

Томашев Н.Д., Альтовский Р.М. Коррозия и защита титана. — М.: Машгиз, 1963. — 168 с.

Н. Д. ТОМАШОВ,
Р. М. АЛЬТОВСКИЙ

КОРРОЗИЯ И ЗАЩИТА ТИТАНА

Книга написана по данным, опубликованным в мировой литературе за последние десять лет. В ней обобщены также выполненные авторами экспериментальные исследования по коррозионным и электрохимическим свойствам титана и изыскания новых титановых сплавов повышенной коррозионной устойчивости.

Приведены данные об электрохимических свойствах, пассивности и коррозионной устойчивости титана и его сплавов. Рассмотрены области применения титана и его сплавов в современной технике.

Книга предназначена для научных и инженерно-технических работников исследовательских институтов и заводских лабораторий, а также всех лиц, интересующихся вопросами коррозии и защиты металлов и в первую очередь разработкой и применением коррозионно-устойчивых титановых сплавов или постановкой дальнейших научных исследований в этой области. Книга может быть полезна также для студентов металлургических, химических и технологических вузов.



ГОСУДАРСТВЕННОЕ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО
МАШИНОСТРОИТЕЛЬНОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

Москва 1963

Рецензент д-р хим. наук **Я. М. Колотыркин**

Редактор **А. Ю. Преображенский**

Редакция литературы по химическому и текстильному машиностроению

ВВЕДЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ

За последние годы в мировой научно-технической литературе появилось много публикаций, посвященных различным свойствам титана как нового конструкционного материала. Большинство оригинальных статей, сборников, а в последнее время и фундаментальных книг посвящено главным образом металлосведению, технологии получения, физическим, механическим и химическим свойствам этого металла. В этих работах имеется также много данных и о коррозионном поведении титана и отдельных его сплавов в различных условиях. Однако до последнего времени не было книг, специально обобщающих отдельные разрозненные исследования коррозии титана и его сплавов. Повышенная коррозионная устойчивость титана — одно из основных его замечательных свойств. На основе титана можно получить новые сплавы еще более высокой коррозионной устойчивости для нужд новой техники и, в частности, современного химического машиностроения и приборостроения. В связи с этим необходимо специальное рассмотрение коррозионных характеристик титана и сплавов на основе титана.

В настоящей работе авторы пытаются обобщить данные, появившиеся в мировой печати за последние 10 лет, а также результаты своих многолетних исследований коррозионного поведения титана и его сплавов. В книге кратко описаны физико-химические свойства титана и даны примеры его возможного целесообразного применения в промышленности. Более детально разбираются особенности коррозионной устойчивости титана в разных условиях эксплуатации и, особенно, в различных средах химической промышленности.

Наиболее оригинальны главы, посвященные изучению электрохимических свойств и пассивности титана, способов повышения его коррозионной устойчивости и разработке коррозионно-устойчивых сплавов на его основе, а также глава о исследовании наводороживания и коррозионного растрескивания титана.

Авторы продолжают исследования коррозионных свойств титана и его сплавов, поэтому все замечания читателей по этой книге будут приняты с большой благодарностью.

1. КРАТКИЕ СВЕДЕНИЯ О ФИЗИЧЕСКИХ И ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВАХ ТИТАНА

Титан по распространенности в природе занимает десятое место. Среди металлов, имеющих большое значение для техники, он уступает по распространенности только алюминию, железу и магнию. В земной коре его больше, чем, например, меди, свинца или цинка.

Титан имеет атомный номер 22, расположен в первом большом периоде, в IV переходной группе периодической системы Д. И. Менделеева. Распределение электронов в свободном неионизированном атоме следующее: $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 3d^2, 4s^2$. Таким образом, титан относится к переходным элементам, так как уровень $4s$ начинает заполняться еще до полного укомплектования уровня $3d$. Чистый титан существует в двух аллотропических модификациях. Низкотемпературная модификация α имеет гексагональную решетку с плотной упаковкой атомов. Отношение параметров решетки чистого титана $c/a = 1,5873 \pm 0,0004$. Это значение несколько меньше соответствующего идеальной плотно упакованной решетке, равного 1,633. Средние значения параметров решетки составляют:

$$a = 2,9503 \pm 0,0004 \text{ \AA}, \quad c = 4,6831 \pm 0,0004 \text{ \AA}.$$

Как правило, металлы, у которых отношение c/a меньше идеального, отличаются повышенной пластичностью. Высокотемпературная модификация β -титана имеет объемноцентрированную кубическую решетку. Период решетки чистого β -титана составляет $3,283 \text{ \AA}$. Температура аллотропического превращения $\alpha \rightleftharpoons \beta$ равна $882,5 \pm 0,5^\circ$.

В табл. 1 сопоставлены основные физические и механические константы для чистого титана, а также для железа, меди, алюминия, магния и никеля. Обращают внимание малая теплопроводность, небольшой коэффициент линейного расширения и высокое электросопротивление титана по сравнению с другими приведенными в таблице металлами, а также значительно более низкий модуль нормальной упругости, чем у железа и никеля.

Таблица 1

Некоторые физические и механические свойства чистых титана, алюминия, магния, железа, меди и никеля при 20°C [3], [9], [10]—[12]

| Свойства | Ti | Al | Mg | Fe | Cu | Ni |
|--|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Плотность в г/см ³ | 4,5 | 2,7 | 1,74 | 7,86 | 8,42 | 8,8 |
| Температура плавления в °C . . | 1668 | 660 | 650 | 1535 | 1083 | 1452 |
| Теплопроводность в кал/см·сек·°C | 0,045 | 0,57 | 0,35 | 0,17 | 0,92 | 0,142 |
| Коэффициент линейного расширения 10 ⁻⁶ /°C | 8,15 | 23,9 | 25,7 | 11,9 | 16,42 | 14 |
| Удельное электросопротивление в ом·мм ² /м | 0,45 | 0,0269 | 0,0440 | 0,0907 | 0,0170 | 0,07 |
| Предел прочности в кг/мм ² . . | 30 | 10 | 10 | 20 | 24 | 30 |
| Относительное удлинение в % . | 40 | 40 | 5 | 40 | 50 | 40 |
| Модуль нормальной упругости в кг/мм ² | 11 250 | 7100 | 4300 | 20 000 | 10 800 | 19 900 |

В химических соединениях титан проявляет валентность, равную двум и трем; однако наиболее характерными для титана являются соединения с валентностью, равной четырем. Соединения двухвалентного титана в водных средах неустойчивы, легко окисляются, переходя в соединения трехвалентного, а затем и четырехвалентного титана. Ион трехвалентного титана легко образует комплексные соединения, является сильным восстановителем; в присутствии кислорода окисляется, переходя в ион четырехвалентного титана, соединения которого наиболее устойчивы. Большинство солей четырехвалентного титана являются производными не от иона Ti^{4+} , а от иона титанила TiO^{2+} , последний также является комплексообразователем.

Наибольшее значение имеют кислородные соединения титана, так как его высокая коррозионная стойкость обеспечивается образованием на поверхности защитных окисных пленок. Кислород обладает чрезвычайно большой способностью к растворению в α -титане, причем его растворение сопровождается образованием твердых растворов внедрения. Согласно диаграмме состояния системы Ti—O, растворимость кислорода в α -титане составляет около 33 атомных процентов. При более высоком содержании кислорода в пределах 33—47 атомных процентов в длительно отожженных сплавах Ti—O при температуре около 925° была обнаружена δ -фаза. Состав этой фазы еще точно не определен, ей пока приписывается состав Ti_3O_2 или Ti_4O_3 [13].

Из окислов титана наиболее изученными являются TiO , Ti_2O_3 , TiO_2 . В последнее время обнаружен ряд промежуточных между Ti_2O_3 и TiO_2 окислов с общей формулой Ti_nO_{2n-1} (где $n > 2$) [14], [15]. Окисел TiO имеет основные свойства и поэтому легко растворяется в кислотах.

По данным работы [16], он растворяется в разбавленных серной и соляной кислотах с выделением водорода и дальнейшим окислением титана до трех- и четырехвалентных ионов. В азотной кислоте, по данным той же работы [16], TiO не растворяется, но при кипячении в ней переходит в титановую кислоту (H_4TiO_4). При нагревании в воздухе TiO устойчив до температуры 800°, выше которой быстро окисляется до TiO_2 . TiO имеет гранецентрированную решетку и может существовать с вакантными местами как по титану, так и по кислороду. При стехиометрическом составе TiO имеет 30% вакантных мест, из них 15% катионных для титана и столько же анионных для кислорода. Параметры решетки TiO линейно уменьшаются с увеличением содержания кислорода в окисле. Границы гомогенности этой фазы находятся в пределах $TiO_{0,50}$ — $TiO_{1,33}$ [3]. Окисел TiO имеет электронную проводимость. Удельная электропроводность $2,49 \cdot 10^{-3}$ ом⁻¹·м⁻¹ [16].

Окисел Ti_2O_3 имеет ромбоэдрическую решетку, обладает основными свойствами. Не растворяется в серной и соляной кислотах разбавленных и средних концентраций. В концентрированной серной кислоте растворяется, образуя фиолетовый раствор.

Окисел Ti_3O_5 существует в двух модификациях. При высоких температурах в титановых шлаках образуется окисел Ti_3O_5 , называемый аносовитом, который имеет ромбическую структуру [14]. При низких температурах более стабильной является другая модификация этого окисла, имеющая кристаллическую моноклинную структуру решетки [15], [17], [18].

Скорость растворения окислов TiO , Ti_3O_5 и Ti_2O_3 в 60%-ной серной кислоте исследована при температурах 70—110° [19]. Наибольшей скоростью растворения обладал окисел TiO , наименьшей Ti_2O_3 , скорость растворения окисла Ti_3O_5 занимала промежуточное положение.

Структуры окислов ряда Ti_nO_{2n-1} ($n > 2$) еще точно не определены. Авторы работ [15], [18] полагают, что окислы этого ряда имеют триклинную решетку. Параметры этой решетки a и b для всех окислов ряда одинаковы, но параметр c увеличивается по мере роста содержания кислорода в окисле. В советской литературе имеются полные рентгенографические данные для окисла состава $Ti_2O_3 \cdot 3—4TiO_2$ [14], [17], что соответствует окислам состава между Ti_5O_9 и Ti_6O_{11} [15]. Скорость растворения окисла $Ti_2O_3 \cdot 3—4TiO_2$ в серной кислоте значительно более низка, чем окисла Ti_3O_5 [14].

Высший окисел титана TiO_2 может существовать в трех кристаллографических модификациях: рутил (тетрагональная решетка), анатаз (тетрагональная решетка с параметрами, отличными от параметров рутила), брукит (ромбическая решетка). Окисел TiO_2 имеет амфотерные свойства, является химически очень устойчивым. Не растворяется в разбавленных и холодных концентрированных кислотах (за исключением HF). В горячей

концентрированной серной кислоте TiO_2 растворяется, постепенно превращаясь в сернокислую $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ или основную сернокислую соль TiOSO_4 . Двуокись титана сохраняет свою структуру в диапазоне содержаний кислорода $\text{TiO}_{1,3}—\text{TiO}_{2,0}$ [20] и является полупроводником *n*-типа (с электронной проводимостью).

Водородные соединения титана — гидриды образуются на его поверхности при коррозионном растворении титана в кислотах вследствие взаимодействия поверхности с выделяющимся при коррозии водородом. Гидрид титана имеет гранецентрированную кубическую решетку. При поглощении водорода плотность титана уменьшается. Плотность гидрида состава $\text{TiH}_{1,62}$ примерно на 13% меньше плотности чистого титана.

В атмосфере азота титан при очень высоком нагревании может гореть. В этой атмосфере при температуре около 850°C на поверхности титана образуется тонкий слой его нитрида. Этот слой значительно улучшает антифрикционные свойства титана, поэтому азотирование является одним из методов его поверхностного упрочнения.

Нитрид титана практически не растворим в серной и соляной кислотах при комнатной температуре и температуре кипения за исключением кипящих растворов концентрированной серной кислоты [21]. Высокая химическая стойкость нитридов титана позволяет считать, что азотирование титана является методом не только поверхностного упрочнения, но и повышения его коррозионной стойкости.

2. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТИТАНА И ЕГО СПЛАВОВ

Титан очень легко соединяется с атмосферным кислородом, азотом и водородом. Во время выплавки металлического титана из руды и всех последующих операций, сопровождающихся нагреванием до высокой температуры, технологические процессы проводятся в инертных газах или при минимальном времени пребывания нагретого металла на воздухе.

Преобладающую часть промышленного металлического титана в нашей стране получают магнито-термическим методом: титановый рудный концентрат подвергают хлорированию и получают четыреххлористый титан, который затем восстанавливают магнием в стальном реакторе в инертной атмосфере. Вместо магния для восстановления четыреххлористого титана можно применять натрий. Этот метод получил название натриетермического. Применяется также кальциетермический метод, который дает возможность исключить операцию хлорирования рудного концентрата и использовать непосредственное восстановление двуокиси титана кальцием или гидридом кальция.

Все эти методы позволяют получить титан в виде губки и только технической чистоты. Для получения титана, предназна-

ченного для исследовательских работ, титан технической чистоты рафинируют иодидным методом. Химический состав титана, полученного различными методами, приведен в табл. 2.

Таблица 2

Химический состав титана в весовых %, полученного различными методами [23], [24]

| Элемент | Методы получения | | | |
|--------------------|------------------|--|--|--|
| | Иодидный | Магнито-термический (из TiCl_4) | Натриетермический (из TiCl_4) | Кальциетермический (из TiO_2) |
| Титан | 99,9—99,5 | 99,8—99,2 | 99,7—99,5 | 99,0—98,0 |
| Азот | 0,001—0,009 | 0,01—0,05 | 0,002—0,018 | 0,03—0,15 |
| Кислород | 0,03 | 0,06—0,20 | 0,06—0,10 | 0,2—0,4 |
| Водород | 0,03 | 0,006—0,1 | 0,005—0,019 | 0,01—0,03 |
| Кремний | 0,01—0,05 | — | — | 0,1—0,2 |
| Углерод | 0,02—0,03 | 0,01—0,05 | 0,03—0,06 | 0,01—0,05 |
| Железо | 0,004—0,05 | 0,05—0,25 | 0,02—0,07 | 0,10—0,25 |
| Хлор | — | 0,05—0,10 | 0,21—0,33 | — |
| Алюминий | 0,006—0,10 | — | — | 0,05—0,15 |
| Кальций | 0,01—0,05 | — | — | 0,10—0,30 |
| Медь | 0,002 | — | — | 0,01—0,10 |
| Свинец | 0,0025 | — | — | 0,03 |
| Магний | 0,0005—0,005 | 0,01—0,05 | — | 0,03 |
| Молибден | 0,05—0,10 | — | — | — |
| Ванадий | — | — | — | 0,06 |
| Цирконий | — | — | — | 0,06 |

На механические свойства и свариваемость титана основное влияние оказывают кислород, азот, углерод и водород, образующие с ним твердые растворы внедрения. Если в титане кислорода и углерода содержится более 0,2%, азота более 0,05%, то прочность и твердость титана значительно повышается, а пластичность и свариваемость ухудшаются. При содержании водорода более 0,015—0,025% титан становится хрупким. Железо при содержании менее 0,5% существенного влияния на механические свойства титана не оказывает.

При выплавке магние- или натриетермическим методом содержание в титановой губке элементов внедрения (O, N, C, H) находится в пределах норм. При выплавке кальциетермическим методом в губке повышается содержание кислорода, по этой причине кальциетермический метод не нашел широкого применения.

Чистота иодидного титана довольно высокая. Это определяет его значительную пластичность и малую прочность.

Современные металлургические методы дают возможность получать металлический титан в виде губки или порошка. Для получения компактного титана и его сплавов титановую губку или порошок плавят в индукционных или дуговых

электropеках, либо в вакууме, либо в атмосфере аргона. При переплавке титана содержание примесей в нем изменяется, как правило, возрастает. Например, при плавке в графитовых тиглях наблюдается науглероживание, оно достигает 0,3—0,8 %.

В настоящее время лучшим методом переплавки титана и выплавки его сплавов считается электродуговая плавка в медном охлаждаемом тигле, который является анодом электродуги. Катодом дуги служит графитовый или чаще вольфрамовый стержень (нерасходуемый электрод), который также охлаждается. Однако при электродуговой плавке состав слитка получается неоднородным вследствие того, что плавление происходит по частям и легирующие элементы не успевают по нему равномерно распределиться. Для устранения этого недостатка применяется двойное плавление. Первоначально производится плавление с нерасходуемым электродом. Слиток, полученный при первой плавке, используется как расходуемый электрод во второй плавке.

Литейные свойства титана близки к свойствам среднеуглеродистой стали и из него можно изготовлять отливки довольно сложной формы. Однако высокая химическая активность расплавленного титана затрудняет осуществление из него фасонного литья. Плавку для литья ведут, главным образом, в дуговых печах в охлаждаемых медных или графитовых тиглях; разливку титана производят в графитовые формы, изготовленные механической обработкой. Загрязнение титана углеродом при отливке в графитовые формы незначительно. Механические свойства литого титана (предел прочности и ударная вязкость) не уступают свойствам титана такого же состава, подвергнутого горячей обработке давлением. При нагреве слитка перед горячей деформацией, как известно, кроме образования окалины на поверхности происходит также проникновение газов в поверхностный слой титана, в результате чего он приобретает повышенную твердость и хрупкость. Принимают, что изменение твердости поверхностного слоя титана в пределах 50 единиц по Виккерсу (*HV50*) безопасно. В этом случае толщина слоя металла повышенной твердости в зависимости от температуры и длительности нагрева может быть характеризована данными, представленными в табл. 3. Видно, что при ограничении времени нагрева насыщение титана газами может быть локализовано в тонком поверхностном слое.

Однако, если в атмосфере воздуха нагреть заготовки толщиной менее 1 мм, то толщина слоя повышенной твердости станет сравнимой с толщиной металла. В этом случае применяют нагрев в инертной атмосфере аргона или гелия.

Титан и его сплавы можно обрабатывать давлением всеми известными способами: их можно ковать, прокатывать, волочить проволоку, штамповать в холодном и нагретом состояниях. При больших повторных деформациях и после окончания обработки

для снятия внутренних напряжений производится отжиг. Горячая деформация литого титана улучшает его пластические свойства (относительное удлинение и поперечное сужение).

Таблица 3

Зависимость толщины поверхностного слоя повышенной твердости (более *HV* 200 при первоначальной твердости *HV* 150), образующейся главным образом поглощением кислорода и азота при нагреве титана на воздухе, от температуры и продолжительности выдержки [9]

| Время в ч | Толщина поверхностного слоя повышенной твердости в мм при температуре °С | | | | |
|--------------|---|------|------|------|------|
| | 700 | 800 | 900 | 1000 | 1100 |
| 0,5 | — | 0,02 | 0,06 | 0,15 | 0,30 |
| 1,0 | 0,02 | 0,06 | 0,09 | 0,20 | 0,40 |
| 2,0 | 0,03 | 0,06 | 0,12 | 0,30 | 0,60 |
| 5,0 | 0,04 | 0,09 | 0,20 | 0,45 | 0,90 |

Свариваемость титана определяется, главным образом, содержанием в основном металле азота, кислорода, водорода и углерода. Металл, подлежащий сварке, должен удовлетворять следующим требованиям по чистоте: N не более 0,04%; O не более 0,15%; C не более 0,10%; H не более 0,01 %.

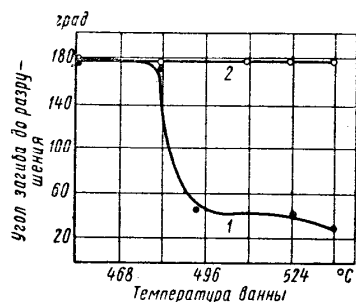
Для сварки титана с титаном применяют электродуговую сварку с неплавящимся (вольфрам) или плавящимся (титан) электродом и контактную сварку. После сварки проводят термическую обработку при температуре 550—600°С для снятия внутренних напряжений. Для крупных деталей допускается местный отжиг. Если хорошо защитить титан от воздуха при сварке, сварные соединения имеют механические свойства, не уступающие свойствам основного металла [22].

Соединения титана сваркой с другими металлами пока не удовлетворительны из-за возникновения хрупких интерметаллических соединений. Сварной шов титана с другими металлами обладает повышенной хрупкостью. Это особенно выявляется при сварке титана с углеродистыми сталями, при которой удовлетворительные сварные соединения получаются только методом точечной сварки.

Для соединения различных титановых деталей, а также деталей из титана и другого металла используется пайка. Лучшими припоями для этой цели являются серебро и некоторые его сплавы.

Очищение от окалины в зависимости от ее толщины и температуры образования производится механическим способом, травлением в щелочах или в кислотах. Толстая окалина, полученная при температурах обработки выше 800°С, почти не

растворима в кислотах и щелочных расплавах, поэтому такую окалину можно удалить лишь очисткой проволочными щетками, пескоструйной или дробеструйной обработкой. При таких способах очистки поверхность титана загрязняется железом или двуокисью кремния, диффузия которых в титан при последующих операциях горячей деформации или при термической обработке может привести к охрупчиванию металла. Поэтому после удаления окалины механическим способом всегда следует кислотное травление. Более тонкую окалину, образовавшуюся на титане при температурах ниже 800°С, удаляют травлением в щелочном расплаве состава: едкий натр (основа), сода (до 15%) и 1,5—2% гидрида натрия. Температура ванны 300—400°С [25]. Для уменьшения наводороживания титана при травлении в этой ванне дополнительно вводят 0,3—0,35% TiO_2 ; наводороживание при этом снижается в 20—50 раз. Рекомендуется также ванна состава: 80% $NaOH$ и 20% $NaNO_3$, температура ванны 460°.



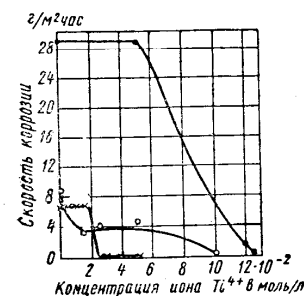
Фиг. 1. Влияние температуры травления в щелочных ваннах на пластичность титана [198]:
1 — $NaOH$; 2 — $NaOH + 15\% NaNO_3$.

стоит из едкого натра с добавлением окислительных солей ($NaNO_2$) до 15%. Преимущество ее состоит в том, что потери в ней металла при травлении незначительны и почти отсутствует охрупчивание (фиг. 1).

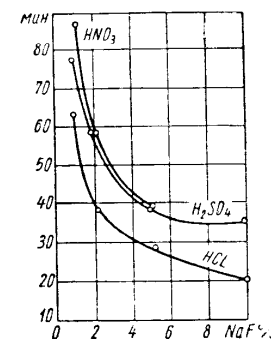
Для удаления легкой окалины, получающейся при температуре ниже 750°С, снятия разрыхленного слоя окалины после щелочного травления и для глянцовки поверхности после опескоструивания, используется кислотное травление в растворах, состоящих из смесей $HCl + NaF$, $HNO_3 + HF$, $HCl + HNO_3 + NaF$. При кислотном травлении происходит наводороживание титана. Так как травление производится при низких температурах, когда скорость диффузии водорода в титане мала, водород, поглощающийся при травлении, концентрируется в узком поверхностном слое. Так, в процессе травления в растворах соляной кислоты и фтористого натрия при отсутствии повышения содержания водорода в глубине металла в поверхностном слое титана толщиной 0,01—0,02 мм содержание водорода возросло в 5 раз [9]. Для уменьшения наводороживания в этом случае наиболее подходящими будут растворы, содержащие азотную кислоту.

При кислотном травлении титана активность кислотной ванны со временем снижается вследствие не только расхода кислоты, но и накопления ионов титана (Ti^{4+}) в травильном растворе. Если концентрация этих ионов достигает определенного предела, то процесс травления самопроизвольно прекращается* [26]. Влияние концентрации иона Ti^{4+} на скорость коррозии титана показано на фиг. 2.

Кислотное травление, как показано в работе [27], можно применять и для стравливания высокотемпературной рыхлой окалины, образовавшейся при температурах выше 1000°С. На фиг. 3



Фиг. 2. Зависимость скорости коррозии титана в кислоте от концентрации ионов Ti^{4+} при температуре 40° [26]:
○ — 20%-ная HCl ; ● — 35%-ная HCl ;
× — 40%-ная H_2SO_4 .



Фиг. 3. Влияние добавок NaF на время удаления окалины с титана (22°) [27].

показано влияние добавок NaF к растворам 15%-ной HCl , 15%-ной H_2SO_4 и 8%-ной HNO_3 на время стравливания окалины для образцов титана, окисленных при температуре 1050°С. При добавке фторида в кислотный раствор наиболее рациональной для сокращения времени травления является его добавка в количестве 2—4%. Влияние температуры ванны на время и качество травления титана, окисленного при температуре 1050°С в кислотных ваннах, показано в табл. 4.

Исходя из данных табл. 4 и фиг. 3, для кислотного травления высокотемпературной окалины рекомендуются растворы: 15%-ная HCl + 3%-ный NaF (без подогрева или со слабым подогревом 25—30°), 15%-ная H_2SO_4 + 3%-ный NaF и 8%-ная HNO_3 + 3%-ный NaF с подогревом до 40—45°С.

Механизм травления титана в щелочных расплавах и кислотных растворах изучен очень мало. В работе [27] показано, что потенциал окисленной поверхности титана в кислотных и щелочных ваннах значительно более положителен, чем потен-

* Объяснение этого эффекта см. стр. 124.

циал чистой поверхности металла. Таким образом, окалина в процессе ее травления может играть роль катодных участков. При травлении окислы в кислотах, по-видимому, преобладают электрохимические процессы, а при травлении в щелочных расплавах наряду с электрохимическими большую роль играют также и процессы химического взаимодействия окислы с расплавом.

Таблица 4
Влияние температуры и состава ванны на скорость и качество травления титана [27]

| Температура в °С | Травитель | | | | | | Качество травления |
|---------------------|--------------------------------------|---|---------------------------------|---|------------------------------------|---|---|
| | 15%-ная H_2SO_4 + + 3% -ный NaF | | 15% -ная HCl + + 3% -ный NaF | | 8% -ная HNO_3 + + 3% -ный NaF | | |
| | Время снятия окислы в мин | Потери ос- нонного ме- талла в г/м ² | Время снятия окислы в мин | Потери ос- нонного ме- талла в г/м ² | Время снятия окислы в мин | Потери ос- нонного ме- талла в г/м ² | |
| 22 | 50 | 175 | 35 | 260 | 50 | 160 | Хорошо програвлен- ная поверх- ность |
| 35 | 40 | 210 | 20 | 281 | 38 | 215 | То же |
| 50 | 25 | 362 | 15 | 419 | 30 | 341 | Слабый перетрав |
| 65 | 20 | 563 | 10 | 596 | 22 | — | Перетрав |

3. ОСНОВНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СОВРЕМЕННЫХ ПРОМЫШЛЕННЫХ СПЛАВОВ ТИТАНА

Титан и его сплавы по сравнению с другими конструкционными материалами обладают лучшим сочетанием высоких механических свойств и малого удельного веса. Титан повышенной чистоты (иодидный) имеет предел прочности порядка 30 кг/мм², но уже для технического чистого титана предел прочности повышается до 45—60 кг/мм². Легированием можно значительно повысить прочностные свойства титана без существенного снижения пластических свойств. Некоторые современные титановые сплавы имеют предел прочности до 150 кг/мм². Такая высокая прочность может быть только у высоколегированных сталей. По удельной прочности, т. е. прочности, отнесенной к равному весу образца, титановые сплавы превосходят все другие конструкционные материалы. Так, для наиболее высокопрочных титановых сплавов отношение предела прочности к удельному весу равно 33. Превосходство титановых сплавов над сталью, алюминиевыми и магниевыми сплавами по удельной прочности сохраняется в широком температурном интервале от низких

14

температур до температур порядка 400—500° С. При 300—350° С титановые сплавы прочнее алюминиевых в 10 раз.

Основными легирующими компонентами высокопрочных титановых сплавов являются:

элементы, стабилизирующие α-фазу, например, алюминий; элементы, стабилизирующие β-фазу: железо, хром, молибден и ванадий;

элементы, мало влияющие на фазовый состав титановых сплавов: олово, цирконий.

Изготавливаемые в нашей стране титановые сплавы можно разбить на три группы [28]:

первая — сплавы с α-структурой: серийные сплавы BT1 (технический титан); BT5; BT5-1; BT10. Эта группа сплавов отличается хорошей свариваемостью и термической стабильностью, т. е. отсутствием охрупчивания при совместном длительном воздействии высоких температур и напряжений;

вторая — сплавы с α + β-структурой: серийные сплавы OT4, OT4-1, BT4, BT9, BT8, BT6. Благодаря появлению в структуре сплавов более пластичной β-фазы эти сплавы более технологичны и лучше обрабатываются давлением, чем α-сплавы;

третья — сплавы с β-структурой: некоторые опытные сплавы BT14 и BT15 с высоким содержанием хрома и молибдена. Эти сплавы сочетают хорошую технологическую пластичность с очень высокой прочностью и хорошей свариваемостью.

Химический состав серийных сплавов титана приведен в табл. 5, а их механические свойства в табл. 6. Из последней таблицы видно, что титан и его сплавы при малом удельном весе обладают высокой прочностью и достаточно хорошей пластичностью.

Таблица 5

Химический состав технического титана и сплавов на его основе [28], [29]

| Марка сплава | Легирующие элементы в % | | | | | | |
|--------------|-------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| | Cu | Mn | Mo | Cr | Al | V | Sn |
| BT1 | Технически чистый титан | | | | | | |
| BT3 | — | — | — | 2—3,0 | 4—5,2 | — | — |
| BT3-1 | — | — | 1—2,0 | 1,5—2,5 | 4—5,2 | — | — |
| BT4 | — | 1—2,0 | — | — | 4—5,0 | — | — |
| OT4 | — | 1—2,0 | — | — | 2—3,5 | — | — |
| OT4-1 | — | 0,8—2,0 | — | — | 1—2,5 | — | — |
| BT5 | — | — | — | — | 4—5,5 | — | — |
| BT5-1 | — | — | — | — | 4—5,5 | — | 2—3 |
| BT6 | — | — | — | — | 5—6,5 | 3,5—4,5 | — |
| BT8 | — | — | 2,8—3,8 | — | 5,8—6,8 | — | — |
| BT9 | — | — | 2,8—3,8 | — | 5,8—6,8 | — | 1,8—2,8 |
| BT10 | 2,8—3,5 | — | — | — | 5—6 | — | 2—3 |
| BT14 | — | — | 2,5—3,5 | — | 3,5—4,5 | 0,7—1,5 | — |
| BT15 | — | — | 7—8 | 10—11,5 | 3—4 | — | — |

15

Таблица 6

**Механические свойства промышленного титана и его сплавов
при температуре 20° [28], [29]**

| Свойства | Марка сплава | | | | | |
|--|--------------|--------|--------|-------|-------------------|-------------|
| | BT1 | BT3 | BT3-1 | BT4 | OT4 ¹⁾ | BT5 и BT5-1 |
| Предел прочности в кг/мм ² | 45—60 | 95—115 | 95—120 | 80—90 | 70—85 | 80—95 |
| Предел текучести в кг/мм ² | 38—50 | 85—105 | 85—110 | 70—80 | 55—65 | 70—85 |
| Относительное удлинение в % | Не менее 25 | 10—16 | 10—16 | 15—22 | 15—40 | 12—25 |
| Относительное сужение в % | Не менее 50 | 25—40 | 25—40 | 20—30 | 25—55 | 30—45 |
| Ударная вязкость в кгм/см ² | 7 | 3—6 | 3—6 | — | 3,5—6,5 | 3—6 |

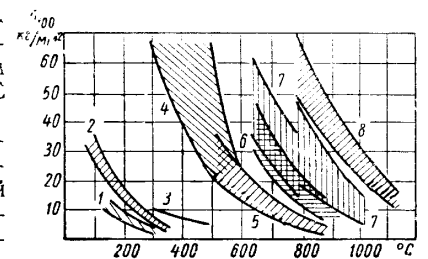
| Свойства | Марка сплава | | | | | |
|--|--------------|---------|---------|---------|--------------------|--------------------|
| | BT6 | BT8 | BT9 | BT10 | BT14 ²⁾ | BT15 ²⁾ |
| Предел прочности в кг/мм ² | 90—100 | 105—118 | 114—130 | 100—108 | 115—140 | 136—150 |
| Предел текучести в кг/мм ² | 80—90 | 95—110 | 100—115 | 100—117 | 108—130 | 125—145 |
| Относительное удлинение в % | 8—13 | 9—15 | 9—14 | 8—14 | 6—10 | 3—6 |
| Относительное сужение в % | 30—45 | 30—55 | 25—45 | 22—36 | — | — |
| Ударная вязкость в кгм/см ² | 4—8 | 3—6 | 3—5 | 2—3 | 2,5—3,5 | — |

¹⁾ Сплав OT4-1 имеет механические свойства, близкие к свойствам сплава OT4, но отличается от него более высокой технологической пластичностью.

²⁾ После закалки и старения.

На фиг. 4 представлены данные сравнительной оценки различных авиационных материалов по жаропрочности. Титановые сплавы, как видно из фигуры, имеют достаточно высокую прочность при длительных испытаниях даже при температурах 550—600°С [10].

К недостаткам промышленного титана и его сплавов следует отнести низкий модуль нормальной упругости (см. табл. 1), что вызывает необходимость в некоторых случаях утяжелять конструкции для обеспечения достаточной жесткости. При этом может исчезать экономия в весе конструкции, которая является одним из основных преимуществ титана. При механической обработке и обработке давлением титан и его сплавы склонны к налипанию и наволакиванию на рабочий инструмент.



Фиг. 4. Диапазоны значений длительной прочности основных групп авиационных материалов при различных температурах [10]:

1 — магниевые сплавы; 2 — алюминиевые сплавы; 3 — спеченный алюминиевый порошок; 4 — титановые сплавы; 5 — жаропрочные и нержавеющие стали; 6 — жаропрочные аустенитные стали; 7 — никелевые сплавы; 8 — молибденовые сплавы.

КОРРОЗИОННАЯ СТОЙКОСТЬ ТЕХНИЧЕСКОГО ТИТАНА И ЕГО СПЛАВОВ В РАЗЛИЧНЫХ СРЕДАХ

1. АТМОСФЕРНАЯ КОРРОЗИЯ

В атмосферных условиях титан и его сплавы являются одним из наиболее стойких технических материалов. В табл. 7 представлены данные о скорости коррозии титана в сравнении с другими металлами в морской и промышленной атмосферах.

Образцы титана не изменили вида поверхности и не имели заметных коррозионных потерь. На всех остальных металлах были обнаружены видимые продукты коррозии.

Атмосферные коррозионные испытания отечественного титана в промышленной атмосфере (Ленинград) также показали

Таблица 7

Коррозия различных металлов в атмосферных условиях (мк/год^1).
Время испытания 5 лет [30]

| Металл (весовые проценты) | Морская атмосфера на расстоянии от берега | | Промыш- ленная атмосфера |
|---|---|-------|--------------------------------|
| | 24 м | 240 м | |
| Титан (99 Ti, 0,3 C) | 0 | 0 | 0,08 |
| Алюминиевый сплав: 4,54 Cu; 1,46 Mg; 0,30 Fe; 0,58 Mn; 0,15 Si | 25,6 | 2,8 | 15,4 |
| Алюминиевый сплав: 0,2 Cu; 0,15 Fe; 0,12 Si; 0,05 Mn; 2,53 Mg; 0,21 Cr | 13,9 | 2,6 | 13,5 |
| Нержавеющая сталь: 17,36 Cr; 12,68 Ni; 1,60 Mn; 1,89 Mo | 1,3 | 0 | 0,3 |
| Нержавеющая сталь: 18,58 Cr; 11,27 Ni; 1,76 Mn; 0,87 Co | 1,1 | 0 | 0,3 |
| Никельмедный сплав: 30 Cu; 68 Ni | 17,5 | 10,7 | 34,9 |
| Инконель: 15 Cr; 78 Ni | 1,4 | 0,3 | 9,4 |

¹⁾ Так как материал данной главы заимствован из различных источников, размерности для скорости коррозии титана приведены в тексте в разных единицах: мк/год ; мм/год ; $\text{г/м}^2 \cdot \text{ч}$ и др.

Соотношение K/P между скоростями коррозии, выраженными в $\text{г/м}^2 \cdot \text{ч}$ (K) и мм/год (P) для титана и его сплавов, равно 2.

его абсолютную устойчивость. При параллельных испытаниях нержавеющей стали X18H9T обнаружено, что она в тех же условиях покрывалась небольшими пятнами ржавчины, стали марок 3X13, 40X, Ст.3 корродировали сильно [31].

2. В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ

В водопроводной и пресной речной воде титан не корродирует. В этих условиях также была стойкой нержавеющая сталь X18H9T. Стали 3X13, 40X и Ст. 3 подвергались коррозии со скоростью в пределах 0,01—0,5 мм/год [31].

