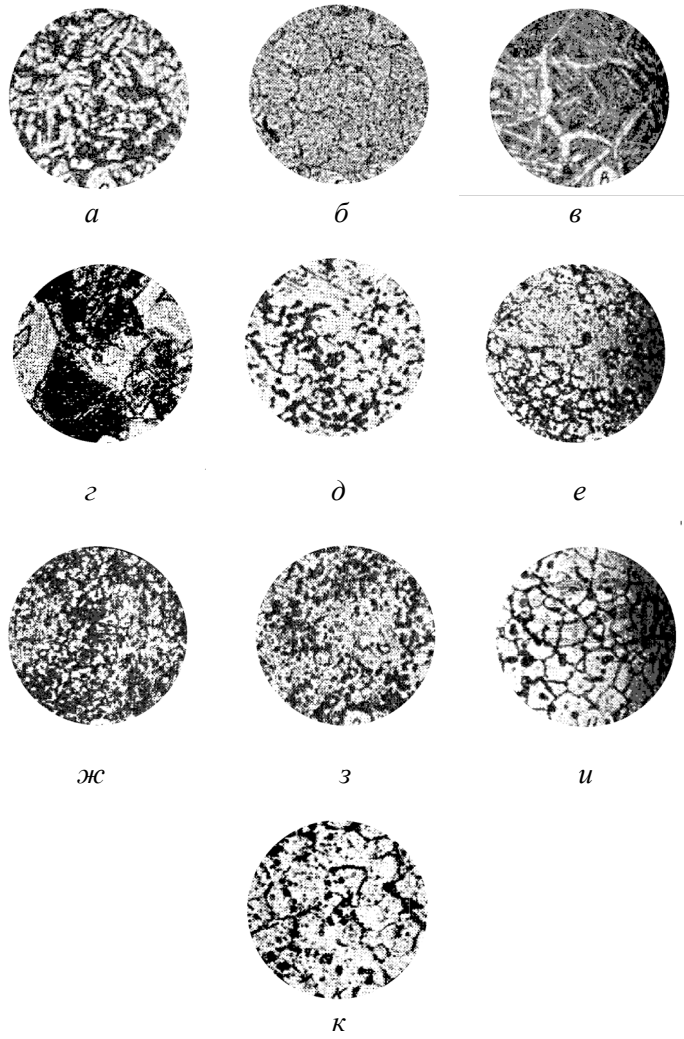


Рис. 30. Микроструктура сплавов Ti – Mo, спеченных в аргоне при 1000–1400 °С, 2 часа; травление 16 % HF + 16 % HNO_3 + глицерин: *а* – титан, $t_{сп}$ = 1100 °С, охл. 3000 град/ч, ×140; *б* – то же, но при охл. 100 град/ч; *в* – Ti11Mo, $t_{сп}$ = 1100 °С, охл. 3000 град/ч, ×730; *г* – то же, но при охл. 100 град/ч; *д* – Ti20Mo, $t_{сп}$ = 1200 °С, охл. 3000 град/ч, ×140; *е* – то же, но при охл. 100 град/ч; *ж*, *з*, *и*, *к* – Ti33Mo, $t_{сп}$ последовательно 1100, 1200, 1300, 1400 °С, охл. 100 град/ч, ×140

В зависимости от скорости охлаждения спеченных образцов пористый титан может иметь структуру, представленную на рис. 30, *а*, или (при скорости охлаждения 100 град/ч) кристаллизоваться в виде полиэдрических зерен α-фазы (см. рис. 30, *б*). В чистом титане задержать превращение β-фазы невозможно даже при скорости охлаждения 1000 град/с. Введение в β-титан добавок молибдена, задерживающих перестройку кристаллической решетки, снижает скорости охлаждения, требующиеся для фиксирования β-фазы при низких температурах.

Стабильность β-фазы в сплавах Ti – Mo исследовалась ранее [32]. Рассматривая вопрос о влиянии скорости охлаждения на получение фазы в метастабильном состоянии, авторы работы [23] выяснили, что β-твердый раствор сплавов с 11–12 % Mo при закалке в воду от температуры 700 °С распадается с выделением α-фазы по границе зерен β-твердого раствора; закалка в тех же условиях сплавов с 16 % Mo позволяет получить однофазную β-структуру при комнатной температуре. По мере понижения содержания молибдена в сплаве снижаются скорости охлаждения, необходимые для фиксирования β-фазы при комнатной температуре: так, β-твердый раствор с 25 % Mo фиксируется закалкой в кипящую воду, с 30 % Mo – в масло, нагретое до 180°. Исследование влияния скорости охлаждения на структуру сплавов, содержащих 10–30 % Mo, показало, что при охлаждении спеченных образцов со скоростями 3000 и 100 град/ч испытывает изменения лишь структура сплавов, содержащих не более 11 % Mo. При охлаждении спеченных образцов со скоростью 3000 град/ч структура сплава с 11 % Mo состоит из игл α-фазы (см. рис. 30, *в*), выделившихся по контуру границ β-фазы.

α-фаза представляет собой пересыщенный твердый раствор молибдена в α-фазе, но, в отличие от последней, имеет ромбоэдрическую кристаллическую решетку. Кроме того, в этом сплаве, вероятно, присутствует α-фаза, выпадение которой из β-твердого раствора обогащает последний молибденом и по схеме, предложенной в [44], способствует его распаду:

$$\beta \rightarrow \beta + \omega \rightarrow \beta + \alpha.$$

Непосредственное обнаружение ω-фазы в сплаве под оптическим микроскопом невозможно ввиду ее мелкодисперсности. Косвенным же свидетельством ее наличия является чрезвычайно высокая травимость сплава, на что указывается и в работе [44]. Тот же сплав с 11 % Mo, охлажденный со скоростью 100 град/ч, содержит значительно большее количество α-фазы, β-фазу и непревращенную, мартенситоподобную фазу (см. рис. 30, *г*), отличающуюся от ά-фазы тем, что она, как и α-фаза, имеет гексагональную кристаллическую решетку.

Структуры сплавов титана с 20 % Mo, охлажденных со скоростью 3000 и 100 град/ч (см. рис. 30, *д*, *е*), отличаются только величиной зерна и степенью гомогенности. Присутствие в них α-фазы металлографическими методами не обнаружено.

На рис. 30, *ж*, *з*, *и*, *к* представлены структуры сплавов, содержащих, по результатам химического анализа, 33 % молибдена, спеченных при температуре 1100–1400 °С и охлажденных со скоростью 100 град/ч. Все сплавы имеют однофазную β-структуру; такую же структуру имеют сплавы, охлажденные со скоростью 3000 град/ч, однако меньшая скорость охлаждения способствует более четкому проявлению в них границ зерен.

Так как сплавы, содержащие около 30 % Mo, наиболее перспективны для работы в агрессивных средах, проводилось рентгенографическое исследование их спекаемости и гомогенизации. Образцы, спекавшиеся при 500–1400 °С, исследовались на рентгеновской установке РС-55 в Fe K_α-излучении в камерах РКД и КРОС-1. На рентгенограммах, снятых в камере КРОС-1, производилось микрофотометрирование линий (110) титана, (211) и (310) молибдена, результаты которого представлены на рис. 31. По рисунку можно установить, что при повышении температуры спекания прессовок титан и молибден постепенно взаимно растворяются и интенсивность их линий снижается. Поскольку молибден и вновь образующийся сплав изоморфны, то линия (211) молибдена в ходе спекания смещается в положение с углом скольжения 46°48'. Линия (211) сплава обнаруживается на рентгенограммах образцов, спеченных при 900 °С; дальнейшее повышение температуры спекания приводит к полному взаимному растворению титана (при

1100 °С) и молибдена (при 1200 °С) и возрастанию интенсивности линии сплава. Это подтверждается микроструктурами шлифов сплава Ti33Mo, представленными на рис. 30, *ж*, *з*, *и*, *к*, в которых нет включений свободных титана и молибдена, сплав представляет собой однофазный β-твердый раствор. Гомогенизация сплава Ti33Mo оценивалась по расщеплению дублета линии (310); как видно на рис. 31, слабое расщепление дублета K_α начинается при температуре спекания 1300 °С. Очевидно, для полной гомогенизации сплава требуются более длительные выдержки при температуре спекания, чем принятые в настоящей работе (2 часа). Однако продление выдержки может привести к значительному огрубению структуры сплавов, исправить которую последующей механической обработкой пористых проницаемых материалов невозможно. Поэтому, исходя из условий взаиморастворения титана и молибдена, представленных на рис. 31, температуры 1200–1300 °С, можно признать достаточными для качественного спекания сплавов Ti33Mo.

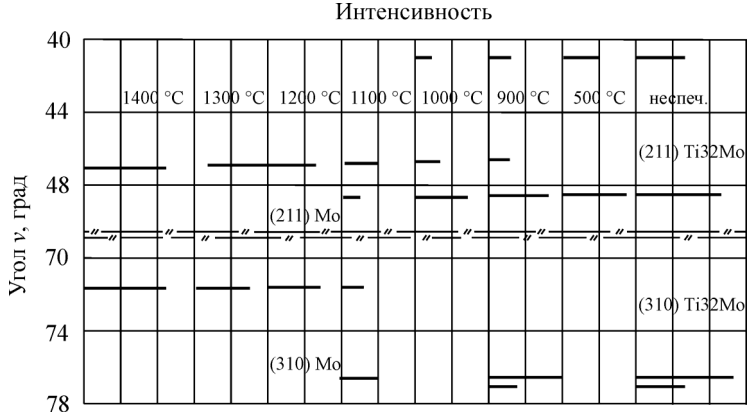


Рис. 31. Штрих-диаграмма взаимного растворения титана и молибдена при спекании сплава Ti33Mo

В работе [45] приводится кривая зависимости параметра α кубической объемноцентрированной решетки сплава Ti – Mo от содержания молибдена. Данные этой работы позволяют идентифицировать состав сплава Ti33Mo по углу скольжения линии (310), снятой в настоящей работе. Индицирование рент-

генограмм, снятых на камерах РКД и КРОС-1, показывает, что линия (310) сплава Ti33Mo после спекания смещается в положение с углом скольжения 70°36', что, по данным работы [45], отвечает сплаву состава Ti32Mo; это довольно точно совпадает с результатами химического анализа.

На образцах всех составов, спеченных при температурах 1000–1200 °С и охлажденных в муфеле, было измерено электросопротивление и величина его затем пересчитана по формуле Оделевского: $\rho_к = \rho_к(1{,}0–1{,}5\Theta)$ на беспористое состояние. Результаты, представленные на рис. 29, указывают, что удельное электросопротивление сплава повышается при переходе от чистого титана к сплаву с 20 % Mo; это связано с изменением структуры сплава от однофазного α-титана при отсутствии молибдена к двухфазному (α + β)-сплаву, существующему в интервале концентраций молибдена 10–20 %.

Последующее снижение удельного электросопротивления сплавов, содержащих свыше 20 % Mo, связано с изменением двухфазной структуры сплавов на однофазную и с увеличением вклада молибдена в общую проводимость сплава, поскольку удельное электросопротивление его (5,7 мкОм·см) значительно меньше, чем у титана (45 мкОм·см).

Наиболее важной характеристикой исследуемых сплавов является их коррозионная стойкость. В настоящей работе проведены испытания образцов в растворах 20%-й соляной и 40%-й серной кислот для получения сравнительных характеристик коррозионной стойкости металлокерамических титан-молибденовых сплавов, содержащих разное количество молибдена и спеченных при различных температурах.

Исследуемые образцы размером 40×5×4 мм после обезжиривания в бензине и сушки в эксикаторе помещали в стаканы и заливали 100 мл раствора кислоты. Коррозионная стойкость оценивалась по приросту электросопротивления образцов после выдержки в растворах кислот. Испытания длились 25 часов при комнатной температуре и 30 мин в горячих растворах кислот. На каждую опытную точку испытывалось несколько образцов. Следует оговориться, что такая методика не совсем корректна, так как количество раствора, которым заливается образец, должно соотноситься с его удельной поверхностью;

однако для сравнения данных, полученных при кратковременных испытаниях, это обстоятельство не играет особой роли по следующей причине. Ввиду высокой дисперсности порошков, применявшихся для изготовления образцов, последние имели после спекания тонкопористую структуру и были практически непроницаемы, т.е. корродировались лишь в тонком приповерхносном слое толщиной 0,1–0,2 мм, вследствие чего можно было не учитывать влияние удельной поверхности образцов на скорость их коррозии.

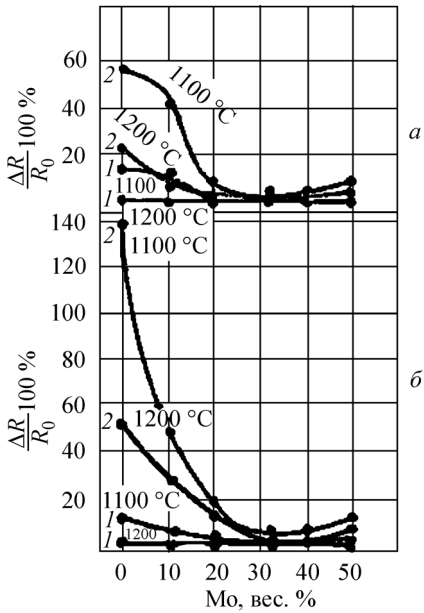


Рис. 32. Зависимость коррозионной стойкости сплавов титан – молибден от состава сплава

Важно отметить, что если коррозионная стойкость сплавов с содержанием Мо менее 30 %, испытанных при высоких температурах, значительно уступает стойкости тех же сплавов при комнатных температурах, то в интервале концентраций Мо 30–35 % коррозионная стойкость сплавов, испытанных при 20 °С и в горячих растворах кислот, практически одинакова. Примечательно и то, что при повышении концентрации Мо сверх 30–35 % коррозионная стойкость сплавов в горячих растворах кислот вновь уменьшается.

Снижение коррозионной стойкости сплавов при увеличении содержания Мо свыше 30–35 %, очевидно, связано с меньшей гомогенностью этих сплавов вследствие относительного снижения температур спекания.

Повышение температуры спекания от 1100 до 1200 °С существенно снижает скорость коррозии образцов как в холод-

ных, так и в горячих растворах кислот (рис. 32). При этом образцы, спеченные при 1200 °С и испытанные при комнатной температуре, совсем не показывают прироста электросопротивления после коррозии, хотя у образцов, содержащих 0–20 % Mo, растворы и окрашиваются продуктами коррозии. Дело в том, что у образцов из титана инкубационный период коррозии может длиться до двух суток, а образцы из сплавов титан – молибден, спеченные при 1200 °С, сравнительно со спеченными при 1100 °С, имеют меньшую скорость коррозии вследствие своей более высокой гомогенности. Однако в области концентраций молибдена 30–35 % повышение температуры спекания от 1100 до 1200 °С значительно менее снижает скорость коррозии образцов в горячих и холодных растворах кислот. По-видимому, в этой области концентраций молибдена растворение его в титане при 1100 °С (см. рис. 31) уже достаточно сильно повышает коррозионную стойкость сплава и последующая его гомогенизация при увеличении температуры и времени спекания сказывается на коррозионной стойкости не в такой мере, как в случае сплавов с меньшим содержанием молибдена.

Таким образом, разработаны режимы изготовления и исследованы физико-химические и физико-механические свойства металлокерамических сплавов титан – молибден, содержащих до 50 вес. % Mo. Испытание коррозионной стойкости таких сплавов в 20%-й HCl и 40%-й H_2SO_4 показало, что металлокерамические сплавы состава Ti33Mo, спеченные в аргоне при температуре 1200 °С, обладают самым большим сопротивлением коррозионному разрушению. Металлокерамические сплавы состава Ti33Mo рекомендуются для изготовления пористых проницаемых материалов из порошков титана и молибдена.

4.2. Коррозионная стойкость пористых волокнистых материалов

Изделия из проницаемых пористых материалов все шире используют в камерах сгорания, газовых турбинах, высокотемпературных нагревателях, в электрохимии и других областях техники [46]. В этом разделе рассмотрена коррозия пористых

волокнистых газопроницаемых материалов на основе стали 03Х18Н9Т под действием морского воздуха.

Коррозионное разрушение пористого материала отличается от разрушения компактного материала того же химического состава. В пористом материале указанные процессы протекают не только на поверхности, но и внутри него, где в силу вступают капиллярные явления. В связи с трудностью выбора показателя коррозии при испытаниях пористых образцов чаще всего используют косвенные методы оценки коррозионного разрушения, например измерение электрического сопротивления или механической прочности в процессе развития коррозионных процессов [13, 47, 48]. Однако в таких случаях невозможно получить картину коррозионных процессов, происходящих на поверхности и внутри пористых материалов.

Для определения скорости коррозии необходимо знать истинную поверхность образца, участвующую в этом процессе. Существующие методы нахождения поверхности пористых материалов основаны на определении удельной поверхности методом адсорбции [12, 49] или измерении емкости двойного электрического слоя [50]. Однако они трудоемки, требуют специальной сложной аппаратуры.

Для определения удельной поверхности пористых проницаемых материалов (порошковых и волокнистых) использовали метод и прибор Б.В. Дерягина [51]. Этот метод заключается в вычислении сопротивления разреженного газа фильтрации пористым образцом. Дерягиным была выведена формула удельной поверхности пористых тел ($см^2/см^3$):

$$S_0 = \frac{24}{13}\sqrt{\frac{2}{\pi MR}\frac{\delta^2}{Q\sqrt{T}}\frac{\Delta p}{\Delta x}}, \qquad (4.1)$$

где S_0 – удельная поверхность образца ($см^2$) в единице его объема ($см^3$); M – молекулярная масса газа (для воздуха 29,3 г/моль); R – универсальная газовая постоянная, эрг/град·моль; Q – количество (молей) газа, протекающего через квадратный сантиметр пористой перегородки толщиной Δx, при перепаде давления с обеих сторон перегородки Δp, дин/$см^2$; T – температура, К.

Коррозионную стойкость пористых волокнистых материалов исследовали в пос. Кацивели Крымской обл. Для испытаний изготовляли образцы из сеточных полуфабрикатов стали 03Х18Н9Т. Технология приготовления пористых волокнистых изделий описана в работе [52].

Образцы имели форму диска диаметром 30 мм и толщиной 4–5 мм и обладали пористостью 22, 30, 38, 48 %. Коррозионные испытания образцов производили при воздействии всех метеорологических факторов, в том числе внешних осадков и солнечной радиации, на открытом стенде, расположенном вблизи от морского берега в наклонном положении с востока на запад. Во время испытаний измеряли температуру окружающей среды (воздуха), ее влажность и солнечную радиацию.

На поверхности и внутри образцов накапливались продукты коррозии, а также происходило оседание солей из атмосферы, вследствие этого газопроницаемость и удельная поверхность материала изменялись. Перед установкой образцов на стенд определяли их исходную массу p_0 и удельную поверхность S_0. Эти величины фиксировали после 90 и 240 суток испытаний.

В результате атмосферной коррозии нержавеющих сталей образуются нерастворимые продукты, а удаление их с поверхности и из объема образца затруднительно, поэтому критерием оценки скорости коррозии служило увеличение массы испытываемого образца.

Результаты исследования атмосферной коррозии пористых волокнистых материалов для различных пористостей приведены в табл. 27.

На поверхности пористых волокнистых образцов появлялись рыжие пятна коррозии диаметром 2–6 мм, расположенные в основном в местах соединения волокон. Скорость атмосферной коррозии после 90 суток испытаний была практически постоянной для всех исследуемых пористостей и существенно различалась после 240 суток экспозиции. В начальный период испытаний пористость образцов не влияла на скорость коррозионных процессов, развивающихся на поверхности и внутри образца. По истечении более длительного времени по всей поверхности образцов появлялись различные продукты коррозии.

Более мелкие поры начинали перекрываться раньше, чем большие, и доля их участия в коррозионном процессе уменьшалась. С увеличением пористости образца размеры пор увеличивались и соотношение малых и больших пор изменялось. Этим объясняется влияние пористости образцов на коррозионную стойкость стали 03Х18Н9Т после 240 суток испытаний.

Средняя величина коррозионной стойкости нержавеющей стали под действием морского воздуха с увеличением времени испытаний от 90 до 240 суток уменьшалась почти в два раза. Это, по-видимому, обусловлено образованием на поверхности образцов плотных нерастворимых продуктов коррозии, снижающих дальнейшее развитие коррозионных процессов вглубь материала.

Таблица 27

Результаты исследования атмосферной коррозии (на побережье Крыма) пористых волокнистых материалов

П, %	$S_0 \cdot 10^{-2}$, $м^2/м^3$	p_0, г	Через 90 суток			Через 240 суток		
			Δp_1, г	$S_1 \cdot 10^{-2}$, $м^2/м^3$	$K_1 \cdot 10^2$, $г/(м^2 \cdot ч)$	Δp_2, г	$S_2 \cdot 10^{-2}$, $м^2/м^3$	$K_2 \cdot 10^2$, $г/(м^2 \cdot ч)$
22	12,6	14,354	0,048	26,2	0,83	0,109	43,1	0,44
30	22,3	12,405	0,084	33,4	1,16	0,142	46,4	0,53
38	33,7	9,494	0,107	46,7	1,02	0,172	47,7	0,62
48	42,1	11,669	0,123	56,6	1,00	0,228	50,3	0,78

Примечание. П – пористость; Δp_1, Δp_2 – изменение массы образца, S_1, S_2 – площадь удельной поверхности; K_1, K_2 – скорости коррозии образца.

При росте продолжительности экспозиции удельная поверхность образцов увеличивалась (см. табл. 27), особенно для изделий с пористостью 22 и 30, и в меньшей степени – 38 и 48 %.

Определяли электрохимические характеристики образцов с различной пористостью – зависимость тока растворения от потенциала в морской воде при 20 °С. Концентрация солей в морской воде составляла 21,5 г/л. Анодные поляризационные

характеристики снимали на потенциостате П-5848 со скоростью развертки 8 мВ/мин.

При расчете плотности тока на единицу поверхности учитывали удельную поверхность образцов, определяемую методом Дерягина. Характер анодных поляризационных кривых свидетельствует о том, что скорость коррозии пористых образцов стали 03Х18Н9Т в морской воде монотонно растет с увеличением потенциала (рис. 33).

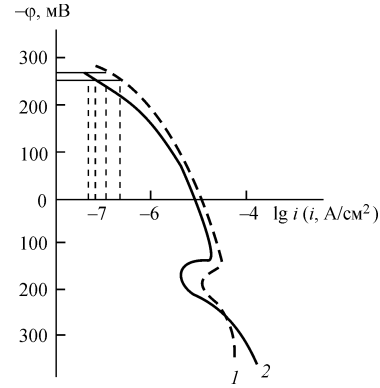


Рис. 33. Анодные поляризационные кривые и потенциал атмосферной коррозии образцов с пористостью 22 (*1*) и 38 % (*2*)

Значения потенциала приведены относительно хлорсеребряного электрода сравнения.

В области положительных значений потенциала (120–250 мВ) появляется перегиб, повидимому связанный с образованием защитных слоев и дальнейшим их растворением при увеличении потенциала. Потенциал атмосферной коррозии исследуемых образцов определяли по методикам [53, 54]. Он изменялся в узких пределах (от –265 до –250 мВ) и характеризовался небольшими плотностями тока при анодном растворении стали 03Х18Н9Т в морской воде (см. рис. 33). Этим, в свою очередь, объясняется небольшая скорость коррозии, которую определяли гравиметрическим методом.

Таким образом, коррозия пористых волокнистых изделий на основе сеточных полуфабрикатов из стали 03Х18Н9Т под действием морского воздуха и всех метеорологических факторов характеризуется небольшой скоростью. По десятибалльной шкале оценок коррозионной стойкости эти изделия имеют 2-й балл и относятся к группе «весьма стойких».

4.3. Коррозионная стойкость материалов системы AlN – Si_3N_4

Неметаллические нитриды широко применяются в качестве огнеупоров, электроизоляторов, полупроводников. Они обладают специфическими физическими, химическими, механическими, оптическими свойствами. Особенно перспективно использование этих материалов в технике высоких температур, металлургии, космическом материаловедении [55].

Нитриды алюминия и кремния начинают окисляться при температурах свыше 800 °С и являются одними из наиболее окалиностойких материалов. Однако скорость окисления вторых при повышении температуры заметно выше, чем первых. Это обусловлено более высокими защитными свойствами оксидной пленки на нитриде алюминия. Диоксид кремния в широком интервале температур претерпевает ряд полиморфных превращений, сопровождающихся изменением объема, что приводит к растрескиванию и, соответственно, ухудшению защитных свойств образующейся окалины. Однако по ряду других характеристик (термостойкости, механической прочности, отсутствию усадки при спекании) нитрид кремния более пригоден в качестве конструкционного материала. В связи с этим представляло интерес изучение коррозионной стойкости материалов на основе Si_3N_4 и AlN.

Объектом исследования служили плазмохимический нитрид алюминия и нитрид кремния производства Запорожского абразивного комбината. Образцы приготовляли методами порошковой металлургии. Их остаточная пористость составляла ~20 %. Соотношение компонентов варьировали в широком интервале концентраций, атомное отношение Si : Al в них изменялось от 6 : 1 до 1 : 6. По данным рентгенофазового анализа, полученные образцы в зависимости от состава представляли собой смесь нитридов кремния и алюминия, а также сиалонов на их основе. При этом период решетки и микротвердость AlN и Si_3N_4 точно соответствовали литературным данным [56, 57]. Интересно, что в процессе приготовления образцов происходило диспергирование Si_3N_4, частицы которого уменьшались от 40 до 1 мкм и менее. Можно предположить, что это связано

с распадом твердых растворов, образующихся при высоких температурах в условиях спекания нитридов.

Коррозионную стойкость полученных материалов изучали на воздухе и в кислороде при температурах 800–1400 °С. Окисление образцов до 1200 °С производили методом непрерывного взвешивания с использованием вакуумной микровесовой установки [58]. При температурах свыше 1200 °С их окисляли только на воздухе в печи сопротивления.

Окисленные образцы исследовали методами рентгеновского, металлографического, кристаллооптического и химического анализа. Газообразные продукты окисления изучали методом ИК-спектроскопии.

Окисление образцов начиналось так же, как у чистых нитридов алюминия и кремния в условиях температур свыше 800 °С. При 800 °С и давлении кислорода 0,1 МПа прирост массы образцов за 2,5 ч окисления составлял 1–3 мг/см^2. Заметный процесс окисления материалов в изучаемой системе начинался при температурах свыше 800 °С. Стойкость материала к окислению при 1000 °С была еще достаточно высокой – наименее устойчивым в данном случае являлся материал с атомным соотношением Si : Al = 1 : 1, прирост массы на единицу поверхности достигал 12,5 мг/см^2. В дальнейшем с повышением температуры до 1300 °С скорость окисления возрастала, а при 1400 °С – несколько снижалась (рис. 34).

Подобный характер окисления связан с ростом толщины оксидной пленки при повышении температуры. Это приводит к залечиванию пор и уменьшению истинной поверхности образцов, участвующей в реакции. Кристаллооптическим анализом образцов, окисленных до 1200 °С, было обнаружено образование тонкой (1–2 мкм) однофазной оксидной пленки окалины – стеклообразного диоксида кремния. С повышением температуры окисления толщина пленки возрастала до 7 мкм. В блестящей, напоминающей глазурь окалине появлялись пузырьки. Это свидетельствовало об интенсивном газовыделении в процессе окисления. Известно, что для образования пузырьков в окалине необходимы плотный слой окалины с высокой вязкостью, интенсивное газообразование в нижележащем слое образца, а также незначительная по сравнению со скоростью

образования газа диффузия его через этот слой. При окислении чистого реакционно-спеченного нитрида кремния образование подобной пузырчатой пенообразной окалины отмечено лишь при 1600 °С [59]. В нашем случае появление пузырьков при более низких температурах, по-видимому, связано с более высокой вязкостью образующейся окалины. Это подтверждается повышением коэффициента преломления до 1,505 по сравнению с 1,455 для чистого диоксида кремния.

В продуктах окисления образцов при 1400 °С наряду со стеклообразным SiO_2 образуется муллит в виде агрегатов мелких (1–2 мкм) зерен с характерным для него показателем преломления ($\eta_{ср}$ = 1,642).

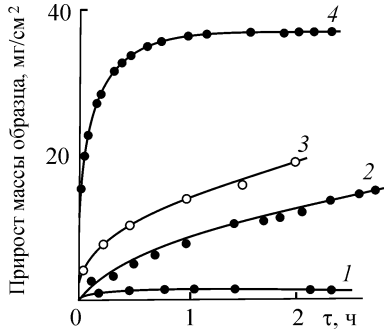


Рис. 34. Влияние температуры на окисление материала системы AlN – Si_3N_4 при давлении кислорода 0,1 МПа (Si : Al = 1 : 4). *T*, °С (воздух): *1* – 800; *2* – 1000; *3* – 1200; *4* – 1400

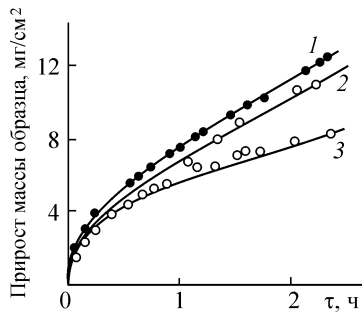


Рис. 35. Влияние состава материала системы AlN – Si_3N_4 на скорость окисления при температуре 1000 °С и давлении кислорода 0,1 МПа. *1* – Si : Al = 1 : 1; *2* – Si : Al = 1 : 2; *3* – Si : Al = 2 : 1

Кинетика скорости окисления изучаемых материалов во многих случаях подчиняется параболическому закону, причем такой характер процесса наблюдается в первые 240–6000 с (рис. 35). Константы скорости образования твердофазных продуктов окисления некоторых материалов системы Si_3N_4 – AlN в кислороде для параболических и линейных участков ки-

нетических кривых, рассчитанные графическим путем (p = = 0,1 МПа, t = 1000 °С), приведены ниже.

Атомное отношение Si : Al	$K_{параб} \cdot 10^9$, $г^2 \cdot см^{-4} \cdot с$	$K_{лин} \cdot 10^7$, $г \cdot см^{-2} \cdot с^{-1}$
1 : 1	16,2	10,3
1 : 2	13,9	9,1
2 : 1	9,6	5,5

Рентгенофазовый анализ образцов, окисленных при 1200 °С, показал, что продуктами окисления являются α-кристаболит и сиалоны на основе нитридов кремния и алюминия. Во всем исследованном интервале концентраций и температур образцы системы отличаются более высокой стойкостью к окислению, чем нитрид кремния. Коррозионная стойкость полученных материалов зависит от таких факторов, как пористость и температура. Но в большей степени стойкость к окислению в рассмотренной системе лимитируется составом материала: она монотонно падает с увеличением концентрации нитрида кремния. При добавках до 30 % нитрида алюминия в нитрид кремния и нитрида кремния в нитрид алюминия наблюдается минимальный прирост массы окисленных образцов. Эти образцы представляют собой смесь только двух фаз – нитрида кремния и β′-сиалона (Al : Si = 1 : 4), а также нитрида алюминия и сиалона на его основе (A1 : Si = 4 : 1), причем основной фазой в них являются сиалоны. По-видимому, высокая устойчивость образцов к окислению связана с присутствием сиалона соответствующего нитрида.

В результате проведенных исследований обнаружено существенное взаимное влияние нитридов кремния и алюминия при окислении материалов на их основе и показана более высокая устойчивость этих материалов к окислению (вплоть до 1400 °С), чем у чистых нитридов.

В данном разделе, таким образом, исследована кинетика высокотемпературного окисления материалов системы Si_3N_4 – A1N в кислороде и воздухе при 800–1400 °С. Продукты окалинообразования определены методами рентгенофазового и спектрографического анализа. Установлены взаимное влияние компонентов на параметры окисления и более высокая ус-

тойчивость изученных материалов вплоть до 1400 °С по сравнению с чистыми нитридами.

4.4. Коррозионная стойкость металлокерамических сульфидированных материалов на основе железа

При широком применении металлокерамических подшипниковых материалов на основе железа необходимо всестороннее изучение их физико-химических свойств. В литературе не приводится достаточно сведений о таком важном свойстве антифрикционных материалов, как коррозионная стойкость.

В работе [60] изучалось влияние легирующих добавок и пористости на коррозионные свойства одного из новых антифрикционных сплавов на основе железа, содержащего сульфиды цинка и графит, и определить ресурс его работы (хранения) в различных агрессивных средах. Известно, что наличие сульфидов существенно улучшает антифрикционные характеристики материала, но несколько снижает их коррозионную стойкость.

Исследовались образцы из спеченного пористого железа марки ПЖ2М ГОСТ 9849–61, железографита ЖГр3 (3 % графита) и сульфидированного железографита ЖГр3Цс4 (3 % графита и 4 % сульфида цинка в шихте). Для сравнения коррозионной стойкости материалов с открытой и закрытой пористостью изучено поведение образцов из сплава ЖГр3Цс4 с различной пористостью, а также предварительно пропитанных маслом и парафином.

Образцы готовили в виде штабиков размером 3×4×40 мм путем прессования ко спеканию. Для приготовления шихты использовали порошки, просеянные через сито 01. Пористость образцов после спекания 20 ± 1 %. Спекание проводилось при 1080 ± 10 °С в течение 90 мин в среде осушенного водорода (точка росы –55 °С). Структура спеченных материалов соответствовала перлитной с 2–4 % цементита. Для исследования влияния плотности материала ЖГр3Цс4 на коррозионную стойкость образцы размером 10×10×60 мм с пористостью 6,5; 15; 25 и 30 % готовили по тем же режимам. (Образцы с порис-

тостью 6,5 % получали путем двукратного прессования и спекания.)