В морской воде, как показали многочисленные исследования, титан обладает очень высокой коррозионной стойкостью. Результаты натурных испытаний титана и ряда других металлов в морской воде на побережье Атлантического океана приведены в табл. 8. Исследования в движущейся естественной морской воде проводились в специальном желобе. Во время испытания все металлы обросли морскими организмами. Под обрастанием на всех металлах за исключением титана была обнаружена коррозия язвенного типа.

Таблица 8

Коррозия промышленного титана и других металлов в морской воде [30]

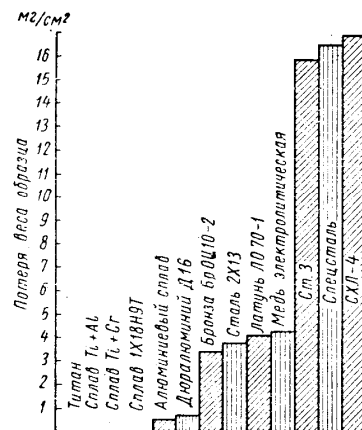
| Металл ¹⁾ | Скорость коррозии по максимальной глубине питтинга в мм/год | |
|------------------------------|---|--|
| | За 480 суток в спокойной воде | В движущейся воде (0,9 м/сек) ²⁾ |
| Титан | Отсутствует | 0,00003 |
| Алюминиевый сплав | 2,24 | 5,08 |
| Алюминиевый сплав | 0,96 | 1,47 |
| Нержавеющая сталь | 0,24 | 0,061 |
| Нержавеющая сталь | 1,43 | 3,57 |
| Никельмедный сплав | 1,38 | 1,27 |
| Инконель | 0,49 | 0,094 |

¹⁾ Химический состав указан в табл. 7 в том же порядке.

²⁾ В движущейся воде алюминиевые сплавы и никельмедный сплав выдерживались 618 суток, а остальные 4,5 года.

На фиг. 5 приведены результаты исследований титана и других отечественных материалов, применяемых в судостроении. Испытания проводились в синтетической морской воде, имеющей состав тихоокеанской воды. Раствор в ваннах менялся каждые 3—5 дней. Как видно, титан и его сплавы, а также сталь X18H9T обладают самой высокой стойкостью [32]. Следует, однако, учитывать, что нержавеющая сталь X18H9T имеет равную с титаном коррозионную стойкость только при испытаниях

в синтетической морской воде, а при натурных испытаниях она подвергается обрастанию морскими организмами, под которыми развивается язвенная коррозия. Таким образом, в морской воде титан обладает наиболее высокой устойчивостью из



Фиг. 5. Сравнительная диаграмма коррозионной стойкости титана и некоторых сплавов в неподвижной синтетической морской воде (длительность испытания 83 дня) [32].

титана в течение 30 суток под ударом струи морской воды, содержащей инжектированный воздух (2,4% объемных) и текущей со скоростью 3,65 м/сек (температура 23°,5), почти не было обнаружено весовых потерь и признаков точечной коррозии [30]. На фиг. 6 сопоставлена эрозионная стойкость титана и ряда других металлов, обычно применяемых для изготовления конденсаторных трубок, в морской воде, текущей со скоростью 1,8 м/сек и содержащей 40 г/л песка, крупностью 60 меш¹. Титан оказался по крайней мере в 12 раз более стойким, чем лучшие эрозионно-стойкие металлы на медной основе [33].

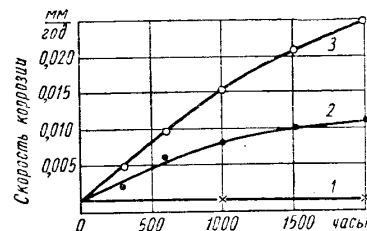
3. В НЕЙТРАЛЬНЫХ РАСТВОРАХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ И ОРГАНИЧЕСКИХ ХЛОРИДОВ И ЩЕЛОЧНЫХ СРЕДАХ

В растворах хлоридов коррозионная стойкость титана заметно выше, чем нержавеющей стали. В табл. 9 представлены результаты коррозионных испытаний промышленного титана и одной

¹ Число отверстий в 1 линейном дюйме (25,4 мм).

всех конструкционных материалов, применяемых в настоящее время в судостроении.

В морской воде титан также обладает высокой устойчивостью к кавитационной эрозии. Например, при испытаниях



Фиг. 6. Эрозионная стойкость металлов в движущейся морской воде (3,65 м/сек), содержащей песок в качестве абразивного материала [33]: 1 — титан; 2 — сплав купроникель (70% Cu, 30% Ni); 3 — алюминиевая латунь (76% Cu, 22% Zn, 2% Al).

из наиболее кислотостойких хромоникельмолибденовой нержавеющей стали (20% Cr; 29% Ni; 2% Mo; 3% Cu; 1% Si; 0,75% Mn; 0,17% C) в различных водных растворах неорганических хлоридов [34]. Видно, что титан имеет значительно более высокую стойкость в растворах хлоридов, чем высоколегированная нержавеющая сталь, которая почти во всех случаях испытаний подвергалась сильной питтинговой коррозии. Заметное коррозионное растворение титана наблюдалось только в растворе $AlCl_3$ при температуре 100°, причем коррозия по своему характеру была равномерной. Относительно высокая скорость коррозии титана в растворе $AlCl_3$, по-видимому, связана с подкислением коррозионной среды в результате гидролиза этой соли.

Таблица 9

Коррозионная стойкость титана в водных растворах неорганических хлоридов [34]

| Состав раствора в % | Скорость коррозии в мк.год | | | | | |
|-------------------------|----------------------------|-----|------|--|--------|--------|
| | Титан при температуре в °C | | | Нержавеющая сталь при температуре в °C | | |
| | 35 | 60 | 100 | 35 | 60 | 100 |
| 5 $FeCl_3$. . . | 2,3 | 0,0 | 0,8 | 1,67 | 4470 | — |
| 15 $FeCl_3$. . . | 2,5 | 2,0 | 3,3 | 25 200 | — | — |
| 5 $CuCl_2$. . . | 4,6 | 4,1 | 0,5 | 681 | 34 630 | — |
| 15 $CuCl_2$. . . | 0,5 | 3,6 | 0,5 | Образцы полностью растворились | | |
| 5 $HgCl_2$. . . | 1,3 | 0,0 | 10,7 | 1,3 | 876 | 15 870 |
| 5 $SnCl_2$. . . | 0,0 | 5,1 | 3,0 | 1244 | 3327 | — |
| 5 $NiCl_2$. . . | 1,8 | 3,3 | 4,3 | 0,8 | 8,9 | 4,1 |
| 20 $NiCl_2$. . . | 0,0 | 4,1 | 2,8 | 5,8 | 23,4 | 54,1 |
| 5 $MnCl_2$. . . | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,5 | 14,0 | 3,6 |
| 20 $MnCl_2$. . . | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 1,5 | 16,0 | 45,2 |
| Насыщенный $NaCl$. . . | 0,0 | 0,0 | 6,6 | 37,3 | 79,7 | 17,3 |
| 5 $ZnCl_2$. . . | 1,5 | 0,0 | 5,1 | 1,0 | 5,8 | 7,5 |
| 20 $ZnCl_2$. . . | 1,3 | 0,1 | 2,5 | 1,3 | 6,6 | 11,5 |
| 5 $AlCl_3$. . . | 0,0 | 4,1 | 0,0 | 2,0 | 3,0 | 71,4 |
| 25 $AlCl_3$. . . | 1,0 | 0,0 | 6553 | 152 | 396 | 7595 |
| 0,5 $NaClO$. . . | 0,0 | 0,3 | 0,8 | 4,8 | 1,3 | 41,1 |

В табл. 10 приведены результаты исследований титана и нержавеющей стали того же состава, что и в табл. 9, в 50%-ных смесях, хлорзамещенных углеводородов с водой. В таблице приведена средняя скорость коррозии четырех образцов, два из которых находились в жидкой, а два в паровой фазе. Коррозионная стойкость титана и нержавеющей стали в обеих фазах была высокой. В четыреххлористом углероде стойкость титана заметно превосходила стойкость нержавеющей стали; при этом было отмечено, что нержавеющая сталь в противоположность

титану обладает каталитической способностью к разложению этого соединения (которая, впрочем, у нержавеющей стали не

Таблица 10

Коррозионная стойкость титана и нержавеющей стали в смесях хлорзамещенных углеводородов и воды.

Температура комнатная, продолжительность испытания 6 суток [35]

| Коррозионная среда | Скорость коррозии в мм/год | |
|------------------------------------|----------------------------|-------------------|
| | Титан | Нержавеющая сталь |
| Четыреххлористый углерод | 4,5 | 52,0 |
| Хлороформ | 0,2 | 1,0 |
| Этилен хлористый . . | 4,5 | 3,0 |
| Этилен треххлористый | 0,5 | 0,2 |
| Этилен четыреххлористый | 0,5 | 0,5 |
| Этан четыреххлористый | 0,5 | 1,2 |

хлористом углеводе образуются ионы хлора, свободный хлор, а также некоторые короткоживущие радикалы, например OH, NO₂. Вследствие образования этих продуктов коррозии ряда металлов может сильно возрасти. Результаты исследования коррозии металлов в четыреххлористом углеводороде, облучаемом рентгеновским излучением, приведены в табл. 11. Интегральная доза излучения облучаемой системы за 10 ч опыта составляла $0,8 \times 10^{22}$ электрон-вольт, причем вся энергия поглощалась в коррозионной среде.

Без облучения все исследованные металлы за время опыта (10 ч) совершенно не корродировали, но при воздействии облучения, как видно из табл. 11, они подвергались довольно сильной коррозии, за исключением титана

превышает такой же способности никеля и никельмедного сплава, считающихся лучшими материалами для изготовления емкостей, предназначенных для углеводородов). Следовательно, титан, совершенно не обладающий каталитической способностью к разложению углеводородов, будет в четыреххлористом углеводе лучшим материалом, чем никель и никельмедный сплав [35].

Титан устойчив в четыреххлористом углеводе и при наличии ионизирующего излучения, когда вследствие радиолиза в слегка влажном четырех-

Таблица 11

Коррозия различных металлов в неосушенном четыреххлористом углеводе при рентгеновском облучении.

Температура 25° С, продолжительность опыта около 10 ч [36]

| Металл | Скорость коррозии в г/м ² ·ч |
|---------------------------------------|---|
| Титан | 0,0057 |
| Цирконий | 0,032 |
| Алюминий | 0,424 |
| Нержавеющая сталь X17H13M3T | 0,789 |
| Нержавеющая сталь X18H9T | 0,90 |
| Никельмедный сплав | 1,045 |
| Ст. 3 | 1,54 |
| Медь | 2,35 |

и циркония, коррозия которых, особенно титана, незначительна [36].

По-видимому, значительно более высокая скорость коррозии циркония, чем титана, объясняется наличием в коррозионной среде свободного хлора, так как цирконий в противоположность титану устойчив в сухом хлоре и неустойчив во влажном (подробнее см. в п. 9 главы I).

Из данных табл. 12 видно, что титан не корродирует в щелочных средах. Только в щелочи высокой концентрации (40% NaOH) при повышенной температуре наблюдается его некоторая коррозия, которая остается в допустимых для практического использования пределах.

Таблица 12

Коррозионная стойкость титана в щелочных средах [37]

| Коррозионная среда | Концентрация в вес. % | Температура | Скорость коррозии в мм/год |
|---------------------------------|-----------------------|-------------|----------------------------|
| NH ₄ OH | 28 | Комнатная | 0,002 |
| NH ₄ OH | 20 | " | 0,006 |
| (2% NaOH) | 10 | Кипения | 0,013 |
| KOH | 20 | " | 0 |
| Na ₂ CO ₃ | 10 | " | 0,021 |
| NaOH | 28 | Комнатная | 0,002 |
| NaOH | 40 | 80° С | 0,13 |

4. В АЗОТНОЙ КИСЛОТЕ

В азотной кислоте всех концентраций (за исключением красной дымящей кислоты) при высоких температурах, включая температуру кипения, титан не растворяется.

Таблица 13

Коррозионная стойкость промышленного титана и нержавеющей стали X18H9T в кипящих растворах азотной кислоты [38], [39]

| Концентрация HNO ₃ в % | Скорость коррозии в г/м ² ·ч | |
|-----------------------------------|---|-----------|
| | Титан | X18H9T |
| 10 | Привес 0,02 | Менее 0,1 |
| 20 | 0,05 | " 0,1 |
| 30 | 0,08 | " 0,1 |
| 40 | Привес 0,002 | " 0,1 |
| 50 | 0,004 | " 1,0 |
| 80; 90; 97—99 | 0,1 | Более 1,0 |

В табл. 13 представлены данные коррозионных испытаний титана и нержавеющей стали X18H9T в азотной кислоте при температуре кипения. Видно, что стойкость титана и нержавеющей стали при концентрации кислоты до 50% примерно одинакова. В более чем 50%-ных концентрированных растворах коррозионная стойкость нержавеющей стали резко снижается, а титан незначительно корродирует.

Титан сохраняет высокую стойкость в азотной кислоте даже при совместном воздействии высоких температур и давления. Так, по данным работы [40], титан корродировал со скоростью

всего 0,01 мм/год в 65%-ной HNO₃ при испытаниях в автоклавах при температуре до 204°С. В этих условиях литейная нержавеющая сталь типа 18% Cr—8% Ni (1,5% Si) имела скорость коррозии около 12,7 мм/год.

В очень концентрированных растворах кислоты, насыщенных окислами азота (красная дымящая кислота), скорость коррозии титана значительно возрастает по сравнению с растворами кислоты, не содержащими окислов азота. В табл. 14 приведены результаты коррозионных испытаний титана и некоторых его сплавов в дымящей азотной кислоте, содержащей различные количества воды и NO₂. Видно, что скорость коррозии титана и его сплавов возрастает по мере повышения содержания NO₂ в кислоте и снижается по мере повышения содержания воды. С увеличением температуры скорость коррозии титана в дымящей азотной кислоте возрастает. Так, в кислоте, содержащей 2,5% воды и 12—14% NO₂, скорость коррозии технически чистого титана при 20°С составляла 1,2 мк/год, а при 71°С была равна 250 мк/год.

Отмечено, что в двухфазном сплаве (α + β) Ti—8% Мп преимущественному растворению подвергается β-фаза, обогащен-

Таблица 14

Скорость коррозии в мк/год титана и некоторых его сплавов в дымящей азотной кислоте

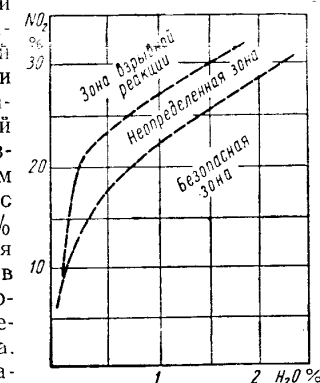
Температура 54°С, время испытания 7 дней [41]

| Материал | Содержание NO ₂ в % | | | | | | | | | |
|-----------------------------|--------------------------------|------|------|------|------|------|-------|------|------|--|
| | 0 | | | 10 | | | 20 | | | |
| | Содержание воды в % | | | | | | | | | |
| | 0 | 1 | 2 | 0 | 1 | 2 | 0 | 1 | 2 | |
| Жидкая фаза | | | | | | | | | | |
| Иодидный титан | 50 | 22,5 | 32 | 228 | 40,5 | 18 | 910 | 1,62 | 1,0 | |
| Технически чистый титан . . | 81 | 30 | 26,5 | 282 | 30 | 30 | 455 | 18,2 | 16,8 | |
| Ti—8% Mn . . | 131 | 61 | 18,5 | 665 | 46,5 | 21,4 | 5780 | 16,7 | 20 | |
| Ti—5% Al—2,5% Sn . . | 71 | 30 | 30,5 | 340 | 48 | 4,4 | 1460 | 42 | 5,9 | |
| Ti—6% Al—4% V | 204 | 108 | 75,5 | 520 | 145 | 115 | 2422 | 108 | 84 | |
| Газовая фаза | | | | | | | | | | |
| Иодидный титан | 23,8 | 34,5 | 8,5 | 21,2 | 13,6 | 11,5 | 214,5 | 1,3 | 0,7 | |
| Технически чистый титан . . | 7,5 | 28,8 | 8,5 | 11,1 | 4,2 | 14,1 | 43 | 10,4 | 3,2 | |
| Ti—8% Mn . . | 39 | 25,6 | 10,6 | 22,8 | 2,6 | 11,6 | 139 | 6,6 | 5,3 | |
| Ti—5% Al—2,5% Sn . . | 19,2 | 10,2 | 16,1 | 23,3 | 26 | 5,3 | 169 | 10,2 | 2,9 | |
| Ti—6% Al—4% V | 34,5 | 21,9 | 13,7 | 58 | 34 | 23,1 | 122,5 | 24,7 | 9,6 | |

ная марганцем, что было установлено по более высокому (в два раза) содержанию марганца в растворе, чем в сплаве.

В процессе коррозии в дымящей азотной кислоте на поверхности титана и его сплавов образуется темный налет, который дает сильный взрыв при ударе под раствором кислоты, царапании или при воздействии электрической искры на прокорродировавшие образцы, смоченные кислотой. По данным химического и рентгеноструктурного анализов, этот налет содержит 97,5% Ti (по-видимому, нерастворившиеся кристаллы титана, образовавшиеся в результате межкристаллитной коррозии), остальные 2,5% составляют, вероятно, нитриды и окислы титана. В кислоте при коррозии титана образуется соль TiO(NO₃)₂ [41].

Возможность развития взрывной реакции между титаном и азотной кислотой, как и величина скорости коррозии, зависит от содержания в кислоте NO₂ и воды (фиг. 7). Взрывная реакция продолжается в течение 0,01—0,1 сек и протекает так бурно, что в некоторых случаях были отмечены серьезные ранения окружающего персонала [42].



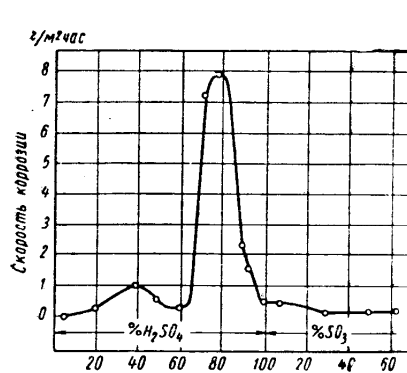
Фиг. 7. Влияние состава красной дымящей азотной кислоты на возможность развития взрывной реакции с титаном [42].

5. В СЕРНОЙ КИСЛОТЕ

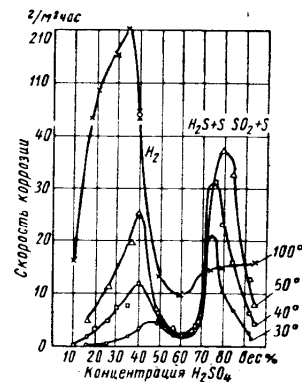
В серной кислоте (за исключением ее разбавленных растворов) титан обладает низкой стойкостью. Коррозионное поведение титана изучалось в ряде работ [26], [34], [38], [43]—[49]. На фиг. 8 представлена зависимость скорости коррозии титана от концентрации серной кислоты и содержания SO₃ при испытаниях в масле при комнатной температуре. Видно, что титан сохраняет устойчивость только до 5%-ной концентрации серной кислоты, после чего начинается коррозия, которая с увеличением концентрации серной кислоты возрастает. На кривой зависимости скорости коррозии от концентрации кислоты имеются два максимума, соответствующие концентрациям 40 и 78%, между которыми находится минимум скорости коррозии, соответствующий области концентрации 50—65%. В серной кислоте концентрацией выше 78% скорость коррозии титана значительно снижается.

В масле с повышением содержания свободной SO₃ вплоть до 30% (правая часть фигуры) скорость коррозии титана продолжает снижаться, а после повышения концентрации SO₃ до

65% она почти не изменяется, оставаясь довольно низкой (0,1 г/м²·ч). Полной устойчивости титана в oleуме при исследовании



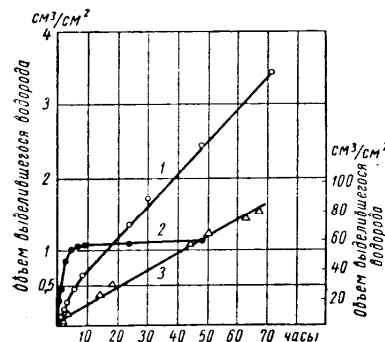
Фиг. 8. Зависимость скорости коррозии титана от концентрации и температуры растворов серной кислоты (25°) [48], [49].



Фиг. 9. Зависимость скорости коррозии титана от концентрации и температуры растворов серной кислоты [38].

дованных избыточных концентрациях SO₃, однако, не наблюдается.

С увеличением температуры скорость коррозии титана сильно возрастает (фиг. 9), особенно в области первого максимума, но характер зависимости скорости коррозии от концентрации кислоты в общем сохраняется, за исключением того, что при температуре 100°С исчезает второй максимум [38].



Фиг. 10. Кинетика коррозионного растворения титана в серной кислоте (по выделению водорода) 25°С [48], [49]. 1 — 40% H₂SO₄; 2 — 58% H₂SO₄; 3 — 78% H₂SO₄ (отсчет по правой ординате).

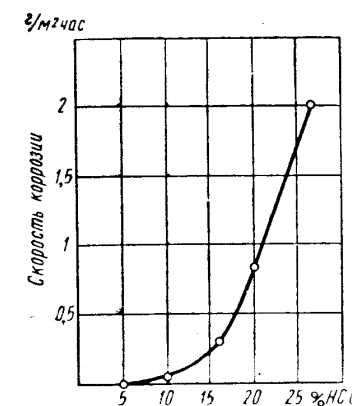
На фиг. 10 показано изменение во времени коррозионных потерь титана (по количеству выделившегося водорода) в серной кислоте различных концентраций. Как видно, в серной кислоте концентраций 40—78% коррозионное растворение титана в начальный период испытания протекает с некоторым торможением во времени, после чего устанавливается линейная зависимость коррозионных потерь

от времени. В 58%-ном растворе серной кислоты растворение титана в начальный период протекает более интенсивно, чем в 40%-ной H₂SO₄, но после 3—4 ч сильно затормаживается, а через 8—10 ч почти совершенно прекращается.

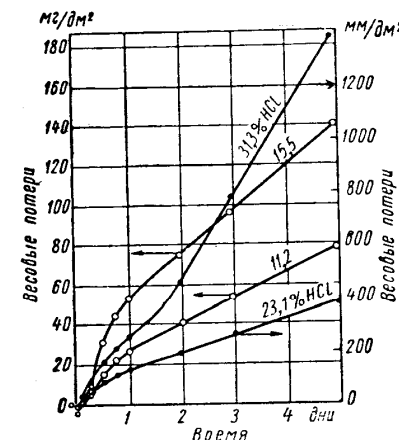
Сложную зависимость скорости коррозии титана от концентрации серной кислоты мы объясним ниже, в п. 6 главы IV.

6. В СОЛЯНОЙ И ФОСФОРНОЙ КИСЛОТАХ

В соляной кислоте при комнатной температуре титан сохраняет устойчивость только до 5%-ной концентрации кислоты. При повышении ее концентрации до 10% титан начинает корродировать, причем с дальнейшим ростом концентрации соляной кислоты ско-



Фиг. 11. Зависимость скорости коррозии титана от концентрации соляной кислоты (25°).



Фиг. 12. Кинетика коррозионного растворения титана в соляной кислоте различных концентраций [50] (стрелка указывает ординату, по которой следует делать отсчет для указанной кривой).

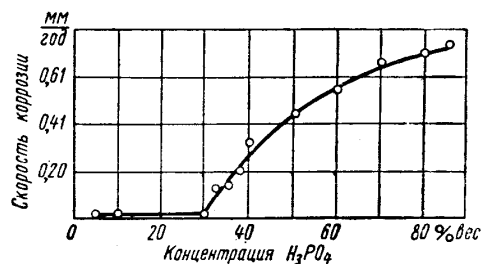
рость коррозии титана непрерывно возрастает. На фиг. 11 представлена зависимость скорости коррозии титана от концентрации соляной кислоты в перемешиваемом растворе при свободном доступе воздуха и температуре 25°С.

Исследование кинетики растворения титана в соляной кислоте, проведенное в работе Осука [50], показало, что оно протекает с торможением во времени (фиг. 12) вследствие образования защитного слоя в процессе коррозии.

С повышением температуры соляной кислоты скорость коррозии титана сильно возрастает (табл. 15). Из этой таблицы видно, что титан сохраняет устойчивость до более высокой

концентрации соляной кислоты, чем кислотостойкая хромоникельмолибденомедистая сталь.

В аэрированной фосфорной кислоте до 30%-ной концентрации при температуре 35° С титан устойчив (фиг. 13). При повы-



Фиг. 13. Зависимость скорости коррозии титана от концентрации фосфорной кислоты (35°, аэрированный раствор) [34].

шении температуры граница устойчивости титана значительно смещается в сторону меньших концентраций: при 100° С устойчивость сохраняется в кислоте кон-

Таблица 15

Скорость коррозии титана и кислотостойкой хромоникельмолибденомедистой стали¹ в соляной кислоте [34]

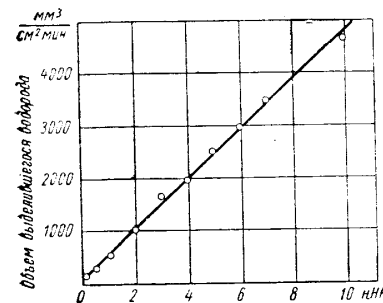
| Концентрация HCl в % | Скорость коррозии в мм/год при температуре в °С | | | |
|----------------------|---|------|----------------------|------|
| | Титан | | Кислотостойкая сталь | |
| | 60 | 100 | 60 | 100 |
| 0,5 | — | 0,01 | — | 0,52 |
| 1 | 0,0028 | 0,47 | 0,11 | 2,45 |
| 1,5 | — | 4,39 | — | 2,69 |
| 2,0 | 0,0163 | 6,91 | 1,71 | 4,24 |
| 2,5 | — | 11,3 | — | — |
| 3,0 | 0,0096 | 17,7 | 2,37 | — |
| 3,5 | — | 17,5 | — | — |
| 4,0 | 1,08 | 23,8 | 2,35 | — |
| 5,0 | 1,08 | — | 2,62 | — |

¹ Химический состав кислотостойкой стали приведен на стр. 21.

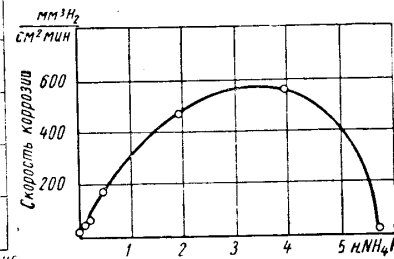
процессе коррозии, особенно в 0,5 н. HF, было отмечено образование пленки синевато-серого цвета, которая, вероятно, вызывала указанное выше торможение скорости коррозии после

достижения максимального значения [51]. Впоследствии в работе Огава и Ватанабе [52] было установлено, что пленка состоит из гидрида титана (подробнее см. в главе III).

Титан подвергается сильному коррозионному растворению не только в HF, но и в кислых средах, содержащих ионы фтора. Страуманисом и Гиллом [53] было изучено влияние добавок NH₄F к серной и соляной кислотам на коррозионное и электрохимическое поведение титана (фиг. 15). Скорость растворения титана сильно возрастала по мере повышения концентрации NH₄F в HCl или H₂SO₄. Это возрастание скорости коррозии



Фиг. 14. Зависимость максимальной скорости коррозионного растворения титана от концентрации плавиковой кислоты (температура 25° С) [51].



Фиг. 15. Зависимость скорости коррозии титана в 2 н. H₂SO₄ (по выделению водорода) от концентрации NH₄F [53].

объясняется, по мнению авторов [53], тем, что при введении NH₄F в HCl или H₂SO₄ образуется свободная HF, которая растворяет защитную окисную пленку и тем самым позволяет серной или соляной кислотам воздействовать на оголенную поверхность титана.

Однако скорость коррозии титана при повышении концентрации NH₄F не возрастает беспрестанно. При доведении концентрации NH₄F до 4—5 М (14—17%) в 2 н. H₂SO₄ скорость коррозионного растворения титана настолько резко падает, что можно было бы говорить о пассивации титана в этих условиях. Фишер [54] считает, что причиной резкого снижения скорости коррозионного растворения титана является образование на его поверхности гидрида титана. Однако это уменьшение скорости коррозии сопровождается смещением потенциала металла в отрицательную сторону и возрастанием перенапряжения водорода по мере добавления в кислоту NH₄F. Образование же гидрида титана вызывает не повышение перенапряжения водорода, а наоборот, снижение (см. главу IV). Таким образом, наряду с гидридом на поверхности, вероятно, образуются какие-то другие соединения, возможно, фтористые соли титана, вызывающие повышение перенапряжения водорода.

8. В ОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТАХ

В табл. 16 представлены данные о коррозионной стойкости титана и кислотостойкой хромоникельмолибденомедистой нержавеющей стали в органических кислотах при различных температурах и различных условиях аэрации. В муравьиной кислоте всех концентраций при температуре до 100°С в условиях воздушной аэрации титан полностью устойчив. При температуре кипения в кислоте концентраций 25% и выше без аэрации титан подвергается сильной коррозии. Так же неустойчив титан в муравьиной кислоте концентраций 25—50% (температура 60 и 100°С) и в атмосфере азота. Нержавеющая сталь менее стойка, чем титан в муравьиной кислоте, и в отличие от него стойкость ее выше в атмосфере азота, чем в аэрированных растворах. Титан неустойчив в кипящих 100%-ной трихлоруксусной кислоте и в 50%-ной лимонной кислоте. Нержавеющая сталь в этих средах также неустойчива. В щавелевой кислоте при повышенных температурах титан имеет низкую стойкость даже в разбавленных растворах, нержавеющая сталь в этой кислоте во много раз более стойка, чем титан. В растворах молочной, дубильной и винной кислот титан полностью устойчив. В солянокислом анилине титан имел высокую стойкость, нержавеющая сталь в этой среде подвергалась сильной коррозии с образованием глубоких язв.

Таблица 16

Коррозионная стойкость титана и нержавеющей стали (20% Cr, 29% Ni, 2% Mo, 2% Cu, 1% Si) в органических кислотах.

Продолжительность испытаний 6 суток [35]

| Коррозионная среда | Концентрация в % | Скорость коррозии в мк/год при температуре в °С | | | | | | | |
|--|------------------|---|-------|---------|------------------------|-------------------|-------|-------|------------------------|
| | | Титан | | | | Нержавеющая сталь | | | |
| | | 35 | 60 | 100 | Температура кипения °) | 35 | 60 | 100 | Температура кипения °) |
| Муравьиная кислота ¹⁾ | 10 | 1,5 | 1,7 | 4,5 | 0,0 | 3,2 | 99,5 | 12,7 | 157,5 |
| | 25 | 2,0 | 0,5 | 1,0 | 2 400 | 3,2 | 707,5 | 101,2 | 156,7 |
| | 50 | 2,5 | 1,2 | 1,0 | 7 500 | 3,7 | 390,0 | 61,2 | 47,5 |
| | 90 | 0,5 | 0,2 | 1,2 | 2 950 | 3,2 | 440,0 | 867,5 | 27,7 |
| Муравьиная кислота ²⁾ | 10 | — | 5,5 | 4,5 | — | — | — | 9,7 | — |
| | 25 | — | 4,2 | 1 617,0 | — | — | — | 55,0 | — |
| | 50 | 1,5 | 435,0 | 3 550,0 | — | — | — | 95,0 | — |
| | 90 | — | 0,0 | 3,0 | — | — | — | 50,0 | — |
| Муравьиная кислота ³⁾ | 50 | 6,2 | 6,7 | 2,5 | — | 4,7 | 3,2 | 46,2 | — |
| | 90 | 0,7 | 0,0 | 0,0 | — | 4,2 | 21,7 | 310,0 | — |

Продолжение табл. 16

| Коррозионная среда | Концентрация в % | Скорость коррозии в мк/год при температуре в °С | | | | | | | |
|---|------------------|---|---------|--------|------------------------|-------------------|-------|-------|------------------------|
| | | Титан | | | | Нержавеющая сталь | | | |
| | | 35 | 60 | 100 | Температура кипения °) | 35 | 60 | 100 | Температура кипения °) |
| Уксусная кислота ¹⁾ | 5 | 0,5 | 0,0 | 0,0 | — | 0,0 | 0,7 | 1,0 | — |
| | 25 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | — | 0,0 | 0,2 | 1,7 | — |
| | 50 | 0,0 | 0,0 | 0,2 | — | 1,2 | 0,2 | 2,0 | — |
| | 75 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | — | 2,2 | 0,2 | 3,0 | — |
| | 99,5 | 1,2 | 0,0 | 0,2 | 1,0 | — | — | 16,7 | 16,7 |
| Уксусный ангидрид ¹⁾ | 99,5 | — | — | — | 11,5 | — | — | — | 207,5 |
| Хлоруксусная кислота ¹⁾ | 100 | — | — | — | 0,0 | — | — | — | 8 475,0 |
| Дихлоруксусная кислота ¹⁾ | 100 | — | — | — | 7,2 | — | — | — | — |
| Трихлоруксусная кислота ¹⁾ | 100 | — | — | 4 325 | — | — | — | — | — |
| Молочная кислота ¹⁾ | 10 | 2,5 | 3,0 | 47,0 | 13,7 | 0,7 | 2,0 | 3,5 | 233,7 |
| | 25 | 0,7 | 2,0 | 51,5 | 27,2 | 0,0 | 2,7 | 8,7 | 210,0 |
| | 50 | 2,0 | 1,5 | 56,0 | 19,7 | 0,7 | 16,2 | 4,2 | 290,0 |
| | 85 | 0,0 | 4,7 | 8,5 | 10,0 | 0,0 | 0,0 | 2,7 | 305,0 |
| Дубильная кислота ¹⁾ | 25 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | — | 0,0 | 0,0 | 0,7 | — |
| | 10 | 0,0 | 2,5 | 3,2 | — | 0,0 | 10,7 | 5,5 | — |
| | 25 | 0,0 | 2,5 | 0,0 | — | 1,7 | 6,0 | 3,2 | — |
| | 50 | 2,0 | 0,5 | 12,2 | — | 2,0 | 9,0 | 52,0 | — |
| Щавелевая кислота ¹⁾ | 0,5 | 13,7 | 2 362 | 2 050 | — | 1,5 | 2,7 | 14,5 | — |
| | 1,0 | 149,0 | 4 425,0 | 20 700 | — | 2,0 | 32,5 | 80,0 | — |
| | 5,0 | 123,5 | 9 200,0 | 30 600 | — | 6,2 | 16,7 | 140,0 | — |
| | 10,0 | 14,5 | 11 250 | 31 000 | — | 4,7 | 80,0 | 420,0 | — |
| | 25 | — | 11 750 | 48 620 | — | — | 100,2 | 312,0 | — |
| Лимонная кислота ¹⁾ | 10 | 0,0 | 1,5 | 9,0 | — | 0,0 | 0,7 | 4,2 | — |
| | 25 | 0,0 | 1,0 | 0,7 | — | 0,0 | 0,0 | 2,2 | — |
| | 50 | 0,0 | 0,2 | 1,2 | 352,2 | 7,2 | 0,0 | 0,5 | 138,7 |
| | 5 | 0,7 | 0,0 | 0,0 | — | 13,5 | 43,5 | 39,2 | — |
| Анилин солянокислый ¹⁾ | 20 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | — | 161,2 | 166,5 | 130,0 | — |

¹⁾ Через раствор пропускался воздух со скоростью 250 мл/мин.

²⁾ Через раствор пропускался азот со скоростью 100 мл/мин.

³⁾ В спокойном состоянии без специальной аэрации.

⁴⁾ Испытания при температуре кипения проводились без аэрации.

Можно сделать вывод, что титан имеет преимущества по стойкости перед нержавеющей сталью в муравьиной, хлоруксусной, молочной кислотах, а также в уксусном ангидриде и солянокислом анилине.

9. В ПРОМЫШЛЕННЫХ КОРРОЗИОННЫХ СРЕДАХ

Гегнером и Вильсоном [55] непосредственно в производственных условиях было проведено исследование коррозионной стойкости титана и некоторых других металлов в химических средах, часто встречающихся в технологических процессах заводов хлорнощелочной группы. Химический состав исследованных сплавов приведен в табл. 17; титан, цирконий, тантал и алюминий были технической чистоты. Испытания проводились непосредственно в химических аппаратах, сосудах, трубах и на другом оборудовании. Результаты испытаний приведены в табл. 18 и 19 (ввиду того, что они взяты из одной работы, номера испытаний идут на этих таблицах последовательно).