Коррозионную стойкость изучали в специальной камере (рис. 36), позволяющей имитировать морские условия (брызги, туман, повышенная влажность). Камера представляет собой каркас *17* из нержавеющей стали, внутри которого помещаются все вспомогательные приспособления, необходимые для работы. Внутри колпака *8*, изготовленного из оргстекла, находится рабочее пространство для подвешивания образцов. Последние подвешиваются на экране в специальных отверстиях. Вода или агрессивный раствор заливается в бачок *5*, а затем с помощью эксцентрика *2* переливается в резервуар *12*. Раствор нагревается нагревательным элементом *11*, а вращение крыльчатки *16* вызывает разбрызгивание жидкости и образование тумана. Камера герметически закрывается крышкой *15* с помощью винтов *9*. Температура в камере поддерживается в пределах 40 ± 3 °С. При этом влажность составляет 98 %.

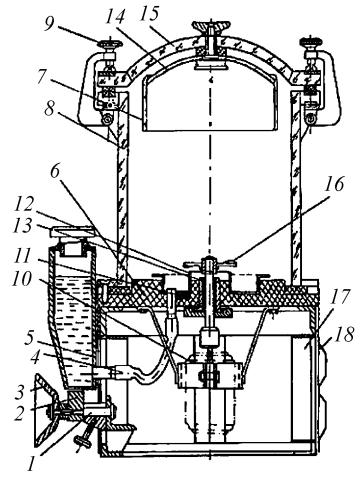


Рис. 36. Схема камеры проведения коррозионных испытаний: *1* – вал эксцентрика; *2* – эксцентрик; *3* – маховичок; *4* – трубка; *5* – бачок; *6* – плита; *7* – экран, *8* – колпак; *9* – винт; *10* – электродвигатель; *11* – спираль; *12* – резервуар; *13* – стакан; *14* – купол; *15* – крышка; *16* – крыльчатка; *17* – каркас; *18* – выключатель

Испытания проводились в парах водопроводной воды, в тумане 3%-го водного раствора NaCl и, кроме того, в атмосферных условиях (на улице).

Коррозионную стойкость материалов оценивали по изменению электросопротивления и веса образцов.

При этом необходимо отметить, что метод изучения материалов по привесу должен рассматриваться только как сравнительный, поскольку в про-

цессе испытаний возможны потери продуктов коррозии с поверхности образцов. Метод удаления продуктов коррозии при помощи различных реактивов вообще не пригоден при испытании пористых материалов. Поэтому испытания пористых образцов проводились до появления четко выраженных пятен коррозии.

Перед взвешиванием образцы тщательно промывали в спирте для удаления электролита из пор и затем просушивали в вакууме. При испытаниях образцов с закрытой пористостью (общая пористость 6,5 %), а также пропитанных парафином продукты коррозии удаляли с поверхности реактивом, состоящим из 50 % HPO_3, 2 % $SnC1_2$ и воды. Образцы, пропитанные парафином, перед испытаниями зачищали шлифовальной бумагой и обезжиривали спиртом. Электросопротивление образцов определялось при помощи моста Мд-6. Приведенные результаты являются средними измерений трех образцов.

По методу, предложенному В.В. Скороходом, по результатам измерений электросопротивления оценивалась величина межчастичных контактов ξ-отношение размера контакта к размеру частиц:

$$\xi = \frac{\rho_{к_1}}{\rho_к}, \qquad (4.2)$$

где $\rho_{к_1}$ – удельное электросопротивление материала с нулевой пористостью (литого или кованого); $\rho_к$ – удельное электросопротивление образцов с несовершенными контактами, приведенными к нулевой пористости. При этом мы полагаем, что пленки окислов на поверхности частиц железа полностью восстанавливаются и электросопротивление образцов определяется удельным электросопротивлением материала и величиной межчастичных контактов.

На рис. 37 представлена кинетика изменения значения привеса $\frac{\Delta P}{P}$, удельного электросопротивления и величины межчастичных контактов образцов в различных средах в зависимости от времени.

Из представленных результатов видно, что наиболее агрессивной средой является туман 3%-го раствора NaCl. Это объясняется тем, что частицы соли, диссоциируя на ионы, вызывают образование растворимых продуктов (например, $FeCl_2$ вместо $Fe(OH)_3$ и $Fe(OH)_2$ в воде).

Наибольшую коррозионную стойкость имеют образцы из чистого железа. Несколько хуже ведет себя железографит. Снижение коррозионной стойкости железографита можно объяснить неоднородностью поверхности материала, что ведет к появлению на ней участков с различными значениями электродного потенциала [61]. Поверхность железографитовых образцов представляет собой многоэлектродную систему, состоящую из микроэлементов. Еще менее стоек по сравнению с железом сульфидированный железографит. Усиленная коррозия серосодержащих материалов обусловливается растворением феррита под действием катодных включений сульфидов [61].

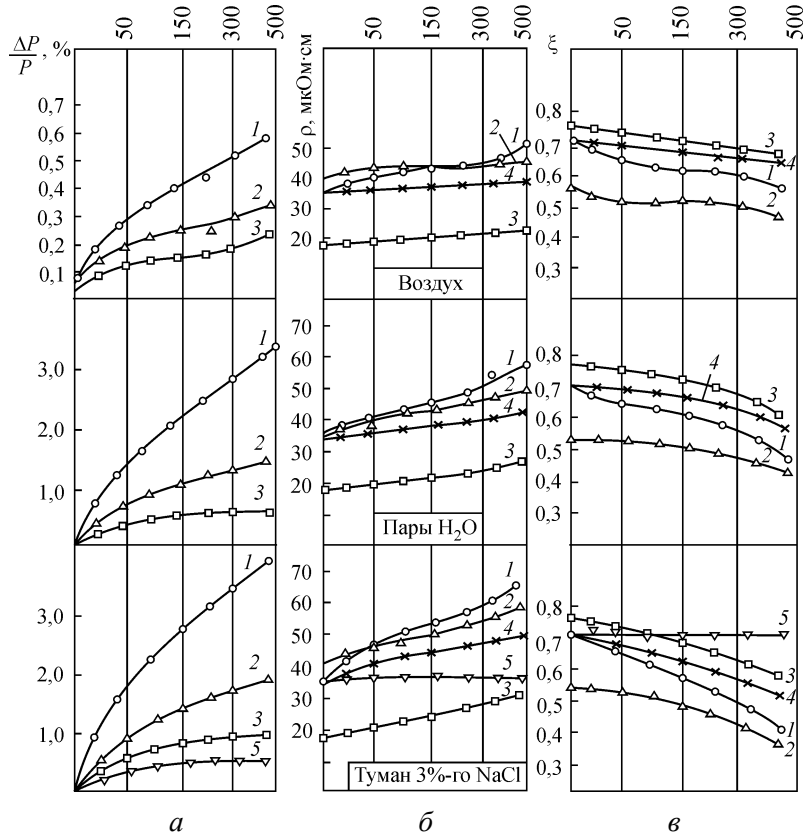


Рис. 37. Кинетика изменения величины привеса (*а*), удельного электросопротивления (*б*) и величины межчастичных контактов (*в*) для материалов: *1* – ЖГр3Цс4; *2* – ЖГр3; *3* – железо; *4*, *5* – ЖГр3Цс4, пропитанных маслом и парафином соответственно

Рассматривая кинетику изменения удельного электросопротивления сплава ЖГр3Цс4 с открытой и закрытой (см. рис. 37, кривая *5*) пористостью, можно сделать вывод, что коррозия пористых металлокерамических материалов происходит в основном по межчастичным контактам. Это можно объяснить тем, что на контактах концентрируются дефекты, облегчающие протекание коррозионных процессов. Кроме того, количество адсорбированной жидкости на единицу поверхности

в порах больше, чем на внешней поверхности образца, что обусловлено явлением капиллярной конденсации.

На рис. 38 и 39 представлены результаты исследования влияния пористости на коррозию сплава ЖГр3Цс4 в тумане 3%-го раствора NaCl. При пористости выше 13–15 % коррозия материала прямо пропорциональна величине пористости. С повышением плотности материала количество открытых пор резко уменьшается и при 6–7 % практически все поры закрыты. Коррозию таких образцов можно условно принять за коррозию компактного материала.

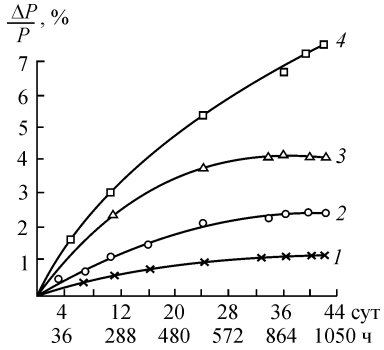


Рис. 38. Кинетика изменения величины привеса образцов различной пористости сплава ЖГр3Цс4 в тумане 3%-го NaCl в воде. Пористость: *1* – 6,5 %; *2* – 15 %; *3* – 20 %; *4* – 30 %

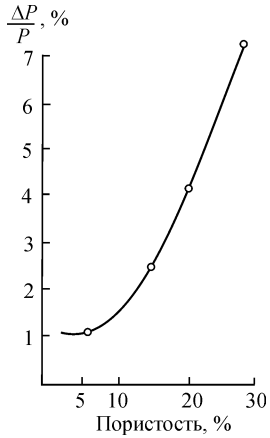


Рис. 39. Влияние пористости на коррозию сплава ЖГр3Цс4 в атмосфере, насыщенной парами соленой воды, за 1050 ч

Таким образом, коррозию пористых металлокерамических материалов можно представить как два параллельных процесса, скорость которых различна. Это – разрушение межчастичных контактов (см. рис. 37, кривая *1*) и коррозия собственно материала (см. рис. 37, кривая *5*).

Коррозионная стойкость собственно материала ЖГр3Цс4 определялась в различных условиях как на образцах с пористостью 6,5 %, так и на пропитанных парафином. При этом необ-

ходимо отметить, что коррозия парафинированных образцов на 18–20 % меньше по сравнению с малопористыми. Это объясняется тем, что часть поверхности, занятой парафином, не принимает участия в коррозии.

Важной характеристикой коррозионной стойкости материала является скорость коррозии, которая может быть определена по формуле [62]

$$K_m = \frac{m_0 - m_1}{Ft}, \tag{4.3}$$

где m_0 и m_1 – масса образца до и после испытаний; F – поверхность образца; t – время испытаний.

Для удобства коррозию обычно выражают через толщину разрушенного слоя металла (мм/год), которую называют проницаемостью. Пересчет потерь массы на проницаемость производится по формуле

$$K_{\text{п}} = 8,76\frac{K_m}{\gamma}, \tag{4.4}$$

где $K_{\text{п}}$ – проницаемость, мм/год; K_m – скорость коррозии, г/(м^2·ч); γ – плотность, г/см^3 [63].

Однако такой метод расчета пригоден только для беспористых материалов. Коррозионная стойкость пористых материалов характеризуется изменением величины межчастичных контактов. Проницаемость (мм/год) на контакте (скорость разъедания контактного сечения) может быть определена по формуле

$$K_{\text{п}} = 8760\frac{d\left(\xi - \xi_1\right)}{t}, \tag{4.5}$$

где d – средний диаметр (статистический размер) частиц порошка (для рассматриваемого случая d = 0,073 мм); ξ, ξ_1 – относительная величина межчастичных контактов до и после испытаний (рассчитывается по формуле (4.2)); t – время испытаний, ч. Результаты расчета скорости коррозии и проницаемости сведены в табл. 28.

Допускаемую длительность хранения пористых материалов можно определить по формуле

$$R = 8760 \frac{a\xi d}{K_{\text{п}}}, \qquad (4.6)$$

где R – ресурс работы (хранения) материалов, ч; a – коэффициент, учитывающий допускаемое изменение величины межчастичных контактов.

На основания расчетов по формуле (4.6) срок хранения пористого сульфидированного железографита на воздухе определен в 600 часов, при этом коррозия разрушает около 30 % площади межчастичных контактов. Пропитывание материала машинным маслом позволяет увеличить длительность хранения металла в 2–2,5 раза. Парафинирование повышает ресурс хранения в 4–5 раз. В соответствии с классификацией металлов по их коррозионной стойкости (ГОСТ 5272–50) материалы с открытой пористостью относятся к группе пониженно стойких и оцениваются по 6–7-му баллу. Материалы с закрытой пористостью оцениваются по 4–5-му баллу и относятся к группе стойких.

Вероятность ошибки полученных данных оценивалась по формуле, приведенной в работе [63]. Наибольший разброс измеренных значений электросопротивления образцов был при испытаниях в тумане NaCl. При этом показатель точности составлял 4,7 %, что является удовлетворительным.

По результатам работы [60] были сделаны выводы, что наличие структурно-свободного углерода несколько снижает коррозионную стойкость железографитовых сплавов. Введение сульфидов понижает их коррозионную стойкость на 15–20 %. Пропитывание пористых сульфидированных материалов машинным маслом или парафином повышает их коррозионную

Таблица 28

Расчетные значения скорости коррозии и проницаемости исследованных материалов в различных средах

Условия испытаний	Сульфидированный железографит			Железографит			Пористое железо		
	Скорость коррозии, г/(м^2·ч) (поверхн.)	Проницаемость, мм/год		Скорость коррозии, г/(м^2·ч) (поверхн.)	Проницаемость, мм/год		Скорость коррозии, г/(м^2·ч) (поверхн.)	Проницаемость, мм/год	
		поверх-ности	контак-тов		поверх-ности	контак-тов		поверх-ности	контак-тов
Атмосферная коррозия	0,035	0,050	0,22	0,028	0,044	0,131	0,029	0,040	0,105
Пары воды	0,045	0,070	0,27	0,040	0,060	0,170	0,043	0,059	0,195
Туман 3%-го р-ра NaCl	0,057	0,085	0,39	0,520	0,075	0,240	0,053	0,074	0,255

стойкость и позволяет увеличить срок хранения в 2–5 раз. При пористости выше 10–12 % величина привеса продуктов коррозии прямо пропорциональна пористости. Скорость коррозии межчастичных контактов в пористом теле в 4–5 раз выше скорости поверхностной коррозии, поэтому вопрос консервации пористых изделий приобретает особенно важное значение.

4.5. Особенности кислотостойкости керамических материалов

В области исследования кислотостойкости керамических изделий проведен значительный объем работ, однако механизм кислотостойкости изучен недостаточно. Одним из важных факторов, определяющих кислотостойкость керамических материалов, является их фазовый состав. Фазовый состав, текстура, морфологические особенности кристаллических фаз определяют главным образом эксплуатационные свойства керамических материалов. В работе [64] изучены особенности кислотостойкости керамических материалов, полученных из глин различных месторождений. Многочисленные исследования структуры кислотоупоров показывают, что конечными фазами, присутствующими в них, обычно являются муллит, кварц, стекло в количествах, зависящих от исходного состава, и гематит (при содержании в исходном сырье $Fe_2O_3 > 3$ %) [65, 66].

Ранее в работах [67–69] была показана принципиальная возможность использования глинистой части «хвостов» гравитации цирконильменитовых руд (ГЦИ) и жана-даурского каолина для получения кислотоупоров. Однако эти глинистые материалы не были исследованы на кислотостойкость. Химико-минералогические составы ГЦИ и жана-даурского каолина приведены в табл. 29, 30.

Массы для формования опытных образцов готовили из 60 % глинистого материала, просеянного через сито № 2 с остатком на сите не более 10 %, и шамота из этого же глинистого материала следующего зернового состава: размер: $(1–2)\cdot10^{-3}$ м – 12–15 %; $(1–0,5)\cdot10^{-3}$ м – 20–25 %; $(0,5–0,2)\cdot10^{-3}$ м – 30–40 %; менее $0,2 \cdot 10^{-3}$ м – 30–32 %.

Водопоглощение шамота из ГЦИ при температуре обжига 1200 °С составляет 1–2 %, а из жана-даурской глины при аналогичной температуре обжига – 4–5 %.

Таблица 29

Химический состав глинистых материалов

Компонент	Массовое содержание, %						
	SiO_2	$Al_2O_3+TiO_2$	Fe_2O_3	CaO	MgO	R_2O	п.п.п.*
Глинистая часть «хвостов» гравитации	58,74	21,39	6,21	1,7	1,22	1,62	7,34
Жана-даурская глина	69,14	17,38	3,10	2,0	1,42	0,20	6,08

* Примеси попутных продуктов.

Таблица 30

Минералогический состав глинистых материалов

Компоненты	Массовое содержание, %							
	Кварц	Полевой шпат	Монтмориллонит + гидрослюда	Циркон	Ильменит	Кальцит	Каолинит	Оксиды железа
Глинистая часть «хвостов» гравитации	17	18	10	2	3	2	45	3
Жана-даурская глина	20	26	–	–	–	4	50	–

Образцы в виде балочек ($(120\times20\times20)\cdot10^{-3}$ м) формовали пластическим методом. Высушенные образцы обжигали при температуре 1100–1300 °С. Кислотостойкость керамических изделий определялась порошковым методом [70]: $1\cdot10^{-3}$ кг зерен размером $(0{,}5–1)\cdot10^{-3}$ м измельченного изделия кипятят в течение

1 ч в концентрированной серной кислоте (х.ч.), после чего отмывают на фильтре от кислоты, высушивают и прокаливают. Кислотостойкость характеризуют отношением веса прокаленной навески к весу исходной, выраженным в процентах.

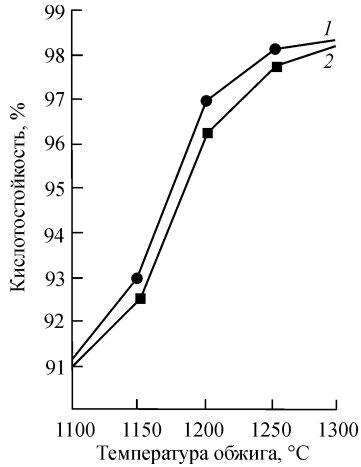


Рис. 40. Зависимость кислотостойкости от температуры обжига: *1* – ГЦИ; *2* – жана-даурский каолин

На рис. 40 показана зависимость кислотостойкости от температуры обжига при использовании 5%-й H_2SO_4.

Как видно на рис. 40, при температуре 1100–1250 °С кислотостойкость образцов из ГЦИ выше, чем у образцов из жана-даурского каолина. Причем до температуры обжига 1200 °С в образцах обоих глинистых материалов идет интенсивное увеличение кислотостойкости. Очевидно, более высокая кислотостойкость образцов из ГЦИ до 1250 °С по отношению к образцам из жана-даурского каолина объясняется более высоким содержанием в ней стеклофазы, соответственно при 1250 °С 45–50 (ГЦИ) и 35–40 % (жана-даурский каолин) [67]. При температуре 1300 °С кислотостойкость ГЦИ составляет 98 %, а жана-даурского каолина 98,8 %.

Повышению кислотостойкости способствует, по-видимому, муллит, но более совершенной структуры. Муллит – один из часто встречающихся минералов в обожженных керамических материалах. Высокие показатели его по огнеупорности, плотности, химической стойкости и механической прочности привлекли внимание исследователей как к получению синтетического муллита, так и к исследованию его структуры [71–74]. Состав муллита долгое время являлся предметом дискуссий, в результате которых исследователи пришли к мнению, что его состав колеблется от $2Al_2O_3 \cdot SiO_2$ до $3A1_2O_3 \cdot 2SiO_2$.

В работах [75–78] показано, что формирующийся при обжиге глинистых материалов муллит обладает сравнительно невысокой способностью сопротивляться действию серной кислоты. Низкая кислотостойкость муллита керамических изделий связана с дефектностью его кристаллической структуры [77, 78], что заметно по ослаблению интенсивностей рентгеновских рефлексов и образованию вблизи них областей диффузного рассеяния [79, 80].

В работах [81, 82] было показано, что образование муллита в исследуемых глинистых компонентах происходит в два этапа. В ГЦИ до 1150–1200 °С, а в жана-даурском каолине до 1250–1300 °С быстро повышается содержание муллита, а затем происходит медленное нарастание его количества. В ГЦИ после температуры обжига образцов 1250 °С практически прекращается увеличение количества муллита, а в жана-даурском каолине продолжается и после 1350 °С.

В работах [66, 67] было доказано, что в образцах из ГЦИ благодаря повышенному содержанию оксида железа (более 6 %) и началу образования жидкой фазы при температуре 950 °С идет увеличение содержания муллита с 1000 до 1150–1200 °С, а затем совершенствуется его кристаллическая решетка. В жана-даурском каолине увеличение содержания муллита идет с 1050 до 1200–1250 °С, так как начало образования жидкой фазы происходит при 1000 °С и только затем усовершенствуется его кристаллическая решетка.

Исследования в работах [83, 84] показали, что при обжиге ГЦИ в интервале температур 1150–1250 °С наряду с удлиненно-призматическими кристаллами наблюдаются и короткопризматические. Необычная форма кристаллов муллита в ГЦИ связана с более высоким содержанием Fe_2O_3 и TiO_2, чем в жана-даурском каолине.

С возникновением твердых растворов замещения образуется муллит различного химического состава. При этом Fe^{3+} замещает $A1^{3+}$, а Ti^{4+} замещает Si^{4+} [83]. Внедрение в твердый раствор оксидов железа и титана приводит к кристаллизации муллита в виде короткопризматических кристаллов вместо тончайших игл и удлиненно-призматических кристаллов. Короткопризматические кристаллы муллита, нередко округлой

или почти квадратной формы, наблюдала Г.Н. Масленникова в работе [83]. Исследуемые образцы приобретают кислотостойкость более 97 % только при температуре 1250 °С (см. рис. 40). Их свойства при этой температуре приведены в табл. 31.

Таблица 31

Свойства опытных образцов

Глинистый компонент	Водопоглощение, %	Плотность, г/см^3	Предел прочности при изгибе, МПа	Кислотостойкость, %
ГЦИ	1,5	2,25	59	97,40
Жана-даурский каолин	3,0	2,20	40	97,32

По результатам микроскопического и рентгеноструктурного анализов, проведенных в работах [82, 83], кристаллическими фазами в образцах из ГЦИ являются кварц, муллит, кристобалит и гематит, а в образцах из жана-даурской глины – кварц, муллит и кристобалит. По данным электронно-микроскопического анализа, муллит в образцах из ГЦИ представлен наряду с кристаллами игольчатой формы и короткопризматическими кристаллами длиной $(2–3)\cdot10^{-7}$м, в образцах из жана-даурской глины кристаллы муллита слабо развиты и имеют размеры менее $0{,}5 \cdot 10^{-7}$м. В работе [83] Г.Н. Масленникова наблюдала кристаллы муллита размером $(0{,}5–1{,}0)\cdot10^{-7}$м, а в некоторых кристаллах муллита обнаружены округлые отверстия, диаметр которых составляет около $0{,}1\cdot10^{-7}$м.

Кислотостойкость образцов, обожженных при температуре 1250 °С, при различной концентрации серной кислоты представлена в табл. 32.

В табл. 32 показано, что самое сильное разрушающее действие на образцы оказывает 70%-я серная кислота, причем в большей степени разрушению подвержены образцы с повышенным содержанием железистых соединений, хотя кислотостойкость проб при испытании 5- и 40%-й серной кислоты выше у образцов из ГЦИ.

Таблица 32

Кислотостойкость исследуемых проб

Глинистый компонент	Концентрация серной кислоты, %							
	5		40			70		
	Время кипячения, ч							
	11	28	1	12	28	1	12	28
ГЦИ	98,8	98,3	97,9	96,8	96,3	95,3	94,8	90,0
Жана-даурский каолин	98,7	98,1	97,7	96,6	96,3	95,5	95,0	92,4

В табл. 33 приведены значения потерь массы проб порошка с размером зерен $(1,0–1,5)\cdot10^{-3}$ м, отнесенных к $1\cdot10^{-3}$ м^2 поверхности проб, в зависимости от времени кипячения их в 70%-м растворе серной кислоты.

Таблица 33

Потери массы проб

Глинистый компонент	Потери в %			Количество зерен, 10^{-3} кг	Поверхность 10^{-3} кг зерен, 10^{-2} м^2
	1 ч	12 ч	28 ч		
ГЦИ	0,025	0,105	0,38	2008	34
Жана-даурский каолин	0,015	0,088	0,24	2150	38

Поверхность 10^{-3} кг порошка рассчитывается по формуле $S = n\pi D^2$ [85], где S – поверхность порошка, м^2; n – число зерен в 10^{-3} кг порошка (определено под микроскопом); D – диаметр зерна.

По мнению Т.И. Родиной [84], если по данным табл. 33 построить график в логарифмических координатах $Q = f(\tau)$ (Q – потери, м^2·кг; τ – время, ч), то зависимость lg Q от lg τ подчиняется уравнению

$$Q = \tau^b a, \qquad (4.7)$$

где b – tg$a$ (тангенс угла наклона прямой к оси абсцисс); a – постоянная величина. tg$a$ не зависит от вида сырья и определяет-

ся как среднее значение, равное 0,8, тогда как величина константы *a* существенно зависит от вида исходного сырья [84]. Если в формулу (4.7) подставить значения площади изделия *F*, с которой будет соприкасаться агрессивная среда, и массы этого изделия *G*, то условную величину потерь можно будет рассчитать через любой заданный промежуток времени по формуле

$$Q = a\tau bF/G \qquad (4.8)$$

или, задаваясь максимальными потерями, при которых изделие работает, не разрушаясь, можно рассчитать условный срок службы изделий для данной агрессивной среды.

Расчет по формуле (4.8) условного срока службы кислотоупорного кирпича массой 3–5 кг из ГЦИ и жана-даурского каолина в кипящем 70%-м растворе серной кислоты в зависимости от поверхности соприкосновения его с кислотой, т.е. в зависимости от толщины футеровки, при максимальной потере в весе 20 % показал, что срок службы изделий увеличивается с уменьшением содержания в них железистых оксидов. Срок службы изделий из жана-даурского каолина в 1,3 раза больше, чем для изделий из ГЦИ.

По данным рентгеноструктурного исследования, в 70%-й серной кислоте в образцах из жана-даурского каолина помимо стеклофазы разрушается муллит, а в образцах из ГЦИ – муллит и гематит, причем в ГЦИ разрушение муллита происходит в большей степени. Очевидно, это связано с тем, что в образцах из ГЦИ образуется муллит с дефектами «тонкой» структуры. Они вызываются замещениями Fe^{3+} на Al^{3+} и Ti^{4+} на Si^{4+}. Посторонний ион вследствие отличия размера его радиуса от величины радиуса ионов решетки вызывает в ней искажения [83, 84]. Кроме того, в образцах из ГЦИ образуется муллит с короткопризматическими кристаллами в отличие от образцов из жана-даурского каолина, в которых образуется муллит с игольчатыми удлиненно-призматическими кристаллами. Короткопризматические кристаллы в большей мере подвержены краевой дислокации, чем кристаллы с игольчатыми или удлиненно-призматическими формами. Области с закономерными отклонениями в расположении элементов структуры называют-

ся дислокациями. При краевой дислокации верхняя часть кристалла, как правило, претерпевает напряжение сжатия, а нижняя часть – напряжение растяжения [83, 84].

При определенных условиях дислокации играют роль ловушек для вакансий, ионов, электронов и положительных «дырок». Перемещающийся порог краевой дислокации является источником вакансий и ионов в междоузлиях [84].

В нитевидных кристаллах (усы) дислокации либо вовсе отсутствуют, либо в малом числе имеются винтовые дислокации, которые в отличие от подвижных не вызывают пластическую деформацию кристаллов. Благодаря отсутствию дислокации и микротрещин они испытывают лишь упругие деформации и в сотни и тысячи раз прочнее обычных кристаллов.

В.Ф. Павлов в работе [85] предположил, что на первом этапе быстрого увеличения содержания муллита образуется структурно-несовершенный муллит, а на втором происходит совершенствование его кристаллической решетки.

В работе [86] В.Ф. Павлов указывает, что образование жидкой фазы на ранних стадиях (в ГЦИ образование жидкой фазы отмечается при 950 °С, в жана-даурском каолине – при 1000 °С) способствует образованию муллита при более низких температурах.

Повышение реакционной способности жидкой фазы кислотоупоров по отношению к тугоплавким составляющим дает возможность интенсифицировать процесс спекания, что позволяет уменьшить расход топлива [86]. В.Г. Куколев [87] утверждает, что появление жидкой фазы на ранних стадиях залечивает дефекты кристаллических решеток и затрудняет спекание. В.Ф. Павлов в работе [65] предполагает, что инициатором повышения реакционной способности жидкой фазы может служить оксид железа.

В работе [88] А.И. Августиник выразил сомнение по поводу благоприятного действия оксида железа на муллитообразование. Суть механизма муллитообразования при наличии оксида железа не ясна. Что же касается роли Fe^{3+} в метакаолините, то Fe_2O_3 с $A1_2O_3$ до 1320 °С образует лишь твердые растворы ограниченной растворимости. Изоморфно замещая алюминий, Fe^{3+} укрепляет решетку метакаолина, т.е. задержи-

вает ослабление связей в ней [88]. Это проявляется в повышении температуры начала образования муллита и входит изоморфно в решетку муллита. Такой железосодержащий муллит способен даже повысить некоторые эксплуатационные свойства изделия, его кислотостойкость и термостойкость (В.О. Лапин и Н.Я. Госин [88]).

Минерализующая роль оксидов неоднократно исследовалась А.И. Августиником [89]. Некоторый интерес представляет попытка связать действие минерализатора с эффективным радиусом катиона (э. р.) [88].

Игольчатые и удлиненно-призматические кристаллы занимают промежуточное положение между короткопризматическими и нитевидными. Очевидно, поэтому муллит в образцах из жана-даурского каолина более устойчив к воздействию 70%-й серной кислоты, чем муллит в образцах из ГЦИ. Но для образования удлиненно-призматических и игольчатых кристаллов, как показали исследования, необходима более высокая температура обжига, чем для образования муллита с дефектами «тонкой структуры».

При микроскопическом исследовании проб после испытания в кислоте появляются изотропные частицы с показателями преломления 1,493, что может свидетельствовать, по мнению Т.Н. Родиной [84], о появлении аморфного кремнезема.

Таким образом, проведенные исследования показали, что кислотоупорный материал с повышенным содержанием оксида железа в большей мере подвержен разрушению при действии 70%-й серной кислоты, что, по-видимому, связано с образованием в процессе обжига муллита с дефектами «тонкой структуры». Ионы железа способствуют образованию короткопризматических кристаллов муллита, который в большей мере подвержен краевой дислокации и разрушению под действием раствора кислоты.

Уменьшение кислотостойкости керамических материалов связано с повышением в них содержания гематита [65].

При исследовании фазовых превращений в процессе обжига глинистых материалов в работах [68, 82, 83, 90, 91] показано, что при наличии органических веществ создаются благо-

приятные условия для восстановления оксида железа, которые способствуют образованию низкотемпературного силикатного расплава. При восстановлении Fe_2O_3 до FeO молярная концентрация оксида железа увеличивается в два раза, что приводит к существенному снижению температуры плавления системы с одновременным образованием газообразных продуктов реакции [92]. Эти факторы оказывают существенное влияние на процесс формирования прочности и пористой структуры керамического материала. В связи с этим исследовались структурные превращения соединений железа в глинистых материалах различного минерального состава и на различных этапах процесса их обжига методом ядерной гамма-резонансной спектроскопии (ЯГРС) по методике [93].

Исследованию подвергались глинистая часть «хвостов» гравитации цирконильменитовых руд (ГЦИ) и жана-даурский каолин, содержащие повышенное количество оксидов железа и некоторое количество органических веществ соответственно около 1 и 2 %.

Образцы в виде цилиндров $((50\times50)\cdot10^{-3}$ м$)$ обжигали при температурах 550–1100 °С с интервалом 100 °С.

Обожженные керамические образцы имеют зональность, которая с повышением температуры обжига становится выразительной. Поверхность образцов из жана-даурского каолина светлая, середина темнее, из ГЦИ – поверхность светло-вишневого цвета, середина также темнее. Для выявления различия в превращениях железистых соединений по сечению керамики отделялись поверхность и середина образца, из них приготавливались поглотители, в каждом из которых исследовалось состояние и характер распределения ионов железа.

Мессбауэровские спектры исходных глинистых материалов, обожженных при различных температурах, а также магнетита и гематита и их смеси в соотношениях соответственно 3:1 показаны на рис. 41, 42.

Глубина резонансной линии, ее расположение относительно шкалы скоростей и сверхтонкая структура свидетельствуют о повышенном содержании Fe_2O_3 в исходных глинистых материалах, особенно в ГЦИ (см. рис. 41, *а*, кривые *1*, *2*).

По значениям изомерного сдвига и квадрупольного расщепления мессбауэровского спектра ГЦИ состояние ионов железа в ней можно отнести к положению ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} в структуре железистого соединения типа нонтронита [94].

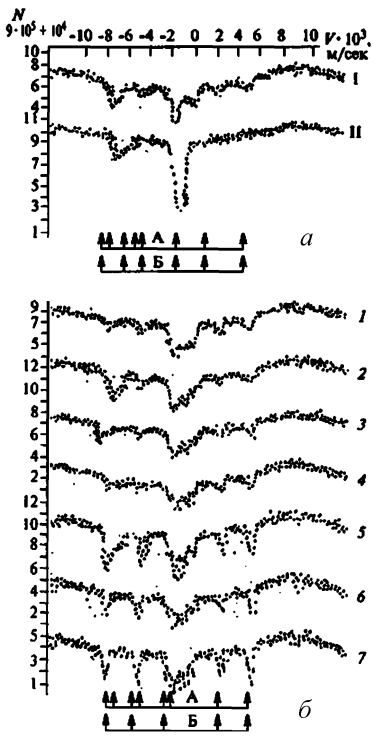


Рис. 41. Мессбауэровские спектры поглощения: *а* – исходное сырье (необожженное); *б* – внутренний слой образцов из жана-даурского каолина: I – жана-даурский каолин; II – глинистая часть «хвостов» гравитации. Температура обжига образцов *1–7* 550–1150 °С с интервалом в 100 °С. А – магнетит, Б – гематит

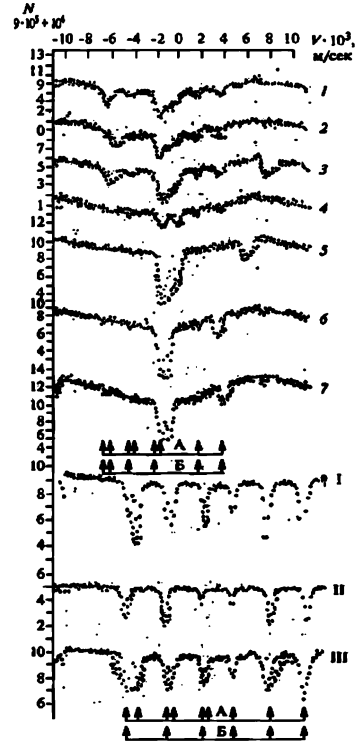


Рис. 42. Мессбауэровские спектры поглощения внутреннего слоя образцов из глинистой части «хвостов» гравитации. Температура обжига образцов *1–7* 550–1150 °С. I – магнетит; II – гематит; III – смесь магнетита и гематита в соотношении 3 : 1. А – магнетит, Б – гематит

Низкотемпературный обжиг (550 °С) не оказывает влияния на координационное состояние ионов железа. ЯМР-спектры образцов из исследуемых глинистых материалов аналогичны исходным спектрам.