Таблица 17

Химический состав сплавов, исследованных в [55]

| Сплав | Весовые проценты | | | | | | | | |
|------------------------------------|------------------|------|-----|------|-----------|-------|-----|------|-------------------------|
| | Cu | Ni | Mo | Cr | Fe | C | Mn | Si | Прочие |
| Монель | 30 | 67 | — | — | 1,4 | — | 1 | — | — |
| Никонель | 2 | 42 | 3 | 21 | Остальное | 0,05 | — | — | — |
| Хастеллой С | — | 54 | 16 | 16 | 5 | 0,05 | — | — | 4 W |
| Хастеллой В | — | 62 | 30 | 1 | 6 | 0,03 | — | 1 | — |
| Хастеллой D | 3 | 85 | — | — | — | 0,1 | 1 | 10 | 1 Al |
| Хастеллой F | — | 48 | 7 | 23 | Остальное | 0,05 | — | — | 2,5 Co, 1—2 Ta+Nb |
| Хлоримет 2 | — | 63 | 32 | — | 3 | 0,1 | — | 1 | — |
| Хлоримет 3 | — | 60 | 18 | 18 | 3 | 0,07 | — | 1 | — |
| Термосилид | — | — | — | — | Остальное | 0,8 | — | 14,5 | — |
| Антихлор | — | — | 3,5 | — | То же | 0,8 | — | 14,5 | — |
| Карпентер 20 | 4 | 29 | 3 | 20 | — | 0,07 | — | — | — |
| Нержавеющая сталь X18H12 | — | 12 | 2,5 | 18 | — | 0,07 | — | — | — |
| Инконель | — | 77,6 | — | 14,8 | 7 | 0,053 | 0,2 | 0,18 | — |
| Нержавеющая сталь X18H9 | — | 9 | — | 18 | Остальное | 0,06 | 0,6 | 0,6 | — |

Устойчивость титана в растворах хлорида кальция при температурах 100—150°С ограничивается концентрациями 40—55%, испытания 1—7 (далее цифры курсивом означают номера испытаний). Концентрация раствора хлорида кальция, равная 62%, при исследованных температурах, очевидно,

является граничной по влиянию на устойчивость титана, поскольку в двух сериях испытаний один из двух образцов не корродировал, а другой подвергался сильной коррозии. Из всех испытанных металлов в этих средах только цирконий имеет несколько более высокую стойкость, чем титан.

В щелочных растворах концентраций до 40—50% при температурах 27—140°С титан обладает высокой стойкостью даже в присутствии ионов хлора и свободного молекулярного хлора (10—18). Однако в присутствии аммиака устойчивость титана в щелочных растворах сильно падает (16). В расплавленной щелочи стойкость титана низкая. Об этом можно судить по быстрому растворению титановой проволоки, на которой был подвешен образец, в результате чего образец был потерян (19). Остальные испытанные металлы, исключая мягкую сталь, имели несколько более высокую стойкость, чем титан.

При проведении испытаний в газообразном хлоре образцы устанавливались в электролитической ванне выше электролита (над анодом) в потоке газа, в коллекторе частично в газе, частично в конденсированной воде и органическом осадке, который собирался в коллекторе, в различных секциях газового холодильника. Титан обладает прекрасной стойкостью во влажном газообразном хлоре, однако сухой хлор сильно разрушает титан, что приводит даже к возгоранию образцов (20—25). По данным работы [203], для обеспечения высокой коррозионной стойкости титана достаточно увлажнение хлора до 0,005%. Титан обладает высокой стойкостью не только во влажном хлоре, но и в кислых, нейтральных и щелочных растворах, насыщенных газообразным хлором (13, 26, 28—31). Коррозионное поведение циркония в присутствии хлора противоположно поведению титана. Цирконий устойчив в сухом хлоре и неустойчив во влажном и в растворах, насыщенных хлором. Монель, Хастеллой С и Хлоримет 3 были устойчивы в сухом хлоре; во влажном хлоре и особенно в растворах, насыщенных хлором, их стойкость значительно ниже, чем стойкость титана.

Испытания в промышленной азотной кислоте проводились в растворах, получающихся после выделения и концентрирования кислоты из циркониевых, урановых, плутониевых, ториевых и марганцевых рафинатов. Эти рафинаты содержат цирконийнитрат в различных количествах от следов до насыщения. Титан имел очень высокую стойкость в этих средах в жидкости и в парах (34—35), значительно превышающую стойкость нержавеющей стали. Недостаточно высокой стойкостью титан обладал только в растворах азотной кислоты, низкой концентрации (2—21%), содержащей ионы хлора и цирконийнитрат (33). Цирконий и тантал были устойчивы во всех исследованных растворах азотной кислоты, содержащей цирконийнитрат.

Таблица 18
Коррозионная стойкость титана и ряда других металлов в промышленных коррозионных солевых растворах и газовых средах [55]

| № испытания | Коррозионная среда | Температура в °С | Время испытания (дни) | Скорость коррозии в мк/год | | | | | | | Хлорид-мет 3 | Нержавеющая сталь Х18Н12 | |
|----------------------|---|------------------|-----------------------|---|--------------------|-----|------------------|-------------------|-------------------|-------------------|--------------|--------------------------|--------------------|
| | | | | Ti | Zr | Ni | Монель | Никонель | Никонель | Никонель | | | |
| Солевые растворы в % | | | | | | | | | | | | | |
| 1 | 40 CaCl ₂ , взвесь NaCl | 110 | 169 | 2 | 0,02 | 76 | 25 ⁹⁾ | 10 ⁹⁾ | 1 ⁹⁾ | 533 ⁹⁾ | — | — | — |
| 2 | 55 CaCl ₂ , взвесь NaCl и CaSO ₄ | 104 | 174 | 0 | 0,7 | 203 | 228 | 203 ⁹⁾ | — | 635 | — | — | — |
| 3 | 55 CaCl ₂ , взвесь NaCl и CaSO ₄ | 113 | 120 | 0,02 | 0,7 | 584 | 305 | 178 | — | 965 | — | — | — |
| 4 | 55 CaCl ₂ , насыщенный ¹⁰⁾ NaCl и CaCl ₂ | 113 | 84 | 0 | 10,2 | 432 | 279 | 762 | 737 | 1320 | — | — | — |
| 5 | 62 CaCl ₂ | 154 | 97 | $\left. \begin{array}{l} >1520^{11)} \\ >0,04 \end{array} \right\}$ | 2 | 330 | 305 | 76 ²⁾ | 152 ²⁾ | 1240 | — | — | — |
| 6 | 62 CaCl ₂ | 154 | 146 | $\left. \begin{array}{l} >1040^{11)} \\ >0 \end{array} \right\}$ | 27 | 408 | 288 | 102 ⁴⁾ | 203 ⁴⁾ | 1850 | — | — | — |
| 7 | 73 CaCl ₂ | 177 | 83 | 787 | $>1780^{11)}$ | 330 | 305 | 50 ²⁾ | — | 2620 | — | 7,62 | 50,8 ⁷⁾ |
| 8 | Влажный Са (ОСl ₂), содержащий Са (ОН) ₂ и НОСl | 24 | 42 | 2,54 | 22,9 ⁷⁾ | — | — | — | — | — | 1,27 | — | — |
| 9 | Раствор 1,5—4 NaOCl 12—15 NaCl, 1 NaOH | 66—93 | 15 | 2,54 | 102 | — | — | — | — | >5080 | $>1170^{1)}$ | — | 2540 |
| Щелочные среды в % | | | | | | | | | | | | | |
| 10 | 5—10% NaOH | 21 | 124 | 1 | 5 ⁹⁾ | 5 | 8 | 1 | — | 100 ¹⁾ | — | — | — |
| 11 | 7 NaOH, 53 NaCl, 7 NaClO ₃ , 0,008 0,01 NH ₃ | 191 | 198 | 762 ²⁾ | 10 | — | — | — | — | — | — | — | — |

| | | | | | | | | | | | | |
|----------------------|---|-----|-----|--------------------|---------------------|-----------------|---------------------|--------------------|---|---------------------|--------------------|-------------------------|
| 12 | 9—11 NaOH, 15 NaCl | 82 | 207 | 0 | 2 | 0,01 | 0 | 0 | — | 15 ⁷⁾ | — | — |
| 13 | 50 NaOH, 0,075 Cl ₂ | 93 | 161 | 0 | 2 | 5 ⁹⁾ | 18 ⁹⁾ | 5 ⁹⁾ | — | 228 | — | — |
| 14 | 50 КОН | 27 | 207 | 10 | 1 | 0,08 | 0,05 | 0 | — | 1 | — | — |
| 15 | 50 NaOH | 57 | 135 | 12 | 2 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | — | 100 | — | — |
| 16 | 52 NaOH, 16 NH ₃ | 138 | 175 | >914 ⁹⁾ | 76 | 457 | 431 | — | — | >2410 ⁹⁾ | — | — |
| 17 | 73 NaOH | 110 | 126 | 51 | 20 | 0,5 | 2 | 0,2 | — | 990 | — | — |
| 18 | 73 NaOH | 129 | 200 | 178 | 51 | 25 | 23 | 25 | — | >2030 ¹⁾ | — | — |
| 19 | Расплав 73—100 NaOH | 538 | 14 | — ⁸⁾ | 610 | — ⁸⁾ | 1980 | 1950 ²⁾ | — | 940 | — | — |
| Газовые среды | | | | | | | | | | | | |
| 20 | Сухой Cl ₂ | 18 | 139 | — ⁹⁾ | 0,5 | — | 8 | — | — | 5 | 0,02 | 0,1 |
| 21 | Сухой Cl ₂ | 60 | 36 | — ⁹⁾ | — | — | 5 | — | — | 330 ⁹⁾ | 0,5 | 0,2 |
| 22 | Влажный Cl ₂ | 88 | 18 | 0,5 | 1270 ⁹⁾ | — | >2030 ¹⁾ | — | — | — | 152 | 508 ¹⁾ |
| 23 | Влажный Cl ₂ с некоторым количеством конденсированной воды и твердых органических материалов | 77 | 67 | 0,8 | >2880 ¹⁾ | — | — | — | — | — | 18 | 203 ⁷⁾ |
| 24 | Влажный Cl ₂ , содержащий солевые брызги | 88 | 28 | 0,2 | 1420 ⁹⁾ | — | — | — | — | — | 5330 ⁴⁾ | 3780 ⁴⁾ и 7) |
| 25 | Атмосфера, содержащая 15% Cl ₂ и некоторое количество НОСl и паров воды | 43 | 204 | 0,03 | 7,62 ⁷⁾ | — | — | — | — | — | 15,2 | 472 |
| 26 | Атмосфера Cl ₂ и Cl ₂ O ₄ над раствором 17 НОСl | 38 | 203 | 0,03 | 50,8 ⁷⁾ | — | — | — | — | — | 227 | 1020 |

¹⁾ Образцы полностью растворились во время испытания.

²⁾ Слабая пitting-коррозия.

³⁾ Умеренная пitting-коррозия.

⁴⁾ Сильная пitting-коррозия.

⁵⁾ Слабая коррозия под воздействием образцов.

⁶⁾ Умеренная коррозия под воздействием образцов.

⁷⁾ Сильная коррозия под воздействием образцов.

⁸⁾ Образцы потеряли из-за разрушения подвесной проволоки.

⁹⁾ Титановые образцы загорелись во время испытания.

¹⁰⁾ В этом испытании образцы были на дне резервуара и осадке в течение половины времени испытания.

¹¹⁾ Один из испытанных образцов коррозировал сильно, другой не коррозировал совсем.

Коррозионная стойкость титана и ряда других

| № испытания | Коррозионная среда в % | Температура в °С | Время испытания в днях | Скорость кор- | | | | | |
|-------------|--|------------------|------------------------|---------------------|---------------------|--------------------|---------------------|-------------------------|-----------------------|
| | | | | Ti | Zr | Никельметалл сплав | Нилонель | Низкоуглеродистая сталь | Хастеллой С |
| 27 | 5 H ₂ SO ₄ , 3—4 ZrOSO ₄ | 32 | 15 | 25,4 | 25,4 | — | 0 | — | 50,8 |
| 28 | 40 H ₂ SO ₄ , насыщенная Cl ₂ . . | Комнатная | 17 | 0,76 | >7620 ¹⁾ | — | — | — | 25,4 |
| 29 | 54 H ₂ SO ₄ , насыщенная Cl ₂ . . | То же | 36 | 2,03 | 5840 ³⁾ | — | — | — | 17,8 |
| 30 | 62 H ₂ SO ₄ , насыщенная Cl ₂ . . | " | 116 | 1,78 | 2,54 | — | 1,016 ⁴⁾ | — | 10,2 |
| 31 | 72 H ₂ SO ₄ , насыщенная Cl ₂ . . | " | 25 | 5,08 | 20,3 | — | — | — | 20,3 |
| 32 | 82 H ₂ SO ₄ , насыщенная Cl ₂ . . | " | 129 | >1180 ¹⁾ | >1140 ¹⁾ | — | 0,51 ¹⁾ | — | 5,08 |
| 33 | 2—21 HNO ₃ ; 0,0003—0,0013Cl; 0—2,5 ZrO(NO ₃) ₂ частичное погружение | 121 | 10 | 508 | 22,9 | — | 127 | — | >15 200 ¹⁾ |
| 34 | 35—45 HNO ₃ , насыщенная ZrO(NO ₃) ₂ . . | 118 | 34 | 0 | — | — | — | — | — |
| 35 | 46—65 HNO ₃ ; 0,0005 Cl [—] ; 11—13 ZrO(NO ₃) ₂ | 126 | 10 | 0 | 2,3 | — | 660,4 | — | >15 200 ¹⁾ |
| 36 | Смесь перхлорэтилен, четыреххлористый углерод, насыщенная HCl и Cl ₂ с 0,002—0,003 % воды | 121 | 47 | >1310 ¹⁾ | 914 | 5,08 | — | 686 | 1,27 |
| 37 | Дихлорбензол, содержащий 4,5 HCl | 179 | 53 | 101,6 | 25,4 ⁴⁾ | 17,78 | — | — | 17,88 ⁴⁾ |
| 38 | 36 HCl, содержащая около 0,02 Cl ₂ | Комнатная | 17 | 431,8 | 33 | — | — | — | — |

- ¹⁾ Образцы полностью растворились за время испытания.
²⁾ Слабая питтинговая коррозия.
³⁾ Сильная питтинговая коррозия.
⁴⁾ Слабая коррозия под разделителем образцов.
⁵⁾ Сильная коррозия под разделителем образцов.

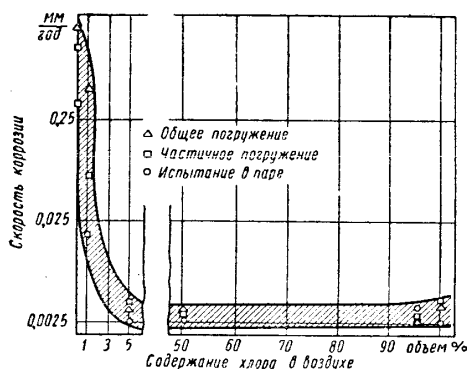
Таблица 19

металлов в промышленных кислых средах [55]

| розии в мк/год | | | | | | | | | | | |
|----------------|--------------------------|--------------------|-------------------------|-----------|------|-------|----------------------------|---------------------|------|-----------------------|------------|
| Хлоринет 3 | Нержавеющая сталь X18H12 | Термоцикл | Антихлор | Хастеллой | | | Нержавеющая сталь 18Cr-8Ni | Карбонтер 20 | Ta | Al | Хлоринет 2 |
| | | | | B | D | F | | | | | |
| — | 25,4 | — | — | — | — | 25,4 | 0 | 25,4 | — | — | — |
| — | — | 12,7 | 10,2 | — | — | — | — | 1650 ⁴⁾ | — | — | — |
| 5,08 | — | 15,2 ⁴⁾ | 5,08 | — | — | — | — | >6350 ¹⁾ | — | — | — |
| 7,62 | — | 7,62 ⁴⁾ | 2,54 ²⁾ и 4) | — | 25,4 | — | — | 15,2 ⁴⁾ | — | — | — |
| 25,4 | — | 25,4 ³⁾ | 22,86 ³⁾ | — | — | — | — | 25,4 | — | — | — |
| 1,27 | — | 2,54 | 1,02 | — | 1,52 | — | — | 5,08 | — | — | — |
| — | 304,8 | — | — | — | — | 27,9 | 127 | 178 | 1,54 | >17 500 ¹⁾ | — |
| — | — | — | — | — | — | — | 1245 | — | — | — | — |
| 3060 | — | — | — | — | — | 533,4 | 1600 | 1244 | 2,54 | >17 526 ¹⁾ | — |
| — | — | 1040 | 1170 | — | — | — | — | — | — | — | — |
| — | — | — | — | 10,2 | — | — | — | — | — | — | 7,62 |
| — | — | — | — | — | — | — | — | — | 0,8 | — | — |

В солянокислых растворах высокой концентрации, содержащих органические вещества и хлор (36, 38), титан был неустойчив. Цирконий, хастеллой С, хлоримет 2, никельмедный сплав, тантал имели значительно более высокую стойкость в этих средах, чем титан. Однако была отмечена хорошая устойчивость титана в дихлорбензоле (37), содержащем 4—5% HCl.

На основании результатов испытаний можно сделать заключение о том, что средами, в которых титан значительно превос-



Фиг. 16. Зависимость скорости коррозии титана в 50%-ной H_2SO_4 от содержания хлора в атмосфере, соприкасающейся с кислотой [56].

ходит по стойкости другие металлы, являются влажный хлор, кислые, нейтральные и щелочные растворы, содержащие хлор, растворы гипохлоритов, хлорноватистая кислота, азотная кислота, содержащая цирконилнитрат, хлорид кальция (до 55%).

О высокой стойкости титана в 50%-ной H_2SO_4 , насыщенной хлором и текущей со скоростью 73,5 м/мин, сообщается также в работе [56]. Испытания проводились в линии

кислотной осушки хлора. Для обеспечения высокой стойкости титана в 50%-ной серной кислоте достаточно 5%-ное содержание хлора в атмосфере, соприкасающейся с растворами (фиг. 16). Испытания в регенерационном газовом скруббере каталитического риформера в коррозионной среде, состоящей в основном из CO_2 , O_2 , H_2O и следов SO_2 , Cl_2 , NH_3 при температурах в интервале 43—260°, показали прекрасную стойкость титана. При скорости газового потока 1368 л/ч и длительности испытаний в течение двух месяцев скорость коррозии титана (0,005 мм/год) была более низкой, чем скорость коррозии алюминия, нержавеющей хромоникелевой стали и сплавов с высоким содержанием никеля. Углеродистая сталь в тех же условиях имела скорость коррозии в пределах 2—12 мм/год [57].

Хорошая устойчивость титана в минеральных кислотах в присутствии окислителей дает возможность использовать его при изготовлении оборудования для нитрации органических веществ. Заводские испытания в нитраторе, содержащем органические материалы, 50%-ную H_2SO_4 и 0,5—3%-ную HNO_3 , показали, что

титан координирует со скоростью в пределах 0—0,051 мм/год [58].

Результаты испытания титана и некоторых других металлов в хлораторе и отгонном аппарате в процессе производства гексахлорана приведены в табл. 20.

Т а б л и ц а 20

Скорость коррозии металлов в различных условиях производства гексахлорана [59]

| Условия испытания | Время в сутках | Скорость коррозии в г/м ² ·ч | | | | | |
|---|----------------|---|-------------------|--------------------------|-------------------|--------------------|-----|
| | | Та | ВТ1 | Хастеллой В ¹ | X17T ² | X18H9T | Pb |
| В хлораторе | 28 | 0,000 | 0,26 | >1,0 ³ | — | 14,0 | — |
| В отгонном аппарате | 13 | 0,000 | +3,0 ⁴ | >3,5 ⁴ | 15 | >12,5 ¹ | — |
| В лабораторной установке, имитирующей условия хлоратора | 24—180 ч | — | 0,05 | 3,3 | — | 3,5 | 5,4 |

¹) Хастеллой В (ЭИ461) 30% Mo; 5% Fe; остальное Ni.

²) X17T (ЭИ654) 17% Cr; 5% Ti; 0,03% C.

³) Образцы за время испытания полностью растворились.

⁴) Привес в г/м² за 13 суток.

Коррозионная среда в хлораторе, где производится хлорирование бензола, состояла из 0,5—2% Cl_2 , 0,3—0,4% HCl, 0,15—0,20% H_2O , 25—30% гексахлорана ($C_6H_6Cl_6$), а остальное бензол. В отгонном аппарате производится удаление бензола из реакционного раствора с помощью острого пара при температуре 70—120°С. В лабораторной установке использовалась среда, взятая непосредственно из хлоратора. Из табл. 20 видно, что титан имел удовлетворительную стойкость в хлораторе и был вполне стоек в отгонном аппарате. Стойкость титана в этих условиях значительно выше стойкости нержавеющей стали X18H9T, сплавов хастеллой В и X17T, а также свинца, который в настоящее время применяется для изготовления труб в хлораторе. Тантал обладал абсолютной устойчивостью в исследованных средах [59].

Испытания титана в кипящей смеси 15,3% HCl, 22,8% H_2O и 61,9% CH_3OH (смесь, разделяемая в ректификационной колонне) показали, что титан в этих условиях имеет довольно высокую (4,5 г/м²·ч) скорость коррозии. При добавлении в смесь 0,02 моль/л $CuCl_2$ скорость коррозии титана снижалась в 17 раз и составляла 0,247 г/м²·ч. Лучшей стойкостью в этих условиях, по определению авторов [60], обладали более дорогие тантало-ниобиевые сплавы.

Положительные результаты получены при испытаниях титана и его сплавов в лабораторных и производственных условиях в процессе бромирования паранитроацетофенона. Скорости

коррозии в производственных условиях в броматоре при непрерывном процессе в течение 40 суток составляли в мм/год:

| | |
|-----------------------------|--------|
| Технически чистый титан BT1 | 0,007 |
| Сплавы BT3-1 и ОТЧ | 0,008 |
| Сплав BT5 | 0,0024 |
| Сплав BT6 | 0,034 |
| Сплав BT5-1 | 0,08 |

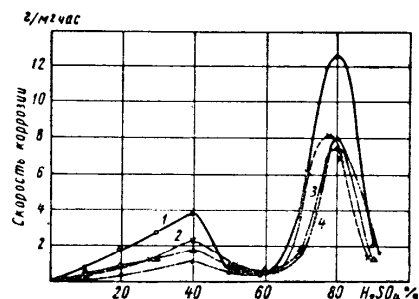
Все эти сплавы устойчивы в изопропиловом спирте, содержащем 10—12% хлористого водорода. В производственной среде, содержащей бензолсульфокислоту и метиловый эфир при температуре 220°С, скорость коррозии титана и его сплавов была равна 0,01—0,05 мм/год. Нержавеющие стали в этой среде подвержены сильной коррозии 3,5—5,5 мм/год.

В процессе хлорирования стирола в среде метилового спирта при температуре 40—50°С титан и его сплавы оказались неустойчивы. Сообщается [61], что титан наряду с хастеллоем С (химический состав его см. в табл. 17) не корродирует в различных установках дистилляции таллового масла в условиях воздействия жирных и смоляных кислот при температуре до 270°С.

10. КОРРОЗИОННАЯ СТОЙКОСТЬ ПРОМЫШЛЕННЫХ СПЛАВОВ ТИТАНА

В литературе имеются сведения о коррозионной стойкости только некоторых сплавов титана.

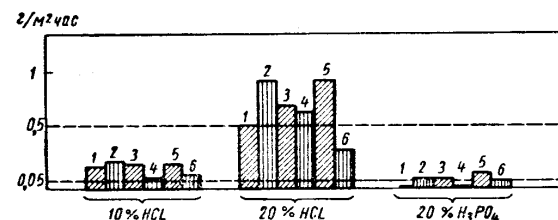
На фиг. 17 представлены полученные в [48] зависимости скорости коррозии технического титана и сплавов титана BT3, BT5, BT3-1 от концентрации серной кислоты. Общий вид зависимости скорости коррозии от концентрации серной кислоты, полученный для нелегированного титана, сохраняется и для всех исследованных сплавов.



Фиг. 17. Зависимость скорости коррозии сплавов титана от концентрации серной кислоты (25°) [48]: 1 — BT3; 2 — BT3-1; 3 — BT5; 4 — BT1.

На фиг. 18 представлены данные испытаний стойкости титана и сплавов BT3, BT3-1 и BT5, а также некоторых американ-

ских сплавов Ti 155AX (5% Al; 1,4% Mn; 1,4% Cr; 1,3% Fe) и MST-3 (3% Mn; 1% Cr; 1% V; 1% Mo; 1% Fe) в соляной и фосфорной кислотах. Видно, что сплавы титана не имеют существенных преимуществ в коррозионной стойкости по сравнению с нелегированным титаном. В табл. 21 приведен химический состав некоторых американских технических сплавов титана, а в табл. 22 данные о их коррозионной стойкости. Все исследованные сплавы, кроме MST3Al—2,5V, обладают меньшей коррозионной стойкостью в серной, соляной и щавелевой кислотах, чем



Фиг. 18. Коррозия сплавов титана в 10—20%-ных соляной и фосфорной кислотах (25°) [199]:

1 — BT1; 2 — BT5; 3 — BT3; 4 — BT3-1; 5 — Ti 155AX; 6 — MST-3Mn.

Пунктиром указаны границы стойкости в соответствии с ГОСТом 5272-50: скорость коррозии до 0,05 г/м²·ч — металлы стойкие, между 0,05—0,5 г/м²·ч — пониженно стойкие.

технически чистый титан. Все сплавы, как и чистый титан, были стойки в растворах: 25%-ном FeCl₃, насыщенном NaCl, 25%-ном NaOH при температурах 35 и 88°С.

Таблица 21

Химический состав некоторых американских титановых сплавов в % [62]

| Американская марка сплава | Близко соответствующая отечественная марка | O | N | C | H | Fe | Al | V | Прочие |
|---------------------------|--|-------|-------|------|--------|------|------|-------|--------------------|
| MST 8Mn | BT6 BT5-1 | 0,97 | 0,01 | 0,04 | 0,0082 | 0,13 | — | — | 8,2 Mn |
| MST 6Al—4 V | | 0,059 | 0,011 | 0,04 | 0,0031 | 0,20 | 6,27 | 4,21 | — |
| MST 5Al—2,5Sn | | 0,142 | 0,02 | 0,02 | 0,0032 | 0,19 | 5,00 | — | 1,99 Sn |
| MST 821 | ИМП-7 | 0,101 | 0,015 | 0,02 | 0,0062 | 0,25 | 7,96 | — | 2,25 Nb 1,01 Ta |
| MST 2,5 Al—16 V | | 0,093 | 0,015 | 0,04 | 0,0130 | 0,20 | 2,85 | 15,94 | — |
| MST 185 | | — | 0,004 | 0,02 | 0,0084 | 5,09 | 1,76 | 7,28 | — |
| MST 3Al—2,5 V | | 0,120 | 0,011 | 0,06 | 0,0020 | 0,17 | 2,91 | 2,45 | — |

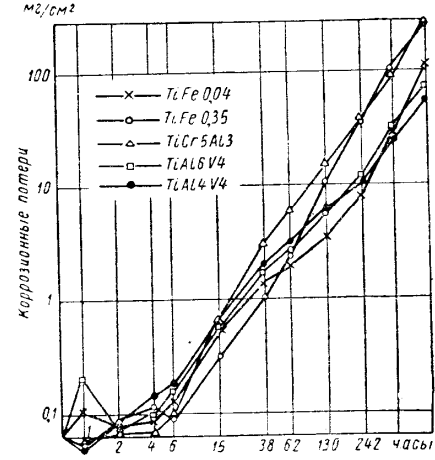
Коррозия титана и его сплавов в кислотах [62]

| Титан и его сплавы | Скорость коррозии в мм/год при температурах в °С | | | | | | | | | | | |
|------------------------------------|--|----------|-------------------------------------|------------------------------|-----------------------------|------------------------------|--------------------------------------|----------|-------------------------------------|-------------------------------------|------------------------------|-----------------------------|
| | 88 | | | | | | 35 | | | | | |
| | Без перемешивания | | | | | | Перемешивание воздухом ¹⁾ | | | | | |
| | в 1% HCl | в 3% HCl | в 5% H ₂ SO ₄ | в 28%-ная муравьиная кислота | в 5%-ная муравьиная кислота | в 28%-ная муравьиная кислота | в 3% HCl | в 5% HCl | в 3% H ₂ SO ₄ | в 5% H ₂ SO ₄ | в 28%-ная муравьиная кислота | в 5%-ная муравьиная кислота |
| Технически чистый Ti HV 75 . . . | 0,003 | 3,61 | 11,81 | — | — | <0,02 | 0,002 | — | — | — | — | — |
| Технически чистый Ti HV 120 . . . | 0,08 | 3,56 | 6,45 | 29,2 | 17,9 | <0,01 | 0,004 | 0,97 | 0,12 | 0,41 | 0,42 | 1,32 |
| Технически чистый Ti HV 180 . . . | 0,004 | 4,97 | 14,5 | 17,9 | 14,5 | <0,01 | — | 0,53 | 0,13 | 0,21 | 0,51 | 0,83 |
| Технически чистый Ti HV 200 . . . | 0,002 | 5,5 | 22,3 | 20,32 | 14,8 | <0,01 | 0,002 | 0,36 | 0,12 | 0,26 | 0,44 | 0,83 |
| MST 8 Mn отожженный | 0,01 | 5,9 | 22,3 | 14,8 | 14,8 | <0,01 | 0,003 | 1,21 | 0,16 | 0,28 | 0,79 | 0,83 |
| MST 6 Al — 4 V отожженный | 1,5 | 9,1 | 22,1 | 40,2 | 24,9 | 4,2 | 0,03 | 1,06 | 0,23 | 0,46 | 1,06 | 2,1 |
| MST 6 Al — 4 V состаренный | 1,25 | 9,6 | 21,6 | 24,9 | 24,9 | 4,2 | 0,01 | 0,66 | 0,30 | 0,48 | 0,84 | 1,1 |
| MST 5 Al — 2,5 Sn отожженный . . . | 2,1 | 14,0 | 31,2 | 47,7 | 26,1 | <0,01 | 0,34 | 1,45 | 0,23 | 0,4 | 0,8 | 1,6 |
| MST821 отожженный | 0,4 | 7,95 | 16,4 | 36,0 | 14,7 | <0,01 | 0,012 | 1,38 | 0,25 | 0,42 | 0,61 | 1,6 |
| MST 2,5 Al — 16 V травленный . . . | 0,08 | 4,06 | 14,9 | 14,7 | 14,7 | 1,3 | 0,01 | 0,61 | 0,14 | 0,25 | 0,54 | 0,51 |
| MST 2,5 Al — 16 V состаренный . . | 0,094 | 5,36 | 16,8 | 25,0 | 14,75 | 1,27 | 0,006 | 0,57 | 0,23 | 0,44 | 0,96 | 0,52 |
| MST185 отожженный | 0,94 | 10,9 | 22,5 | 14,75 | 14,75 | <0,01 | 0,002 | 0,55 | 0,55 | 0,5 | 1,1 | 0,48 |
| MST185 состаренный | 1,88 | 11,4 | 24,0 | 26,4 | 26,4 | <0,01 | 0,01 | 0,9 | 0,4 | 0,57 | 1,15 | 1,02 |
| MST 3Al — 2,5 V отожженный . . . | 0,01 | 3,7 | 16,9 | 26,1 | 26,1 | <0,01 | 0,003 | 0,58 | 0,13 | 0,19 | 0,42 | 0,63 |

¹⁾ Скорость коррозии титана и его сплавов в 25%-ной муравьиной кислоте при 35° С и перемешивании воздухом или азотом менее 0,01 мм/год.

На фиг. 19 представлены данные о коррозионной стойкости некоторых немецких сплавов. Как видно из этой фигуры, зависимость коррозионных потерь от времени для титановых сплавов такая же, как и для нелегированного титана.

Из всех этих данных можно сделать заключение о том, что сплавы титана, изготавливаемые сейчас промышленностью, в коррозионном отношении не имеют существенных преимуществ, а большей частью менее стойки, чем нелегированный титан. Основными легирующими элементами промышленных сплавов титана являются алюминий, хром, марганец, олово и железо (см. п. 4. главы V), которые не повышают коррозионной стойкости титана, а при введении в больших количествах даже снижают его устойчивость в растворах электролитов. Такие элементы, как молибден, ванадий, ниобий, медь, повышающие стойкость титана в двойных сплавах, вводятся в промышленные сплавы в небольших количествах и, как правило, совместно с элементами, снижающими коррозионную стойкость титана. О повышении легированием коррозионной стойкости титана в электролитах более подробно рассказывается в п. 4 главы IV, а в газовых средах — в п. 2 главы II, стр. 48.



Фиг. 19. Коррозия титана и его сплавов в 20%-ной соляной кислоте. Цифры после химического знака элемента означают процентное содержание элемента в сплаве. Титан химической чистоты: TiFe 0,04 и TiFe 0,35 имеют твердость соответственно 150 и 200 кг/мм² HV [63].

ГЛАВА II

КОРРОЗИЯ ТИТАНА ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

1. ОКИСЛЕНИЕ В КИСЛОРОДЕ, ВОЗДУХЕ И ВОДЯНОМ ПАРЕ

Еще нет установившейся и общепринятой теории механизма окисления титана и строения его окалины. В результатах проведенных работ имеются различия, вызванные, по-видимому, главным образом разной степенью чистоты используемого материала, отличиями в методике подготовки поверхности, а также (в некоторой степени) в составе окисляющей среды.

Сложность механизма окисления титана определяется многочисленностью окислов, имеющих в системе титан—кислород, а также большой способностью титана к растворению кислорода. Кофстад и Хауффе [64] на основании собственных данных и результатов работ различных авторов составили таблицу кинетических законов, проявляющихся при окислении титана в кислороде при различных температурах (табл. 23).

Таблица 23

Характер кинетических законов окисления титана в кислороде при различных температурах и времени окисления [64]

| Окисление | Температура опыта в °С | | | | |
|-----------------|------------------------|----------------|--|--|----------------|
| | До 350 | 350—650 | 650—850 | 850—1000 | Выше 1000 |
| Кратковременное | Логарифмический | Кубический | Параболический | Линейный с небольшим начальным параболическим участком | Параболический |
| Длительное | Кубический | Параболический | Линейный (окисный слой периодически растрескивается) | Линейный (рыхлая окалина) Кинетика окисления сильно зависит от наличия примесей | Параболический |

Видно, что при окислении титана по мере повышения температуры наблюдается переход от логарифмического к кубическому, далее к параболическому и через линейный снова к параболическому законам окисления. Изменение законов окисления наблюдается не только при изменении температуры, но и во времени. Так, при длительном окислении логарифмический закон переходит в кубический, кубический в параболический, а последний в линейный. По данным работы [65], в которой исследование кинетики окисления проводилось путем измерения толщины окисной пленки оптическим методом, действительность логарифмического закона ограничивается температурой 150°С.

Результаты, представленные в табл. 23, показывают, что процессы, протекающие при окислении титана, очень сложны. Твердо установлено, что скорость образования окалины не контролируется скоростью поглощения кислорода поверхностью.

Механизм окисления по логарифмическому закону пока еще не нашел полного объяснения. Применимость теории Мотта для объяснения окисления титана по этому закону ставится под сомнение, так как эта теория применима в случае образования очень тонких пленок (не толще 50 Å), в то время как на титане в пределах действительности логарифмического закона вырастает пленка толщиной в несколько сотен ангстрем [64].

Для объяснения появления кубической зависимости скорости окисления титана от времени в интервале температур 300—600°С. Кофстадом и Хауффе выдвинута гипотеза о том, что контролирующей стадией процесса окисления титана в этом интервале температур является диффузия кислорода в слой титана, обогащенный кислородом, причем скорость диффузии уменьшается с ростом концентрации кислорода в титане [64].

При действии параболического закона окисления предполагается, что скорость окисления контролируется диффузией кислорода сквозь окисную пленку. Появление линейного закона связано с тем, что толстая окалина растрескивается в процессе своего роста. Наличие пористости в окалине, образующейся в период окисления титана по линейному закону, подтверждается тем, что плотность окалины меньше плотности компактного окисла.

Вторичное появление параболического закона после линейного объясняется спеканием слоя окалины, в результате чего ее пористость снижается и поэтому скорость диффузии кислорода через пленку уменьшается.

Большинство исследователей считает, что рост окалины при температурах ниже 900°С происходит на поверхности раздела металл—окисел [66], [67]. Это означает, что не металл, а кислород диффундирует сквозь слой окалины. Основанием для этого утверждения служат следующие экспериментальные факты: инертные металлические метки (Pt) остаются на поверхности окалины, обнаружена ориентационная связь кристаллов

окалины и металла при окислении заранее текстурированного титана, отсутствует текстура роста окалины [67].

При температурах окисления выше 1000°С относительная роль диффузии ионов титана в процессе образования окалины увеличивается, а при температуре выше 1200°С становится больше скорости диффузии ионов кислорода. Однако в работе [68] при окислении титана в области температур выше 600°С обнаружена текстура роста в наружной части окалины, что свидетельствует о преимущественной диффузии ионов титана. Авторы [68] считают, что температурная граница интенсивной диффузии ионов титана должна быть сдвинута до температур 600—650°С.

Воздух на $\frac{4}{5}$ состоит из азота. Несмотря на это, основную роль в образовании окалины при нагревании титана на воздухе играет кислород, а не азот. Это связано с более низкой скоростью диффузии азота в титане и нитриде титана, а также с меньшей стабильностью нитрида титана по сравнению с оксидом титана. Поэтому окисление титана в атмосфере кислорода идет со значительно большей скоростью, чем в атмосфере воздуха. При температуре 800°С константа скорости окисления (для линейного закона) в атмосфере кислорода в два раза больше, чем в атмосфере воздуха. Зависимость логарифма константы скорости окисления (K) от логарифма давления кислорода (p_{O_2}) для температуры 1000°С представлена на фиг. 20. В предположении степенного характера зависимости K от p_{O_2} вида $K = ar^n_{O_2}$ и при определении n из угла наклона прямой к оси абсцисс получено [69] соотношение:

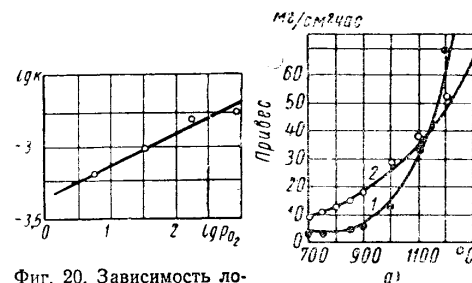
$$K \approx p_{O_2}^{\frac{1}{5}}$$

При окислении титана на воздухе в интервале температур 250—700°С скорость окисления подчиняется параболическому закону [70], а в интервале температур 800—1150°С линейному [69].

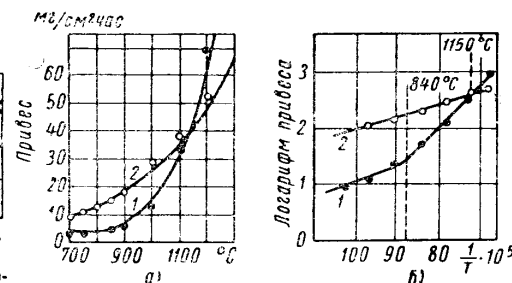
Обнаружено [71], что, начиная с 840°С, повышение температуры дает большее ускорение окисления титана на воздухе, чем в кислороде. Так что, начиная с температуры 1150°С, титан окисляется на воздухе сильнее, чем в кислороде (фиг. 20). Измерение параметров решетки рутила, составляющего окалину, показало, что объем элементарной ячейки рутила больше в случае образования его при окислении на воздухе, чем при окислении в кислороде. По мнению авторов [71], объясняется это вхождением азота в решетку рутила таким образом, что три иона O^{2-} заменяются двумя ионами N^{3-} . Это приводит к образованию дефектов (пустых мест по кислороду) в решетке рутила, в результате чего скорость диффузии кислорода в рутиле возрастает, что выражается в возрастании скорости окисления титана. Начало вхождения азота в решетку рутила авторами относится

к температуре 840°С, при которой начинается более быстрый рост скорости окисления титана на воздухе (фиг. 21). Следует, однако, отметить, что данные Архарова и Лучкина [71] не подтвердились в работе [72], в которой было найдено, что при температуре 1200°С титан окисляется в кислороде значительно сильнее, чем на воздухе.

По вопросу о природе окалины, образующейся при окислении титана, также пока нет полной согласованности экспериментальных данных. Основной составляющей окалины всегда является оксид TiO_2 (рутил). Он располагается на поверхности окислен-



Фиг. 20. Зависимость логарифма константы скорости окисления от логарифма давления кислорода. Температура 1000° [69].



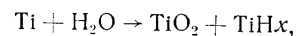
Фиг. 21. Зависимость скорости окисления титана от температуры (а) и логарифма скорости окисления от обратной величины температуры (б): 1 — на воздухе; 2 — в кислороде [71].

ного титана и является преобладающим по толщине. В некоторых случаях во внутренних слоях окалины, под рутилом, обнаруживаются более низшие оксиды TiO , Ti_2O_3 , а также оксиды переменного состава Ti_nO_{2n-1} ($n > 2$) [66], [68]—[74].

По-видимому, как уже говорилось, несоответствие в составах окалины, даваемых различными авторами, связано с различием в составе материалов исследования, условий и методики проведения опытов. В тех работах, где использовался титан более высокой чистоты, как правило, обнаруживалась однофазная окалина, состоящая из одного рутила [66], [68].

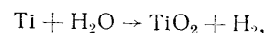
Водяной пар, который всегда присутствует в атмосфере, может быть источником загрязнения титана кислородом и водородом. Кинетические кривые взаимодействия водяного пара с титаном показывают, что на первоначальном этапе реакция протекает по параболическому закону, который через некоторое время переходит в линейный (фиг. 22). Скорость реакции не зависит от давления водяного пара, что указывает на диффузионный контроль этого процесса. В результате взаимодействия с водяным паром на поверхности титана образуется окисная пленка, состоящая из рутила, в котором обнаруживаются также пластинчатые включения гидрида титана [75].

Таким образом, при окислении титана водяным паром водород, по-видимому, диффундирует в титан с образованием твердого раствора, из которого при охлаждении образца выделяется гидрид титана. Реакцию взаимодействия титана с водяным паром можно изобразить схемой



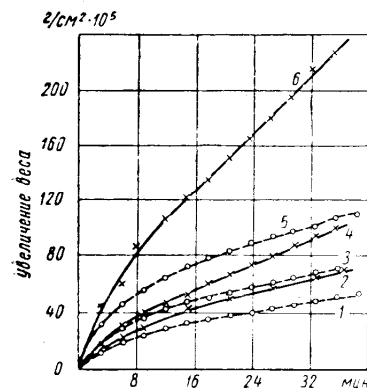
где $x \leq 2$.

Кроме этой реакции, протекает также реакция



так как в реакционной системе обнаруживается газообразный водород.

При наводороживании титана происходит непрерывное увеличение его объема, поскольку плотность наводороженного титана значительно ниже плотности чистого титана, а плотность рутила лишь незначительно ниже плотности титана. Поэтому параллельное



Фиг. 22. Кинетические кривые взаимодействия:

1, 3, 5 — титана с кислородом; 2, 4, 6 — с водяным паром при температуре 1 и 2 — 800°; 3 и 4 — 850°; 5 и 6 — 900° [76].

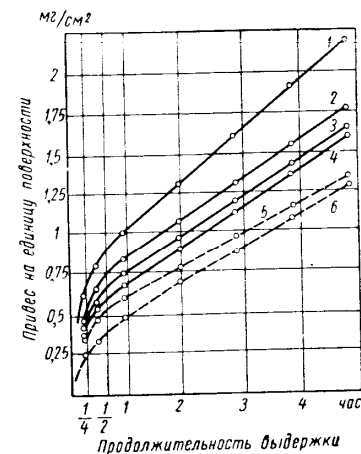
протекание процессов окисления и наводороживания титана может привести к разрушению окисной пленки; на это указывает также линейный характер кинетических кривых. На основе этих представлений авторами работы [76] объясняется более высокая скорость окисления титана в водяном паре, чем в кислороде (фиг. 22).

Анализируя приведенные данные по окислению титана, можно сделать заключение о том, что титан не является жаростойким металлом, так как скорость его окисления, особенно при высоких температурах, довольно высока. Объясняется это слабыми защитными свойствами окалины. При высоких температурах (700—1000°С) окалина на поверхности титана пориста и даже склонна к отслаиванию.

2. ИССЛЕДОВАНИЯ ВОЗМОЖНОСТЕЙ ПОВЫШЕНИЯ СТОЙКОСТИ ТИТАНА К ОКИСЛЕНИЮ

Работы по повышению жаростойкости титана ведутся в основном в двух направлениях: легирование и нанесение жаростойких покрытий, главным образом термодиффузионным методом.

Установлено, что скорость окисления титана снижается при легировании его алюминием и вольфрамом [76], [77]. Достаточно



Фиг. 23. Окисление в атмосфере воздуха титана и сплава титана с 2% алюминия с добавками Zr, V, Be при 800°:

1 — не легированный титан; 2 — Ti + 2% Al + 0,05% Zr; 3 — Ti + 2% Al + 0,05% V; 4 — Ti + 2% Al + 0,1% Be; 5 — Ti + 2% Al + 0,05% Be; 6 — Ti + 2% Al [77].

В работе [78] установлено, что олово, цирконий и железо не снижают, а наоборот, сильно увеличивают скорость окисления титана.

Таблица 24

Привес образцов титана при окислении в атмосфере воздуха. Продолжительность опыта 30 ч [79]

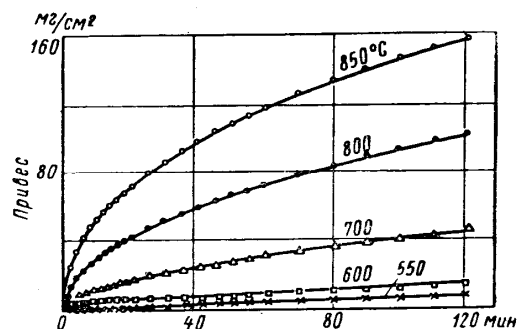
| Тип покрытия | Привес в мг/см²·ч при температуре в °С | | |
|-------------------------------|--|------|------|
| | 900 | 1000 | 1100 |
| Без покрытия . . . | 7,6 | 15,8 | 35,6 |
| Кремний | 3,4 | 8,6 | 19,4 |
| Бериллий | 4,3 | 9,6 | 20,6 |
| Алюминий | 5,6 | 10,0 | 24,0 |
| Бор | 6,8 | 14,6 | 35,0 |
| Бериллий + Алюминий | 2,9 | 6,8 | 17,5 |

Получены некоторые успехи в защите титана с помощью термодиффузионных покрытий, алюминия, бора, кремния, бериллия. Насыщение поверхности титана этими элементами осуществлялось из газовой фазы с использованием летучих хлоридов металлов, а насыщение бором — в расплаве буры и карбида бора. Покрытия получали при температурах 900—1000°С за 15 ч. При силицировании

на поверхности титана возникал слой твердого раствора кремния в титане, под которым располагался слой интерметаллида $TiSi_2$. В процессе борирования и бериллизации диффузионный слой состоял из химических соединений этих элементов с титаном. Альтитированный титан имел на поверхности слой, состоящий только из твердого раствора алюминия в титане. В табл. 24 приведены результаты испытания жаростойкости титана, защищенного термодиффузионными покрытиями, из которых видно, что кремниевое, бериллиевое, а также сложное бериллий-алюминиевое покрытие заметно повышают стойкость титана против окисления.

3. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ С АЗОТОМ

Процесс поглощения титаном азота имеет много общего с процессом поглощения кислорода. Скорость взаимодействия титана с азотом, как и с кислородом, в широком диапазоне не зависит от давления газа, что указывает на диффузионный контроль процесса. Данные ряда исследователей [73], [80], [81] пока-



Фиг. 24. Изотермические кривые кинетики взаимодействия титана с азотом (давление 76 мм рт. ст.) [82].

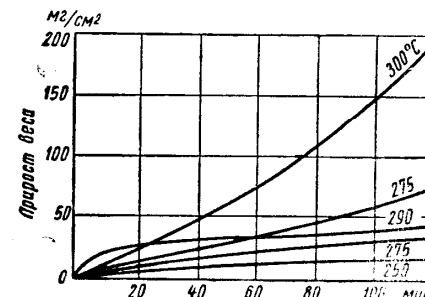
зывают, что процесс взаимодействия титана с азотом при температурах 500—1400°C подчиняется параболическому закону. На фиг. 24 приведены изотермические кривые взаимодействия титана с азотом, полученные в работе [82]. Скорость взаимодействия титана с азотом значительно ниже, чем скорость реакции окисления кислородом. Даже при нагреве титана до 800°C в атмосфере азота количество окалины, образующейся на его поверхности, очень мало. Поэтому некоторые исследователи [82] не смогли с помощью электронографического анализа установить наличие нитрида титана на поверхности титана, после нагрева его в атмосфере азота при температурах 500—825°C. Однако в работах [73], [83] рентгеновским методом твердо установлено образование тонкого слоя нитрида титана.

Несмотря на то, что нитрид титана является одним из наиболее прочных нитридов металлов, тонкую пленку нитрида титана нельзя считать защитным покрытием против окисления титана на воздухе или в кислороде. Это следует из более низкой термодинамической стабильности нитрида титана по сравнению с оксидами титана. В работе [84] было показано, что нитрид титана энергично взаимодействует с кислородом при температуре 1200°C. В процессе реакции образуется газообразный азот. Поэтому нитридное покрытие на поверхности титана при нагревании будет заменяться окисным покрытием. Несмотря на такие свойства, азотирование титана применяется в технике, так как нитридные пленки повышают антифрикционные свойства поверхности титана (подробнее см. главу VI).

4. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ С ВОДОРОДОМ¹

Процесс поглощения титаном водорода существенно отличается от процессов поглощения азота и кислорода тем, что этот процесс является обратимым. Водород, поглощенный титаном, можно удалить из него вакуумным отжигом, в то время как кислород, например, поглощенный титаном, не может быть удален из него никакими известными в настоящее время методами.

Кинетика поглощения титаном водорода изучалась в работе [80]. Результаты ее приведены на фиг. 25. Автор не удалось найти уравнения для выражения зависимости скорости поглощения водорода от времени при различных температурах ввиду большого различия



Фиг. 25. Изотермы поглощения водорода титаном. Атмосфера чистого водорода, давление 2,2 см рт. ст. [80].

в данных, получающихся даже при одной температуре. Было обнаружено, что скорость поглощения водорода пропорциональна квадратному корню из давления водорода в атмосфере. При температуре ниже 300°C пленка гидрида титана не обнаруживается. Скорость поглощения водорода становится более заметной при температуре выше 300°C (фиг. 25) и затем быстро увеличивается при дальнейшем повышении температуры. При этих температурах на поверхности титана образуется гидрид титана, после образования которого поглощение водорода

¹) Наводороживание титана при катодной поляризации и коррозии рассматриваются в п. 4 главы III, стр. 74.

происходит с постоянной скоростью [83]. Объясняют это тем, что хрупкий гидрид титана образует пористый слой и растрескивается вследствие возникновения в нем напряжений из-за разности удельных объемов гидрида и титана.

Скорость поглощения титаном водорода резко уменьшается (но не устраняется совершенно), если на поверхности имеется окисная пленка.

При нагреве титана в атмосфере водорода он поглощает водород до установления равновесной концентрации, которая зависит от давления водорода в атмосфере. В работе [76] показано, что распределение водорода между газовой фазой и металлом подчиняется уравнению

$$[Hx]_{Ti} = K \sqrt{P_{H_2}},$$

где $[Hx]_{Ti}$ — концентрация водорода в твердом растворе;

P_{H_2} — давление водорода в газовой фазе;

K — коэффициент распределения водорода.

Таким образом, если при отжиге наводороженного титана непрерывно вести откачку выделяющегося водорода, то его можно полностью удалить из металла.

5. КОРРОЗИЯ В РАСПЛАВАХ

В табл. 25 представлены данные о коррозии титана в расплавленных KCl, LiCl и в эвтектической смеси KCl (40%)—LiCl (60% молярных) [85].

Из таблицы видно, что скорость коррозии титана в расплавленных солях очень велика. Она растет с повышением температуры расплава, но довольно высока даже при относительно низкой температуре (375°С) в эвтектической смеси KCl—LiCl. В некоторых случаях коррозия в парах этих расплавов выше, чем в самом расплаве. Расплав KCl более агрессивен, чем расплав LiCl. В расплаве KCl или NaCl коррозия титана сильно снижается под вакуумом по сравнению с коррозией под атмосферой воздуха.

Фиг. 26. Зависимость коррозионных потерь титановой проволоки (диаметром 0,78 мм, длиной 30 см) от времени в расплавленном NaCl. Температура 800°, свободный доступ кислорода [86].

тают во времени, т. е. коррозия без торможения.

Коррозия титана в расплавах солей KCl, LiCl и смеси KCl + LiCl [85]

| Расплав солей | Температура в °С | Время, часы | Скорость коррозии в мг/см ² ·ч | Условия опыта ¹⁾ |
|------------------|------------------|-------------|---|--|
| KCl | 800 | 3 | 3,1 | Полное погружение |
| KCl | 850 | 3 | 19,5 | То же |
| KCl | 850 | 3 | 7,1 | " |
| KCl | 850 | 3 | 53,2 | Половина образца находилась вне расплава |
| KCl | 850 | 1 | 21,0 | То же |
| KCl | 850 | 2 | 25,4 | " |
| KCl | 850 | 3 | 35,0 | " |
| KCl | 850 | 4 | 1,38 | Вакуум, половина образца находилась вне расплава |
| KCl | 850 | 6 | 1,42 | То же |
| LiCl | 625 | 3 | 2,9 | Полное погружение |
| LiCl | 625 | 3 | 2,0 | То же |
| LiCl | 850 | 3 | 4,84 | " |
| LiCl | 625 | 3 | 2,5 | Половина образца находилась вне расплава |
| LiCl | 850 | 3 | 19,5 | То же |
| LiCl | 850 | 3 | 13,7 | " |
| KCl + LiCl . . . | 375 | 3 | 0,4 | Полное погружение |
| KCl + LiCl . . . | 375 | 3 | 0,8 | Половина образца находилась вне расплава |

¹⁾ Образцы во всех случаях подвешивались на титановой проволоке. Если специально не указано "вакуум", то испытание проводилось при свободном доступе воздуха.

При коррозии титана в расплавах хлоридов щелочных металлов на его поверхности образуется темный порошкообразный налет. Рентгеновским анализом установлено, что налет имеет гексагональную решетку, присущую также и титану, но с несколько большими параметрами, чем у решетки чистого титана. По изменению параметров решетки и аналитическим методом было определено, что порошкообразный налет является твердым раствором кислорода в титане и имеет состав TiO_{0,2}. На стенках тигля, в котором проводился опыт, и на поверхности расплава обнаружена двуокись титана в модификации рутила [86].

Исходя из полученных результатов, авторы работ [85], [86] считают, что коррозия титана в расплавленных солях является процессом окисления, т. е. имеет химическую, а не электрохимическую природу. Основанием для этого положения служило резкое снижение коррозии титана в расплаве, находящемся под вакуумом, по сравнению с коррозией в расплаве под атмосферой воздуха, а также тот факт, что при коррозии образца титана с прикрепленной к его поверхности платиновой проволокой не было установлено более сильной коррозии в месте контакта. Механизм коррозии титана в расплавах солей представляется

авторами [85], [86] следующим образом: кислород диффундирует через расплав к поверхности титана и ее окисляет. Как только состав твердого раствора кислорода в титане достигнет состава $TiO_{0,2}$, он растрескивается, по-видимому, благодаря различиям в температурных коэффициентах и удельных объемах основного металла и твердого раствора. Благодаря растрескиванию на поверхности титана образуется слой тонкодисперсных частиц состава $TiO_{0,2}$, часть из которых диффундирует в расплав, где окисляется до рутила. Вследствие растрескивания на поверхности корродирующего металла не возникает защитного слоя продуктов окисления. Этим объясняется линейный характер закона окисления (см. фиг. 26), а также низкое значение энергии активации процесса (19 140 кал/моль).

Нам представляется, что полученные авторами данные не позволяют сделать определенного заключения об исключительно химической природе коррозионного растворения титана в расплавах солей. В ряде работ советских авторов [87], [88] было показано, что коррозия железа в расплавах солей имеет электрохимическую природу. Можно полагать, что коррозия титана в расплавах также имеет, главным образом, электрохимическую природу. Химическое взаимодействие титана с кислородом, однако, не может также полностью исключаться. По-видимому, основным катодным деполяризатором при коррозии титана в расплавах солей щелочных металлов является кислород.

С этой точки зрения резкое снижение коррозии титана в расплаве под вакуумом объясняется резким снижением концентрации катодного деполяризатора (кислорода) в расплаве. Коррозия в этом случае не исключается совершенно, а остается довольно высокой ($14 \text{ г/м}^2 \cdot \text{ч} \approx 28 \text{ мм/год}$ в KCl при 850°C), хотя, если строго придерживаться механизма, развиваемого авторами [86], коррозия должна была бы снизиться до нуля. Коррозионный процесс анодного растворения титана в расплаве под вакуумом может сопровождаться катодной деполяризацией различными примесями, находящимися в расплаве, способными к восстановлению на катоде.

Электрохимический механизм коррозии титана в расплаве подтверждается также и обнаруженным в работе [89] значительным усилением коррозии при добавлении в расплав солей меди, кобальта и кадмия. Металлические катионы этих солей, являясь катодными деполяризаторами, выделялись на поверхности титана. Наличие металлической меди в продуктах коррозии было обнаружено рентгенографическим методом. Металлическое железо и кадмий не обнаружены в продуктах коррозии, по-видимому, вследствие быстрой диффузии их внутрь титана.

В табл. 26 приведены данные о коррозии титана в жидких металлах, из которых видно, что коррозионная стойкость титана в жидких металлах почти во всех случаях удовлетворительна за исключением расплава галлия при температуре 450°C

и ртути при температуре 300°C . Имеются также сведения [90] об отличной коррозионной стойкости титана в неаэрированном расплаве серы при температуре 240°C (скорость коррозии ниже $0,1 \text{ мм/год}$).

Таблица 26

Коррозия титана в жидких металлах ¹⁾

| Металл | Температура в $^\circ\text{C}$ | Скорость коррозии в мм/год | Металл | Температура в $^\circ\text{C}$ | Скорость коррозии в мм/год |
|-------------------------------|--------------------------------|-------------------------------------|------------------------------|--------------------------------|-------------------------------------|
| Сплав висмут-олово | 300 600 | <0,1 0,1—1,0 | Ртуть + натрий (1%) . . | Комнатная | <0,1 |
| Сплав висмут-свинец | 300 | <0,1 | Калий | 600 | <0,1 |
| Галлий | 400 | 0,1 | Натрий | 600 | <0,1 |
| | 450 | >1,0 | | 800 | 0,1—1,0 |
| Литий | 800—900 | 0,1—1,0 | Сплав натрий-калий | 600 | <0,1 |
| Магний | 750 | <0,1 | | 800 | <0,1—1,0 |
| | 850 | 0,1—1,0 | | 300 | <0,1 |
| Ртуть | 150 | <0,1 | Олово | 600 | 0,1—1,0 |
| | 150—300 | 0,1—1,0 | | | |

¹⁾ В работе не указана атмосфера, в которой проводились испытания. Следует предполагать, что опыты проводились при ограничении доступа кислорода.

Коррозия титана в расплавленном цинке (атмосфера воздуха) очень высока. Сильная коррозия (30 мм/год) отмечалась даже при температуре 425°C , немного превышающей температуру плавления цинка ($419,5^\circ\text{C}$). При температуре 500°C скорость коррозии составляла 290 мм/год . На поверхности титана после коррозии обнаружено трехслойное покрытие, состоящее из титана, насыщенного цинком, и фаз $TiZn_2$ и $TiZn_3$ [91].

Расплавленным оловом при температурах $300—350^\circ\text{C}$ титан не смачивается, если на его поверхности сохраняется окисная пленка. Взаимодействие титана с оловом наблюдается только при значительно более высоких температурах и при отсутствии кислорода в атмосфере. При металлографическом исследовании поперечного шлифа титана после 24-часового пребывания в расплавленном олове при температуре 700°C в атмосфере аргона обнаружено наличие интерметаллических соединений Ti_3Sn (прилегает к поверхности титана), Ti_5Sn_3 и Ti_6Sn_5 . Поскольку процесс лужения ведется обычно при температурах $270—300^\circ\text{C}$, на основании полученных результатов дается рекомендация [92] о возможности применения титана как конструкционного материала в производстве белой жести.

ГЛАВА III

КОРРОЗИЯ ТИТАНА И ЕГО СПЛАВОВ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ СПОСОБАХ СОЕДИНЕНИЯ И В НАПРЯЖЕННОМ СОСТОЯНИИ

1. КОРРОЗИЯ СВАРНЫХ И ПАЯНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Коррозионная стойкость сварных соединений титана и его сплавов, по-видимому, не отличается от стойкости несваренного титана. На фиг. 27 и в табл. 27 [93], [94] представлены результаты коррозионных испытаний стойкости сварных соединений титана и его сплавов, выполненных аргонодуговой сваркой с использованием флюса. Из этих данных следует, что образцы со сварными соединениями в серной и соляной кислотах корродируют, в пределах ошибок опыта, с такой же скоростью, как и титан без сварки. Граничные концентрации серной и соляной кислот, до которых титан сохраняет устойчивость, одинаковы как для сваренных образцов, так и образцов без сварки.

Таблица 27

Коррозионная стойкость сварных соединений из титана (BT1)
в соляной и серной кислотах [93]

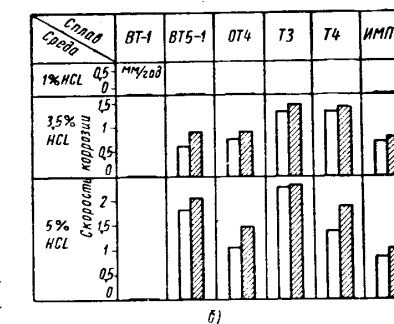
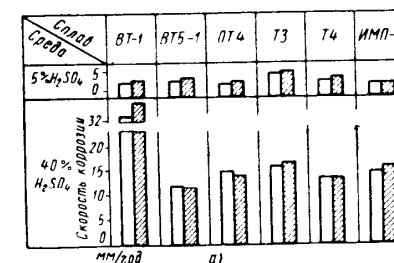
| Коррозионная среда в % | Температура в °C | Длительность испытания в ч | Скорость коррозии в мм/год | |
|------------------------------------|------------------|----------------------------|----------------------------------|--------------------------------|
| | | | Образцы со сварными соединениями | Образцы без сварных соединений |
| 1 HCl | 50 | 100 | 0 | 0 |
| 3,5 HCl | 50 | 100 | 0,004 | 0,006 |
| 5 HCl | 50 | 100 | 0,006 | 0,008 |
| 7 HCl | 50 | 100 | 0,009 | 0,009 |
| 10 HCl | 50 | 100 | 7,20 | 7,40 |
| 1 HCl | 96 | 3 | 0 | 0 |
| 5 HCl | 96 | 3 | 10,3 | 8,8 |
| 1,1 H ₂ SO ₄ | 50 | 100 | 0,010 | 0,011 |
| 5 H ₂ SO ₄ | 50 | 100 | 3,28 | 3,12 |
| 1,1 H ₂ SO ₄ | 96 | 3 | 0,137 | 0,339 |
| 5 H ₂ SO ₄ | 96 | 3 | 32,0 | 24,6 |

В работе [95], однако, было установлено, что при испытании сварных соединений титана в 2,5%-ных растворах серной и соляной кислот обнаруживается более сильная коррозия в околошовной зоне, чем на основном металле. По мнению авторов, причиной этого является термическое воздействие на металл в околошовной зоне во время сварки, так как было обнаружено, что отжиг литых образцов при температурах 850—1000°С вызывал увеличение их скорости коррозии.

Сварные образцы титана и сплава BT5 в 10%-ной соляной кислоте (температура 20—35°С) при наложении растягивающих напряжений разрушаются значительно быстрее (в 1,5—4 раза), чем несварные образцы [96].

В азотной кислоте (табл. 28) [93], а также в растворах FeCl₃ и в 98%-ной кипящей уксусной кислоте [95] как сварное соединение, так и основной металл полностью устойчивы. Коррозионное растрескивание напряженных (80% от предела текучести) образцов при испытаниях в азотной кислоте не наблюдалось за исключением испытаний в газовой фазе над 99%-ной HNO₃ при 50°С. В последнем случае было обнаружено коррозионное растрескивание, в основном, межкристаллитного характера при испытаниях как сварных образцов, так и образцов без сварного соединения. В морской воде сварные соединения титана, как и основной металл, полностью устойчивы [32].

Таким образом, на основании проделанных экспериментов можно сделать вывод о том, что сварные соединения титана по своей коррозионной стойкости в тех условиях, где возможно применение титана, практически равноценны с основным металлом.



Фиг. 27. Коррозионная стойкость титановых сплавов и их сварных соединений в растворах:

а — серной кислоты; б — соляной кислоты. Температура 50° [94].
Химический состав сплавов BT1, OT4, BT5-1 приведен в табл. 5. Сплав IMPT-7 содержит 3% Al, 2% V; T3 и T4 — сплавы системы Ti—Cr—Fe—Al—Si.
□ — образцы без сварного соединения; ■ — со сварным соединением.

Отмеченные случаи меньшей коррозионной стойкости сварных соединений, чем основного металла, и более быстрое их разрушение в напряженном состоянии относятся к условиям, где титан и его сплавы подвергаются весьма заметному коррозионному растворению и поэтому не могут практически применяться.

Таблица 28

Коррозионная стойкость сварных соединений титана (BT1) в азотной кислоте [93]

| Концентрация в вес % | Температура в °C | Фаза | Длительность испытаний в сутках | Вид испытаний | Средняя скорость общей коррозии в мм/год | |
|----------------------|------------------|---------|---------------------------------|-------------------------|--|---------------------------------|
| | | | | | Образцы со сварным соединением | Образцы без сварного соединения |
| 60 | Кипения | Жидкая | 8,3 | Без нагружения образцов | 0,013 | 0,011 |
| 60 | " | " | 53 | Под напряжением | 0,016 | — |
| 99 | 50 | " | 152 | Без нагружения образцов | 0 | 0 |
| 99 | 50 | Газовая | 153 | То же | 0,006 | 0,006 |
| 99 | 50 | Жидкая | 183 | Под напряжением | 0 | — |
| 99 | 50 | Газовая | 187 | То же | 0,001 | — |

Результаты испытаний коррозии титана в местах пайки приведены в табл. 29. На образцы титана одинаковых размеров наплавлялись припой различного состава. Испытания проводились в морской воде в течение 90 дней. Наплавки из чистого серебра и сплава серебра с марганцем не корродировали. Наплавки, содержащие алюминий, подвергались коррозии. Особенно сильно корродировали наплавки из чистого алюминия. Таким образом, для пайки титана лучше всего использовать серебро или сплав серебра с марганцем.

2. ЩЕЛЕВАЯ, КОНТАКТНАЯ И МЕЖКРИСТАЛЛИТНАЯ КОРРОЗИЯ

Щелевой коррозией называют усиленное коррозионное разрушение металлов под различными прокладками, в зазорах резьбовых креплений, в местах неплотного соединения двух одинаковых металлов. Коррозию в щелях и зазорах в морской воде и солевых растворах можно наблюдать на многих металлах, в частности железе, нержавеющей стали, алюминии,

латуни и др. Коррозионный процесс в щели развивается в результате истощения кислорода в начальный период и нарушения вследствие этого защитной пленки на металле, а также вследствие образования коррозионных макропар дифференциальной аэрации или концентрационных элементов или подкисления коррозионной среды в щели из-за гидролиза продуктов коррозии [97].

Многочисленные исследования показали, что титан не подвергается коррозии в щелях и зазорах в нейтральных средах, содержащих ионы хлора, и в морской воде. На образцах титана с прикрепленными к его поверхности фибровыми, графитовыми, резиновыми прокладками или пластинками из оцинкованной или кадмированной стали, а также пластинками титана такого же состава, испытанных в морской воде, морской атмосфере, в коррозионной камере с разбрызгиванием 20%-ного раствора NaCl не было обнаружено каких-либо признаков питтинговой и щелевой коррозии. Контрольные образцы из алюминия, аустенитной нержавеющей стали, никельмедного сплава, испытанные в тех же условиях, подвергались щелевой и питтинговой коррозии.

Доунингом и Коттоном [33] проведено исследование коррозионного поведения титана в условиях дифференциальной аэрации. Исследование проводилось в специальной аппаратуре, позволяющей создавать аэрированную катодную зону с площадью, в 10 раз превышающей площадь анодной зоны, находящейся в щели, образованной полиэтиленовой оправой и металлом. При испытании в этой аппаратуре в морской воде аустенитной нержавеющей стали и сплавов на основе меди коррозионные питтинги возникали через четыре дня с начала опыта. Технически чистый титан с различным состоянием поверхности (травленный, с окалиной, анодированный), испытанный в течение 83 дней, в этих условиях совершенно не корродировал. Даже в том случае, когда защитная окисная пленка умышленно удалялась в анодной зоне, начавшаяся коррозия быстро прекращалась (фиг. 28) [33]. Подобное поведение титана свидетельствует о возможности возобновления на его поверхности защитной пленки в нейтральных солевых растворах в условиях ограниченного доступа кислорода. Исследование коррозионного

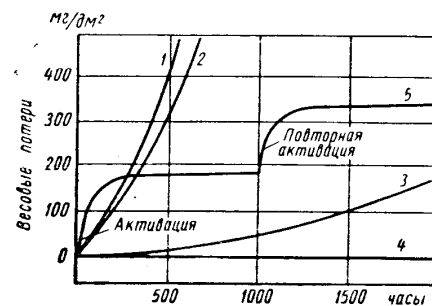
Таблица 29

Коррозия в морской воде паяных соединений титана [32]

| Наплавка | Потери веса в мг на образец* |
|--|------------------------------|
| Чистый алюминий . . . | 0,0602 |
| Алюминий с марганцем | 0,0862 |
| Алюминий с марганцем и титаном | 0,0152 |
| Чистое серебро | 0,0306 |
| Серебро с марганцем . . | 0,0004 |
| | 0,0006 |
| Серебро с алюминием . | 0,0107 |
| | 0,0014 |

* В результате коррозии наплавки.

поведения титана в условиях механической зачистки его поверхности под раствором хлористого натрия показало, что защитная пленка на поверхности титана может возобновляться в электролитах, содержащих ионы хлора после прекращения зачистки даже при полном отсутствии кислорода в системе (атмосфера аргона, подробнее см. главу IV). Отсутствием склонности титана к щелевой коррозии можно объяснить его полную стойкость в естественной морской воде при наличии обрастания, т.е. в условиях, приближающихся к щелевой коррозии.



Фиг. 28. Коррозионное поведение титана и других металлов в морской воде в условиях дифференциальной аэрации [33]: 1 — купроникель (70% Cu — 30% Ni); 2 — алюминиевая латунь; 3 — нержавеющая сталь; 4 — титан; 5 — титан в условиях периодической активации; (зачисткой) поверхности.

Как показало исследование Шлейна и Кенана [98], в противоположность нейтральным средам, в кислых средах (серная, соляная и щавелевая кислоты низких и средних концентраций), в которых титан обычно не корродирует в условиях свободного доступа кислорода, при наличии щелей и зазоров он подвержен коррозии (табл. 30). Щель создавалась между двумя титановыми образцами или между титаном и пластмассовой пластинкой, которые скреплялись между собой резиновой обтяжкой, точечной сваркой или болтовыми соединениями. Коррозия в щели развивалась вследствие разрушения защитной пленки из-за недостатка кислорода, имеющего в щель ограниченный доступ. По мере того, как развивается коррозионный процесс в щели, начинает работать гальваническая пара: металл в щели (анод) — внешняя поверхность металла (катод). После этого коррозия захватывает как щель, так и свободную поверхность титана и становится общей. Этот вид коррозии титана на поверхности, находящейся вне щели, вызываемый протеканием катодного тока, назван авторами [98] не вполне удачно катодной коррозией. Активирование поверхности титана, как будет показано в главе IV, объясняется проявлением в этом случае отрицательного защитного эффекта.