Расчет площадей дублетов спектра показал, что железистые соединения на поверхности исследуемых образцов, где преобладает окислительная среда, в основном представлены гематитом, а в центре, где преимущественно восстановительная среда, – магнетитом. β- Fe_2O_3 образуется при нагревании в окислительной среде при температуре 220 °С [95]. Гематит является низкотемпературным оксидом железа, и поэтому он может образоваться в области температур ниже 500 °С [95]. Магнетит (Fe_2O_3) занимает промежуточное положение и в связи с этим может образоваться в восстановительной среде, которая преобладает в середине образцов, за счет частичного выгорания органических веществ (углерода):

$$3FeO + CO = 2Fe_3O_4 + CO_2,$$

$$3Fe_2O_3 + C = 2Fe_3O_4 + CO,$$

либо в результате разложения или окисления оксида железа (2) при температурах ниже 570 °С [96]: $4FeO = Fe + Fe_3O_4$.

Энергию Гиббса ΔG этого процесса авторы работ [72, 90] предлагают записать следующим образом:

$$\Delta G = \Delta G_{Fe} + \Delta G_{Fe_2O_3} - 4\Delta G_{FeO}, \qquad (4.9)$$

где ΔG_{Fe}, $\Delta G_{Fe_2O_3}$, ΔG_{FeO} – энергия Гиббса Fe, Fe_3O_4, FeO соответственно.

Если в исследуемых компонентах даже в небольшом количестве содержатся соединения железа в виде оксидных наночастичек, то энергию Гиббса авторы работ [72, 90] предлагают записать в следующем виде:

$$G_i^{НК} = G_i^{МАС} + \sigma_i f_i, \qquad (4.10)$$

где $G_i^{НК}$ и $G_i^{МАС}$ – энергия Гиббса нанокристаллических и массивных фаз соответственно; σ_i, и f_i – поверхностное натяжение и поверхность частиц i-й фазы соответственно.

Тогда можно получить следующее выражение для уравнения (4.10):

$$\Delta G^{\text{НК}} = \Delta G^{\text{МАС}} + \Delta\sigma f,$$

где $\Delta G^{\text{МАС}} = \Delta G^{\text{МАС}}_{\text{Fe}} + \Delta G^{\text{МАС}}_{\text{Fe}_2\text{O}_3} - 4\Delta G^{\text{МАС}}_{\text{FeO}}$;

$$\Delta\sigma f = \sigma_{\text{Fe}} f_{\text{Fe}} + \sigma_{\text{Fe}_2\text{O}_3} f_{\text{Fe}_2\text{O}_3} - 4\sigma_{\text{FeO}} f_{\text{FeO}}.$$

В условиях равновесия всех трех фаз можно принять $\Delta G = 0$; $\Delta G^{\text{МАС}} = -\Delta\sigma f$. Отсюда видно, что в системе появляется еще один независимый параметр – поверхность, а следовательно, появляется дополнительная степень свободы [72]. Таким образом, температура эвтектоидного распада нанодисперсных частиц FeO может изменяться. В работе [72] показано, что температура распада наночастиц FeO размером примерно 8 нм на 150 °С ниже, чем для макрочастиц. При этом механизм восстановления наночастиц оксидов остается таким же, как и для макрочастиц.

Микроскопические исследования показали, что в образцах из составов № 1–2 образуются желтоватые и бурые стекла при 1250 °С соответственно 45–50 (ГЦИ) и 35–40 % (жана-даурский каолин) с показателями преломления от 1,56 до 1,60.

Отсутствие прямых методов исследования аморфных веществ и способов плоскостного изображения объемно-неупорядоченных структур пока не позволяет создать завершенную теорию строения стекла.

С повышением температуры обжига на поверхности образцов наблюдается тенденция к увеличению содержания гематита, а наибольшее изменение спектров происходит при температурах обжига 950 °С для ГЦИ и 1050 °С – для жана-даурского каолина.

Дальнейший подъем температуры до 1150 °С способствует увеличению в образцах из ГЦИ содержания гематита до 45 % (если принять все железистые соединения за 100 %), а в образцах из жана-даурского каолина – до 40 % (рис. 43). Одновременно с повышением температуры обжига содержание магнетита уменьшается, и при 1200 °С он полностью исчезает в ГЦИ, а при 1250 °С – в жана-даурском каолине. Это объясняется тем, что для поверхности образцов характерны реакции окисления под воздействием атмосферного кислорода. Проведенные исследования подтверждают результаты изучения фа-

зовых превращений при обжиге глинистых компонентов [82, 83, 92, 96, 97, 98], где установлено, что при интенсивном образовании жидкой фазы матрица стекла захватывает в свою структуру часть гематита, а магнетит переходит в расплав.

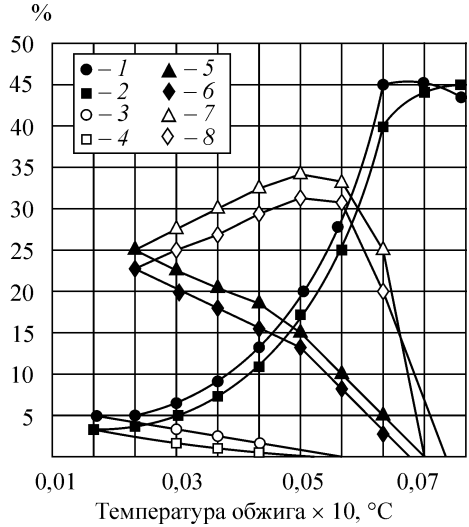


Рис. 43. Изменение содержания гематита и магнетита в зависимости от температуры обжига. *1*, *2*, *5*, *7* – глинистая часть «хвостов» гравитации цирконильменитовых руд; *2*, *4*, *6*, *8* – жана-даурский каолин; *1*, *2*, *3*, *8* – гематит; *5*, *6*, *7*, *8* – магнетит; *1*, *2*, *5*, *6* – изменение в поверхностном слое; *3*, *4*, *7*, *8* – изменение во внутреннем слое

В середине керамических образцов протекают противоположные процессы: при температурах 550–850 °С наблюдается тенденция к уменьшению содержания гематита и увеличению количества магнетита за счет восстановления оксидов железа оксидом углерода. Восстановительный процесс способствует восстановлению Fe^{3+} (изоморфно замещающему Al^{3+} в решетке каолинита) в Fe^{2+} и раннему образованию жидкой фазы, благоприятствующей протеканию реакций. К числу таких реакций относится образование шпинели $Fe_2O_3 \cdot A1O_3$ [90]. При дальнейшем нагревании из спектра исчезают линии, соответствующие гематиту и магнетиту: при 950 и 1200 °С для образцов из ГЦИ, а при 1050 и 1250 °С – из жана-даурского каолина.

Изменение линий спектров при температурах обжига образцов из ГЦИ 950 °С, а из жана-даурского каолина – 1050 °С, по-видимому, объясняется появлением жидкой фазы в исследуемых материалах [90].

Таким образом, изучение изменений структурно-фазовых состояний железистых минералов в образцах из глинистых материалов с повышенным содержанием оксидов железа на различных стадиях обжига методом мессбауэровской спектроскопии позволяет описать превращения при обжиге керамики следующим образом.

На начальных стадиях обжига, до температуры 750–850 °С, в исследуемых образцах протекают процессы, обусловленные количественными и качественными превращениями различных состояний ионов железа. При температуре 950 °С на поверхности образцов преобладает содержание гематита, что объясняется окислительным процессом обжига, связанным с диффузией кислорода воздуха и, следовательно, диссоциацией и окислением железосодержащих минералов. Дальнейшее повышение температуры обжига (до 1150 °С) способствует увеличению содержания гематита, усиливающего красящее действие оксида железа. Особенность процессов, протекающих в середине образца из ГЦИ при температуре 950 °С, заключается в резком изменении спектра с появлением жидкой фазы. В процессе обжига образцов из ГЦИ с повышенным содержанием оксида железа (Fe_2O_3 более 5 %) при температурах более 950 °С в середине образцов образуются железистые стекла.

При температуре 1050 °С наблюдается существенное изменение спектра центра образцов, что, очевидно, связано с муллитообразованием и изоморфным вхождением ионов железа в структуру муллита. Замещение ионов $A1^{3+}$ ионами Fe^{3+} укрепляет кристаллическую решетку муллита и повышает физико-механические показатели (кроме химической стойкости) изделий на его основе [65]. Петрографические исследования образцов подтверждают начало кристаллизации муллита в ГЦИ при 1000 °С, в жана-даурском каолине – при 1050 °С.

Таким образом, проведенные исследования показали, что кислотоупорный материал с повышенным содержанием оксида

железа в большей мере подвержен разрушению при действии 70%-й серной кислоты, что, по-видимому, связано с образованием в процессе обжига муллита с дефектами «тонкой структуры». Ионы железа способствуют образованию короткопризматических кристаллов муллита, который в большей мере подвержен краевой дислокации и разрушению под действием раствора кислоты. Уменьшение кислотостойкости керамических материалов связано с повышением в них содержания гематита. Исследование характера превращений железистых соединений при окислительно-восстановительных процессах, протекающих на поверхности и в середине образцов из глинистых материалов, показало, что более высокое содержание гематита по отношению к жана-даурскому каолину находится в глинистой части «хвостов» гравитации цирконильменитовых руд, содержащих повышенное количество Fe_2O_3, что не способствует увеличению кислотостойкости.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Колотыркин Я.М. Металл и коррозия. Защита металлов от коррозии / Я.М. Колотыркин. – М.: Металлургия, 1985. – 88 с.

2. Улиг Г.Г. Коррозия и борьба с ней. Введение в коррозионную науку и технику: пер. с англ. / Г.Г. Улиг, Р.У. Реви; под ред. А.М. Сухотина. – Л.: Химия, 1989. – 456 с.

3. Химико-термическая обработка металлокерамических материалов / Л.Г. Ворошнин [и др.]. – Минск: Наука и техника, 1977. – 272 с.

4. Leisner P. Electroplating of porous PM compacts / P. Leisner, R.C. Leu, P. Moller // Powder Metallurgy. – 1997. – V. 40. – № 3. – P. 207–210.

5. Чукаловская Т.В. Питтинговая коррозия никеля в слабощелочных растворах в присутствии хлор-иона / Т.В. Чукаловская, З.Р. Каричев, Т.С. Барановская // Защита металлов. – 1975. – Т. 17. – № 4. – С. 455–459.

6. Шибряев Б.Ф. К вопросу оценки коррозионной стойкости и жаростойкости металл-керамических фильтрующих материалов / Б.Ф. Шибряев // Металлокерамические материалы и изделия. – Ереван, 1969. – С. 200–204.

7. Коррозионная стойкость карбидохромовых сплавов в многокомпонентных агрессивных средах / Л.П. Владимиров [и др.] // Порошковая металлургия. – 1964. – № 6. – С. 68–70.

8. Кислый П.С. Коррозионная стойкость композиционных материалов на основе оксида хрома в серной кислоте / П.С. Кислый, М.Ф. Маринич, Э.С. Геворкян // Порошковая металлургия. – 1991. – № 10. – С. 42–44.

9. Исследование коррозионной стойкости металлокерамических материалов в водных растворах едкого натра / Ю.М. Колобов [и др.] // Избран. докл. науч.-техн. конф. Ивановского хим.-технол. ин-та. – Иваново, 1973. – С. 17–18.

10. Витязь П.А. Пористые порошковые материалы и изделия из них / П.А. Витязь, В.М. Капцевич, В.К. Шелег. – Минск: Вышэйшая школа, 1987. – 164 с.

11. Андриевский Р.А. Исследование коррозионной стойкости пористых хромоникелевых сталей / Р.А. Андриевский,

В.П. Копылова // Порошковая металлургия. – 1963. – № 2. – С. 49–54.

12. Томашов Н.Д. Электрохимические и коррозионные свойства металлокерамических сплавов титана с палладием в растворах соляной кислоты / Н.Д. Томашов, Г.П. Чернова, Е.Г. Майский // Защита металлов. – 1972. – Т. 10. – № 6. – С. 643–647.

13. Аренсбургер Д.С. Исследование стойкости пористого титана в некоторых агрессивных средах / Д.С. Аренсбургер, В.С. Пугин, И.М. Федорченко // Порошковая металлургия. – 1968. – № 12. – С. 59–64.

14. Металлокерамические никельхромомолибденовые сплавы. III. Исследование коррозионной стойкости сплавов / С.М. Солонин [и др.] // Порошковая металлургия. – 1971. – № 8. – С. 77–81.

15. Золотовицкий Я.М. Защита от коррозии спеченного порошкового железа ингибированными маслами / Я.М. Золотовицкий, В.Н. Загривный, И.С. Литманович // Защита металлов. – 1984. – Т. 20. – № 2. – С. 276–278.

16. Золотовицкий Я.М. Кремнийорганические противокоррозионные составы для порошковых металлических изделий / Я.М. Золотовицкий, И.С. Литманович, В.Н. Загривный // Защита металлов. – 1986. – Т. 22. – № 2. – С. 276–279.

17. Золотовицкий Я.М. Защита от коррозии пористого порошкового железа маслорастворимыми ингибиторами / Я.М. Золотовицкий, В.Н. Загривный, И.С. Литманович // Порошковая металлургия. – 1984. – № 12. – С. 58–61.

18. Порошковая металлургия сталей и сплавов / Ж.И. Дзеneладзе [и др.]. – М.: Металлургия, 1978. – С. 194–199.

19. Анциферов В.Н. Порошковые легированные стали / В.Н. Анциферов, В.Б. Акименко, Л.М. Гревнов. – М.: Металлургия, 1991. – 318 с.

20. Сравнительные исследования литой и порошковой нержавеющей стали Х18Н15 / А.П. Гуляев [и др.] // Процессы и материалы порошковой металлургии. – М.: Металлургия, 1985. – С. 63–67.

21. Морова Н.А. Спеченные мартенситостареющие нержавеющие стали / Н.А. Морова // Порошковая металлургия. Межвузовский сборник научных трудов № 183. – Пермь: Изд-во Перм. ун-та, 1976. – С. 59–61.

22. Коррозионная стойкость материалов нефтепромыслового оборудования в солянокислых средах / Т.А. Сюр [и др.] // Защита металлов. – 1999. – Т. 35. – № 3. – С. 296–302.

23. Khaldeev G.V. [et al.] // Proc. Eurocorr'97. Trondhaim, Norway, 22–25 Sept. – 1997. – V. 1. – P. 349.

24. Патент по заявке № 97 – 114800/020927, С 23F11/00 / А.И. Рабинович [и др.]. – 1997.

25. Применение метода электрохимического импеданса к исследованию коррозии пористой порошковой стали 316L / В.И. Кичигин [и др.] // Защита металлов. – 2002. – Т. 38. – № 6. – С. 632–639.

26. Коррозия порошковой нержавеющей стали 316L в растворах хлорида натрия / В.И. Кичигин [и др.] // Коррозия: материалы, защита. – 2006. – № 9. – С. 2–7.

27. Сухотин А.М. Физическая химия пассивирующих пленок на железе / А.М. Сухотин. – Л.: Химия, 1989. – 320 с.

28. Замалетдинов И.И. Питтинговая коррозия порошковых сталей с добавкой меди / И.И. Замалетдинов, С.А. Чудинов // Конструкции из композиционных материалов. – 2006. – № 4. – С. 167–171.

29. Замалетдинов И.И. Питтинговая коррозия порошковой никелевой стали в хлоридных растворах / И.И. Замалетдинов, С.А. Оглезнева, О.А. Кагарманова // Коррозия: материалы, защита. – 2008. – № 1 (в печати).

30. Структура, механические и коррозионные свойства порошковой нержавеющей стали марки Х13 / И.Д. Радомысельский [и др.] // Порошковая металлургия. – 1982. – № 6. – С. 43–47.