Таблица 30

Скорость коррозии титана (в мг/год) в кислотах при наличии щелей
Продолжительность опыта 15 дней. Через растворы продувался воздух [98]

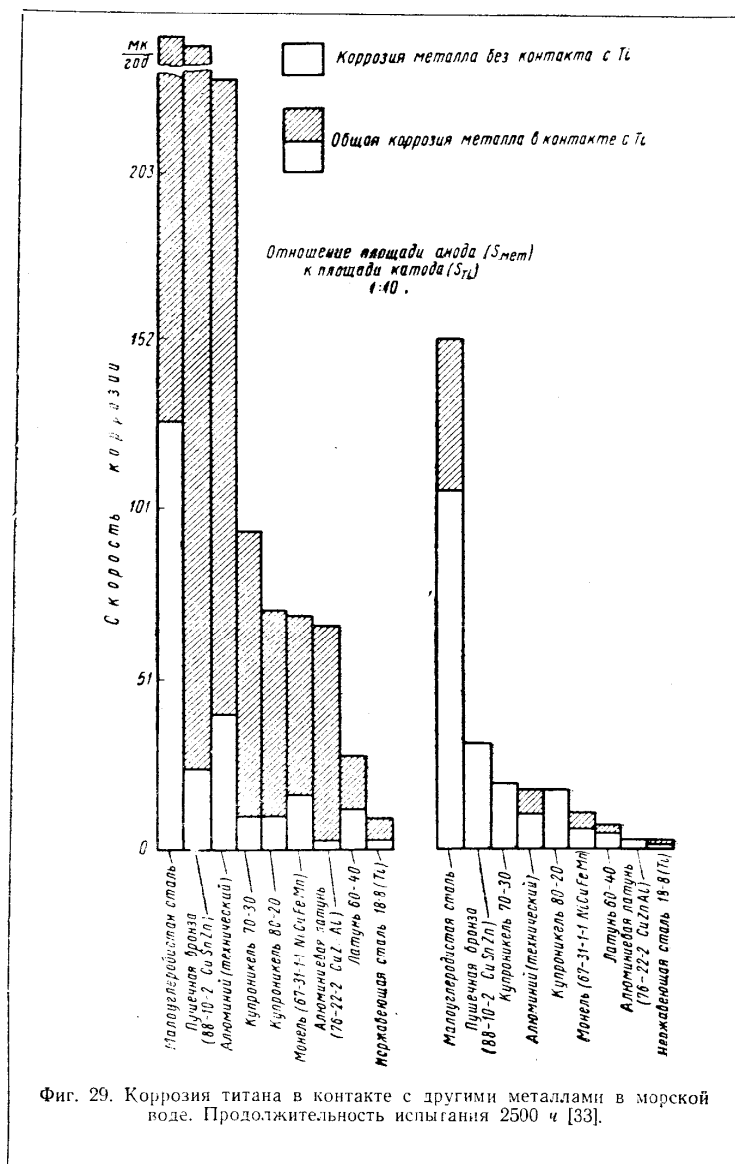
| Коррозионная среда | Температура в °C | Средняя скорость коррозии в мг/год для указанных типов коррозионных образцов | | | | |
|---------------------------------------|------------------|---|--|-----------------------------------|--|----------------------|
| | | Ti — соединенные резиновой прокладкой | Ti — соединенные болтами и гайками из Ti | Ti — соединенные точечной сваркой | Ti — пластмасса под резиновой обтяжкой | Одиночный образец Ti |
| 1н. H_2SO_4 | 35 | 495 | 175 | 404 | 556 | 30,5 |
| 1,75н. HCl | 35 | 510 | — | — | 409 | 3,0 |
| 1%-ная щавелевая кислота | 35 | 119 | — | — | 37 | 1,3 |
| 9%-ная щавелевая кислота | 35 | 724 | — | — | 792 | 10 |
| 50%-ная муравьиная кислота | 60 | 1,0 | — | — | — | 0,0 |
| 50%-ная муравьиная кислота | 100 | 2856 | — | — | — | 0,0 |

Таким образом, в ряде кислых сред, где возможно использование титана как конструкционного материала, щелевая коррозия может представлять большую опасность, усугубляющуюся еще и тем, что при развитии коррозии в щели активируется также и поверхность, находящаяся вне щели, и коррозия, таким образом, может стать общей.

Контактная или гальваническая коррозия очень часто наблюдается на большинстве конструкций из разнородных металлов. Величина ее, как известно, зависит от разности стационарных потенциалов металлов, образующих контакт, и поляризационных характеристик этих металлов в данных условиях¹. Проведено много исследований контактной коррозии титана с рядом других конструкционных материалов.

В табл. 31 приведен гальванический ряд металлов, расположенных по возрастающей величине стационарного электродного потенциала в морской воде, текущей со скоростью 649 м/мин. Как видно из таблицы, разность электродных потенциалов между титаном и углеродистой сталью, алюминием, сплавами на медной основе довольно велика, поэтому контактная коррозия между ними может быть значительной. Разность потенциалов между титаном и другими устойчивыми в морской воде металлами очень незначительна, что предопределяет малую вероятность контактной коррозии между этими металлами. Эти выводы подтверждаются данными диаграммы (фиг. 29), где приведены результаты испытаний титана в контакте с другими металлами, применяемыми в морских конденсаторах. В морской воде

¹ Подробнее см. п. 1 главы IV.



в контакте с титаном при соотношении площадей 10(Ti — катод): 1 (другой металл — анод) сильно корродировали (0,725—0,228 мм/год) мягкая сталь, технически чистый алюминий и пушечная бронза (88% Cu; 10% Sn; 2% Zn); подвергались умеренной коррозии (0,076 мм/год) алюминиевая латунь, сплавы купроникель (70% Cu; 30% Ni и 80% Cu; 20% Ni), никельмедный сплав; с незначительной скоростью (0,002—0,001 мм/год) корродировали сложная алюминиевая бронза и нержавеющая сталь (18% Cr; 8% Ni). Латунь (60% Cu; 40% Zn) по весовым потерям была среди металлов, наименее подверженных контактной коррозии, однако она в этих условиях испытаний подвергается обесцинкованию, которое возрастает втрое в контакте с титаном. При обратном соотношении площадей (Ti: Me = 1:10) единственным металлом, который подвергался заметной коррозии, была мягкая сталь. Эффект контактной коррозии при этом соотношении площадей был в 12 раз меньше, чем при соотношении площадей 10:1. Титан во всех случаях испытаний при любых соотношениях площадей не корродировал [33]. В работе [99] сообщается, что коррозия магния в контакте с титаном в водопроводной воде увеличивается в 3 раза.

Таблица 31

Стационарные электродные потенциалы ряда металлов в проточной морской воде (25°) [100]

| Металл | Электродный потенциал* в в | Металл | Электродный потенциал* в в |
|---|----------------------------|--|----------------------------|
| Цинк | —0,79 | Купроникель (90Cu—10Ni) | —0,04 |
| Алюминий | —0,55 | Купроникель (80Cu—20Ni) | —0,03 |
| Чугун | —0,37 | Купроникель (70Cu—30Ni) | —0,01 |
| Углеродистая сталь | —0,37 | Никель | +0,04 |
| Нержавеющая сталь 18Cr—8Ni (активное состояние) | +0,29 | Никонель | +0,07 |
| Морская латунь | —0,16 | Серебро | +0,11 |
| Латунь (60Cu—40Zn) | —0,12 | Титан | +0,14 |
| Медь | —0,12 | Монель | +0,16 |
| Пушечная бронза | —0,07 | Хастеллой С | +0,16 |
| Адмиралтейская латунь | —0,05 | Нержавеющая сталь 18Cr—8Ni (пассивное состояние) | +0,16 |

* Потенциалы в книге везде даны по водородной шкале.

В теплообменниках и конденсаторах отношение площади анодной зоны (трубное плато) к площади катодной зоны (трубы) обычно составляет 1:5 или более. Поэтому совместное использование титана (в качестве труб) и других цветных металлов (в качестве трубного плато) при конструировании теплообменников и конденсаторов является опасным, поскольку может вызвать сильную коррозию цветного металла. Для уменьшения

коррозии металлов в контакте с титаном необходимо, где это возможно, устанавливать изолирующие прокладки. Об успешном применении прокладок между титаном и алюминием сообщается в литературе [101]. Уменьшение коррозии цветных металлов в контакте с титаном, как показывают данные табл. 32, можно достигнуть также и применением протекторной защиты. В качестве протектора применялось железо (отношение площади основного металла к площади протектора составляло 16:1).

Таблица 32

Коррозия меди и ее сплавов в контакте с титаном в морской воде [32]

| Металлы и сплавы | Скорость коррозии в мм/год | | | | | |
|------------------------------|----------------------------|----------------------|---------------|------------------------|----------------------|---------------|
| | в спокойной морской воде | | | в шпиндельном аппарате | | |
| | без контакта с титаном | в контакте с титаном | | без контакта с титаном | в контакте с титаном | |
| | | без протектора | с протектором | | без протектора | с протектором |
| Медь М1 | 0,019 | 0,024 | 0,000 | 0,341 | 0,732 | 0,010 |
| Латунь ЛО70-1 | 0,011 | 0,023 | 0,000 | 0,104 | 0,134 | 0,007 |
| Бронза Бр. ОЦ 10-2 | 0,011 | 0,022 | 0,000 | 0,126 | 0,181 | 0,006 |

Результаты исследования контактной коррозии титана с алюминием и нержавеющей сталью в серной кислоте приведены в табл. 33. В разбавленной (0,5%-ной) серной кислоте потенциал титана равен +0,43 в, а потенциал алюминия равен -0,2 в. В соответствии с этими значениями потенциалов в паре Ti—Al анодом пары является алюминий. Коррозия алюминия вследствие этого, как видно из таблицы, возрастает. Титан и его сплавы, несмотря на то, что они являлись катодами коррозионных пар, подвергались коррозии. Причиной этого является отрицательный защитный эффект, проявляющийся при катодной поляризации титана в тех кислых средах, в которых он находится в отсутствии катодной поляризации в пассивном состоянии¹.

В серной кислоте концентрации 17,5% титан и его сплавы (за исключением сплавов с медью) находятся в активном состоянии, потенциал их в этом растворе был равен -0,3 в. Потенциал нержавеющей стали 20% Cr + 29% Ni в этом же растворе был равен +0,4 в. В соответствии с этим титан и его сплавы были анодами в контакте с нержавеющей сталью. Однако скорость коррозии титана при этом не возрастала, а наоборот, значительно снижалась. Объясняется это тем, что в результате

¹ Подробнее см. п. 2 главы IV.

анодной поляризации титана в паре он переходил в пассивное состояние, т. е. при этом осуществлялась его анодная защита (подробнее см. п. 2 главы V).

Таблица 33

Коррозия титана и его сплавов в контакте с алюминием (сплав 2S—O) и нержавеющей сталью (температура 35° С, в течение всего опыта 15 дней пропускался воздух) [99]

| Контактная пара | | Скорость коррозии в $\mu\text{м}/\text{год}$ | | | | | |
|--|---|--|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| Сплав титана в % | Контактируе- мый мате- риал | Титан и его сплавы | | Алюминиевый сплав | | Нержавеющая сталь | |
| | | в паре | отдельный образец | в паре | отдельный образец | в паре | отдельный образец |
| | | | | | | | |
| 0,5% H_2SO_4 | | | | | | | |
| Технически чистый Ti (катод пары) | Алюминие- вый сплав 2S—O* (анод пары) | 20,32 | 2,54 | 1201 | 1092 | — | — |
| Ti—8Mn | То же | 43,2 | 0,0 | 922 | 767 | — | — |
| Ti—5Al—2,5% Sn . . | " | 17,2 | 2,54 | 1168 | 1049 | — | — |
| Ti—2Al | " | 10,2 | 0,0 | 1178 | 1054 | — | — |
| Ti—6Al | " | 33 | 2,54 | 1102 | 985 | — | — |
| Ti—1Cu | " | 2,54 | 0,0 | 1313 | 1115 | — | — |
| Ti—5Cu | " | 5,08 | 0,0 | 1244 | 998 | — | — |
| 17,5% H_2SO_4 | | | | | | | |
| Технически чистый Ti (анод пары) | Нержавею- щая сталь 20% Cr 29% Ni (катод пары) | 2,54 | 2141 | — | — | 2,54 | 0,0 |
| Ti—8Mn | То же | 5,08 | 3919 | — | — | 2,54 | 2,54 |
| Ti—2Al | " | 0,0 | 3358 | — | — | 5,08 | 0,0 |
| Ti—6Al | " | 17,8 | 3546 | — | — | 5,08 | 0,0 |
| Ti—1Cu | " | 2,54 | 1039 | — | — | 2,54 | 0,0 |
| Ti—5Cu | " | 7,62 | 345 | — | — | 2,54 | 2,54 |
| * Алюминиевый сплав 2S—O содержит Fe + Si до 0,8%. | | | | | | | |

* Алюминиевый сплав 2S—O содержит Fe + Si до 0,8%.

Таким образом, полученные результаты показывают, что гальванические контакты титана со сталью, алюминием, сплавами на медной основе в морской воде и солевых растворах не представляют опасности для титана, но могут вызвать сильную коррозию этих металлов, контактируемых с титаном. В кислых

средах контактирование его с алюминием и его сплавами является опасным не только для алюминия, но и для титана, который, хотя и является катодом гальванической пары, однако переходит в активное состояние вследствие катодной поляризации. Контактывание титана с нержавеющей сталью в кислых и нейтральных средах не опасно для обоих металлов. В сильно кислых средах, в которых титан активен, контакт его с нержавеющей сталью может даже способствовать повышению его коррозионной стойкости.



Фиг. 30. Микрофотография поперечного шлифа титана после коррозии в красной дымящей азотной кислоте. $\times 250$ [143].

тана может развиваться также и на ненапряженных образцах титана и сплава Ti—8% Mn. На фиг. 30 представлена микрофотография поперечного шлифа титана после межкристаллитной коррозии в красной дымящей HNO_3 .

В растворах брома в метиловом спирте наряду с общей коррозией титан подвергается также и коррозии межкристаллитной [102]. Склонность к межкристаллитной коррозии оценивается величиной, равной отношению увеличения омического сопротивления, деленному на относительное уменьшение веса после коррозии

$$C_{\text{мк}} = \frac{R_1 - R_0}{R_0} : \frac{g_0 - g_1}{g_1},$$

где R_0 — начальное сопротивление;
 R_1 — сопротивление после опыта;
 g_0 — начальный вес;
 g_1 — вес после опыта.

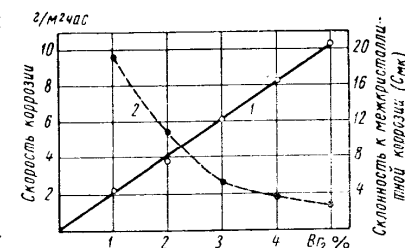
Величина эта показывает, насколько скорость межкристаллитной коррозии превышает скорость общей коррозии. Из фиг. 31 видно, что по мере снижения концентрации брома в метиловом спирте $C_{\text{мк}}$ возрастает, т. е. тем более значительно скорость проникновения межкристаллитной коррозии в глубь металла превосходит скорость общей коррозии. Из этой же работы [102] следует, что межкристаллитная коррозия титана в этой среде может быть устранена добавками воды.

3. КОРРОЗИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ В НАПРЯЖЕННОМ СОСТОЯНИИ¹

Для коррозионного растрескивания характерно направленное развитие коррозионной трещины под совместным влиянием среды и растягивающих напряжений. Это иногда приводит к тому, что упруго напряженный металл подвергается растрескиванию вследствие воздействия коррозионной среды, поскольку растягивающие напряжения разрушают защитные окисные пленки [103].

По современным представлениям коррозионное растрескивание металлов является электрохимическим процессом, сильно интенсифицированным наложенными напряжениями растяжения [103]. Рост трещины, согласно этой точке зрения, рассматривается как результат работы коррозионной пары с малополяризуемыми электродами. Катодом такой пары является боковая поверхность развивающейся трещины, покрытая защитной окисной пленкой. Эффективным анодом пары является острая развивающаяся часть трещины, где вследствие воздействия напряжений растяжения происходит постоянное разрушение защитной окисной пленки, т. е. оголение поверхности металла. Несмотря на очень малую величину поверхности анода, в условиях непрерывно развивающейся трещины он является почти неполяризуемым электродом.

Титан и его сплавы склонны к пассивности, имеют довольно высокий предел прочности ($45-60 \text{ кг/мм}^2$ для титана и до 150 кг/мм^2 для его сплавов) и могут выдерживать высокие упругие напряжения. Эти факторы обычно усиливают склонность металлов к коррозионному растрескиванию. Однако у титана отсутствует склонность к коррозионному растрескиванию в ряде



Фиг. 31. Коррозия титана в растворах брома в метиловом спирте [102]:
 1 — скорость общей коррозии; 2 — склонность к межкристаллитной коррозии.

¹ Параграфы 3—5 главы III написаны совместно с канд. хим. наук В. Н. Модестовой.

водных сред, вызывающих растрескивание других металлов, например нержавеющих сталей, также склонных к переходу в пассивное состояние.

В табл. 34 приведен список сред, в которых, как твердо установлено, не происходит коррозионного растрескивания титана. Испытанию подвергались образцы технически чистого титана ($C - 0,01 - 0,04\%$; $Si - 0,04 - 0,05\%$; $N - 0,02 - 0,04\%$; $W - 0,01 - 0,04\%$; Fe около $0,1\%$), согнутые в виде подковы. Концы образцов были скреплены вместе в титановой обойме (фиг. 33). Напряжения, возникавшие в образцах, имели направление, перпендикулярное направлению прокатки, и величину, несколько меньшую предела прочности титана. Испытания в течение нескольких недель не показали каких-либо признаков коррозионного растрескивания титана в средах, указанных в табл. 34.

Таблица 34

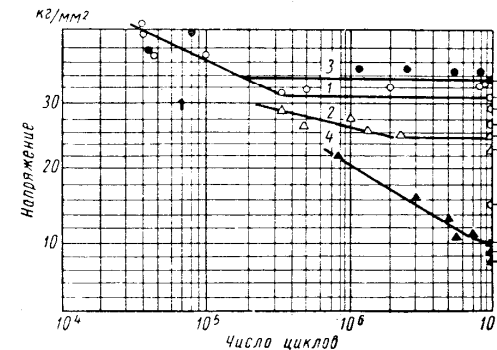
Список коррозионных сред, в которых не установлено коррозионного растрескивания титана [104]

| Коррозионная среда в % | Температура опыта |
|---|-------------------|
| 20NaCl + 1 FeCl ₃ | Кипения |
| 20NaCl + 1 CuCl ₂ | " |
| 20NaCl + 1 AgCl | " |
| 20NaCl + 1 HgCl ₂ | " |
| 20NaCl + 1 NiCl ₂ | " |
| 20NaCl + насыщенный HgCl ₂ | " |
| 20NaCl + 1 ZnCl ₂ | " |
| 20NaCl + 1 KMnO ₄ | " |
| 20NaCl + 1 Na ₂ Cr ₂ O ₇ | " |
| Насыщенный NaCl | " |
| 20NaCl + H ₂ SO ₄ (pH 0,3) | " |
| 20NaCl + H ₂ SO ₄ (pH 1,5) | " |
| 20NaCl + H ₂ SO ₄ (pH 3,1) | " |
| 20NaCl солевое разбрызгивание | 32—35° |
| 20NaCl + 3H ₂ O ₂ | Комнатная |
| 20FeCl ₃ | " |
| 42MgCl ₂ | Кипения |
| Синтетическая морская вода | Комнатная |
| 65HNO ₃ | Кипения |
| 10NaOH | Комнатная |
| 50HNO ₃ + 5% Cu ₂ SO ₄ | Кипения |
| 90HNO ₃ (белая) | Комнатная |
| Царская водка | " |

Характерным для титана также является его высокая устойчивость в условиях одновременного воздействия циклических нагрузок и коррозионной среды. В табл. 35 и на фиг. 32 представлены данные о коррозионно-усталостной прочности ряда металлов и титана. Испытания в растворах поваренной соли и соляной кислоты проводились на машине типа ЛКИ-2р, осуществляющей

переменный изгиб при вращении круглого образца. В пресной воде предел выносливости определялся при наложении циклических нагрузок растяжение-сжатие на пульсаторе гидравлического типа.

Как видно из табл. 35, ни в одной из испытанных сред для титана не обнаружено заметного снижения предела выносливости. Наоборот, при испытаниях, например в соленой воде (см. фиг. 32), было обнаружено даже повышение предела выносливости, что объясняется охлаждающим действием коррозионной



Фиг. 32. Кривые выносливости титана и стали 45 [107]:
1 — титан ВТ1, испытание на воздухе; 2 — сталь 45, испытание на воздухе;
3 — титан ВТ1, испытание в синтетической морской воде; 4 — сталь 45, испытание в 3%-ном NaCl.

среды. Нержавеющая сталь X18H9T, углеродистые стали и алюминиевый сплав заметно снижают предел усталостной прочности в коррозионных средах по сравнению с прочностью на воздухе. Для углеродистой стали кривая выносливости в коррозионной среде тоже резко меняет свой вид по отношению к кривой, полученной на воздухе.

Таблица 35

Коррозионно-усталостная прочность различных металлов при изгибе [107]

| Металл и его состояние | Предел прочности в кг.мм² | Предел выносливости в кг.мм² | | | | | База испытаний, циклы |
|---------------------------|---------------------------|------------------------------|--------------|-------------|--------------|------------|-----------------------|
| | | Воздух | Пресная вода | 3%-ный NaCl | Морская вода | 3%-ная HCl | |
| Титан ВТ1, кованный: | | | | | | | |
| гладкие образцы | 58,8 | 30,8 | — | — | 33,3 | — | 10 ⁷ |
| надрезанные образцы | | 10,7 | — | — | 11,0 | — | 10 ⁷ |
| Титан ВТ1, горячекатаный: | | | | | | | |
| гладкие образцы | 47 | 25,6 | — | — | — | 26,0 | 10 ⁷ |
| надрезанные образцы | — | 16,5 | — | — | — | 15,6 | 10 ⁷ |

| Металл и его состояние | Предел прочности в кг/мм ² | Предел выносливости в кг/мм ² | | | | | База испытаний, циклы |
|--|---------------------------------------|--|--------------|-------------|--------------|------------|-----------------------|
| | | Воздух | Пресная вода | 3%-ный NaCl | Морская вода | 3%-ная HCl | |
| Титан BT1, кованный | | | | | | | |
| растяжение-сжатие . . | 50,5 | 27,3 | 28,6 | — | — | — | 10 ⁷ |
| Титан ИМП-1 ¹⁾ | 95,0 | 47 | — | 50 | — | — | 10 ⁷ |
| Титан американского производства | 63,0 | 36 | 39 | — | 38 | — | 10 ⁷ |
| Сталь 50 | 80 | 42 | — | 10 | — | — | 5·10 ⁶ |
| Сталь СХЛ-1 ²⁾ | 60 | 33 | — | 16 | — | — | 5·10 ⁶ |
| Сталь 40ХН ³⁾ | 85 | 38 | — | 16 | — | — | 5·10 ⁶ |
| Нержавеющая сталь 2Х13 | 65 | 36 | 25 | 25 | — | — | 5·10 ⁶ |
| Нержавеющая сталь X18H9T: | | | | | | | |
| гладкие образцы | — | 28,8 | — | — | — | 23,4 | 10 ⁷ |
| надрезанные образцы . | 59 | 28,5 | — | — | — | 23,3 | 10 ⁷ |
| Сплав АМг-5В ⁴⁾ | 29 | 12 | — | 3 | — | — | 10 ⁷ |

¹⁾ Технически чистый титан, полученный гидридокальциевым методом.
²⁾ СХЛ-1 (C—0,16%; Mn—0,53%; Si—0,59%; P—0,030%; S—0,06%; Ni—0,39%; Cu—0,30%).
³⁾ 40ХН (C—0,42—0,5%; Si—0,17—0,37%; Mn—0,5—0,8%; Cu—0,45—0,75%; Ni—1,0—1,4%).
⁴⁾ АМг-5В (Mg—5,0%; Mn—0,45%; остальное Al).

Титан в напряженном состоянии коррозионно устойчив, однако только в водных средах. В некоторых безводных средах было обнаружено коррозионное растрескивание титана и его сплавов [104]—[106].

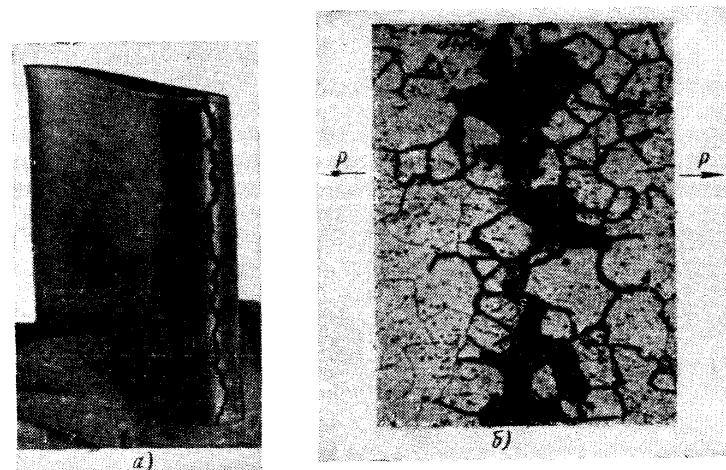
Например, в красной дымящей азотной кислоте уд. в. 1,60, содержащей 20% NO₂, при комнатной температуре обнаружено [104] коррозионное растрескивание образцов титана, нагруженных описанным выше способом, как для испытаний, обобщенных в табл. 34. При полном погружении образцов в кислоту время до растрескивания составляло 3—16 ч. В парах кислоты растрескивание также наблюдалось, но через более длительный промежуток времени. Растрескивание титана и его сварных швов в парах 99%-ной азотной кислоты описано в работе [93].

На фиг. 33, а показана коррозионная трещина на титановом образце, испытанном в красной дымящей азотной кислоте. Микроскопическое исследование показало, что растрескивание имеет межкристаллитный характер, что отчетливо видно на фиг. 33, б. Найдено, что добавка 1% NaBr в красную дымящую кислоту предотвращала растрескивание титана даже при испытаниях в течение нескольких недель.

Как уже говорилось, при анализе табл. 14 склонность титана и его сплава Ti—8% Mn к коррозионному растрескиванию увеличивается с повышением содержания NO₂ в кислоте и уменьшается с увеличением содержания воды. В кислоте, содержащей

до 20% NO₂, коррозионного растрескивания не происходит, если воды в ней содержится 1,3% и выше.

Бомбергером [143] было найдено, что сильное снижение скорости коррозии и уменьшение коррозионного растрескивания титана в дымящей азотной кислоте происходит при добавлении CuSO₄ (0,08—0,8%) и пропускании через раствор кислорода.



Фиг. 33. Коррозионное растрескивание титана $\times 2$ (а) и коррозионная трещина в титановом образце $\times 250$ (б) после испытания в красной дымящей азотной кислоте [104]:

— — — — — направление растягивающих напряжений.

В работе [144], однако, указывается, что защитная роль кислорода [143] объясняется тем, что при продувании кислорода через кислоту удаляется NO₂. Вакуумный отжиг при температуре 650°C для титана и при температуре 475°C для сплава Ti—8% Mn уменьшал их склонность к коррозионному растрескиванию.

Коррозионное растрескивание титана в растворах брома в метиловом спирте и в их парах было установлено Томашовым и Модестовой [96]. Опыты проводились с образцами, изготовленными из листового титана, отожженного при 500°C в течение 1 ч, имевшими форму разрывных образцов с рабочей частью 5×50×1 мм. Растяжение осуществлялось с помощью машины, описанной в работе [108]. Испытание проводилось в герметично закрытых полистироловых сосудах при температуре 18—20°C с ватерлинией, расположенной в средней части образца. В опытах

с 2%-ным раствором брома в метиловом спирте, предварительно перегнанным над прокаленной окисью меди, образцы разрушались в среднем за 6 ч при нагрузке 35 кг/мм^2 и за 44 ч при нагрузке 15 кг/мм^2 . Прочность исследуемого титана составляла $52,7 \text{ кг/мм}^2$. Разрыв происходил в верхней части образцов, расположенной в газовой фазе, но преимущественно в непосредственной близости к ватерлинии. Образцы разрывались с образованием большого количества межкристаллитных трещин (их общий вид представлен на фиг. 34). При нагрузках выше



Фиг. 34. Микрошлиф с участка титанового образца, расположенного при испытании над ватерлинией. 2%-ный раствор брома в метиловом спирте. Напряжение 35 кг/мм^2 . Образец разорвался непосредственно над ватерлинией через 6 ч. $\times 200$.
p — p — направление растягивающих напряжений.

35 кг/мм^2 и более коротком времени экспозиции разрушение происходило преимущественно в зоне раствора.

Причиной коррозионного растрескивания в парах и растворах брома с метиловым спиртом, как и в азотной кислоте, является избирательная межкристаллитная коррозия, ускоряемая воздействием напряжения. Окисные пленки, возникающие при взаимодействии титана со следами воды или с растворенным кислородом, разрушаются преимущественно и более интенсивно в концентраторах напряжения; это способствует развитию трещин. Межкристаллитная коррозия титана появляется и в отсутствие напряжения, как это описано в работе [102], см. также п. 7 данной главы.

В работе [105] обнаружено коррозионное растрескивание сварных швов из α -титанового сплава CA110AT, содержащего 5% Al + 2,5% Sn. Резервуар, изготовленный из этого сплава методом дуговой сварки с применением защитной атмосферы ар-

гона, подвергался гидростатическому испытанию. С этой целью в него был залит хлорированный углеводород, содержащий 0,017% HCl. После заполнения резервуара этой жидкостью он медленно нагревался (в течение 8 ч) до температуры 371°C . По достижении этой температуры было поднято давление, после чего в швах немедленно появились многочисленные разрушения. Трещины распространялись в направлении, перпендикулярном направлению растягивающих напряжений. Причиной разрушения швов было их коррозионное растрескивание, так как лабораторными испытаниями было установлено, что сварные образцы этого сплава, полностью освобожденные от внешних и внутренних напряжений, в этой среде не растрескиваются.

Имеются сведения [106], [109] о коррозионном растрескивании титана в расплавленном кадмии, а также на воздухе при нагревании до температуры 260°C и наличии на его поверхности сульфидных кристаллов NaCl, т. е. при температуре ниже точки плавления хлористого натрия.

Итак, в напряженном состоянии титан и его сплавы практически не подвержены коррозионному растрескиванию в водных средах. Это тесно связано со значительно меньшей склонностью титана к питтингообразованию и межкристаллитной коррозии, чем, например, у стали, магниевых и алюминиевых сплавов. Здесь основную роль играет высокая анодная поляризуемость титана и его сплавов даже в кислых средах и уже при небольших плотностях тока (подробнее см. главу IV). На титане или любом его сплаве возникающая по той или иной причине микротрещина, появление которой сопровождается разрушением окисных пленок и возникновением высокой анодной плотности тока, может очень легко задерживаться в своем росте вследствие ее анодной пассивации. Только при наличии более высоких растягивающих напряжений, когда линейная скорость роста трещины достаточно велика, она может беспрепятственно развиваться. Отсутствие коррозионного растрескивания титана в водных средах можно объяснить тем, что линейная скорость образования окисной пленки на титане в результате взаимодействия его с водой в этих средах значительно выше, чем линейная скорость возможного распространения коррозионной трещины.

Томашовым и Модестовой [96] было установлено появление трещин на сплаве титана BT5, корродировавшем (в активном состоянии) с водородной деполяризацией в серной и соляной кислотах. Найдено, что причиной появления трещин является наводороживание этого сплава в процессе коррозии. В связи с этим были выполнены исследования наводороживания титана и его сплавов при коррозии и катодной поляризации и влияния водорода на коррозионное растрескивание титана.

4. НАВОДОРОЖИВАНИЕ ТИТАНОВЫХ СПЛАВОВ В ВОДНЫХ СРЕДАХ

Наводороживание титана и его сплавов оказывается возможным и при низких температурах, например, при травлении сплавов в кислотах с целью удаления окисной пленки, а также при обычной коррозии, при контактной коррозии с менее благородными металлами или в условиях катодной поляризации внешним током. Необходимым условием наводороживания титана в водных средах является, естественно, наличие процесса разряда ионов водорода. Наличие внешних или внутренних напряжений ускоряет наводороживание и может привести к появлению трещин и хрупкому разрушению металла. Наводороживанию особенно легко должны подвергаться сплавы, содержащие β -фазу, так как коэффициент диффузии водорода в β -фазе выше, чем в α -фазе [110].

Поглощение водорода при коррозии или катодной поляризации титана складывается из процесса разряда ионов водорода до атомов с последующей диффузией части атомов водорода внутрь металла. Благодаря малой растворимости водорода при комнатной температуре (0,002 вес. %) [112] и низкому коэффициенту его диффузии¹ $D_{\alpha\text{Ti}} \approx 2 \cdot 10^{-11} \text{ см}^2/\text{сек}$ на поверхности титана в процессе коррозии или катодной поляризации возникает чисто гидридный слой — γ -фаза, обладающий меньшей скоростью растворения в неокислительных кислотах, чем чистый титан [200]. Образование тонкой гидридной пленки при кратковременном погружении титана в кислоты было установлено методом электронной дифракции [48], [52]. Наличие гидридных слоев толщиной до 5—7 мк, возникающих при длительном пребывании титана в кислотах (10%-ной HCl), наблюдалось на титановых шлифах непосредственно в микроскоп [96]. Толщина гидридного слоя при этом помимо состава коррозионной среды и продолжительности коррозии в значительной степени зависит от химического состава сплава. Состав и механические свойства исследовавшихся сплавов приводятся в табл. 36. Сплавы были выплавлены из губки одного сорта, прокатаны в листы и отожжены. Поскольку коррозия титана (см. п. 2 главы IV) и особенно сплава ВТ5 в ряде концентраций серной кислоты резко усиливается при наложении катодной поляризации катодное наводороживание титана и сплава ВТ5 проводилось в растворе 0,03 н. $\text{H}_2\text{SO}_4 + 0,5 \text{ н. Na}_2\text{SO}_4$ при температуре 25°С.

В этом растворе титан и сплав ВТ5 практически не корродируют как при отсутствии, так и при наложении катодной поляризации, растворение гидридного слоя практически исключено.

¹ Коэффициент диффузии водорода в титане рассчитан по данным [110] для температуры 25° путем экстраполяции с использованием уравнения для коэффициента диффузии в зависимости от температуры в интервале 500—800°.

С целью устранения непрерывных изменений pH раствора у образца опыты проводились без разделения катодного и анодного пространства. Количество поглощенного водорода определялось методом вакуумного отжига при температуре 1000°С. Толщина

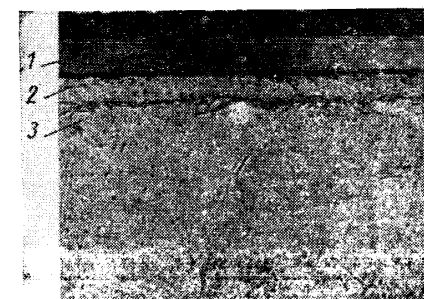
гидридного слоя определялась на шлифах с помощью металл-микроскопа. Чтобы устранить при шлифовании выкрашивание хрупкого гидридного слоя и исключить возникновение завала у края образца, образец перед изготовлением шлифа покрывался гальванически слоем никеля. На

Таблица 36
Химический состав и предел прочности исследуемых титановых сплавов

| Марка сплава | Содержание легирующих компонентов и примесей в вес. % | | | | Прочность σ_B в кг/мм ² |
|--------------|---|------|-------|-------|---|
| | Al | O | H | N | |
| BT1 | — | 0,16 | 0,010 | 0,008 | 44,8 |
| BT1-2 | — | 0,22 | 0,008 | 0,017 | 70,6 |
| BT5 | 4,35 | 0,08 | 0,007 | 0,008 | 93,4 |

фиг. 35 представлен вид гидридного слоя. Гидридный слой отличается высокой твердостью и хрупкостью. Твердость гидридного слоя, измеренная на приборе ПМТ-3 при нагрузке 10 г, составляет 250 кг/мм², а твердость основного металла 140 кг/мм².

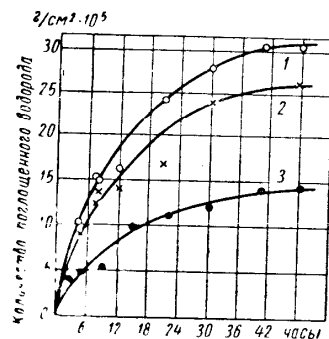
На фиг. 36 представлено изменение во времени количества водорода, поглощенного 1 см² поверхности титана ВТ1 (кривая 1), титана ВТ1-2 с повышенным содержанием кислорода (кривая 2) и сплава ВТ5 (кривая 3) в указанном растворе при плотности катодного тока, равной 80 ма/см². Толщина образца 1,3 мм. Как видно из фигуры, скорость поглощения водорода, характеризующаяся тангенсом наклона кривых, снижается во времени. Титан ВТ1, содержащий 0,16% кислорода (кривая 1), имеет заметно большую скорость поглощения водорода, чем титан (ВТ1-2), содержащий 0,22% кислорода (кривая 2). В еще большей степени снижает наводороживание алюминий, введенный в титан в количестве 4,35% (сплав ВТ5). Так, количество водорода, поглощенного в течение 48 ч титаном, содержащим 0,16% кислорода, составляет $30 \cdot 10^{-5} \text{ г/см}^2$, титаном,



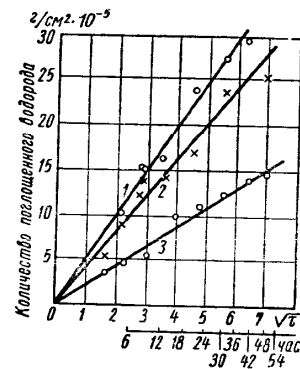
Фиг. 35. Микрофотография шлифа титанового образца после катодной поляризации в течение 16 ч при плотности тока 80 ма/см². $\times 315$.

1 — основной металл, титан; 2 — слой гидрида; 3 — слой никеля.

содержащим 0,22% кислорода, $26 \cdot 10^{-5} \text{ г/см}^2$, и титаном, содержащим 4,35% алюминия, $14 \cdot 10^{-5} \text{ г/см}^2$. Кривые, выражающие зависимость наводороживания от времени, спрямляются в координатах: количество поглощенного водорода квадратный корень из времени (фиг. 37). Иначе говоря, зависимость катодного наводороживания от времени подчиняется закону квадратичной параболы.



Фиг. 36. Кинетические кривые поглощения водорода образцом при катодной поляризации в растворе 0,03 н. $\text{H}_2\text{SO}_4 + 0,5 \text{ н. Na}_2\text{SO}_4$ при плотности тока $i = 80 \text{ ма/см}^2$:
1 — титан ВТ1; 2 — титан с повышенным содержанием кислорода ВТ1-2; 3 — сплав ВТ5.