31. Структура, механические и коррозионные свойства порошковой нержавеющей стали марки Х23Н18 / И.Д. Радомысельский [и др.] // Порошковая металлургия. – 1983. – № 1. – С. 43–49.

32. Mauer K., Grewe H., Weigand H. // DEW – Techn. Ber. – 1966. – Bd. 6. – № 3. – S. 115.

33. Томашов Н.Д. Коррозия и защита титана / Н.Д. Томашов, Р.М. Альтовский. – М.: Машгиз, 1963. – 125 с.

34. Андреева В.В. Коррозия и защита конструкционных сплавов : сб. науч. тр. / В.В. Андреева, Е.А. Яковлева; под ред. А.И. Голубева. – М.: Наука, 1966.

35. Коррозия и защита конструкционных материалов : сб. науч. тр. / Н.Д. Томашов [и др.]; под ред. Н.Д. Томашова. – М.: Машгиз, 1961. – 151 с.

36. О коррозионном поведении металлокерамического титана в растворах минеральных кислот / Д.С. Аренсбургер [и др.] // Порошковая металлургия. – 1971. – № 4. – С. 74–80.

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

38. Колотыркин Я.М. Свойства карбидных фаз и коррозионная стойкость нержавеющих сталей / Я.М. Колотыркин, В.М. Княжева // Итоги науки и техники. Коррозия и защита от коррозии. – М., 1974. – Т. 3. – С. 5–83.

39. Анодное поведение хромоникелевых сталей, стабилизированных титаном / В.М. Княжева [и др.] // Защита металлов. – 1966. – Т. 2. – № 6. – С. 628–635.

40. Jang G. Elektrochemische Korrosions-prüfungen an Siliziden der Übergangsmetalle / G. Jang, R. Kieffer, H. Kogler // Werkstoffe und Korrosion. – 1970. – Bd. 21. – No. 9. – S. 699–703.

41. Armstrong R. The anodic oxidation of binary compounds of the transition elements in sulfuric acid / R. Armstrong, A. Douglas // J. Appl. Electrochem. – 1972. – No. 2. – P. 143–149.

42. Образование оксидных слоев на поверхности дисилицида вольфрама при анодном окислении / А.Д. Чиркин [и др.] // Порошковая металлургия. – 2006. – № 11/12. – С. 94–99.

43. Самсонов Г.В. Высокотемпературное окисление дисилицида вольфрама в кислороде / Г.В. Самсонов, В.А. Лавренко, Л.А. Глебов // Порошковая металлургия. – 1974. – № 3. – С. 77–81.

44. Агеев Н.В. Титан и его сплавы / Н.В. Агеев, Л.А. Петрова. – М.: Изд-во АН СССР, 1962. – 280 с.

45. Еременко В.Н. Титан и его сплавы / В.Н. Еременко. – Киев: Изд-во АН УССР, 1960. – 420 с.

46. Белов С.В. Пористые материалы в машиностроении / С.В. Белов. – М.: Машиностроение, 1977. – 184 с.

47. Андриевский Р.А. Пористые металлокерамические материалы / Р.А. Андриевский. – М.: Металлургия, 1964. – 187 с.

48. Павловская Е.И. Металлокерамические фильтры / Е.И. Павловская, Б.Ф. Шибряев. – М.: Недра, 1967. – 164 с.

49. Василенко Л.И. Исследование электрохимических свойств пористых материалов из нитрида титана в области низких плотностей тока / Л.И. Василенко, Н.М. Нечипоренко, П.М. Бугай // Защита металлов. – 1971. – № 4. – С. 468–469.

50. Ксенжек О.С. Определение удельной поверхности пористых электродов методами измерения емкости / О.С. Ксенжек, В.В. Стендер // Докл. АН СССР. – 1956. – Т. 106. – № 3. – С. 487–489.

51. Определение удельной поверхности порошкообразных тел по сопротивлению фильтрации разреженного воздуха / Б.В. Дерягин [и др.]. – М.: Изд-во АН СССР, 1957. – С. 32–34.

52. Особенности получения пористых проницаемых материалов с организованной структурой на основе непрерывных металлических волокон / Д.М. Карпинос [и др.] // Порошковая металлургия. – 1977. – № 9. – С. 38–43.

53. Ягупольская Л.Н. Метод исследования морской атмосферной коррозии металлов с применением потенциостатической техники / Л.Н. Ягупольская, В.А. Лавренко, А.А. Чеховский // Завод. лаборатория. – 1977. – № 9. – С. 1105.

54. Коррозия электроконтактных материалов в условиях морского тропического климата / И.Н. Францевич [и др.] // Порошковая металлургия. – 1977. – № 2. – С. 39–43.

55. Самсонов Г.В. Неметаллические нитриды / Г.В. Самсонов. – М.: Металлургия, 1969. – 265 с.

56. Свойства элементов : справочник / под ред. Г.В. Самсонова. – М.: Металлургия, 1976. – 982 с.

57. ASTM, Printed in York, 1966.

58. Глебов Л.А. Установка для изучения кинетики высокотемпературного взаимодействия материалов с атомными и молекулярными газами и поведение материалов в вакууме / Л.А. Глебов, В.А. Лавренко, В.М. Тимошенко // Журн. физ. химии. – 1972. – Т. 46. – № 8. – С. 2133–2135.

59. Kruse B.D. Oxidation von reaktionsinternet Siliciumnitride / B.D. Kruse, G. Willman, H. Hausner // Ber. Dt. Keram. Ges. – 1976. – Bd. 53. – № 10. – S. 349–351.

60. Коррозионная стойкость металлокерамических сульфидированных материалов на основе железа / Л.И. Пугина [и др.] // Порошковая металлургия. – 1983. – № 1. – С. 43–49.

61. Розенфельд И.Л. Атмосферная коррозия металлов / И.Л. Розенфельд. – М.: АН СССР, 1960. – С. 372.

62. Рачев Х. Справочник по коррозии металлов / Х. Рачев, С. Стефанова. – М.: Мир, 1982. – 520 с.

63. Коррозионная и химическая стойкость материалов : справочник / под ред. И.Н. Доллежаля. – М.: Машгиз, 1964. – 360 с.

64. Абдрахимова Е.С. Особенности кислотостойкости керамических материалов / Е.С. Абдрахимова, В.З. Абдрахимов // Огнеупоры и техническая керамика. – 2005. – № 3. – С. 37–46.

65. Павлов В.Ф. Физико-химические основы регулирования фазового состава и процесса спекания при обжиге керамических масс / В.Ф. Павлов // Тр. НИИстройкерамики. Научные исследования по повышению качества продукции строительной керамики. – 1979. – С. 18–29.

66. Абдрахимова Е.С. Формирование муллита при обжиге кислотоупоров / Е.С. Абдрахимова, В.З. Абдрахимов // Материаловедение. – 2003. – № 4. – С. 26–31.

67. Абдрахимова Е.С. Особенности фазовых превращений при обжиге отходов обогащения цветной металлургии / Е.С. Абдрахимова, В.З. Абдрахимов // Материаловедение. – 2001. – № 11. – С. 51–56.

68. Абдрахимова Е.С. Особенности структурных превращений соединений железа в глинистых материалах различного химико-минералогического состава / Е.С. Абдрахимова, А.В. Абдрахимов, В.З. Абдрахимов // Материаловедение. – 2002. – № 12. – С. 46.

69. Абдрахимова Е.С. Получение кислотоупорных материалов с применением отходов производств / Е.С. Абдрахимова, В.З. Абдрахимов // Строительные материалы. – 2002. – № 9. – С. 18–20.

70. Заварзина Е.И. Сравнение методик определения кислотостойкости кислотоупорных изделий / Е.И. Заварзина, Т.И. Родина, Р.М. Зайонц // Тр. ин-та НИИстройкерамики. – 1973. – № 38. – С. 84–89.

71. Павлов В.Ф. Влияние состава и строения жидкой фазы в керамических массах на формирование структуры изделий из них при обжиге / В.Ф. Павлов // Тр. ин-та НИИстройкерамики. – 1977. – Вып. 42. – С. 123–154.

72. Осадчая Н.В. Исследование структуры и процесса формирования жидкой фазы в керамических массах с добавкой щелочных, щелочноземельных и некоторых других элементов / Н.В. Осадчая // Тр. ин-та НИИстройкерамики. – 1982. – № 54. – С. 19–33.

73. Павлов В.Ф. Формирование муллита при обжиге глин и связь его со свойствами изделий / В.Ф. Павлов // Тр. ин-та НИИстройкерамики. – 1979. – Вып. 32. – С. 30–45.

74. Грошева В.М. Синтетический муллит / В.М. Грошева, Д.М. Карпинос, В.М. Панасевич. – Киев: Техника, 1971. – 55 с.

75. Белов Н.В. Получение муллита и его свойства / Н.В. Белов // Тр. Львовского университета. – 1956. – Вып. 10. – С. 10–12.

76. Грум-Гржимайло О.С. Рентгеноструктурный анализ новообразований муллита в кислотоупорах / О.С. Грум-Гржимайло // Тр. ин-та НИИстройкерамики. Исследования по технологии производства и расширению ассортимента керамических изделий. – 1981. – С. 128–131.

77. Штриц Р.О. О стойкости силикатных материалов в концентрированной серной кислоте / Р.О. Штриц // Силикаттехник. – 1970. – № 3. – С. 84–87.

78. Грум-Гржимайло О.С. Кислотостойкость муллита // Стекло и керамика. – 1974. – № 7. – С. 19.

79. Фазовые превращения при обжиге кордиеритовых масс на основе каолинитовой глины и отходов обогащения асбеста / Б.Н. Виноградов [и др.] // Изв. АН СССР. Серия Неорганические материалы. – 1972. – Т. 8. – № 7. – С. 1294–1300.

80. Гервидс И.А. Свойства кордиерита как заполнителя для жаростойкого бетона / И.А. Гервидс, Л.С. Опалечук,

Ф.И. Мельников // Тр. ин-та НИИстройкерамики. – 1967. – № 27. – С. 164–179.

81. Абдрахимов В.З. Получение строительных керамических материалов на основе техногенного сырья с учетом особенностей физико-химических процессов при обжиге: автореф. дис. … д-ра техн. наук / В.З. Абдрахимов. – СПб., 2002. – 47 с.

82. Абдрахимов В.З. Производство керамических изделий на основе отходов цветной металлургии и энергетики / В.З. Абдрахимов; Восточ.-Казахстан. техн. ун-т. – Усть-Каменогорск, 1997. – 290 с.

83. Масленникова Г.Н. Нетрадиционные сырьевые материалы в производстве алюмосиликатных керамических материалов / Г.Н. Масленникова // Стекло и керамика. – 2003. – № 11. – С. 16–18.

84. Родина Т.Я. Исследование влияния серной кислоты на химическую стойкость кислотоупорных изделий, изготовленных из глин с различным содержанием железистых примесей / Т.Я. Родина // Тр. ин-та НИИстройкерамики. – 1977. – Вып. 33. – С. 103–112.

85. Павлов В.Ф. Влияние ввода оксидов щелочноземельных металлов и железа в состав жидкой фазы на ее реакционную способность и кислотостойкость фарфора / В.Ф. Павлов, И.В. Мещерякова // Тр. ин-та НИИстройкерамики. – 1983. – Вып. 52. – С. 84–92.

86. Павлов В.Ф. Физико-химические основы обжига изделий строительной керамики / В.Ф. Павлов. – М.: Стройиздат, 1977. – 272 с.

87. Куколев Г.В. Сборник трудов по химии и технологии силикатов / Г.В. Куколев. – М.: Госстройиздат, 1957. – 28 с.

88. Августиник А.И. Керамика / А.И. Августиник. – Л: Лениздат, 1975. – 591 с.

89. Awgustinik A.I. Silekattechnic. – 1961. – № 12. – P. 275–277.

90. Куколев Г.В. Химия кремния и физхимия силикатов / Г.В. Куколев. – М.: Высшая школа, 1966. – 250 с.

91. Абдрахимов В.З. Физико-химические процессы структурообразования в керамических материалах на основе отходов

цветной металлургии и энергетики / В.З. Абдрахимов, Е.С. Абдрахимова; Восточ.-Казахстан. техн. ун-т. – Усть-Каменогорск, 2000. – 374 с.

92. Исследование фазовых превращений железосодержащих минералов при агломерации зол ТЭС / С.Г. Васильков [и др.] // Строительные материалы. – 1977. – № 3. – С. 30–33.

93. Малышев Т.В. Эффект Мессбауэра в геохимии и космохимии / Т.В. Малышев // Стекло и керамика. – 1980. – № 11. – С. 10–11.

94. Сулейменов С.Т. Физико-химические процессы структурообразования в строительных материалах и минеральных отходах промышленности / С.Т. Сулейменов. – М.: Монускрипт, 1996. – 298 с.

95. Литвинова Г.Н. Петрография неметаллических включений / Г.Н. Литвинова, В.П. Пирожкова. – М.: Металлургия, 1972. – 184 с.

96. Chaudron G. Ann G. – 1921. – V. 13. 5. – P. 234–238.

97. Абдрахимова Е.С. Физико-химические процессы при обжиге кислотоупоров / Е.С. Абдрахимова, В.З. Абдрахимов. – СПб.: Недра, 2003. – 284 с.

98. Абдрахимова Е.С. Кислотоупорные изделия с использованием отходов цветной металлургии и нетрадиционного сырья Восточного Казахстана / Е.С. Абдрахимова, В.З. Абдрахимов; Новосиб. гос. архитект.-строит. ун-т. – Новосибирск, 2000. – 103 с.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Тесты по проверке знаний по курсу «Коррозия и защита металлов»

Дисциплина «Коррозия и защита металлов».
Число заданий тридцать.
Время тестирования девяносто минут.

Тест № 1

1. Коррозия металлов является процессом:
1) гомогенным;
2) гетерогенным;
3) гомогенно-гетерогенным;
4) химическим;
5) физическим;
6) электрохимическим.

2. Эксплутационные затраты, связанные с катодной защитой трубопроводов, относятся к потерям:
1) безвозвратным;
2) прямым;
3) косвенным;
4) возвратным.

3. Уменьшение мощности оборудования из-за отложения продуктов коррозии относят к потерям:
1) безвозвратным;
2) прямым;
3) косвенным;
4) возвратным.

4. Посредником переноса электронов от окислителя к корродирующему металлу является:
1) коррозионная среда;
2) металлическая поверхность в растворе;
3) металлическая поверхность над раствором;
4) влажная земля.

5. Ножевая коррозия протекает:

1) в любом месте металла;
2) вдали от сварного шва;
3) рядом со сварным швом;
4) по поверхности сварного шва.

6. Биокоррозия относится:

1) к коррозии в пресной воде;
2) к коррозии в морской воде;
3) к коррозии в почвах и грунтах;
4) к контактной коррозии.

7. Щелевая коррозия протекает:

1) при избытке окислителя в щели;
2) при недостатке окислителя в щели;
3) в зазорах соединений болт – гайка;
4) при воздействии перегретого воздуха.

8. Идею об электрохимической коррозии впервые выдвинул:

1) М.В. Ломоносов;
2) Я.М. Колотыркин;
3) Де ля Рив;
4) Гальвеле.

9. Скачок потенциала:

1) можно измерить относительно другого электрода – электрода сравнения;
2) можно рассчитать, используя работу выхода электронов;
3) можно рассчитать, используя значения токов обмена;
4) можно рассчитать, используя табличные данные стандартных потенциалов Нерста.

10. При записи электродной системы электрод сравнения записывают:

1) справа;
2) слева;
3) посередине.

11. Величина э.д.с.:

1) всегда отрицательна;

2) всегда положительна;

3) может быть равна нулю.

12. Стандартный потенциал измеряют при активности ионов в растворе:

1) 1 %;

2) 1 Моль/л;

3) 1 кг/дм^3;

4) 1 г/л.

13. При потенциале коррозии ток во внешней цепи:

1) присутствует;

2) отсутствует.

14. Пространственное разделение катодных и анодных стадий коррозионного процесса:

1) обязательно;

2) необязательно.

15. Величина pH – это:

1**)** отрицательный натуральный логарифм активности ионов водорода;

2) отрицательный десятичный логарифм активности ионов водорода;

3) показатель степени в величине концентрации ионов водорода.

16. Коррозия металлов с кислородной деполяризацией протекает:

1) в растворах кислот;

2) в растворах щелочей;

3) в растворах солей;

4) в речной воде.

17. В кислых растворах процесс кислородной деполяризации выражается следующим уравнением:

1) $2H_2O + 2e = H_2 + 2OH^-$;

2) $O_2 + 2H_2O + 4e = 4OH^-$;
3) $2H^+ + 2e = H_2$;
4) $O_2 + 4H^+ + 4e = 2H_2O$.

18. Тафелев наклон кривой восстановления водорода по механизму Фольмера равен:

1) 60 мВ;
2) 40 мВ;
3) 120 мВ;
4) 30 мВ.

19. Механизм Хойслера – Бангоффера коррозии чистого железа в кислых средах предполагает следующий порядок реакции по гидроксил-ионам:

1) нулевой;
2) второй;
3) первый;
4) минус первый.

20. Лишним названием одной из областей обобщенной кривой анодного растворения металлов является:

1) область пассивного растворения;
2) область активного растворения;
3) область анодного разложения воды;
4) транспассивная область.

21. Протекторы потенциал корродирующего металла:

1) увеличивают;
2) уменьшают;
3) не изменяют.

22. Катодные присадки в металлах созданы для эксплуатации металлов:

1) в щелочных средах;
2) в кислых средах;
3) в нейтральных средах;
4) в кислых солевых растворах.

23. Не является внешним фактором коррозии:

1) состав раствора;

2) структура металла;

3) скорость движения электролита;

4) наличие стимуляторов коррозии.

24. Анионы – активаторы коррозии:

1) Br^-;

2) CrO_4^{2-};

3) PO_4^{3-};

4) SiO_3^{2-}.

25. Запассивировать металл посредством кислорода:

1) нельзя;

2) нельзя, когда скорость коррозии возрастет в нейтральной среде, если концентрация кислорода недостаточна для достижения критического тока пассивации;

3) можно, когда скорость коррозии снизится, если концентрация кислорода обеспечивает превышение предела критического тока пассивации;

4) можно.

26. Какие значения не может принимать *n* по правилу Таммана?

1) 1;

2) 2;

3) 3;

4) 1/2.

27. Эффект Иоффе – это:

1) повышение твердости кристалла под влиянием растворителя;

2) повышение пластичности кристалла под влиянием растворителя;

3) понижение пластичности кристалла под влиянием растворителя;

4) понижение твердости кристалла под влиянием растворителя.

28. Растягивающие напряжения в пластичной области в коррозионной среде облегчают:

1) анодный процесс;
2) катодный процесс;
3) пассивацию;
4) активное растворение.

29. Коррозионное растрескивание хромоникелевых сталей вызывают:

1) растворы $Ba(NO_3)_2$;
2) карбонаты;
3) соли уксусной кислоты;
4) растворы щелочей.

30. При высокотемпературном окислении металлов:

1) происходит уменьшение массы образца;
2) происходит увеличение массы образца;
3) не происходит изменение массы образца;
4) происходит образование окалины.

Вариант 2

1. Коррозионный процесс может быть:

1) одностадийным;
2) двухстадийным;
3) трехстадийным;
4) многостадийным.

2. Добавочные расходы, связанные с использованием коррозионно-стойких металлов, относят к потерям:

1) безвозвратным;
2) прямым;
3) косвенным;
4) возвратным.

3. Основная причина коррозии металлов:

1) связана с неравновесным состоянием металлов и сплавов;

2) связана с отрицательной величиной изменения свободной энергии;

3) связана с положительной величиной изменения свободной энергии Гиббса;

4) полностью объясняется энтропийным фактором.

4. По характеру коррозионного разрушения различают коррозию:

1) общую;

2) местную;

3) пятнами;

4) точечную.

5. Коррозионное растрескивание возникает:

1) при воздействии сильного окислителя;

2) при одновременном воздействии механических напряжений в коррозионной среде;

3) при сильном ударном воздействии;

4) при воздействии сильного восстановителя.

6. Биокоррозия во влажной атмосфере развиваться:

1) не может;

2) может.

7. Коррозионной кавитации подвергаются:

1) соединения болт – гайка;

2) лопасти гребных винтов;

3) соединения разнородных металлов;

4) лопасти турбин гидроэлектростанций.

8. Скорость электрохимической коррозии зависит от потенциала:

1) параболически;

2) линейно;

3) обратно пропорционально;

4) экспоненциально.

9. Ток обмена характеризует:

1) равенство тока растворения металла и тока восстановления окислителя на поверхности металла;

2) равенство токов ионизации металла и восстановления катионов одного и того же металла;

3) равенство токов восстановления окислителя и его ионизации;

4) ток коррозии.

10. На стандартном водородном электроде протекает электрохимическая реакция:

1) $2H^+ + e = H_2$;

2) $2H^+ + 2e = H_2$;

3) $H_2 - 2e = 2H^+$;

4) $H_2 - e = H^+$.

11. Обратимый потенциал и равновесный потенциал:

1) не являются синонимами;

2) являются синонимами.

12. Потенциал коррозии соответствует равенству:

1) скоростей реакций окисления и восстановления одного и того же вещества;

2) суммарных скоростей катодных и анодных реакций для разных веществ;

3) потенциалов реакций окисления и восстановления одного и того же вещества;

4) потенциалов катодных и анодных реакций для разных веществ.

13. Ток коррозии соответствует процессу:

1) восстановления окислительного компонента среды;

2) ионизации металла при потенциале коррозии;

3) анодного растворения металла;

4) восстановления окислительного компонента среды при потенциале коррозии.

14. Металлы с заранее однородными поверхностями, например амальгамы или ртуть, коррозии:

1) не подвергаются;

2) подвергаются.

15. Величина pOH – это:

1) отрицательный натуральный логарифм активности ионов гидроксила;

2) отрицательный десятичный логарифм активности ионов гидроксила;

3) показатель степени в величине концентрации ионов гидроксила.

16. Коррозия металлов с водородной поляризацией протекает:

1) в растворах кислот;

2) в растворах щелочей;

3) в растворах кислых солей;

4) в речной воде.

17. В щелочных растворах процесс кислородной деполяризации выражается следующим уравнением:

1) $2H_2O + 2e = H_2 + 2OH^-$;

2) $O_2 + 2H_2O + 4e = 4OH^-$;

3) $2H^+ + 2e = H_2$;

4) $O_2 + 4H^+ + 4e = 2H_2O$.

18. Тафелев наклон кривой восстановления водорода по механизму Гейровского равен:

1) 60 мВ;

2) 40 мВ;

3) 120 мВ;

4) 30 мВ.

19. Механизм Хойслера – Бангоффера коррозии чистого железа в кислых средах предполагает наклон зависимости потенциала от pH среды при постоянном токе равным:

1) –60 мВ;

2) +60 мВ;

3) 40 мВ;
4) 120 мВ.

20. Исключить лишнее название одной из областей обобщенной кривой анодного растворения металлов:

1) область пассивного растворения;
2) область активного растворения;
3) область катодного разложения воды;
4) транспассивная область.

21. Протекторы смещают потенциал корродирующего металла:

1) в анодную сторону;
2) в катодную сторону;

22. Катодные присадки понижают перенапряжение реакции:

1) выделения водорода;
2) выделения кислорода;
3) восстановления кислорода;
4) ионизации водорода.

23. Не является внешним фактором коррозии:

1) состав раствора;
2) состав металла;
3) скорость движения электролита;
4) температура электролита.

24. Катионы металлов:

1) не могут влиять на скорость коррозии металлов;
2) ускоряют коррозию, если катионы присутствуют в растворе в высшей степени окисления;
3) уменьшают коррозию, если катионы присутствуют в высшей степени окисления;
4) ускоряют коррозию, если катионы присутствуют в низшей степени окисления.

25. Не существует закона роста пленок:

1) параболического;
2) степенного;
3) логарифмического;
4) линейного.

26. Легирующие элементы, ускоряющие пассивацию стали:

1) Cr;
2) Mo;
3) Ni;
4) Si.

27. В качестве катодных присадок в нержавеющие стали вводят:

1) Cu;
2) Pt;
3) Pd;
4) Cr.

28. Эффект Иоффе объясняют следующими причинами:

1) растворение кристалла приводит к углублению царапин, трещин;
2) растворение кристалла приводит к удалению царапин, трещин;
3) растворение кристалла приводит к удалению подповерхностных дислокаций;
4) растворитель заостряет трещины.

29. Растягивающие напряжения в коррозионной среде:

1) увеличивают прочность на разрыв;
2) уменьшают прочность на разрыв;
3) уменьшают коррозионные потери;
4) увеличивают коррозионные потери.

30. В качестве условного предела коррозионной усталости металла принимают максимальное механическое напряжение, при котором металл еще не разрушается после установленного числа циклов:

1) 10^5;
2) 10^6;
3) 10^7;
4) 10^8;

Вариант 3

1. Коррозионные исследования проводят по следующим причинам:

1) ради академического интереса;
2) по экономическим соображениям;
3) для выяснения причин коррозии;
4) для повышения надежности оборудования;
5) с целью повышения сохранности металлического фонда.

2. Применение соли для борьбы с оледенением дорог и мостов приводит к потерям:

1) безвозвратным;
2) прямым;
3) косвенным;
4) возвратным.

3. По механизму протекания коррозионных процессов различают коррозию:

1) физическую;
2) электрохимическую;
3) химическую;
4) электромеханическую.

4. По характеру коррозионного разрушения различают коррозию:

1) сквозную;
2) нитевидную;
3) подповерхностную;
4) межкристаллитную.

5. Коррозионное растрескивание возникает при воздействии:

1) сжимающих напряжений;
2) сжимающих напряжений в коррозионной среде;
3) растягивающих напряжений;
4) растягивающих напряжений в коррозионной среде.

6. Коррозия внешним током развивается:

1) на катодах станций катодной защиты;

2) на анодах станций катодной защиты;

3) на катодах установок анодной защиты;

4) на анодах установок анодной защиты.

7. Коррозионная кавитация развивается при одновременном воздействии:

1) агрессивной среды и колебательных движений двух соприкасающихся поверхностей металла;

2) коррозионной среды и трения;

3) на поверхность металла жидкой среды и ударного влияния схлопывающихся микропустот в жидкости;

4) коррозионной среды и механических напряжений.

8. Скорость электрохимической коррозии зависит:

1) только от концентрации растворителя;

2) только от величины потенциала электрода;

3) от концентрации растворителя и от потенциала;

4) только от температуры раствора.

9. В качестве электродов сравнения используются:

1) каломельный;

2) хлорсеребряный;

3) водородный;

4) платиновый.

10. Электродные реакции для любых полуэлементов в таблицах даются для реакций:

1) окисления;

2) восстановления;

3) замещения;

4) присоединения.

11. Стандартный потенциал:

1) является обратимым;

2) не является обратимым.

12. Равновесный потенциал хлорсеребряного электрода сравнения связан со стандартным потенциалом следующим образом:

1) больше на величину $\frac{RT}{nF}\ln a_{Cl^-}$;

2) меньше на величину $\frac{RT}{nF}\ln a_{Cl^-}$;

3) может быть равным стандартному потенциалу, если активность Cl^- равна нулю;

4) может быть равным стандартному потенциалу, если активность Cl^- равна единице.

13. Тафелев наклон поляризационной кривой получается, если графически построить зависимость:

1) тока от потенциала;

2) натурального логарифма тока от потенциала;

3) десятичного логарифма тока от потенциала;

4) логарифма потенциала от тока.

14. Скорость анодной реакции с увеличением потенциала:

1) уменьшается;

2) увеличивается;

3) может не изменяться в довольно больших интервалах изменения потенциала.

15. Смещение потенциала от потенциала коррозии за счет внешнего задатчика потенциала (потенциостата):

1) называют поляризацией электрода;

2) называют деполяризацией электрода;

3) называют перенапряжением;

4) никак не называют.

16. В грунтах и почвах коррозия протекает:

1) с водородной деполяризацией;

2) с кислородной деполяризацией;

3) с влиянием биокоррозии;

4) без влияния биокоррозии.

17. В нейтральных средах процесс водородной деполяризации выражается уравнением:

1) $2H_2O + 2e = H_2 + 2OH^-$;

2) $O_2 + 2H_2O + 4e = 4OH^-$;

3) $2H^+ + 2e = H_2$;

4) $O_2 + 4H^+ + 4e = 2H_2O$.

18. Термодинамическая возможность коррозии с водородной деполяризацией определяется соотношением:

1) равновесный потенциал реакции выделения водорода меньше равновесного потенциала реакции ионизации металла;

2) равновесный потенциал реакции выделения водорода больше равновесного потенциала реакции ионизации металла;

3) равновесный потенциал реакции выделения водорода равен равновесному потенциалу реакции ионизации металла;

4) никак не зависит от равновесных потенциалов реакций выделения водорода и реакции ионизации металла.

19. Механизм Хойслера – Бангоффера коррозии чистого железа в кислых средах предполагает порядок реакции по pH при постоянном потенциале равным:

1) +2;

2) –2;

3) +1;

4) 0.

20. Путем изменения потенциала корродирующего металла сильно замедлить процесс коррозии:

1) нельзя;

2) можно.

21. Контакт протектора с корродирующим металлом:

1) уменьшает ток коррозии;

2) увеличивает ток коррозии;

3) увеличивает катодный ток;

4) увеличивает расход протектора.

22. Перезащита наступает, когда потенциал корродирующего металла смещается в область:

1) перепассивации;

2) более положительных потенциалов активного растворения;

3) химического растворения;

4) пассивного состояния.

23. Повышение температуры влияет на скорость коррозии следующим образом:

1) увеличивает скорость коррозии в растворах неокислительных кислот;

2) уменьшает скорость коррозии в растворах неокислительных кислот;

3) увеличивает скорость коррозии с кислородной деполяризацией в автоклавах;

4) уменьшает скорость коррозии с кислородной деполяризацией в автоклавах.

24. Энергия активации электрохимической (кинетической) стадии по отношению к энергии активации диффузионной лимитирующей стадии:

1) меньше;

2) примерно одинакова;

3) больше.

25. Титан добавляют в нержавеющую сталь:

1) в качестве пассивирующего элемента;

2) для предотвращения карбидообразования;

3) в качестве карбидообразователя;

4) для связывания серы.

26. Не является катодной присадкой:

1) Ag;

2) Se;

3) Re;

4) Si.

27. Постоянные статические напряжения, приложенные к металлу в электролите, способствуют:

1) разрушению окисных пленок;
2) разрушению защитного слоя продуктов коррозии;
3) уменьшению потенциала коррозии металла;
4) изменению адсорбции компонентов раствора на поверхности металла.

28. Указать, какие анионы ускоряют коррозионное растрескивание углеродистых сталей:

1) SO_4^{2-};
2) Cl^-;
3) NO_3^-;
4) S^{2-}.

29. В результате испытаний металлов на коррозионную усталость строят диаграммы:

1) Пурбэ;
2) Вёлера;
3) Гриффитса;
4) Нерста.

30. Для выяснения закона роста пленок при химическом окислении металлов строят зависимости:

1) увеличение массы – время;
2) увеличение массы образца в квадрате – время;
3) увеличение массы – логарифм времени;
4) увеличение массы – корень из времени.

Вариант 4

1. Коррозионные потери бывают:

1) безвозвратными;
2) прямыми;
3) косвенными;
4) возвратными.

2. Затраты, связанные с покупкой ингибиторов коррозии, относят к потерям:

1) безвозвратным;
2) прямым;
3) косвенным;
4) возвратным.

3. При химической коррозии происходит окисление металла и восстановление окислительного компонента коррозионной среды:

1) в одном акте;
2) не в одном акте.

4. По характеру коррозионного разрушения различают:

1) ножевую коррозию;
2) коррозионное растрескивание;
3) водородную коррозию;
4) структурную коррозию.

5. Газовая коррозия является:

1) электрохимической;
2) химической;
3) процессом образования окалины;
4) водородной коррозией.

6. Коррозия блуждающими токами развивается:

1) в воде;
2) в почве;
3) при плохом заземлении;
4) при вхождении силовых линий на подземную трубу.

7. Коррозия под напряжением развивается при одновременном воздействии:

1) агрессивной среды и колебательных движений двух соприкасающихся поверхностей металла;
2) коррозионной среды и трения;
3) на поверхность металла жидкой среды и ударного влияния схлопывающихся микропустот в жидкости;
4) коррозионной среды и механических напряжений.

8. На границе металл/электролит протекают процессы:

1) только ионизации металла;

2) только специфической адсорбции молекул растворителя на поверхности металла;

3) динамического равновесия процессов ионизации металла и восстановления окислителя на поверхности металла;

4) образования двойного электрического слоя на границе металл/раствор.

9. За нуль принят потенциал электрода:

1) каломельного;

2) хлорсеребряного;

3) водородного;

4) платинового.

10. Ряд напряжений Бекетова – это строго упорядоченное расположение:

1) равновесных потенциалов;

2) стандартных потенциалов;

3) потенциалов ионизации;

4) потенциалов выхода электронов.

11. Стандартный потенциал:

1) не является равновесным;

2) является равновесным.

12. Равновесный потенциал каломельного электрода сравнения связан со стандартным потенциалом следующим образом:

1) больше на величину $\frac{RT}{nF}\ln a_{Cl^-}$;

2) меньше на величину $\frac{RT}{nF}\ln a_{Cl^-}$;

3) может быть равным стандартному потенциалу, если активность Cl^- равна нулю;

4) может быть равным стандартному потенциалу, если активность Cl^- равна единице.

13. Тафелев наклон показывает:

1) на сколько мВ нужно изменить потенциал электрода, чтобы скорость электрохимической реакции изменилась в 10 раз;

2) на сколько мА нужно уменьшить ток, чтобы потенциал электрода уменьшился в 10 раз;

3) на сколько мВ нужно увеличить потенциал, чтобы скорость анодного процесса уменьшилась в 10 раз;

4) на сколько мВ нужно уменьшить потенциал, чтобы скорость катодного процесса увеличилась в 10 раз.