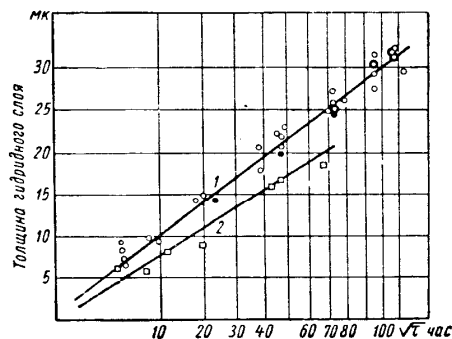
Фиг. 37. Зависимость количества водорода, поглощенного 1 см^2 поверхности образца от корня квадратного из времени поляризации (условия поляризации те же, что на фиг. 36):
1 — титан ВТ1; 2 — титан с повышенным содержанием кислорода ВТ1-2; 3 — титановый сплав ВТ5.

Как можно видеть из фиг. 38, характер зависимости увеличения толщины гидридного слоя от времени поляризации, как и количество поглощенного водорода, подчиняется закону квадратичной параболы. Увеличение содержания кислорода в титане или присадка к титану алюминия уменьшает толщину гидридного слоя. В среднем гидридный слой на сплаве ВТ5 примерно в 2 раза тоньше, чем на титане.

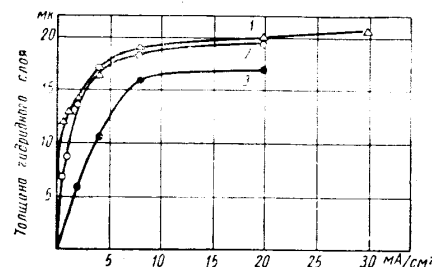
Прямолинейная зависимость толщины гидридного слоя от корня квадратного из времени поляризации говорит о том, что гидридный слой растет в соответствии с диффузионным законом роста новой фазы [112] $\delta = 2b\sqrt{D_1\tau}$, где δ — толщина слоя гидроксида; D_1 — коэффициент диффузии; τ — время; b — постоянная. Тот факт, что изменение количества поглощенного водорода и толщины гидридного слоя подчиняется одной временной закономерности, позволяет считать, что весь поглощенный водород

при катодном наводороживании титана сосредоточивается практически в гидридном слое.

Представляет значительный интерес установление зависимости наводороживания от плотности тока. Как можно видеть из фиг. 38, изменение плотности тока от 80 до 20 ма/см^2 почти не снижает толщины гидридного слоя титана. Влияние плотности тока на толщину гидридного слоя невелико и при $20-80 \text{ ма/см}^2$ практически укладывается в пределы ошибок опыта. Влияние сравнительно малых плотностей тока $1-10 \text{ ма/см}^2$ на наводороживание титана исследовалось при разделении катодного и анодного пространства, чтобы устранить расход тока на восстановление кислорода, выделяющегося на платиновом аноде. Опыты проводились в растворах 3 н. H_2SO_4 , 3 н. HCl и 1 н. КОН. Продолжительность опытов 48 ч. Из фиг. 39 можно видеть, что наводороживание в щелочной среде несколько ниже, чем в кислых средах. Это, по-видимому, может быть связано с более окисленным состоянием поверхности металла в щелочной среде.



Фиг. 38. Зависимость толщины гидридного слоя от корня квадратного из времени поляризации в растворе 0,3 н. $\text{H}_2\text{SO}_4 + 0,5 \text{ н. Na}_2\text{SO}_4$:
1 — титан ВТ1, плотности катодного тока: ○ — 80; ◎ — 40; ● — 20 ма/см^2 ; 2 — титан с повышенным содержанием кислорода ВТ1-2; □ — плотность катодного тока 80 ма/см^2 .



Фиг. 39. Зависимость толщины гидридного слоя на титане от плотности катодного тока в различных средах. Продолжительность опыта 48 ч:
1 — 3 н. H_2SO_4 ; 2 — 3 н. HCl ; 3 — 1 н. КОН.

При увеличении плотности тока выше 10 ма/см^2 количество атомов водорода, диффундирующих за одно и то же время внутрь металла, почти не изменяется. Объясняется это тем, что поверх-

ностная концентрация водорода на внешней стороне гидридного слоя, от которой должна зависеть скорость диффузии водорода, остается практически неизменной. Иначе говоря, при плотностях тока выше 10 ма/см^2 внешняя поверхность титана уже насыщена водородом, и основным контролирующим фактором является скорость диффузии водорода внутри гидрида и металла.

Образующийся при катодной поляризации резко очерченный (см. фиг. 35) гидридный слой при нагреве образца легко рассасывается вследствие диффузии водорода из гидрида в глубь металла. Так, если образцы сплава ВТ5 с гидридным слоем толщиной 8 мк или образцы титана со слоем 8—20 мк нагревать при температуре 300°C в течение 2 ч (нагрев на воздухе), то гидридный слой полностью исчезает. На шлифах титановых образцов (см. фиг. 40) в этом случае можно видеть разбросанные по сечению гидриды титана, которых до отжига не было. На сплаве ВТ5, благодаря высокой растворимости водорода, гидриды титана после отжига обнаружены не были.



Фиг. 40. Микрофотография шлифа титанового образца после 2-часового отжига при температуре 300°C . Перед отжигом на образце был гидридный слой толщиной 8 мк. $\times 660$. Гидрид при охлаждении образца выделяется в виде тонких иголок.

сплава. Так, в работе [113] было отмечено, что в условиях катодного наводороживания глубина проникновения водорода в титан с игольчатой α -структурой больше, чем в титан с равноосной α -структурой. Далее, в той же работе, показано, что сплав титана с 7% Мп, содержащий после соответствующей термообработки 25% α -фазы в β -матрице, в условиях катодной поляризации поглощал водород меньше, чем тот же сплав, содержащий после закалки только β -фазу. Можно полагать, что повышенное поглощение водорода титановыми сплавами с увеличенным содержанием β -фазы обусловлено главным образом большим коэффициентом диффузии водорода в β -фазе [110].

5. ВЛИЯНИЕ НАВОДОРОЖИВАНИЯ НА ПОВЕДЕНИЕ ТИТАНОВЫХ СПЛАВОВ ПРИ КОРРОЗИИ ИХ В НАПРЯЖЕННОМ СОСТОЯНИИ

Наличие водорода в α -сплавах и в сплавах с $\alpha + \beta$ -структурой, снижая пластичность сплавов, не снижает, как правило, их прочности [114]. Наличие водорода в α -сплавах отражается, в основном, на снижении ударной вязкости и в меньшей степени на уменьшении относительного сужения или удлинения. Водород, присутствующий в $\alpha + \beta$ -сплавах, снижает главным образом относительное сужение и удлинение (при медленном растяжении образцов). Наличие водорода в β -сплавах почти не отражается на их пластичности.

Поскольку водород не снижает, как правило, прочности титановых сплавов и они имеют низкий коэффициент диффузии водорода, то при совместном воздействии коррозии и напряжения не следует ожидать резко выраженного ускоряющего влияния наводороживания на хрупкое разрушение титановых сплавов, подобно тому, как это наблюдается в некоторых случаях на стали. Тем не менее, появление хрупкости в поверхностном слое титанового сплава благодаря поглощению водорода при длительной коррозии металла в напряженном состоянии, особенно при наличии деформации металла, может привести к развитию микротрещин и преждевременному разрушению также и титановых сплавов.

Образование трещин, вызванных наводороживанием титанового сплава при коррозии под напряжением в относительно разбавленных растворах соляной и серной кислот, наблюдалось в работе [96] на сплаве системы Ti—Al (ВТ5).

Для исследования были взяты сплав ВТ5 промышленного выпуска и титан ВТ1 стандартного состава. Механические свойства их приведены в табл. 37.

Растягивающее напряжение осуществлялось с помощью машины, построенной по принципу рычага первого рода [108]. Образцы вырезались из листа толщиной 1 мм поперек прокатки и имели форму разрывных образцов с шириной рабочей части 5 мм и длиной 50 мм.

При коррозии под напряжением 72 кг/мм^2 и ниже в относительно разбавленных растворах 5,3- и 10%-ной соляной, 7,3- и 12,9%-ной серной кислоты образцы сплава ВТ5 в отличие от титана разрушались хрупко с большим количеством трещин. Хрупкое разрушение сплава ВТ5 наблюдается также в 60%-ном

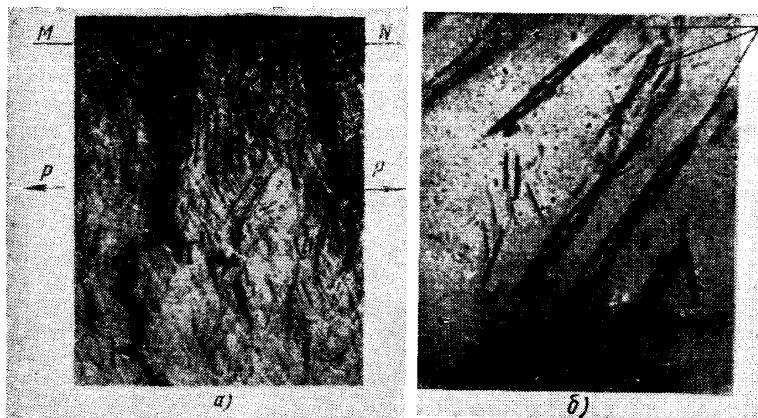
Таблица 37

Механические свойства сплавов ВТ1 и ВТ5

| Марка сплава | Предел прочности в кг/мм^2 | Относительное сужение в % | Относительное удлинение в % |
|--------------|-------------------------------------|---------------------------|-----------------------------|
| ВТ1 | 52,7 | 49,2 | 24,2 |
| ВТ5 | 94,8 | 40,3 | 15,1 |

растворе серной кислоты. Наличие алюминия в сплаве ВТ5, снижая пластичность сплава, способствует тем самым распространению микротрещин, вызванных образованием гидроксида титана.

Общий вид трещин представлен на фиг. 41, а. Было установлено, что при коррозии титана и сплава ВТ5 образование гидроксида не ограничивается только поверхностным слоем, как для



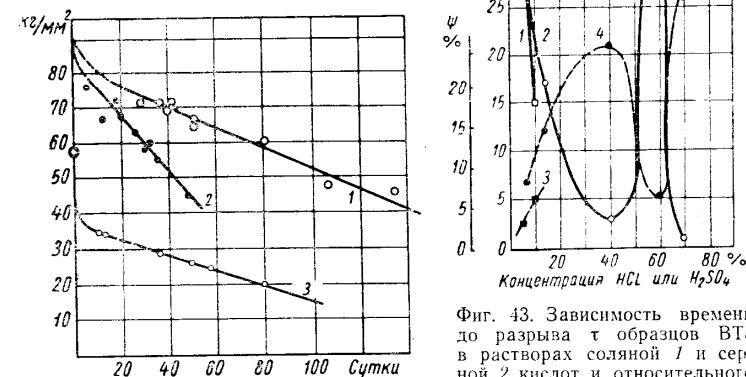
Фиг. 41. Микрофотографии продольных шлифов края образца сплава ВТ5 при коррозии под напряжением 72 кг/мм^2 в растворе 5,3% HCl . Время до разрыва 35 суток:

а — гидриды титана; ($\times 315$) вблизи места разрыва; $P-P$ — направление приложенного напряжения; MN — граница поверхности образца, шлиф не травлен. $\times 315$; б — иглы гидроксида титана ($\times 1625$), место шлифа рядом с трещиной на расстоянии около 200 мк от края образца.

ненапряженного растяжением титана (фиг. 35), но также происходит и по трещинам и плоскостям скольжения. На микрофотографии хорошо видны гидриды титана. Наклонные штрихи на фиг. 41, а являются гидроксидами титана, выпавшими по плоскостям скольжения. Выпадение гидридов титана по плоскостям скольжения особенно хорошо видно при увеличении 1625 (см. фиг. 41, б).

Зависимость времени до разрушения образцов от растягивающего напряжения для титана и сплава ВТ5 в кислотах приведены на фиг. 42. Прямолинейный характер зависимости времени до разрыва образцов от нагрузки, не характерный в исследуемых интервалах напряжений для типичного коррозионного растрескивания, говорит о том, что разрыв образцов в данных условиях, помимо образования трещин, в значительной степени обусловлен уменьшением рабочего сечения образцов вследствие общей коррозии.

На фиг. 43 приведена экспериментально установленная для титана ВТ1 и сплава ВТ5 зависимость времени до разрыва (сплошные кривые) и относительного сужения сечения образцов (пунктирные кривые) от концентрации соляной (5—10%-ной) и серной (7—70%-ной) кислот. Видно, что время до разрыва уменьшается с увеличением коррозионной агрессивности кислоты, т. е., как правило, с увеличением ее кон-



Фиг. 42. Время до разрыва образцов в зависимости от нагрузки:

1 — ВТ5 в растворе 5,3% HCl ; 2 — ВТ5 в растворе 10% HCl ; 3 — ВТ5 в растворе 10% HCl . Пунктир — экстраполяция кривых на предел прочности сплава.

Фиг. 43. Зависимость времени до разрыва τ образцов ВТ5 в растворах соляной 1 и серной 2 кислот и относительного сужения ψ в соляной 3 и серной 4 кислотах от концентрации соответствующих кислот. Напряжение 72 кг/мм^2 .

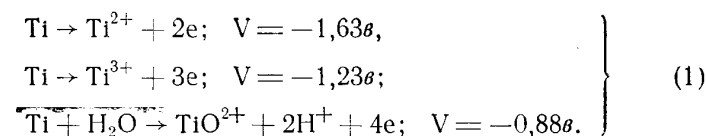
центрации. Исключением является 60%-ная серная кислота, для которой, как известно, имеется минимум скорости коррозии титана (см. п. 5 главы I). Наоборот, величина относительного сужения сечения образцов, характеризующая степень пластичности разрыва, повышается с увеличением агрессивности кислоты. Более пластичному разрыву образцов в растворах с большей скоростью коррозии способствует то обстоятельство, что в этих растворах образцы меньше наводороживаются, несмотря на близкие значения весовых потерь к моменту их разрыва. Так, толщина гидридного слоя на образцах, порвавшихся в 40%-ной серной кислоте составляла меньше 1 мк, а на образцах, порвавшихся в 7,3%-ной H_2SO_4 , — около 4 мк. Быстро разрываясь, образцы меньшее время подвержены воздействию напряжения, которое способствует проникновению водорода в глубь металла.

В отличие от образцов сплава ВТ5 образцы титана ВТ1 в 10%-ной HCl разрывались пластично, несмотря на несколько

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ПАССИВНОСТЬ ТИТАНА

1. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПОТЕНЦИАЛЫ

Стандартный электродный потенциал металла является одной из основных его электрохимических характеристик, определяющий, в частности, степень его термодинамической стабильности. Стандартные электродные потенциалы ионизации атомов титана, рассчитанные по изменению свободных энергий процессов, даются обычно для электродных реакций [115], [116]:



меньшую скорость коррозии и большее наводороживание. Таким образом, в условиях возможности образования гидридов титана в сплаве, как, например, при коррозии сплава в кислотах или катодной поляризации, наблюдается более резкое охрупчивание сплава ВТ5 по сравнению с чистым титаном.

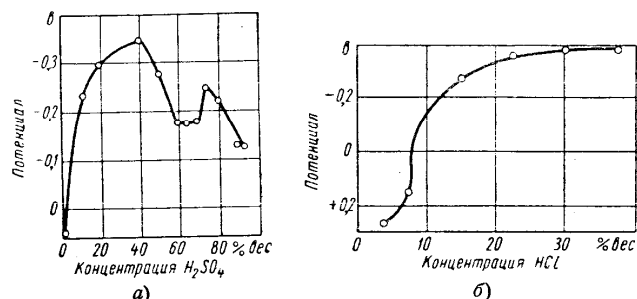
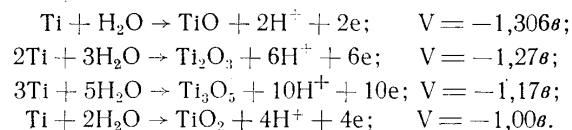
Механизм развития трещин при коррозионном растрескивании титана и его сплавов в разбавленных растворах кислот представляется следующим образом: трещины, возникающие под влиянием растягивающих напряжений образца в хрупком гидридном слое и проникающие в основной металл, создают надрез-концентратор напряжения. По этим первичным трещинам ускоряется проникновение водорода в глубь металла, так как образующийся вследствие протекания коррозионного процесса водород может выделяться не только на поверхности образца, но и непосредственно в трещине.

На напряженных растяжением образцах титана и его сплавов по плоскостям скольжения образуются хрупкие гидриды, обладающие повышенным удельным объемом. Это способствует дальнейшему образованию и продвижению микротрещин по плоскостям скольжения. В макромасштабе результирующая трещина разрушения будет иметь направление, соответствующее в общем плоскости, перпендикулярной направлению растягивающих напряжений.

Из этих данных следует, что титан термодинамически весьма нестабилен, так как потенциалы ионизации атома титана значительно более отрицательны, чем стандартный потенциал водородного электрода ($V_n = 0$). В соответствии с этими значениями потенциалов титан должен вытеснять водород из воды. Однако он не растворяется не только в воде, но и в разбавленных растворах кислот. Наиболее вероятной причиной нахождения титана в этих средах в пассивном состоянии является образование на его поверхности защитной пленки, нерастворимой в воде и в разбавленных кислотах, исключающей прямой контакт между электролитом и металлом. Состав этой пленки изменяется в зависимости от внешних условий.

Предположение о пленочном механизме пассивности титана является вполне вероятным, потому что потенциалы образования, например окислов титана, имеют значения значительно более отрицательные, чем стационарные потенциалы титана (фиг. 44 и табл. 38) в активном и тем более в пассивном состояниях и водных растворах электролитов.

Окисление титана: по-видимому, происходит по реакциям [117]:



Фиг. 44. Зависимость электродного потенциала титана от концентрации: а — серной кислоты (атмосфера воздуха, 40°) [46]; б — соляной кислоты (атмосфера воздуха, 35°) [43].

На фиг. 44 представлены зависимости стационарных потенциалов титана от концентрации серной и соляной кислот.

Таблица 38

Потенциал титана в плавиковой кислоте различных концентраций [51]

| Концентрация кислоты (н.) | Потенциал титана в в |
|---------------------------|----------------------|
| 0,0125 | —0,646 |
| 0,025 | —0,637 |
| 0,05 | —0,656 |
| 0,1 | —0,699 |
| 0,2 | —0,778 |
| 0,3 | —0,769 |
| 0,4 | —0,758 |
| 0,5 | —0,767 |
| 0,6 | —0,770 |
| 0,8 | —0,768 |
| 1,0 | —0,769 |

По своему характеру они близки к зависимостям скорости коррозии от концентрации кислот (см. пп. 5, 6 главы I).

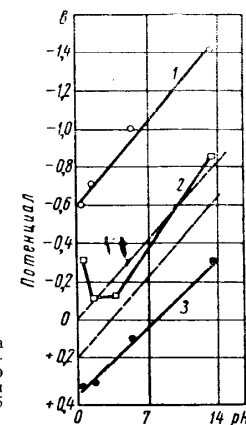
Если разбавленные до 5%-ной концентрации растворы серной и соляной кислот соприкасаются с воздухом, то титан в этих растворах имеет потенциал значительно более положительный, чем потенциал водородного электрода. Поэтому коррозия с водородной деполяризацией в этих условиях невозможна, металл находится в пассивном состоянии. В кислотах концентраций 10% и выше (при тех же внешних условиях) титан находится в активном состоянии, так как пленка начинает разрушаться, и потенциал его значительно более отрицательный, чем потенциал водородного электрода.

В этих условиях возможна коррозия титана с водородной деполяризацией. По мере повышения концентрации (до 40%) соляной и серной кислот потенциал титана смещается в отрицательную сторону, что свидетельствует о боль-

шем облегчении анодного процесса растворения титана по сравнению с катодным, что опять-таки объясняется изменениями в защитных свойствах пленки.

В серной кислоте концентраций 50—70% потенциал титана более положителен, чем в 40%-ной кислоте, что связано с преимущественным затормаживанием анодного процесса вследствие наступления пассивации после непродолжительного коррозионного растворения.

Дальнейшее повышение концентрации кислоты до 70—80% вызывает смещение потенциала в отрицательную сторону, так как в этих условиях титан не может пассивироваться. Более положительные значения потенциалов в кислоте этих концентраций по сравнению с потенциалами в 20—50%-ной H_2SO_4 объясняется появлением нового катодного процесса — восстановления серной кислоты до молекулярной серы и сероводорода, а в очень концентрированной кислоте (более 90%) также и затруднением анодного процесса



Фиг. 45. Зависимость стационарного потенциала титана от pH:

1 — при зачистке поверхности (независимо атмосфера воздуха или аргона); 2 — после зачистки в атмосфере аргона; 3 — после зачистки в атмосфере воздуха. Пунктиром показано изменение потенциала водородного электрода с изменением pH при давлении водорода 1 атм (верхняя кривая) и 10^{-5} атм (нижняя кривая).

растворения титана вследствие образования на его поверхности окисной пленки состава Ti_2O_3 .

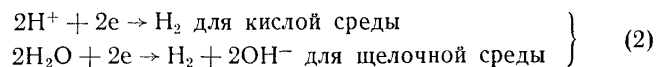
Потенциалы титана в плавиковой кислоте, наиболее агрессивной из всех кислот по отношению к нему, значительно более отрицательны, чем в серной и соляной кислотах, что можно объяснить эффективным разрушением защитных пленок на титане ионами фтора.

На фиг. 45 представлены зависимости стационарного потенциала титана от pH растворов в условиях непрерывной зачистки (постоянного обновления) поверхности под раствором, а также потенциалов, устанавливающихся после зачистки поверхности. Опыты проводились в атмосфере воздуха или аргона. Зачистка поверхности осуществлялась на приборе, описанном в работах [118], [119].

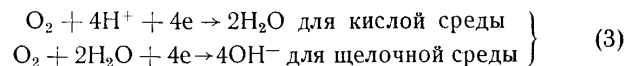
На активной поверхности титана в условиях непрерывной ее зачистки в растворе, соприкасающемся с воздухом, протекает ряд электрохимических реакций. Анодным процессом растворения титана является реакция $\text{Ti} \rightarrow \text{Ti}^{3+} + 3\text{e}$ (см. п. 3 этой главы).

Катодными процессами являются:

водородная деполяризация



и кислородная деполяризация



Так как потенциал титана при зачистке значительно более отрицателен, чем потенциал водородного электрода, то кислородная деполяризация оказывает малое влияние на стационарный потенциал металла. В этих условиях стационарный потенциал титана будет определяться кинетикой протекания анодного процесса растворения металла по второй формуле (1) и катодного процесса по формулам (2). Обратными реакциями ионизации атомов водорода ($V_{\text{H}}=0$) и восстановления ионов титана можно пренебречь, так как стационарный потенциал титана при зачистке далек от равновесных потенциалов соответствующих реакций [см. фиг. 45, а также формулы (1)].

Для такого случая стационарный потенциал металла выражается [120] формулой

$$V_{\text{ст}} = A + \frac{RT}{(\alpha_1 + \beta_2)F} \ln [\text{H}^+],$$

где A — постоянная; α_1 и β_2 — коэффициенты в показателе степени экспоненциального множителя в формулах, определяющих зависимость скорости электродного процесса от потенциала; R , T , F — обозначения газовой постоянной, температуры и постоянной Фарадея.

Исходя из этой формулы, следует ожидать, что потенциал титана должен линейно разблагораживаться с ростом pH. Коэффициенты α_1 и β_2 являются правильными дробями, близкими к 0,5 [120]. Следовательно, угловой коэффициент наклона прямой должен быть равен 0,058 (учитывая соответствующие значения R , T , F), т. е. должен быть близок к величине углового коэффициента для водородного электрода.

Экспериментальные результаты (фиг. 45) подтверждают этот вывод. Потенциал титана при зачистке поверхности линейно разблагораживается с ростом pH. Наклон прямой около 0,06, т. е. очень близок к теоретическому значению.

В пределах исследованной области pH 0,3—13,8, если раствор соприкасается с атмосферой воздуха, титан находится в пассивном состоянии и является практически инертным электродом. Потенциал титана в этих условиях, как отмечалось А. Я. Шата-

ловым [121], фактически приводится к потенциалу кислородного электрода (при давлении O_2 , равном 0,21 атм). Однако этот потенциал не совпадает с потенциалом кислородного электрода. Причиной такого отклонения могут служить наличие собственного коррозионного растворения металла (так как титан не может быть полностью инертным, особенно в кислой области pH), а также наличие в растворе посторонних примесей. Из фиг. 45 видно, что потенциал титана в пассивном состоянии, устанавливающийся после зачистки в растворах, соприкасающихся с атмосферой воздуха, линейно разблагораживается с ростом pH, как и потенциал кислородного электрода. Наклон прямой в этом случае равен 0,05, т. е. близок к теоретическому значению (0,058) этого коэффициента для кислородного электрода.

Стационарный потенциал титана, устанавливающийся после зачистки в растворах, не содержащих кислорода (атмосфера аргона), также примерно линейно разблагораживается с ростом pH в пределах 1,6—13,8. В этих условиях на титане устанавливается потенциал, близкий к потенциалу водородного электрода. В более кислой области pH 0,3, если коррозионная среда не содержит кислорода, наблюдается сильное разблагораживание потенциала титана. В этом случае титан находится в активном состоянии и не является инертным электродом. Потенциал его поэтому не определяется условиями равновесия водородного электрода.

Потенциалы титана во всех растворах кислот в активном состоянии (см. фиг. 44) очень сильно сдвинуты в положительную сторону от равновесных потенциалов электродных реакций (1). Таким образом, измеряемые потенциалы титана в кислотах являются стационарными, а не равновесными, хотя при длительной коррозии в растворе накапливается большое количество ионов титана.

2. КАТОДНАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ

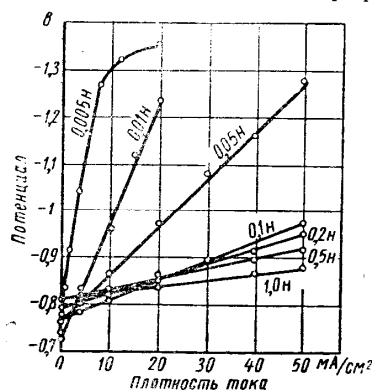
Исследование процессов выделения водорода и его перенапряжения на титане имеют большое значение, так как коррозия титана в активном состоянии протекает с водородной деполяризацией. Перенапряжение водорода на титане изучалось в ряде работ [122]—[125].

Хаккерман и Холл [122] нашли, что в растворах NaCl зависимость между перенапряжением водорода η и логарифмом плотности тока i линейна (Тафелевская зависимость): $\eta = a + b \ln i$.

Страуманис, Ши и Шлектон [123] нашли, что Тафелевская зависимость перенапряжения водорода от плотности тока наблюдается для растворов: КОН, NaOH (0,1—1 н.); CH_3COOH и CF_3COOH (1 н.), т. е. для сред, в которых титан обладает высокой коррозионной стойкостью, а также для растворов HBr

(до 4 н.); H_2SO_4 (до 10 н.); HCl до 4 н. концентраций, где скорость коррозии его не очень велика.

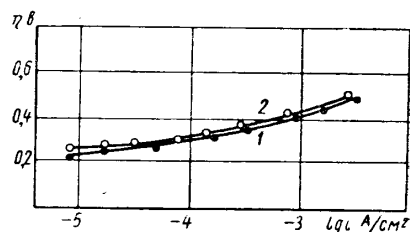
Для фтористоводородной кислоты, где титан растворяется с высокой скоростью, логарифмическая зависимость между перенапряжением и током была



Фиг. 46. Катодные поляризационные кривые титана в растворах фосфорной кислоты в присутствии воздуха 25° [123].

Тафелевская зависимость при катодной поляризации титана соблюдалась в серной кислоте концентраций 0,01—10 н., в кислых и щелочных растворах Na_2SO_4 , а также в соляной кислоте 1—6 н. На фиг. 47 приведены поляризационные кривые для титана в 1 н. растворах серной и соляной кислот. Отклонение от Тафелевского закона

получено только при поляризации слабыми токами вблизи стационарного потенциала. Это изменение характера зависимости является следствием протекания на поверхности металла реакции ионизации атомов титана со скоростью, близкой к скорости катодного процесса выделения водорода. Как было показано в работе [120], если скорости каждой из этих реакций изменяются с изменением потенциала по экспоненциальному закону, то при значениях потенциала, близких к стационарному, зависимость внешнего тока от



Фиг. 47. Перенапряжение водорода на титане в 1 н. растворах кислот, в атмосфере водорода [124]:
1 — серная; 2 — соляная.

перенапряжением и током была получена только в очень разбавленных растворах до 0,005 н. концентрации. Для кислоты более высокой концентрации наблюдалась линейная зависимость между потенциалом металла и внешним поляризационным током (фиг. 46) [123]. Линейная зависимость наблюдалась также и для соляной кислоты концентраций выше 4 н. Из этих соотношений авторами [123] делается ошибочное заключение о несоблюдении в этих случаях Тафелевской зависимости между перенапряжением и логарифмом плотности тока.

Колотыркиным и Петровым [124] было установлено, что

потенциала должна быть линейной. Аналогичное объяснение можно дать и линейной зависимости между потенциалом и плотностью тока в растворах фтористоводородной кислоты, так как в этом случае поляризационные токи были сравнимы с токами коррозии при саморастворении титана [124].

С повышением концентрации кислоты перенапряжение водорода на титане снижается. При плотности тока 1 ма/см^2 зависимость между перенапряжением и pH выражается уравнением [124]:

$$\text{для серной кислоты} \quad \eta = 0,42 + 0,06\text{pH},$$

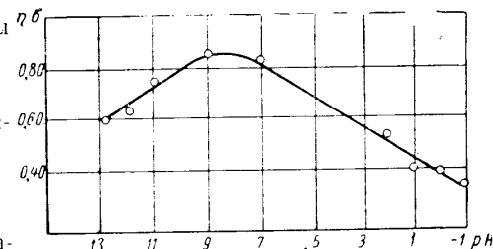
$$\text{для щелочных растворов} \quad \eta = 1,430 - 0,06\text{pH}.$$

Зависимость перенапряжения водорода от pH приведена на фиг. 48. Исходя из этой зависимости можно считать, что в кислых растворах электролитов выделение водорода осуществляется путем разряда ионов H_3O^+ , а в щелочных — молекул воды.

Исследование кинетики спада потенциала титана в щелочных растворах после выключения катодного поляризующего тока позволило Колотыркину и Петрову [124] сделать вывод о том, что на поверхности титана находится заметное количество адсорбированного водорода, концентрация которого возрастает по мере смещения потенциала в сторону отрицательных значений. При выключении катодного тока атомы водорода удаляются с поверхности титана путем либо рекомбинации с образованием молекулярного водорода, либо ионизации с переходом ионов водорода в раствор. Предполагается, что основным путем удаления адсорбированного водорода является его ионизация.

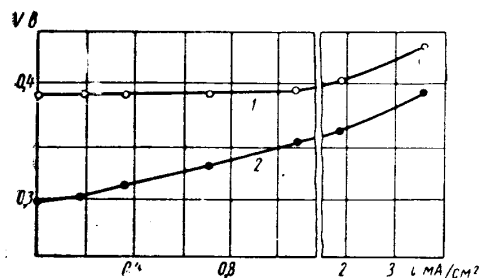
В работе [125] исследовано влияние фтористых солей и органических веществ на перенапряжение водорода на титане в растворе 0,1 н. HF . Добавка в эту кислоту фторидов NH_4F (1—8 М), KF (1—8 М) или NaF (0,02—1 М) вызывала значительное возрастание перенапряжения водорода. Особенно сильное влияние оказывали добавки NaF , затем KF и NH_4F . Перенапряжение водорода на титане повышали также добавки гуммиарабика, метиленовой сини и цитрата натрия [125].

Предполагается, что металлы, способные поглощать большое количество водорода, обладают низким перенапряжением



Фиг. 48. Зависимость перенапряжения водорода на титане от pH раствора ($i = 10^{-3} \text{ а/см}^2$) [124].

водорода, например палладий. Однако к титану это правило неприменимо. Постоянная a в уравнении Тафеля, по данным различных авторов [122]—[124], находится в пределах 0,82—1,30 в (для $i = 1 \text{ а/см}^2$). Это означает, что титан относится к металлам с высоким перенапряжением водорода, приближающимся к значениям перенапряжения на цинке, кадмии, олове и свинце [125]. Ток обмена адсорбированных атомов и ионов водорода на поверхности титана очень низок. По определению Стерна и Виссенберга [126] в 20%-ной H_2SO_4 , насыщенной водородом, он составлял всего $1,9 \cdot 10^{-12} \text{ а/см}^2$. Отметим, что на платине и палладии, обладающих низким, перенапряжением водорода, ток обмена в соляной кислоте составлял около 10^{-3} а/см^2 [127].



Фиг. 49. Катодная поляризация титана в 58%-ной H_2SO_4 (25°):

1 — чистая поверхность титана; 2 — титан после предварительной катодной поляризации в 0,1н. Na_2SO_4 током плотностью $6,5 \text{ ма/см}^2$, 2,5 ч.

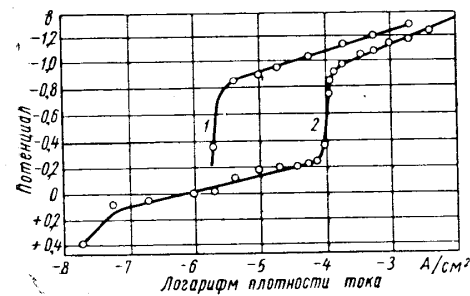
В процессе катодной поляризации поверхность титана насыщается водородом с образованием гидрида титана. Образование гидрида титана приводит к заметному снижению перенапряжения водорода (фиг. 49), в результате чего стационарный потенциал титана сдвигается в положительную сторону. Катодные поляризационные кривые для наводороженной и чистой поверхности титана имеют тенденцию к сближению, так как чистая поверхность титана также подвергается наводороживанию в процессе катодной поляризации.

Систематических исследований процесса перенапряжения ионизации кислорода на титане пока нет. Лишь в работе Хаккермана и Холла получена полная катодная поляризационная кривая для титана в области кислородной и водородной депаризаций. На этой кривой (фиг. 50) можно видеть два участка логарифмической зависимости, соответствующие областям водородного и кислородного перенапряжений. В последнем случае логарифмическая зависимость потенциала от плотности тока искажается при поляризации током малой плотности (менее 10^{-7} а/см^2). Перенапряжение ионизации кислорода на титане, как и перенапряжение водорода, довольно велико. Сравнивая результаты работы [122] с данными о перенапряжении кислорода для различных металлов, полученными Н. Д. Томашовым [128], с учетом различий рН растворов, использовавшихся в этих работах, можно сказать, что

перенапряжение кислорода на титане близко к перенапряжению на свинце.

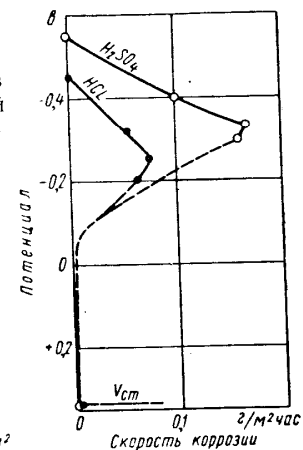
Суммируя все изложенное, можно заключить, что титан не является эффективным катодом вследствие высокого перенапряжения катодных реакций на его поверхности. Поэтому при контактировании его с более активными металлами скорость коррозии последних, хотя и возрастает, но не очень сильно (см. фиг. 29).

При катодной поляризации титана в кислых средах, где он находится в пассивном состоянии, например в 5%-ных растворах серной или соляной кислот (при свободном доступе воз-



Фиг. 50. Катодная поляризация титана в 0,5 М раствора NaCl 30°:

1 — обескислороженный раствор; 2 — аэрированный раствор по данным [122].



Фиг. 51. Зависимость скорости коррозии титана от потенциала в 5%-ных растворах серной или соляной кислот (25°).

духа и 25°С), пассивность его может нарушаться. На фиг. 51 приведена зависимость скорости коррозии титана от потенциала в 5%-ных растворах H_2SO_4 и HCl от величины задаваемого потенциала, который в данном опыте поддерживался вручную регулированием силы катодного поляризующего тока. В области неустойчивых значений потенциалов пунктиром показан наиболее вероятный ход кривой, исходя из вида потенциостатических анодных поляризационных кривых, подробно описанных в следующем разделе. Из данных фиг. 51 видно, что при смещении стационарного потенциала $V_{ст}$ в отрицательную сторону катодной поляризацией происходит активирование титана. Максимальная скорость коррозии наблюдается при потенциале около $-0,25 \div -0,3 \text{ в}$. При дальнейшем сдвиге потенциала в отрицательную сторону вследствие электрохимической защиты скорость коррозии снижается и при потенциалах около $-0,45 \div -0,5 \text{ в}$ достигается полная защита.

Таким образом, при катодной поляризации титана, находящегося в пассивном состоянии в кислых средах, можно наблюдать отрицательный защитный эффект. Этот эффект на титане может проявиться помимо катодной поляризации также и при контактировании его с электроотрицательными металлами. Проявлением отрицательного защитного эффекта объясняется активирование титана в разбавленных растворах серной и соляной кислот в паре с алюминием, а также в контакте с активным титаном, находящимся в щели при ограниченном доступе кислорода. Установившаяся скорость коррозии титана в паре с активным электроотрицательным металлом будет зависеть от стационарного электродного потенциала контактируемого металла, его поляризационных характеристик и соотношения площадей контактируемого металла и титана. Наиболее опасным будет случай, когда общий потенциал такой пары будет лежать около потенциала максимума коррозии титана на кривой: скорость коррозии — потенциала (фиг. 51), что, очевидно, будет соответствовать наибольшей скорости разрушения титана под влиянием анодного контакта.

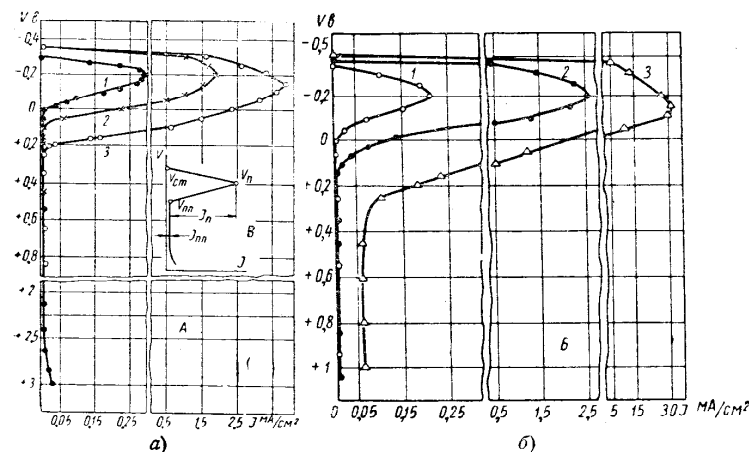
3. АНОДНАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ

Анодная поляризация в активных средах. В последние годы для исследования явления пассивности металлов стали широко использовать потенциостатический метод снятия анодных поляризационных кривых, который заключается в определении плотности внешнего поляризационного тока или скорости коррозии металла при каждом задаваемом постоянном значении потенциала, автоматически поддерживаемом электронным прибором [129]—[133]. Этот метод дает возможность исследовать электрохимические характеристики металла в области перехода из активного состояния в пассивное, и наоборот. При исследовании поляризации металла гальваностатическим методом (поддержание постоянной плотности тока) в этой области потенциал металла скачкообразно смещается в положительную сторону до потенциала выделения кислорода. Таким образом, исключается возможность изучения поведения металла в переходной области пассивно-активного состояния. Потенциостатическим методом, в частности, удается определить потенциал металла, при котором он начинает переходить из активного состояния в пассивное, и потенциал полного пассивирования.

На фиг. 52 представлены анодные поляризационные кривые, снятые потенциостатическим методом в серной и соляной кислотах различных концентраций [133]. Снятие поляризационных кривых проводилось на электронном потенциостате конструкции Института физической химии АН СССР [132]. Анодные поляризационные кривые во всех случаях поляризации как в серной, так и в соляной кислотах имеют одинаковый вид.

92

На этих кривых имеются следующие характерные точки (см. схему кривой на фиг. 52, б): V_{cm} — стационарный потенциал титана (при внешнем токе, равном нулю); V_n — потенциал начала пассивации, соответствующий максимальному току анодного растворения металла или току пассивирования J_n ; потенциал полной пассивации $V_{n,n}$, при котором устанавливается минимальный анодный ток $J_{n,n}$. При потенциалах более положительных, чем V_n , скорость анодного растворения металла



Фиг. 52. Потенциостатические анодные поляризационные кривые титана:

А — в серной кислоте, 25°; 1 — 40%-ная H_2SO_4 ; 2 — 60%-ная H_2SO_4 ; 3 — 70%-ная H_2SO_4 ; Б — в соляной кислоте 25°; 1 — 20%-ная HCl ; 2 — 30%-ная HCl ; 3 — 35%-ная HCl ; В — схематическая анодная поляризационная кривая [71].

уменьшается, а при более положительных, чем потенциал $V_{n,n}$, титан находится в пассивном состоянии. Потенциал полной пассивации $V_{n,n}$, таким образом, соответствует потенциалу перехода титана из активного состояния в пассивное.

Аналогичного типа анодные поляризационные кривые для титана получены в растворах плавиковой кислоты и в кислых средах, содержащих ионы фтора [134]—[201]. Эти кривые от кривых, полученных для титана в серной и соляной кислотах, отличаются, в основном, значительно большими плотностями тока пассивирования J_n и тока растворения в пассивном состоянии $J_{n,n}$.

Потенциостатические анодные поляризационные кривые для титана в активных восстановительных кислотах типичны для металлов и сплавов, склонных к пассивированию, например, железа, никеля и нержавеющей стали [130], [135], [136]. Важной особенностью титана является его способность к анодному пассивированию.

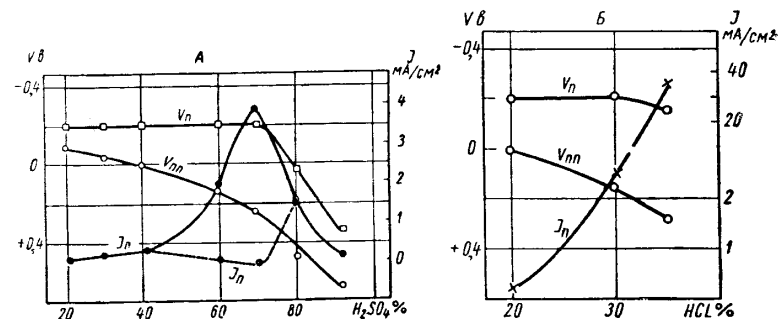
вированию в соляной кислоте, что сильно отличает его от перечисленных выше легкопассивирующихся металлов, не способных к анодной пассивности в кислых средах, содержащих ионы хлора. Кроме того, кривые анодной поляризации титана имеют еще существенное отличие от кривых, полученных для нержавеющей стали и хрома. У титана отсутствует область перепассивации, характерная для хрома и нержавеющей сталей.

Основными характеристиками, которые определяют склонность металла к пассивности, являются величина плотности анодного тока J_n , необходимого для пассивирования металла, и величины потенциалов V_n , $V_{n,n}$ начала и полной пассивации. Чем меньше плотность анодного тока пассивирования и чем отрицательнее величины V_n и $V_{n,n}$, тем металл более склонен к пассивности. Плотность анодного тока J_n , при которой наступает анодное пассивирование титана, невелика как в серной, так и в соляной кислотах. Она значительно меньше, чем J_n для нержавеющей стали, хрома, железа и никеля в соответствующих или близких условиях. Потенциалы V_n и $V_{n,n}$ титана значительно более отрицательны, чем для железа, никеля и нержавеющей стали. Однако хром имеет потенциал полной пассивации несколько более отрицательный, чем титан. Таким образом, по основным электрохимическим характеристикам, определяющим склонность металла к пассивности, титан следует отнести к металлам с очень высокой пассивируемостью, превосходящей пассивируемость железа, никеля, нержавеющей стали и даже в некоторых отношениях хрома (меньшая плотность тока анодного пассивирования).

При изменении концентрации растворов серной и соляной кислот, а также температуры растворов происходит смещение характерных точек на анодной поляризационной кривой. Зависимости V_n , $V_{n,n}$ и J_n для титана от концентрации растворов кислот, полученные по результатам анодных поляризационных кривых, представлены на фиг. 53. Потенциал V_n в широкой области не зависит от концентрации кислот. Только в очень концентрированных кислотах (80, 92%-ной H_2SO_4 и 35%-ной HCl) он смещается в положительную сторону, особенно сильно в серной кислоте. Потенциал $V_{n,n}$ непрерывно сдвигается в положительную сторону с ростом концентрации кислот. Плотность тока анодного пассивирования, если кривая снималась в период активного растворения титана, имеет максимальную величину в 70%-ной H_2SO_4 и снижается в менее и более концентрированных растворах кислот. Титан в 60- и 70%-ных растворах серной кислоты после 8—12-часового активного растворения самопассивируется. Тогда J_n при этих концентрациях кислоты будет иметь значение, близкое к нулю (пунктирный участок кривой J_n на фиг. 53, А). Если кривую зависимости J_n от концентрации серной кислоты провести через точки с учетом самопассивации титана в 60%- и 70%-ных H_2SO_4 , то получится зависимость

с двумя максимумами в 40- и 80%-ных растворах серной кислоты. В соляной кислоте J_n непрерывно возрастает с ростом концентрации кислоты. При повышении температуры растворов серной и соляной кислот потенциал полной пассивации смещается в положительную сторону, потенциал начала пассивации не изменяет своего значения, плотность тока пассивации сильно возрастает [133]. Зависимость J_n , V_n и $V_{n,n}$ от концентрации плавиковой кислоты аналогична зависимости, полученной для соляной кислоты.

Скорость коррозии титана в пассивном состоянии $J_{n,n}$ по мере повышения концентрации кислот и их температуры возра-



Фиг. 53. Зависимость потенциала начала пассивации V_n , потенциала полной пассивации $V_{n,n}$ и плотности тока пассивации J_n для титана от концентрации растворов серной и соляной кислот, 25°:

А — для серной кислоты (для J_n пунктирная кривая проведена с учетом самопассивации титана в 60 и 70%-ных растворах, сплошная кривая построена по данным, полученным в период активного растворения титана в кислоте этих концентраций). Б — для соляной кислоты.

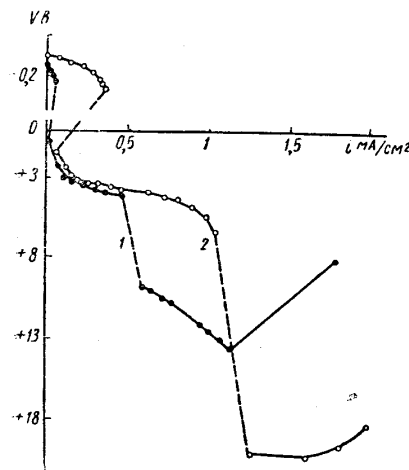
стает и, например, в 40%-ной H_2SO_4 при 25° С составляет $0,06 \text{ г/м}^2 \cdot \text{ч}$, а в 92%-ной H_2SO_4 при той же температуре $0,11 \text{ г/м}^2 \cdot \text{ч}$. В 40%-ной H_2SO_4 при температуре кипения (114° С) скорость растворения в пассивном состоянии равна $0,2 \text{ г/м}^2 \cdot \text{ч}$.

Таким образом, повышение концентрации растворов соляной и плавиковой кислот и серной кислоты до 70%-ной концентрации, а также повышение температуры растворов затрудняет пассивацию титана анодным током, так как увеличивается плотность тока анодной пассивации, и сдвигаются потенциалы начала и полной пассивации в положительную сторону.

В концентрированных растворах серной кислоты, например 80- и 92%-ной (фиг. 53, А), наблюдается уменьшение J_n . Это означает, что пассивация титана в этих растворах может быть достигнута наложением тока меньшей плотности, чем в менее концентрированных растворах, но при значительно более высоких положительных потенциалах. Учитывая также более высокие токи коррозионного растворения в пассивном состоянии в более концентрированной кислоте, можно, в общем, считать,

что при повышении концентрации серной кислоты выше 70% условия пассивации титана затрудняются.

Анодное растворение титана в кислотах в активной области потенциалов ($V_{см} - V_{п.п.}$) происходит в виде трехвалентных ионов. На это указывает удовлетворительное совпадение экспериментальных и расчетных данных, представленных в таблице.



Фиг. 54. Анодные поляризационные кривые (гальваностатические) титана в соляной кислоте, 25° [153]:

1 — 15%-ная HCl; 2 — 25%-ная HCl.

| Коррозионная среда | Потенциал V_H в в | Оп. потери в г | Потери, рассчитанные по току, в г |
|--------------------|---------------------|----------------|-----------------------------------|
| 40%-ная H_2SO_4 | -0,256 | 0,0127 | 0,0117 |
| | -0,176 | 0,0090 | 0,0084 |
| | -0,056 | 0,0014 | 0,0011 |
| 25%-ная HCl | -0,186 | 0,0120 | 0,0107 |
| | -0,136 | 0,0084 | 0,0072 |
| | -0,086 | 0,0042 | 0,0037 |
| | -0,036 | 0,0016 | 0,0019 |

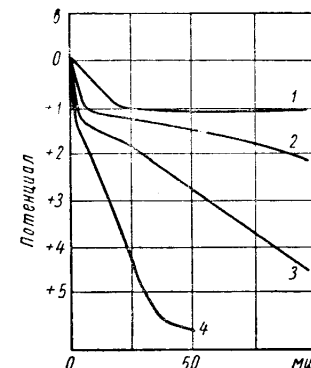
при определении весовых потерь титана после коррозии в серной и соляной кислотах при различных потенциалах.

При поляризации титана в серной кислоте до потенциала около +2 в, как видно из фиг. 52, А, начинается новый электродный процесс, соответствующий выделению кислорода. Процесс выделения кислорода на титане идет с высоким перенапряжением и с очень малой скоростью (низкий поляризационный ток), что связано с сильным торможением, оказываемым этому процессу параллельным текущим процессом образования анодной окисной пленки.

Пассивное состояние титана при поляризации в серной кислоте не нарушается даже при достижении очень высоких положительных значений потенциала [137], [47]. Искровой пробой анодной окисной пленки на титане в 0,1 н. H_2SO_4 наблюдается при достижении потенциала около 150 в [137]. На фиг. 54 представлены анодные поляризационные кривые титана в 15- и 25%-ной соляной кислоте, снятые гальваностатическим методом как в активной, так и пассивной области до значительно более высоких положительных потенциалов, чем это проводилось потенциостатическим методом (фиг. 52, Б).

Из фиг. 54 видно, что в области отрицательных потенциалов после участка активного анодного растворения, величина которого растет с ростом концентрации кислоты, наступает анодная пассивность. Потенциал титана при этом возрастает до +1 в, одновременно значительно уменьшается поляризующий ток. При дальнейшей анодной поляризации начинается анодное выделение хлора. Одновременно на поверхности электрода идет также процесс образования анодной пленки, рост которой тормозит процесс выделения хлора. Постепенное закрытие активной поверхности, образующейся анодной пленкой и ее утолщение, приводит к затормаживанию, а затем и полному прекращению выделения хлора. По мере утолщения анодной пленки потенциал титана резко сдвигается в положительную сторону и достигает значений потенциала пробивания анодной пленки ионами хлора. При пробивании потенциал образца сдвигается в отрицательную сторону ток значительно возрастает и на поверхности возникают питтинги, через которые титан интенсивно растворяется. В 25%-ной HCl анодное выделение хлора продолжается до больших плотностей тока, чем в 15%-ной HCl. Это можно объяснить большей растворимостью анодной пленки в более концентрированной кислоте [19], [138]. Следовательно, в кислоте большей концентрации утолщение пленки в процессе анодной поляризации идет с меньшей скоростью и оказывает меньшее торможение анодному выделению хлора.

Анодная поляризация в пассивирующих средах. В щелочных, нейтральных и кислых окислительных средах, а также в разбавленных восстановительных кислотах при наложении анодного тока участок активного анодного растворения, характерный для кислых восстановительных сред (фиг. 52), у титана отсутствует. Потенциал титана в подобных пассивирующих средах непосредственно после наложения анодного тока на электрод сразу смещается в положительную сторону до потенциала какой-либо другой возможной анодной электрохимической реакции. Например, в щелочных средах, по данным Хиба [139], при потенциалах около +1,2—+1,5 в начинается процесс выделения кислорода. На фиг. 55 этому процессу соответствует горизонтальный участок на кривой



Фиг. 55. Изменение потенциала со временем при анодной поляризации титана в 0,1 н. NaOH током постоянной плотности [139]: 1 — 10 мА/см²; 2 — 50 мА/см²; 3 — 100 мА/см²; 4 — 200 мА/см².

потенциал — время, полученной при поляризации титана анодным током постоянной плотности 10 мка/см^2 . Линейный участок возрастания потенциала до начала выделения кислорода на всех кривых соответствует росту окисной пленки, толщина которой к моменту достижения потенциала начала выделения кислорода равна по расчетам [139] 100 \AA исходя из ее состава TiO_2 . Дальнейший рост потенциала после площадки выделения кислорода для поляризации током 50, 100 и 200 мка/см^2 объясняется постепенным утолщением анодной пленки во времени.

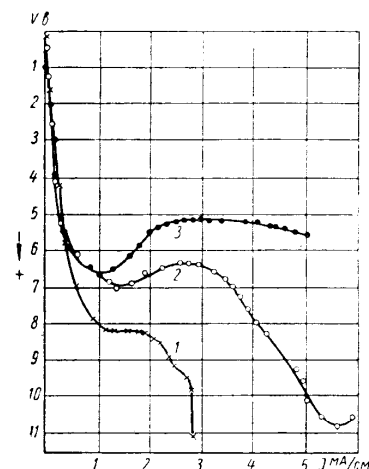
В нейтральных растворах галоидов, по данным Рюдигера и Фишера [201], при анодной поляризации титана потенциал его резко смещается в положительную сторону до потенциала выделения свободных галоидов J_2 , Br_2 , Cl_2 . Однако уверенности в том, что в растворе фторида выделяется F_2 у авторов [201] нет. В этом случае основным анодным процессом является, по-видимому, анодное окисление и выделение кислорода. При достижении некоторой плотности тока вследствие закрытия активной поверхности электрода анодной окисной пленкой, аналогично тому, как это было описано ранее для случая поляризации титана в соляной кислоте, выделение галоида прекращается, потенциал металла резко смещается в положительную сторону, после чего наблюдается пробой анодной пленки. Потенциалы пробивания в растворах галоидов трехмолярной концентрации были равны: для $\text{KJ} + 0,8 \div +3 \text{ в}$, $\text{KBr} + 1,5 \div +3 \text{ в}$, $\text{NaCl} + +10 \div +15 \text{ в}$, $\text{NaF} + 50 \div +55 \text{ в}$ [201].

Очень высокие значения потенциалов пробивания анодной окисной пленки на титане в нейтральных солевых растворах объясняют причины отсутствия склонности титана к питтинговой коррозии в водных средах электролитов. Столь высокие значения потенциалов пробивания, как в хлор- и фтористосодержащих растворах, не могут быть достигнуты в присутствии даже самых сильных окислителей. Потенциалы пробивания в йодо- и бромосодержащих растворах в принципе могут достигаться в растворах сильных окислителей, однако тогда в первую очередь будут разряжаться ионы брома и йода, имеющие менее положительные потенциалы, и достижение потенциалов пробивания будет затруднено.

Таким образом, пробивание анодной пленки на титане и развитие питтинговой коррозии практически могут осуществляться только в результате воздействия внешнего анодного тока, при наложении которого могут достигаться любые положительные потенциалы. По этой причине безрезультатны были попытки использовать титан в качестве нерастворимого анода для катодной защиты морских сооружений. Вследствие высокой плотности анодного тока титановый анод активировался ионами хлора, содержащимися в морской воде, и в результате подвергался сильной питтинговой коррозии [140]. Опасность пробивания анодной пленки галоидными ионами необходимо

также учитывать при осуществлении анодной защиты титана в кислых средах, содержащих ионы галоидов. В этом случае необходим строгий контроль за потенциалом защищаемой конструкции и автоматическое его регулирование с целью поддержания в безопасной области потенциалов (подробнее см. главу V).

В азотной кислоте, как и в нейтральных и щелочных средах, при анодной поляризации титана участок активного анодного растворения отсутствует (фиг. 56). Поляризационные кривые круто смещаются в положительную сторону вследствие торможения анодного



Фиг. 56. Анодные поляризационные кривые (гальваностатические) титана в азотной кислоте, 25° : 1 — 5%-ная HNO_3 ; 2 — 30%-ная HNO_3 ; 3 — 56%-ная HNO_3 .



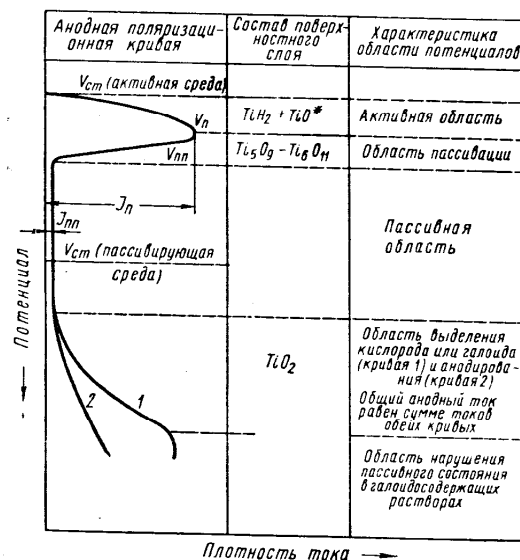
Фиг. 57. Питтинг, образовавшийся на поверхности титана при анодной поляризации в 30% HNO_3 ; $\times 99$.

процесса из-за образования анодной окисной пленки. В 30%- и 56%-ных кислотах при достижении потенциала около $+7 \text{ в}$ наблюдается пробивание анодной пленки, сопровождающееся смещением потенциала в отрицательную сторону и образованием на поверхности питтинга (фиг. 57). При дальнейшей поляризации током большей плотности питтинги могут закрываться пленкой, после чего потенциал электрода вновь сильно возрастает до достижения нового потенциала пробивания (см. фиг. 56, кривая 2). При поляризации титана в 5%-ной азотной кислоте пробивания анодной окисной пленки не наблюдалось. В этой среде идет только процесс анодного окисления.

Механизм анодного растворения

Полученные экспериментальные результаты анодной поляризации титана можно изобразить в виде общей схематической анодной поляризационной кривой, представленной на фиг. 58.

При смещении потенциала активного титана от стационарного значения в положительную сторону до потенциала V_n скорость анодного растворения титана в неокислительной кислоте возрастает вследствие облегчения протекания анодного процесса. На поверхности титана после коррозии его в этой области потенциалов электронографическим анализом обнаруживается гидрид титана. Не исключена также возможность, что на по-



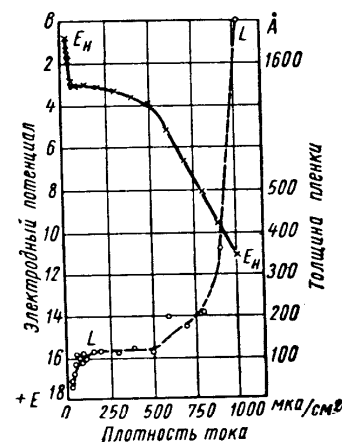
Фиг. 58. Схематическая анодная поляризационная кривая. Наличие TiO в поверхностном слое предположительно. В пассивной области окисная пленка имеет состав $Ti_5O_9 - Ti_6O_{11}$.

верхности титана в активном состоянии в неокислительных кислотах наряду с гидридом титана имеются также и окислы титана. Одним из этих окислов, возможно, является окисел TiO [137]. Частично пассивное состояние титана в неокислительных кислотах в условиях водородной деполяризации поддерживается в значительной степени благодаря образованию гидрида титана. При анодной поляризации титана, по-видимому, еще раньше, чем будет достигнут потенциал V_n , там, где кривая отклоняется от простой логарифмической зависимости, уже происходит заметное торможение анодного процесса вследствие адсорбции кислорода. При достижении потенциала V_n происходит образование пассивирующего окисла, первоначально только частично, а затем все в большей степени закрывающего поверх-

ность титана. По мере смещения потенциала в положительную сторону при потенциале полной пассивации $V_{п.п.}$ поверхность электрода сплошь закрывается окисным пассивирующим слоем и ток анодного растворения титана достигает минимального значения $j_{п.п.}$.

В области потенциалов между V_n и $V_{п.п.}$ на поверхности титана обнаруживается окисная пленка состава между Ti_5O_9 и Ti_6O_{11} ($Ti_2O_3 \cdot 3-4TiO$). Таким образом, в этой области потенциалов происходит переход от гидрид-пассивного к окисно-пассивному состоянию. При потенциалах более положительных, чем $V_{п.п.}$, на поверхности титана обнаруживается окисная пленка также состава $Ti_5O_9 - Ti_6O_{11}$. Поэтому переход титана в пассивное состояние при потенциале полной пассивации можно трактовать как переход от состояния неполного закрытия поверхности окисной пленкой (при потенциалах более отрицательных, чем $V_{п.п.}$) к состоянию полного закрытия поверхности окисной пленкой, начиная от $V_{п.п.}$. Состав и структура окисного слоя остаются при этом теми же самими [141]. Чем выше концентрация кислоты и температура раствора, тем при более положительном $V_{п.п.}$ достигается состояние полного закрытия поверхности титана пассивной пленкой (см. фиг. 52), когда титан находится в полностью пассивном состоянии и скорость его анодного растворения не зависит от потенциала. Независимость скорости анодного растворения титана от потенциала в пассивном состоянии можно объяснить на основе представлений, развитых Франком и Вейлем применительно к пассивации железа в серной кислоте [142]. В этой области потенциалов стадией, определяющей скорость растворения металла, является скорость химического растворения окисла, не зависящая от величины электродного потенциала.

При потенциалах более положительных, чем потенциал начала выделения кислорода, состав и структура пассивирующей пленки меняются: окисел переменного состава между Ti_5O_9 и Ti_6O_{11} переходит в окисел TiO_2 (анатаз), т. е. окисел постоянного состава и более высокой степени окисления. Таким обра-



Фиг. 59. Изменение электродного потенциала E_n и толщины окисной пленки L на титане в зависимости от плотности анодного тока в 40%-ной H_2SO_4 при 20° . Поляризация начиналась от потенциала $+0,1$ в из пассивного состояния [165].

зом, по мере повышения положительного значения потенциала, т. е. окислительных условий, состав пассивирующей пленки на титане изменяется, переходя от низших ступеней окисления к высшим: $TiH_2 + TiO \rightarrow Ti_5O_9$ или $Ti_6O_{11} \rightarrow TiO_2$.

Толщина окисной пленки возрастает по мере смещения потенциала в положительную сторону (фиг. 59). На кривых зависимости потенциала и толщины пленки от плотности тока имеются горизонтальные участки, в пределах которых нет значительного роста потенциала и толщины пленки. По-видимому, эти участки соответствуют выделению кислорода.

4. САМОПАССИВАЦИЯ В КИСЛЫХ, НЕЙТРАЛЬНЫХ И ЩЕЛОЧНЫХ СРЕДАХ

Так как титан является термодинамически неустойчивым металлом, то его высокая коррозионная устойчивость в ряде химических сред должна быть вызвана его пассивным состоянием, что, в свою очередь, наиболее вероятно объясняется образованием на поверхности титана защитных пленок. Пассивное состояние металла можно считать устойчивым только в том случае, если оно самопроизвольно возобновляется, например, после внешнего механического разрушения защитной пленки.

Возможность возобновления пассивного состояния металла изучалась при определении влияния зачистки (обновления) поверхности металла под раствором, как это было предложено Г. Б. Кларк и Г. В. Акимовым [145] на приборе, описанном в работах [118], [119]. Для выяснения роли кислорода в процессе самопассивации титана часть опытов проводилась в атмосфере аргона. Аргон из баллона с содержанием кислорода не более 0,01% тщательно очищался от кислорода до содержания его в пределах 0,00001—0,000001%.

Зачистка поверхности образца осуществлялась до установления постоянного (в пределах 10—15 мВ) значения потенциала. После этого зачистка прекращалась и снималась кривая изменения потенциала металла во времени. Перемешивание раствора проводилось вращением наждачного камня с линейной скоростью 35 м/мин, находящимся на расстоянии 1 мм от поверхности образца. Материалом для этих исследований служил титан марки ВТ1 стандартного состава (см. табл. 5).

Как можно видеть из фиг. 60, а—д, при зачистке поверхности титана в 5%-ных растворах H_2SO_4 и HCl разблагораживание потенциала составляет около 0,9 в, в 1 н. $NaCl$ — 1,3 в, в 1 н. $NaOH$ — 1,1 в, в 6% HNO_3 — 0,76 в. Такая большая величина разблагораживания потенциала при зачистке поверхности и медленный возврат потенциала во времени к устойчивым пассивным значениям еще раз указывает на то, что устойчивость титана обеспечивается образованием на его поверхности защитной пленки. После зачистки поверхности титана под растворами

5%-ной H_2SO_4 , 0,33%-ной H_2SO_4 , 5%-ной HCl , 1 н. $NaCl$, 1 н. $NaOH$, 6%-ной HNO_3 , соприкасающимися с воздухом, титан возобновляет пассивное состояние, так как потенциал титана после зачистки поверхности снова возвращается к значениям, отвечающим пассивному состоянию (см. фиг. 50). Таким образом, пассивное состояние титана в этих условиях является самопроизвольно устойчивым, отчего он в этих растворах не подвергается коррозионному растворению (табл. 39).

Таблица 39

Коррозия титана в кислых, нейтральных и щелочных растворах в атмосфере воздуха и аргона

| Коррозионная среда | Скорость коррозии в г/м ² ·ч | | Коррозионная среда | Скорость коррозии в г/м ² ·ч | |
|---------------------|---|------------------|--------------------|---|------------------|
| | Атмосфера воздуха | Атмосфера аргона | | Атмосфера воздуха | Атмосфера аргона |
| 5%-ная H_2SO_4 | 0,00 | 0,106 | 2,5%-ная HCl | 0,00 | 0,024 |
| 2,5%-ная H_2SO_4 | 0,00 | 0,072 | 1%-ная HCl | 0,00 | 0,00 |
| 1%-ная H_2SO_4 | 0,00 | 0,043 | 6%-ная HNO_3 | 0,00 | 0,00 |
| 0,33%-ная H_2SO_4 | 0,00 | 0,00 | 1н. $NaCl$ | 0,00 | 0,00 |
| 5%-ная HCl | 0,00 | 0,052 | 1н. $NaOH$ | 0,00 | 0,00 |

В более концентрированных (10% и более) растворах серной и соляной кислот титан после зачистки поверхности не возобновляет пассивного состояния в неподвижном растворе. Если же перемешивать раствор (например, 10%-ную H_2SO_4), то титан после зачистки переходит в пассивное состояние, которое, однако, будет устойчивым только в условиях непрерывного перемешивания раствора (фиг. 60, а).

Самопроизвольная устойчивость пассивного состояния титана в 5%-ных растворах серной и соляной кислот является возможной только в присутствии кислорода воздуха. Из фиг. 60, а и б следует, что после зачистки поверхности титана в этих растворах в атмосфере аргона потенциал титана равен его потенциалу в активном состоянии, т. е. потенциалу титана в более концентрированных растворах этих кислот, например 10%-ных, под атмосферой воздуха. Активное состояние титана следует также непосредственно из результатов коррозионных испытаний, представленных в табл. 39. Когда активное состояние титана после зачистки поверхности в 5%-ных H_2SO_4 и HCl можно считать установившимся, если атмосферу аргона заменить на атмосферу воздуха, то титан быстро переходит в пассивное состояние, что видно по резкому смещению его потенциала в положительную сторону, который через некоторое время достигает значения, соответствующего пассивному состоянию.

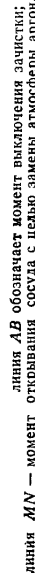
В растворе 6%-ной азотной кислоты, как это следует из фиг. 60, д, титан после зачистки поверхности возобновляет



Фиг. 60. Кривые изменения потенциала титана от времени после зачистки поверхности под растворами:

а — серной кислоты: 1 — 5%-ной H_2SO_4 (атмосфера воздуха); 2 — 5%-ной H_2SO_4 (атмосфер. затем воздух); 3 — 10%-ной H_2SO_4 (незамкнуто воздух или аргон); 4 — 10%-ной H_2SO_4 (воздух с перемешиванием); 5 — 0,33%-ной H_2SO_4 (воздух); 6 — 0,33%-ной H_2SO_4 (аргон). δ — соляной кислоты: 1 — 5%-ной HCl (атмосфера воздуха); 2 — 5%-ной HCl (атмосфера аргона); 3 — 10%-ной HCl (незамкнуто воздух или аргон).

а — под 1 н. раствором NaCl; 1 — атмосфера воздуха; 2 — атмосфера аргона; б — под 1 н. раствором NaOH; 1 — атмосфера воздуха; 2 — атмосфера аргона. д — под 6%-ным раствором азотной кислоты; 1 — атмосфера воздуха; 2 — атмосфера аргона. з — время установления стационарного потенциала во время запитки (10–15 мин);



пассивное состояние под атмосферой аргона, так же как и под атмосферой воздуха. При этом кривые изменения потенциала титана во времени после зачистки поверхности в этом растворе в атмосфере воздуха и аргона почти не отличаюся друг от друга, что указывает на возможность самопассивации титана в этих условиях и при отсутствии кислорода воздуха.

В растворах 0,33% H_2SO_4 , 1 н. NaCl , 1 н. NaOH в атмосфере аргона титан после зачистки поверхности также переходит в пассивное состояние, хотя его потенциал и не достигает значений, соответствующих пассивному состоянию в этих средах в атмосфере воздуха. Это объясняется, по-видимому, снижением скорости катодной деполаризации вследствие отсутствия кислорода. Этот вывод подтверждается результатами коррозионных испытаний (табл. 39). Следовательно, в слабо кислых, нейтральных и щелочных средах, а также в азотной кислоте титан может самопроизвольно возобновлять пассивное состояние после механического удаления защитной пленки даже в отсутствии кислорода, растворенного в электролите. Вполне вероятно, что титан может пассивироваться не только кислородом, растворенным в электролите, но также и взаимодействовать с кислородом воды или анионов электролита, например ионов OH^- .

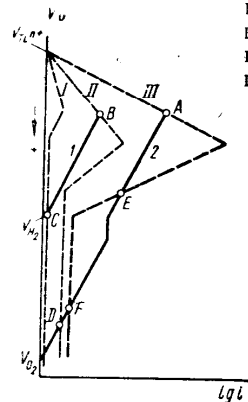
Без внешней анодной поляризации металл в коррозионно-активной среде может находиться в пассивном состоянии только в присутствии окислителя, имеющего окислительно-восстановительный потенциал более положительный, чем $V_{н.л}$ в этой среде, не содержащей окислителя [131]. Для пассивации металла, кроме более положительного, чем $V_{н.л}$ окислительно-восстановительного потенциала, окислитель должен иметь достаточно высокий ток обмена и, следовательно, невысокую поляризуемость процесса катодного восстановления окислителя на поверхности металла, а также предельный диффузионный ток больший, чем ток пассивирования металла [146]. При соблюдении этих условий катодная поляризационная кривая будет пересекать идеальную анодную кривую растворения металла в пассивной ее части.

В рассматриваемых нами случаях коррозии титана (за исключением азотной кислоты) окислителями (катодными депполяризаторами) являются ионы водорода и кислород, растворенный в электролите. Полученные экспериментальные результаты позволяют обобщить возможные случаи, которые могут встретиться при коррозии и самопассивации титана в различных средах в присутствии и отсутствии кислорода.

На фиг. 61 делается подобная попытка на основе анализа схематических поляризационных кривых титана в различных электролитах.

Из схемы видно, что анодная кривая III пересекается катодной кривой кислородно-водородной деполяризации в трех

точках *A*, *E*, *F*. В этом случае титан может самопроизвольно пассивироваться, если его начальный потенциал будет более положителен, чем потенциал точки *E*. Стационарный потенциал титана после пассивации будет равен потенциалу точки *F*. Если исходный потенциал титана будет более отрицателен, чем потенциал точки *E*, титан будет переходить в активное состояние и стационарный потенциал его будет равен потенциалу точки *A*. Поскольку по условиям опыта при зачистке поверхности потенциал титана в исходном состоянии всегда был значительно отрицательнее потенциала точки *E*, стационарный потенциал титана в кислотах концентраций 10%



Фиг. 61. Поляризационная диаграмма для пояснения различных случаев устойчивости пассивного состояния титана при коррозии в кислых, нейтральных и щелочных средах. Анодная поляризационная кривая титана:
I — в слабо агрессивных средах (NaCl, NaOH, H_2SO_4 до 0,33%, HCl до 1%;
II — в растворах серной кислоты концентраций 0,33—5% и в растворах соляной кислоты 1—5%;
III — в более концентрированных растворах серной и соляной кислот (например, 10%-ной H_2SO_4).
Катодные кривые водородной и кислородной деполяризации, в целях упрощения схемы объединены в одну кривую для всех рассматриваемых растворов: 1 — водородной деполяризации; 2 — суммарная кривая кислородно-водородной деполяризации.

и выше после зачистки поверхности всегда будет соответствовать точке *A*.

Это означает, что в этих условиях титан будет находиться только в активном состоянии даже в присутствии растворенного кислорода в электролите. В растворах серной кислоты концентраций 0,33—5% и соляной 1—5% титан будет находиться в пассивном состоянии в присутствии растворенного в электролите кислорода, так как катодная кривая кислородно-водородной деполяризации пересекает анодную кривую II только в пассивной части (точка *D*). В отсутствие кислорода в атмосфере и электролите при наличии только водородной деполяризации катодов титан будет находиться в активном состоянии, так как катодная кривая в этом случае пересекает анодную кривую в активной части (точка *B*). Результаты опытов подтверждают, что в растворах кислот этих концентраций, не содержащих кислорода, самопассивация титана не наблюдается (фиг. 60, *a*, *b*) и табл. 39.