14. Скорость катодной реакции с увеличением потенциала:

1) уменьшается;

2) увеличивается;

3) может не изменяться в довольно больших интервалах изменения потенциала.

15. Поляризация электрода бывает:

1) катодной;

2) анодной;

3) водородной;

4) кислородной.

16. В водных растворах на поверхности любого металла:

1) идут процессы протонизации;

2) идут процессы гидроксилирования;

3) идут процессы образования промежуточного комплекса $[Me(H_2O)]$;

4) не происходит образование промежуточного комплекса.

17. В нейтральных средах процесс кислородной деполяризации выражается уравнением:

1) $2H_2O + 2e = H_2 + 2OH^-$;

2) $O_2 + 2H_2O + 4e = 4OH^-$;

3) $2H^+ + 2e = H_2$;
4) $O_2 + 4H^+ + 4e = 2H_2O$.

18. Термодинамическая возможность коррозии с кислородной деполяризацией определяется соотношением:

1) равновесный потенциал реакции ионизации кислорода меньше равновесного потенциала реакции ионизации металла;

2) равновесный потенциал реакции ионизации кислорода больше равновесного потенциала реакции ионизации металла;

3) равновесный потенциал реакции ионизации кислорода равен равновесному потенциалу реакции ионизации металла;

4) никак не зависит от равновесных потенциалов реакции ионизации кислорода и реакции ионизации металла.

19. Механизм Бокриса коррозии чистого железа в кислых средах предполагает тафелев наклон анодной кривой равным:

1) 60 мВ;
2) 40 мВ;
3) 30 мВ;
4) 120 мВ.

20. Чтобы уменьшить коррозию, следует изменить потенциал металла от его потенциала коррозии:

1) уменьшить потенциал, переходя в катодную область;

2) увеличить потенциал, переходя в анодную область;

3) увеличить потенциал, переходя в анодную область выше критического потенциала пассивации;

4) увеличить потенциал до величин транспассивного растворения.

21. Катодная защита предполагает использование:

1) анодной поляризации от внешнего источника тока;
2) катодной поляризации от внешнего источника тока;
3) жертвенного анода;
4) жертвенного катода.

22. В качестве катодных присадок используется:

1) платина;
2) палладий;
3) хром;
4) золото.

23. Скорость движения электролита влияет на скорость коррозии:

1) линейно;
2) немонотонно;
3) экспоненциально сильно;
4) сначала ускоряет, затем скорость падает и вновь возрастает.

24. Энергия активации электрохимической (кинетической) стадии по отношению к энергии активации диффузионной лимитирующей стадии:

1) меньше;
2) примерно одинакова;
3) больше.

25. Правило Таммана разработано для:

1) чистых металлов;
2) аморфных сплавов;
3) твердых растворов;
4) кристаллических сплавов.

26. Катодный протектор – это:

1) электроотрицательный металл;
2) электроположительный металл;
3) Fe_3O_4;
4) MnO_2.

27. Постоянные растягивающие напряжения, приложенные к металлу в электролите, способствуют:

1) уменьшению свободной энергии;

2) возрастанию свободной энергии;
3) облегчению адсорбции ПАВ;
4) затруднению адсорбции ПАВ.

28. Коррозионное растрескивание углеродистых сталей вызывают:
1) галиды;
2) нитраты;
3) карбонаты;
4) сульфаты.

29. Кривые коррозионной усталости есть зависимости:
1) потенциал – логарифм плотности тока;
2) знакопеременные механические напряжения – логарифм числа циклов;
3) знакопеременные механические напряжения – число циклов;
4) потенциал – плотность тока.

30. Логарифмический закон роста окисных пленок наблюдается:
1) при низкотемпературном окислении;
2) при высокотемпературном окислении;
3) на начальных стадиях окисления;
4) на конечных стадиях окисления.

Вариант 5

1. Стоимость замены оборудования относится к потерям:
1) безвозвратным;
2) прямым;
3) косвенным;
4) возвратным.

2. Простои оборудования из-за коррозии и необходимый ремонт относят к потерям:

1) безвозвратным;
2) прямым;
3) косвенным;
4) возвратным.

3. Химическая коррозия:

1) не зависит от потенциала;
2) зависит от потенциала.

4. Нитевидная коррозия протекает:

1) внутри металла;
2) на поверхности металла;
3) под гальваническим покрытием;
4) под лакокрасочным покрытием.

5. Атмосферная коррозия является:

1) электрохимической;
2) химической;
3) процессом образования окалины;
4) углекислотной коррозией.

6. Контактная коррозия протекает:

1) в неэлектропроводящей среде;
2) при контакте двух разнородных металлов в окислительной среде при температурах выше 100 градусов;
3) при контакте двух разнородных металлов в электролите;
4) при контакте однородных металлов в горячих кислотах.

7. Коррозионная усталость развивается при одновременном воздействии:

1) коррозионной среды и трения;
2) на поверхность металла жидкой среды и ударного влияния схлопывающихся микропустот в жидкости;
3) коррозионной среды и механических напряжений;

4) коррозионной среды и знакопеременных (циклических) механических напряжений.

8. Причиной образования скачка потенциала двойного электрического слоя является:

1) процесс разряда – ионизации металла;

2) специфическая адсорбция заряженных ионов растворителя;

3) тепловое движение молекул растворителя у поверхности металла;

4) температура растворителя.

9. Потенциал любого электрода относительно стандартного водородного вычисляют:

1) сложением величины измеренного потенциала и потенциала электрода сравнения;

2) вычитанием величины измеренного потенциала из величины электрода сравнения;

3) вычитанием величины электрода сравнения из величины измеренного потенциала;

4) делением величины измеренного потенциала на величину потенциала электрода сравнения.

10. Из двух металлов, составляющих элемент, анодом будет:

1) электроположительный элемент;

2) электроотрицательный элемент;

3) электронейтральный элемент.

11. Равновесный потенциал связан со стандартным потенциалом следующим образом:

1) больше на величину $\frac{RT}{nF}\ln a_{Me^{-n}}$;

2) меньше на величину $\frac{RT}{nF}\ln a_{Me^{+n}}$;

3) может быть равным стандартному потенциалу, если активность Me^{+n} равна нулю;

4) может быть равным стандартному потенциалу, если активность Me^{+n} равна единице.

12. При электрохимической коррозии анодным процессом является:

1) процесс ассимиляции электронов атомами, молекулами или ионами растворителя;

2) переход металла в раствор в ионизированном состоянии;

3) переход металла в раствор в неионизированном состоянии;

4) процесс отдачи электронов атомами, молекулами или ионами растворителя.

13. Чем выше постоянная Тафеля, тем:

1) менее заторможенно протекает электрохимическая реакция;

2) более заторможенно протекает электрохимическая реакция;

3) менее заторможенно протекает катодная реакция;

4) более заторможенно протекает анодная реакция.

14. Принцип независимости протекания гетерогенных реакций на поверхности корродирующего металла предложил:

1) Хор;

2) Акимов;

3) Колотыркин;

4) Бокрис.

15. Деполяризация бывает:

1) катодной;

2) анодной;

3) водородной;

4) кислородной.

16. В кислых растворах процесс водородной деполяризации выражается следующим уравнением:

1) $2H_2O + 2e = H_2 + 2OH^-$;
2) $O_2 + 2H_2O + 4e = 4OH^-$;
3) $2H^+ + 2e = H_2$;
4) $O_2 + 4H^+ + 4e = 2H_2O$.

17. Замедленной стадией реакции восстановления водорода по механизму Фольмера – Тафеля является реакция:

1) $H^+ + e = H_{адс}$;
2) $H_{адс} + H_{адс} = H_2$;
3) $H_2O + e = H_{адс} + OH^-$;
4) $H_{адс} + H^+ + e = H_2$.

18. Элементарные акты восстановления кислорода состоят из последовательных стадий в количестве:

1) четырех;
2) двух;
3) шести;
4) восьми.

19. Механизм Бокриса коррозии чистого железа в кислых средах предполагает порядок реакции по гидроксилионам равным:

1) 0;
2) 2;
3) 1;
4) –1.

20. Ингибиторы коррозии:

1) ускоряют процессы коррозии металла;
2) замедляют анодные процессы коррозии;
3) замедляют катодные процессы коррозии;
4) замедляют катодные и анодные процессы коррозии.

21. Анодная защита предполагает использование:

1) анодной поляризации от внешнего источника тока;
2) катодной поляризации от внешнего источника тока;
3) жертвенного анода;
4) жертвенного катода.

22. В качестве катодных присадок используются:

1) рений;
2) родий;
3) никель;
4) марганец.

23. Скорость коррозии железа в нейтральных растворах кислот с увеличением концентрации соли:

1) изменяется линейно;
2) изменяется по квадратичному закону;
3) сначала возрастает, затем падает;
4) не зависит от концентрации соли.

24. Пассиваторы коррозии – это вещества:

1) $K_2Cr_2O_7$;
2) $NaNO_3$;
3) H_2O_2;
4) Cl^-.

25. Правило Таммана гласит:

1) скорость коррозии возрастает, когда содержание благородного компонента достигает *n*/8 атомной доли;

2) скорость коррозии уменьшается, когда содержание благородного компонента достигает *n*/8 атомной доли;

3) скорость коррозии уменьшается, когда содержание более электроположительного компонента достигает *n*/8 атомной доли;

4) скорость коррозии возрастает, когда содержание более электроположительного компонента достигает *n*/8 атомной доли.

26. Отрицательный защитный эффект возникает:

1) при анодной поляризации;

2) при катодной поляризации;

3) при катодной поляризации пассивного металла;

4) при анодной поляризации пассивного металла выше потенциала перепассивации.

27. При неравномерном распределении напряжений сжатые области кристаллической решетки:

1) заряжаются отрицательно;

2) заряжаются положительно;

3) никак не заряжаются.

28. При высокотемпературном окислении металлов образование защитных пленок подчиняется правилу:

1) Вагнера;

2) Пфейля;

3) Бедворса – Пиллинга;

4) Таммана.

29. Коррозионностойкие покрытия по отношению к металлу основы в ряду напряжений:

1) более отрицательны;

2) более положительны.

30. Коррозионное растрескивание углеродистых сталей вызывают:

1) фосфаты;

2) растворы щелочей;

3) карбонаты;

4) сульфаты.

Вариант 6

1. Затраты на перекраску оборудования для предотвращения ржавления относят к потерям:

1) безвозвратным;

2) прямым;
3) косвенным;
4) возвратным.

2. Утечки из-за коррозии нефти и газа относят к потерям:
1) безвозвратным;
2) прямым;
3) косвенным;
4) возвратным.

3. Электрохимическая коррозия:
1) не зависит от потенциала;
2) зависит от потенциала.

4. Ножевая коррозия протекает:
1) на поверхности ножа;
2) в виде надреза на металле;
3) в виде сквозного поражения;
4) в виде многочисленных царапин.

5. Жидкостная коррозия может протекать по механизму:
1) электрохимическому;
2) химическому;
3) локальному;
4) контактной коррозии.

6. Термоконтактная коррозия протекает:
1) при воздействии высоких температур на металл;
2) при контакте двух металлов с различной температурой;
3) при контакте двух металлов с различной температурой в электролите;
4) при воздействии струи горячего пара на металл.

7. Электрохимическая коррозия протекает:
1) в растворах кислот;

2) в растворах щелочей;
3) в растворах кислот;
4) в расплавах солей.

8. Абсолютный скачок потенциала на электроде:
1) можно измерить;
2) можно рассчитать;
3) нельзя измерить;
4) нельзя рассчитать.

9. Потенциал любого электрода сравнения может быть величиной:
1) отрицательной;
2) положительной;
3) нулевой.

10. Э.д.с. любого элемента рассчитывают:
1) сложением величин потенциалов двух полуэлементов;
2) вычитанием величин потенциалов двух полуэлементов;
3) вычитанием из более положительного значения потенциала одного полуэлемента менее положительного значения потенциала другого полуэлемента;
4) вычитанием из менее положительного значения потенциала одного полуэлемента более положительного значения потенциала другого полуэлемента.

11. Стандартный потенциал измеряют при стандартной температуре:
1) 273 К;
2) 293 К;
3) 298 К;
4) 300 К.

12. Окислительным компонентом среды могут выступать:
1) молекулы воды;

2) ионы водорода;
3) растворенный кислород в электролите;
4) гидроксил-ионы.

13. Чем меньше постоянная Тафеля, тем:
1) менее заторможенно протекает катодная реакция;
2) менее заторможенно протекает анодная реакция;
3) более заторможенно протекает катодная реакция;
4) более заторможенно протекает анодная реакция.

14. Скорость растворения чистого железа в кислотах зависит от pH следующим образом:
1) уменьшается с увеличением pH;
2) увеличивается с увеличением pH;
3) не зависит от pH в определенных интервалах изменения pH;
4) возрастает с увеличением pH.

15. Реакция ионизации железа в кислом сульфатном растворе протекает:
1) по первому порядку относительно ионов сульфата;
2) по первому порядку относительно ионов гидроксила;
3) по второму порядку относительно ионов сульфата;
4) по второму порядку относительно ионов гидроксила.

16. В щелочных растворах процесс водородной деполяризации выражается следующим уравнением:
1) $2H_2O + 2e = H_2 + 2OH^-$;
2) $O_2 + 2H_2O + 4e = 4OH^-$;
3) $2H^+ + 2e = H_2$;
4) $O_2 + 4H^+ + 4e = 2H_2O$.

17. Замедленной стадией реакции восстановления водорода по механизму Гейровского является реакция:
1) $H^+ + e = H_{адс}$;
2) $H_{адс} + H_{адс} = H_2$;

3) $H_2O + e = H_{адс} + OH^-$;

4) $H_{адс} + H^+ + e = H_2$.

18. Механизм Хойслера – Бангоффера коррозии чистого железа в кислых средах предполагает тафелев наклон анодной кривой равным:

1) 60 мВ;

2) 40 мВ;

3) 30 мВ;

4) 120 мВ.

19. Исключить лишнее название одной из областей обобщенной кривой анодного растворения металлов:

1) область химического растворения;

2) область активного растворения;

3) область устойчивости воды;

4) область активно-пассивного перехода.

20. Повышение концентрации кислорода в системе:

1) может уменьшить коррозию металлов;

2) не может уменьшить коррозию металлов;

3) может уменьшить коррозию металлов, если концентрация кислорода обеспечит катодный ток выше критического тока пассивации;

4) может уменьшить коррозию металлов, если концентрация кислорода обеспечит катодный ток ниже критического тока пассивации.

21. Катодные присадки – это:

1) электроотрицательные легирующие элементы;

2) электроположительные легирующие элементы;

3) элементы, на которых уменьшается перенапряжение реакции восстановления окислительного компонента среды;

4) элементы, на которых возрастает перенапряжение реакции восстановления окислительного компонента среды.

22. Введение хрома в железо обеспечивает переход железа:

1) в активное состояние;
2) в пассивное состояние;
3) в пассивное состояние при содержании хрома выше 12 %;
4) в транспассивное состояние.

23. Стимуляторами коррозии железа являются анионы:

1) NO_3^-;
2) Cl^-;
3) SO_4^{2-};
4) $Cr_2O_7^{2-}$.

24. Пассивное состояние можно достигнуть:

1) анодной поляризацией;
2) катодной поляризацией;
3) анодной поляризацией выше потенциала пассивации;
4) введением в раствор подходящего окислителя.

25. По правилу Таммана *n* не может принимать следующие значения:

1) 1;
2) 2;
3) 3;
4) 1/2.

26. Отрицательный защитный эффект перейти в защитный эффект:

1) не может;
2) может;
3) может, если пассивный металл поляризовать катодно так, чтобы потенциал металла сместился в область активного растворения;
4) может, если металл в области перепассивации поляризовать катодно так, чтобы потенциал металла сместился в область пассивного растворения.

27. При неравномерном распределении напряжений растянутые области кристаллической решетки:

1) заряжаются отрицательно;
2) заряжаются положительно;
3) никак не заряжаются.

28. Коррозионное растрескивание углеродистых сталей вызывают:

1) фосфаты;
2) растворы щелочей;
3) карбонаты;
4) сульфаты.

29. Защитные пленки при высокотемпературном окислении образуются, если $M \cdot \rho_{Me} / n \cdot m \cdot \rho_{ок}$:

1) > 1;
2) < 1;
3) = 1;
4) = 0,5.

30. Протекторные покрытия по отношению к металлу основы в ряду напряжений:

1) более отрицательны;
2) более положительны.

Учебное издание

ЗАМАЛЕТДИНОВ Ильфат Ибрагимович

КОРРОЗИЯ И ЗАЩИТА МЕТАЛЛОВ.
КОРРОЗИЯ ПОРОШКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ

Учебное пособие

Редактор и корректор *О.Н. Довбилкина*

Подписано в печать 12.11.07. Формат 60×90/16.
Усл. печ. л. 11,75.
Тираж 100 экз. Заказ № 217/2007.

Издательство
Пермского государственного технического университета.
Адрес: 614990, г. Пермь, Комсомольский пр., 29, к. 113.
Тел. (342) 219-80-33.