В слабо агрессивных средах (NaCl, NaOH, H_2SO_4 до 0,33% и HCl до 1%) вследствие сильного сокращения петли активного анодного растворения, а также значительного смещения потенциала начала пассивации в отрицательную сторону катодная кривая I (водородной деполяризации) пересе-

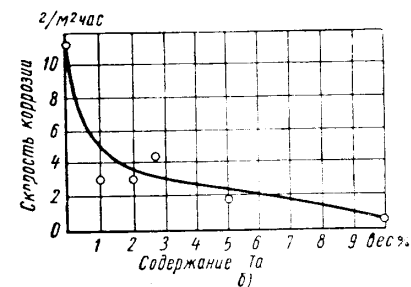
кает анодную кривую I в пассивной ее части (точка *C* на фиг. 61). Это означает, что в разбавленных растворах серной кислоты концентрации менее 0,33% соляной кислоты концентрации менее 1%, а также в растворах NaCl и NaOH титан может самопассивироваться даже в отсутствии кислорода в электролите при наличии только одного катодного процесса водородной деполяризации (см. фиг. 60, *a*—*г*, а также табл. 39).

В 10%-ных растворах серной и соляной кислот самопассивация титана невозможна даже в присутствии кислорода воздуха. В этих условиях самопассивация может произойти только при энергичном перемешивании раствора (фиг. 60, *a*) вследствие подвода больших количеств катодного деполяризатора. Таким образом, кислород, растворенный в электролите играет важную роль в процессе самопассивации титана. Однако его участие в процессе самопассивации ограничивается главным образом ролью катодного деполяризатора, облегчающего возможность самопассивации титана при смещении потенциала в положительную сторону и увеличении катодного тока до величины, превышающей ток анодной пассивации.

В азотной кислоте, кроме растворенного в электролите кислорода и ионов водорода, окислителем является сама кислота. Потенциал восстановления азотной кислоты до азотистой равен +0,94 в, т. е. значительно более положителен, чем потенциал полной пассивации титана в кислотах. Поэтому в азотной кислоте титан может возобновлять пассивное состояние после зачистки поверхности, независимо от того, ведется опыт в атмосфере воздуха или аргона.

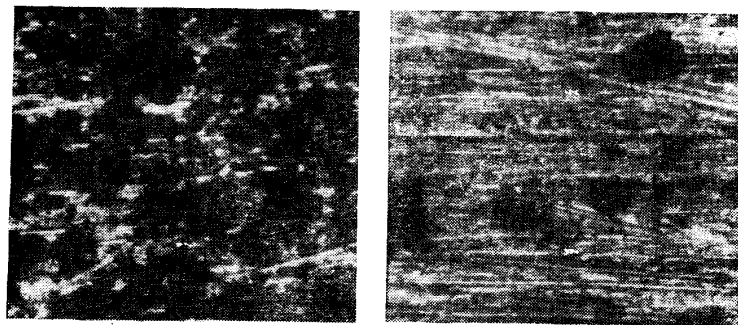
В создании окисной пленки на поверхности титана наряду с анионами электролита, как предполагалось, играет основную роль вода. Для изучения коррозионного поведения титана в безводной среде и роли первых добавок воды на изменение скорости и характера коррозии был выбран раствор брома в метиловом спирте. В п. 2 главы III уже указывалось, что скорость коррозии титана в этой среде возрастает с ростом концентрации брома в спирте и имеет равномерный характер.

По мере добавления воды в метиловый спирт, содержащий бром, значительно снижается скорость коррозии титана (фиг. 62). Однако по характеру она становится точечной.



Фиг. 62. Зависимость скорости коррозии титана от концентрации воды в метиловом спирте, содержащем 2% брома [102]

С увеличением концентрации воды количество коррозионных точек на единице поверхности титана уменьшается (фиг. 63). Это свидетельствует о том, что вода стабилизирует окисную пленку на поверхности титана. При повышении концентрации воды до 30% в 2%-ном растворе брома коррозия титана совершенно прекращается.



1)

2)

Фиг. 63. Микрофотографии поверхности образцов титана после коррозии в метиловом спирте, содержащем:

1 — 2% брома и 1% воды; 2 — 2% брома и 5% воды; $\times 90$ [102].

Исследованием поляризации титана [102] было показано, что вода сильно затормаживает анодный процесс растворения титана, т. е. является в неводных средах анодным ингибитором коррозии титана. Таким образом, именно вода, а не анионы электролита, являются основным фактором, определяющим пассивное состояние титана в водных средах. Защитная окисная пленка на титане образуется за счет взаимодействия с кислородом воды. В ряде зарубежных работ [137], [147] также имеются указания на участие воды в процессе пассивации титана.

5. СТРУКТУРА ПЛЕНОК, ОБРАЗУЮЩИХСЯ НА ПОВЕРХНОСТИ ПРИ САМОПАССИВАЦИИ В ЭЛЕКТРОЛИТАХ

В ряде работ [141], [148] были исследованы электронографическим методом состав и структура пленок, образующихся на титане в различных условиях пассивации. С этой целью пленки в большинстве случаев отделялись с поверхности металла в безводном растворе брома в метиловом спирте и исследовались «на прохождение». В некоторых случаях съемка проводилась методом отражения.

Пленка отделялась с поверхности образца титана после выдержки его на воздухе при комнатной температуре в эксика-

торе в течение одного или десяти дней. Для исследования пленок, образующихся на титане в растворах, образец зачищался под соответствующим раствором, в котором выдерживался в дальнейшем один или десять дней.

Анализ электронограмм, детально описанный в [141], [148], позволил сделать заключение, что пленка, образующаяся на титане в среде воздуха при комнатной температуре, имеет состав TiO . Значения параметров решетки TiO меньше значений, соответствующих стехиометрическому составу TiO ; поэтому можно считать, что этот окисел образуется на поверхности титана при избытке кислорода в окисле, так как известно [13], что параметр кубической решетки TiO уменьшается с ростом содержания в нем кислорода.

При самопассивации в 5%-ной H_2SO_4 , 5%-ной HCl , 6%-ной HNO_3 , 1 н. NaCl , 1 н. NaOH при комнатной температуре на поверхности титана образуется пленка, состоящая из окисла более высокой степени окисления, чем окисел, образующийся на воздухе при той же температуре. Этот окисел имеет переменный состав между Ti_5O_9 и Ti_6O_{11} ($\text{Ti}_2\text{O}_3 \cdot 3 - 4\text{TiO}_2$). Некоторый наблюдавшийся разброс интенсивностей линий для пленок, полученных в различных растворах, по-видимому, следует объяснить искажением структуры этого промежуточного окисла, вследствие отклонений от стехиометрического состава, а также наличием текстур.

При окислении титана в кипящей 65%-ной азотной кислоте на его поверхности образуется окисная пленка, состоящая из окисла высшей степени окисления TiO_2 со структурой анатаза с небольшим количеством рутила.

В табл. 40 приведены имеющиеся в литературе сводные данные по составу окисных пленок, образующихся на титане в различных условиях окисления. Из этой таблицы видно, что состав и структура окисной пленки зависят от условий окисления. Чем выше окислительная способность среды, тем выше степень окисления окислов, образующих пленку.

Таблица 40

Структуры окисных пленок, образующихся в различных условиях окисления

| Условия и время окисления | Температура в °C | Состав окисной пленки и наиболее вероятная структура | Литература |
|---|------------------|---|------------|
| На воздухе, 10 дней | 18—20 | TiO с небольшим количеством Ti_2O_3 | [148] |
| В растворе 92%-ной H_2SO_4 , 100 ч | 18—20 | Ti_2O_3 | [148] |
| В растворах: 5%-ной H_2SO_4 , 5%-ной HCl , 6%-ной HNO_3 , 1н. NaCl , 1н. NaOH , 10 дней | 18—20 | $\text{Ti}_5\text{O}_9 - \text{Ti}_6\text{O}_{11}$ ($\text{Ti}_2\text{O}_3 \cdot 3 - 4\text{TiO}_2$) | [141] |

Продолжение табл. 40

| Условия и время окисления | Температура в °C | Состав окисной пленки и наиболее вероятная структура | Литература |
|--|------------------|---|------------|
| Анодное окисление в 40%-ной H_2SO_4 при потенциалах — 0,05 и +1,0 в, 5 ч | 18—20 | $Ti_5O_9 - Ti_6O_{11}$ ($Ti_2O_3 \cdot 3-4TiO_2$) | [141] |
| На воздухе, 6 мин—600 ч | 875—1050 | Слоистая окалина TiO , Ti_2O_3 , TiO_2 (рутил) | [70] |
| В растворе 10%-ной CrO_3 , 10 ч | Кипение | TiO_2 анатаз и рутил | [52] |
| В царской водке, 30 мин. | " | TiO_2 анатаз | [52] |
| В растворе 50%-ной HNO_3 , 2 ч | " | TiO_2 анатаз | [52] |
| Анодное окисление в 0,1н. H_2SO_4 . При потенциале +8,0 в, 5 ч | 18—20 | TiO_2 анатаз | [137] |
| В растворе 65%-ной HNO_3 , 5 ч | Кипение | TiO_2 анатаз с небольшим количеством рутила | [141] |
| Анодное окисление в 40%-ной H_2SO_4 . При потенциале +8,0 в, 15 мин. | 18—20 | TiO_2 анатаз с небольшим количеством рутила | [141] |

Оксид высшей ступени окисления титана TiO_2 появляется на поверхности титана при наиболее жестких условиях окисления. Такими условиями являются окисление на воздухе при высокой температуре, окисление в окислительных средах при температурах кипения и анодное окисление при высоких положительных потенциалах. При менее жестких условиях окисления (самопассивация в водных растворах при комнатной температуре, анодное окисление в растворах при не очень высоких положительных потенциалах) на поверхности титана образуются оксиды более низкой ступени окисления, чем TiO_2 , а именно оксиды промежуточного состава между Ti_5O_9 и Ti_6O_{11} ($Ti_2O_3 \cdot 3-4TiO_2$). При еще более слабых условиях окисления возможно образование еще более низших оксидов титана.

Например, при саморастворении титана в концентрированной серной кислоте нами обнаружен на его поверхности оксид Ti_3O_5 [48], а при окислении на воздухе при комнатной температуре образуется оксид TiO [148]. Состав окисных пленок, образующихся на титане при самопассивации в растворах, а также при анодной пассивации при не слишком высоких положительных потенциалах один и тот же. Этот результат подчеркивает правильность сделанного в последнее время в литературе вывода об отсутствии принципиальной разницы между анодной и химической пассивацией металлов [135], [149].

Толщина окисной пленки, как и ее состав, зависит от условий образования. При окислении титана на воздухе при комнатной температуре в течение суток толщина окисной пленки достигает 19 Å, за четыре года толщина пленки увеличивается до 50—56 Å. В серной кислоте окисная пленка на титане растет

до значительно больших толщин. После суток пребывания образца титана в растворе 0,5 н. H_2SO_4 (при температуре 20°С) окисная пленка на нем имеет толщину около 130 Å, в течение последующих 10 суток ее толщина возрастает до 330 Å. В 0,01 н. HNO_3 (температура 20°С) после семи суток выдержки, толщина окисной пленки составляла [38] только 35 Å. Определение толщины пленок проводилось оптическим методом [150].

Итак, на поверхности титана во всех случаях присутствует сплошная защитная пленка, наличие которой убедительно подтверждается электронографическим и оптическим методами. Большое стремление титана к образованию окисных пленок часто очень плотных и защитных позволяет наиболее обоснованно и естественно связывать коррозионную стойкость титана с возникновением на его поверхности этих защитных окисных пленок. В соответствии с развитыми в последние годы представлениями защитные пленки на поверхности металлов являются беспористыми и очень тонкими. Они обладают свободной электронной и ограниченной ионной проводимостью [151], [103]. Коррозия титана в пассивном состоянии определяется скоростью химического растворения окисной пленки в данной среде.

Сплошная защитная пассивирующая пленка находится в состоянии динамического электрохимического равновесия с раствором. На участках пленки, более слабых в данный момент времени, протекают преимущественно анодные процессы, сводящиеся к анодному окислению, и, следовательно, к утолщению пленки в результате встречной диффузии в ней ионов металла и кислорода. Это будет приводить к торможению и прекращению на этих участках анодного процесса. На участках пленки, несколько более толстых, анодный процесс затруднен, но вследствие свободной проводимости электронов еще может осуществляться катодный процесс деполяризации путем восстановления окислителя коррозионной среды. Анодные и катодные процессы протекают по всей поверхности пленки, чередуясь, однако, во времени местами. Наличие таких процессов будет обеспечивать постоянное поддержание пленки в сплошном, беспористом состоянии. При стабилизации пассивного состояния сохраняется постоянство толщины пассивной пленки (для неизменных условий). Поддержание устойчивости пассивного состояния в подобном динамическом равновесии требует непрерывного протекания или внешнего анодного тока (при анодной пассивности), или некоторого тока, возникающего в результате процесса саморастворения при пассивации без внешней поляризации. Этот анодный ток будет определять скорость электрохимического возобновления пленки, равную в условиях устойчивости пассивного состояния скорости химического растворения пассивной пленки на внешней поверхности электрода под действием среды.

6. МЕХАНИЗМ КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ

Высокая коррозионная стойкость титана в щелочных и нейтральных растворах, окислительных кислотах и в природных условиях объясняется наличием на его поверхности пассивирующей окисной пленки, состав которой зависит от условий окружающей среды (табл. 40).

В неокислительных кислотах (серной, соляной, фосфорной и плавиковой) пассивное состояние титана сохраняется только в разбавленных растворах, поскольку защитная окисная пленка, состоящая из низших окислов титана (табл. 40) растворима в этих средах. Окисная пленка из высшего наиболее устойчивого окисла TiO_2 в этих средах без внешней анодной поляризации образоваться не может.

Коррозионное растворение титана в кислоте начинается после растворения окисной пленки (состава TiO), образовавшейся на воздухе. Анодным процессом коррозионного растворения титана является вторая реакция (1) (см. стр. 83).

Основным катодным процессом является водородная деполяризация по реакции (2) для кислой среды. Роль кислородной деполяризации мала, так как стационарный потенциал титана в активном состоянии (от $-0,3$ до $-0,7$ в) значительно более отрицателен, чем потенциал водородного электрода. В концентрированной серной кислоте, кроме водородной деполяризации, появляется новый катодный процесс — восстановление серной кислоты до молекулярной серы и сероводорода.

Однако преобладающая роль водородной деполяризации, о чем можно полагать на основании данных, полученных Окниным для платинового электрода [152], при этом, по-видимому, сохраняется. С повышением концентрации кислот вследствие снижения перенапряжения анодной и катодной реакций скорость коррозии титана, как правило, возрастает. Исключением является серная кислота. В процессе коррозии титана в этой кислоте концентрации 50—65% образуется защитный слой, состоящий, вероятно, из сульфокислых соединений [46], который постепенно затормаживает и затем почти полностью прекращает коррозионный процесс. В концентрированных растворах (более 80%) серной кислоты на поверхности титана образуется окисная пленка состава Ti_2O_3 [48]. Образование в процессе коррозии титана защитных пленок на его поверхности является причиной появления минимумов скорости коррозии в серной кислоте соответствующих концентраций.

Коррозионное растворение титана в кислотах, сопровождающееся выделением водорода, как правило, тормозится во времени вследствие образования защитного слоя гидрида титана [48], [50]. Это соединение обладает меньшей скоростью растворения в кислотах, чем металлический титан.

Таким образом, защитные слои на титане могут состоять из окислов, а также из гидридов или сложных композиций, когда наряду с гидридом присутствует окисел.

Наличие защитных слоев различного состава на поверхности титана при коррозии его в неокислительных кислотах указывает, что даже в агрессивных условиях титан может находиться в частично пассивном состоянии. По-видимому, такое состояние титана в неокислительных кислотах обеспечивается главным образом слоем гидрида титана. В концентрированных растворах серной кислоты частично пассивное состояние титана поддерживается, должно быть, в основном окисной пленкой состава Ti_2O_3 , гидрид титана в этом случае электронографически не обнаруживается.

Высокая скорость коррозионного растворения титана в плавиковой кислоте объясняется высокой способностью ионов фтора к разрушению окисных пленок на поверхности титана.

Резкое торможение скорости коррозии титана в серной или соляной кислотах при доведении концентрации NH_4F до 4—5 М связано, по-видимому, с образованием сильно пористой солевой пленки, которая закрывает часть локальных катодов на поверхности металла, а также главным образом вследствие сильного возрастания перенапряжения водорода на поверхности закрытой пленкой [43].

Зная стационарный потенциал титана в активном состоянии и природу электрохимических реакций, протекающих на его поверхности, можно определить характер контроля коррозии титана, используя предложенные ранее методы [149]. Стационарный потенциал титана в 10%-ном растворе соляной кислоты равен $-0,3$ в. Равновесные потенциалы анодной и катодной реакций соответственно равны $-1,21$ в и $+0,018$ в (потенциал водородного электрода).

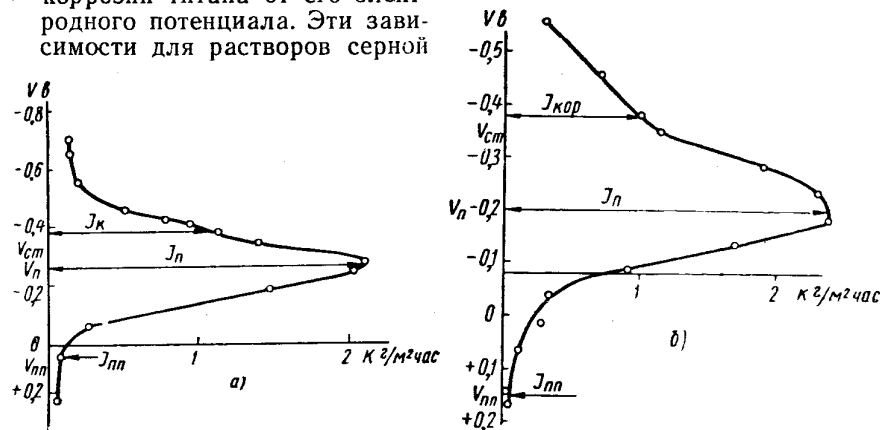
Исходя из этих данных, можно найти, что доля анодного контроля составляет 75,6%, а доля катодного контроля равна 24,4%. Примерно такие же соотношения между анодным и катодным контролем получаются и в 10%-ной серной кислоте. В более концентрированных кислотах доля катодного торможения будет несколько возрастать, так как стационарный потенциал титана при повышении концентрации кислоты немного сдвигается в отрицательную сторону, а нормальный потенциал водородного электрода — в положительную. Однако преобладание анодного торможения над катодным при этом будет сохраняться. Таким образом, несмотря на то, что титан в растворах серной и соляной кислот концентраций выше 10% находится в активном состоянии, он корродирует с преобладающим анодным контролем. Это является прямым указанием на то, что в этих условиях мы все же имеем титан не полностью в активном состоянии, а лишь в состоянии частичной пассивности.

ГЛАВА V

СПОСОБЫ ПОВЫШЕНИЯ КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ ТИТАНА В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

1. УСТАНОВЛЕНИЕ ВОЗМОЖНЫХ ПУТЕЙ ЗАЩИТЫ ОТ КОРРОЗИИ

Выбор методов защиты титана от коррозии в средах, в которых он недостаточно устойчив (см. главу I), должен быть, по нашему мнению, основан на изучении зависимости скорости коррозии титана от его электродного потенциала. Эти зависимости для растворов серной



Фиг. 64. Зависимость скорости коррозии титана от его электродного потенциала:

а — в 40%-ной серной кислоте (25°); б — в 25%-ной соляной кислоте.

и соляной кислот представлены на фиг. 64; для потенциалов более положительных, чем стационарный $V_{ст}$, они имеют такой же вид, как и анодные поляризационные кривые.

Видно, что при анодной поляризации титана от $V_{ст}$ до V_n скорость коррозии возрастает от ее стационарного значения $J_{кор}$ до J_n . При дальнейшем смещении потенциала в положительную сторону до точки наступления полной пассивности $V_{п.п.}$

скорость коррозии уменьшается до величины коррозии в пассивном состоянии ($J_{п.п.}$) и, наконец, при потенциалах положительнее $V_{п.п.}$ не зависит от потенциала. При сдвиге стационарного потенциала в отрицательную сторону катодной поляризацией вследствие проявления электрохимической катодной защиты скорость коррозионного растворения титана уменьшается. Таким образом, из зависимостей скорости коррозии от потенциала следует, что коррозионная устойчивость титана может быть повышена смещением его потенциала как в отрицательную, так и в положительную стороны.

Смещение потенциала в отрицательную сторону может быть, помимо внешней катодной поляризации (катодная защита), достигаться также введением в коррозионную среду катодных ингибиторов, повышающих перенапряжение водорода на титане. Этот метод защиты, широко применимый, например, для железных и стальных конструкций, не является, однако, эффективным для титана. При катодной поляризации титана в кислых растворах скорость его коррозии, хотя и снижается, но достигается это наложением катодного тока очень высокой плотности (до 50 ма/см^2 и более при потенциале $-0,6 \text{ в}$). Кроме того, следует учесть, что при катодной поляризации идет интенсивное поглощение водорода, который значительно ухудшает механические свойства титана и, как было показано в главе III, способствует его коррозионному растрескиванию. Поэтому защита катодной поляризацией по отношению к титану и его сплавам может иметь только ограниченное применение.

Антикоррозионная защита титана смещением потенциала в положительную сторону является гораздо более эффективной. При этом титан может быть переведен в пассивное состояние, если его стационарный потенциал станет более положительным, чем потенциал $V_{п.п.}$. Таким способом скорость коррозии титана может быть снижена в несколько сотен раз. Пассивное состояние титана в результате смещения его потенциала в положительную сторону может быть достигнуто.

1) анодной поляризацией внешним током (анодная защита) [47], [153], [140];

2) контактом с более благородным металлом [126] или осаждением на поверхности титана пористого покрытия благородного металла, как это было показано для нержавеющей стали [154];

3) легированием титана благородным металлом с низким перенапряжением водорода [133], [155];

4) введением в коррозионную среду окислителей [146], [147];

5) введением в коррозионную среду катионов благородных металлов [156].

Все эти способы повышения коррозионной стойкости титана основываются на его способности легко пассивироваться при воздействии внешнего или внутреннего (коррозионного) анодного

тока. Анодная характеристика самого титана, т. е. способность его к анодному растворению или пассивированию, остается при этом неизменной. Кроме того, другим возможным путем повышения коррозионной стойкости титана является изменение его способности к анодному растворению, например повышение перенапряжения реакции ионизации атомов титана при переходе их из металла в раствор. Торможение анодного процесса растворения титана может быть достигнуто главным образом легированием титана:

а) металлами, более склонными к пассивации, чем титан; при этом торможение анодного процесса будет осуществляться путем образования на поверхности титана пассивирующих пленок, более стойких, чем пленка на чистом титане;

б) металлами, термодинамически более стабильными, чем титан; при этом торможение анодного процесса будет осуществляться повышением энергии связи между разнородными атомами сплава, а также между атомами и электронами в сплаве.

Для повышения коррозионной стойкости титана могут быть также использованы ингибиторы, при специфической адсорбции которых на поверхности титана будет повышаться перенапряжение реакции его анодного растворения.

2. АНОДНАЯ ЗАЩИТА

Анодная защита пока еще не принадлежит к широко применяемым методам защиты металлов от коррозии, так как для большинства металлов при анодной поляризации наряду с подавлением работы микроэлементов на поверхности металла (положительный разностный эффект) металл продолжает анодно растворяться в соответствии с приложенным током. Однако для некоторых металлов и сплавов с ярко выраженной склонностью к пассивности (нержавеющая сталь, железо) в условиях, когда при небольшой плотности анодного тока возможно наступление устойчивого пассивного состояния, анодная поляризация внешним током может вызвать общий защитный эффект.

Титан по сравнению с нержавеющей сталью и железом, как указывалось в главе IV, обладает значительно большей склонностью к пассивности, причем устойчивое пассивное состояние может быть достигнуто даже в кислых средах, содержащих ионы хлора. Исходя из этого, можно считать, что анодная защита для титана должна быть еще более эффективной, чем для нержавеющих сталей, и не только в растворах серной кислоты, как это возможно для нержавеющей стали, но и в растворах соляной кислоты.

Для практического осуществления анодной защиты необходимо определить границы потенциалов полностью пассивного

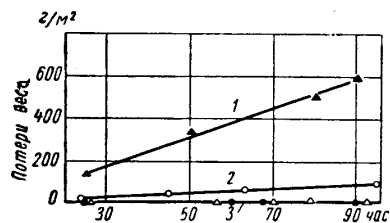
состояния при минимальных анодных токах и в этих границах поддерживать потенциалы защищаемой конструкции. Верхней границей области потенциалов, приемлемых для анодной защиты, является потенциал полной пассивации, так как при потенциалах, более отрицательных, чем $V_{п.п.}$, титан не находится в полностью пассивном состоянии и, следовательно, будет подвергаться коррозионному растворению. Величина потенциала $V_{п.п.}$ может быть определена из потенциостатических анодных поляризационных кривых или кривых зависимости коррозии от потенциала. Нижней границей будет потенциал, соответствующий началу какого-либо другого электрохимического процесса (выделение кислорода, хлора, анодное окисление титана), протекание которых приводит к возрастанию поляризационного тока. Величина этого потенциала для серной и соляной кислот, по данным поляризационных измерений, примерно равны $+2$ в.

Очевидно, что проводить анодную защиту при потенциалах, более положительных, чем этот потенциал, нецелесообразно, потому что при этом будет бесполезно расходоваться электроэнергия на протекание побочного анодного процесса. При анодной защите титана в соляной кислоте сильное смещение потенциала в положительную сторону является не только нецелесообразным из-за излишнего расхода тока, но и опасным, поскольку это может привести к пробиванию анодной окисной пленки ионами хлора и, следовательно, к нарушению пассивного состояния и развитию питтинговой коррозии. Таким образом, при анодной защите титана в кислотах, особенно в соляной кислоте, необходим строгий контроль за потенциалом и автоматическое его поддержание в области, соответствующей устойчивой пассивности, т. е. в области потенциалов между $V_{п.п.}$ и потенциалом начала нового анодного электрохимического процесса.

При проведении опытов по анодной защите титана потенциал его поддерживался в области значений $+0,5 : +1,0$ в, так как в этой области потенциалов пассивное состояние титана устойчиво и в серной, и в соляной кислотах. Возможности анодной защиты изучались в 40%- и 78%-ных растворах серной кислоты, т. е. в областях максимальной коррозии титана, и в растворах соляной кислоты концентраций 15 и 25%. Если электрод опускается в раствор под анодным током, то плотность анодного тока может быть взята равной минимально необходимой для наступления анодной пассивности титана в данном растворе кислоты, так как в этом случае обеспечивается быстрый переход титана в пассивное состояние. Если образец опускается в раствор без тока, то в начальный момент возможен переход его в активное состояние. В этом случае осуществление анодной защиты оказывается также возможным, но необходимо наложение в начале анодного тока, плотностью заметно выше

указанной минимальной величины. Величину минимального защитного тока можно определить по данным анодных потенциостатических кривых.

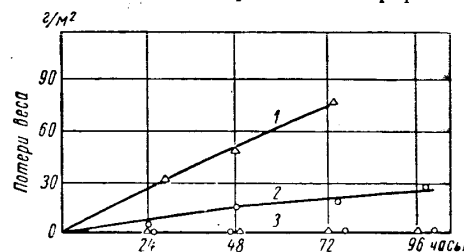
В частности, для 40- и 78%-ных растворов серной кислоты она равна соответственно 0,3 и 1,5 ма/см^2 , а для 15- и 25%-ных растворов соляной кислоты соответственно 0,1 и 0,3 ма/см^2 . Для поддержания потенциала титана в области значений $+0,5 \div +1,0 \text{ в}$ в 78%-ном растворе серной кислоты после наступления пассивного состояния был необходим ток плотностью всего 0,5—1 мка/см^2 . Для 40%-ного раствора серной кислоты требовался еще меньший ток 0,1—0,2 мка/см^2 . В 25%-ном растворе соляной кислоты был необходим ток плотностью 1—2 мка/см^2 , а в



Фиг. 65. Коррозия титана в H_2SO_4 без защиты и при анодной защите: 1 — 78%-ная H_2SO_4 (без защиты); 2 — 40%-ная H_2SO_4 (без защиты); 3 — 78%-ная H_2SO_4 и 40%-ная H_2SO_4 (при анодной защите), 25° [47].

15%-ном только 0,5—1 мка/см^2 .

На фиг. 65 и 66 приведены результаты коррозионных испытаний образцов титана, защищаемых анодно, и без защиты. Коррозионные потери незащищенных образцов непрерывно возрастали во времени. При анодной защите во всех исследованных растворах серной кислоты коррозионные потери практически полностью отсутствовали [47], [153]. Эти результаты показывают, что при поддержании потенциала в оптимальных пределах титан может быть успешно защищен от коррозии в серной и соляной



Фиг. 66. Коррозия титана в HCl без защиты и при анодной защите: 1 — 25%-ная HCl (без защиты); 2 — 15%-ная HCl (без защиты); 3 — 25%-ная и 15%-ная HCl (при анодной защите), 25° [153].

кислотах анодной поляризацией током очень незначительной плотности. В том случае, если потенциал не поддерживался в области устойчивого пассивного состояния, то при анодной защите в соляной кислоте титан поляризуется до потенциалов пробиравания анодной пленки ионами хлора, в результате чего развивается питтинговая коррозия.

Кроме серной и соляной кислот титан можно защищать, как было показано Коттоном, анодной поляризацией в фосфорной, щавелевой и муравьиной кислотах [140]. Результаты работы

того же автора по более поздней, но более полной публикации [157] приведены в табл. 41 и на фиг. 67.

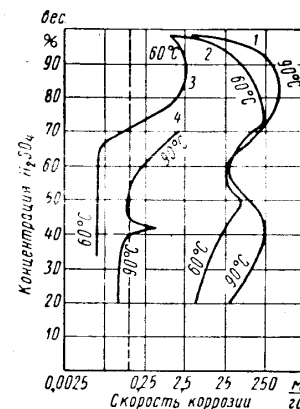
Таблица 41

Коррозия в кислотах при анодной защите [157]

| Концентрация кислоты в вес. % | Температура в °C | Потенциал анодной защиты в в | Скорость коррозии при анодной защите в мм/год | Во сколько раз уменьшается скорость коррозии при анодной защите |
|-------------------------------|------------------|------------------------------|--|---|
| 40 H_2SO_4 | 60 | +2,1 | 0,005 | 11 000 |
| 40 H_2SO_4 | 90 | +1,4 | 0,070 | 895 |
| 40 H_2SO_4 | 114 | +2,6 | 1,80 | 189 |
| 60 H_2SO_4 | 60 | +1,7 | 0,035 | 662 |
| 60 H_2SO_4 | 90 | +3,0 | 0,10 | 163 |
| 80 H_2SO_4 | 60 | +1,0 | 1,03 | 140 |
| 98 H_2SO_4 | 60 | +1,0 | 1,33 | — |
| 37 HCl | 60 | +1,7 | 0,068 | 2 080 |
| 60 H_3PO_4 | 60 | +2,7 | 0,018 | 307 |
| 60 H_3PO_4 | 90 | +2,0 | 0,50 | 100 |
| 60 H_3PO_4 | Кипения | +2,7 | 1,30 | 124 |
| 50 Муравьиная | 90 | +1,4 | 0,083 | 70 |
| 25 Щавелевая | 90 | +1,6 | 0,038 | 1 000 |
| 25 Щавелевая | Кипения | +1,6 | 0,250 | 350 |
| 29 Сульфаминовая | 90 | +0,7 | 0,005 | 2 710 |

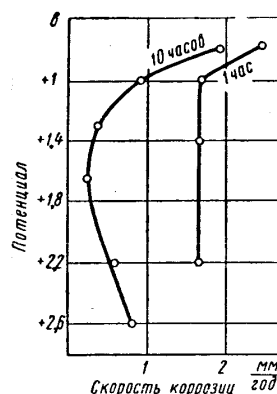
Из этих данных следует, что при температуре 60°C титан можно успешно защищать анодной поляризацией только до 65%-ной, а при 90°C только до 40%-ной концентрации серной кислоты. При температуре 60°C защита титана также оказывалась возможной в 37%-ной HCl или 60%-ной H_3PO_4 . При температуре 90°C и температуре кипения титан можно защищать в 50%-ной муравьиной, 25%-ной щавелевой и 20%-ной сульфаминовой кислотах. В 60%-ной H_3PO_4 при температуре 90°C и температуре кипения скорость коррозии даже в условиях анодной защиты была довольно высока.

Исследования, проведенные авторами совместно с Н. Н. Томашовой в последнее время на титановых образцах, выплавленных нами из отечественной титановой губки, показали, что скорость коррозии титана при анодной защите в 40%-ной кипящей серной кислоте значительно ниже тех величин, которые



Фиг. 67. Зависимость скорости коррозии титана от концентрации серной кислоты в условиях анодной защиты и без защиты [157]: 1 и 2 — без защиты; 3 и 4 — при анодной защите.

приводятся в работе Коттона. Результаты этих исследований представлены на фиг. 68. Из этих результатов следует, что только при кратковременных испытаниях (1 ч) скорость коррозии титана, защищаемого анодной поляризацией была довольно



Фиг. 68. Зависимость скорости коррозии титана от его электродного потенциала в 40%-ной кипящей серной кислоте для времени испытания 1 и 10 ч.

высока (0,83 г/м²·ч, или 1,6 мм/год). При более длительных (10-часовых) испытаниях скорость коррозии анодно защищаемого титана снижается примерно в 10 раз и составляет около 0,085 г/м²·ч, или 0,16 мм/год. Эти довольно низкие значения скорости коррозии указывают на практическую возможность анодной защиты титана в кипящей 40%-ной серной кислоте. Различия, полученные в наших опытах и опытах Коттона, скорее всего являются следствием использования титана различного качества, что, в свою очередь, могло влиять на защитные свойства окисных пленок, образующихся при анодной поляризации.

Анодная защита может быть осуществлена не только с помощью внешнего тока, но также путем контактирования титана с металлами, имеющими потенциал более положительный, чем его потенциал пассивации.

В табл. 42 приведены результаты работы Стерна и Виссенберга по защите титана в кипящих растворах разбавленной серной кислоты контактированием его с платиной, графитом,

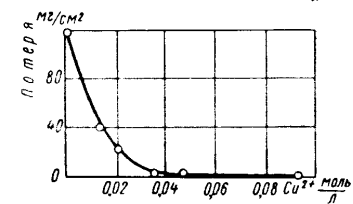
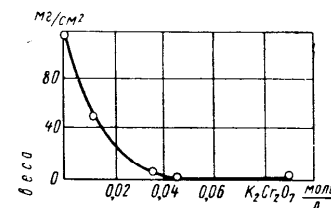
Таблица 42
Скорость коррозии титана в контакте с другими катодными материалами в кипящих растворах серной кислоты [126]

| Пара | Отношение площадей анод (Ti) катод (Мет) | Скорость коррозии титана в г/м ² ·ч | | |
|----------------|--|---|---|--|
| | | 1%-ная H ₂ SO ₄ | 3%-ная H ₂ SO ₄ +5%-ная Na ₂ SO ₄ | 3%-ная H ₂ SO ₄ +12%-ная Na ₂ SO ₄ |
| Ti | — | 5,8 | 7,5 | 12,1 |
| Ti—сталь | 1 | 0 | — | — |
| 18Cr—8Ni | 2 | 0,04 | — | — |
| | 6,6 | 0,02 | — | — |
| Ti—хастеллой F | 1 | 0 | — | — |
| | 12 | 0,01 | — | — |
| Ti—графит | 0,2 | 0 | 0 | 15 |
| | 0,5 | — | 0 | — |
| Ti—Pt | 1 | — | 5,0 | — |
| | 0,25 | — | — | 0,09 |
| | 1 | — | — | 0,27 |
| | 2 | — | — | 0,27 |
| | 4 | — | — | 0,5 |
| | 35 | — | — | 7 |

нержавеющей сталью типа 18% Cr—8% Ni и Хастеллом F¹.

Из таблицы видно, что титан может быть пассивирован благодаря контакту с перечисленными выше материалами в случае, если площадь катода настолько велика, чтобы он мог обеспечивать катодную плотность тока, большую плотности тока пассивации титана. Чем агрессивней среда, тем большая площадь катода требуется для пассивации. Интересно также отметить, что хотя нержавеющая сталь и Хастеллой F в 1%-ной кипящей кислоте были в активном состоянии, пассивация титана в контакте с этими активными металлами оказывалась все же возможной потому, что даже в активном состоянии эти металлы имели стационарный потенциал гораздо более положительный, чем не только $V_{см}$ титана в данных условиях, но и V_n титана.

Эффективная защита титана в кислотах может быть получена при пористом покрытии его поверхности благородными металлами, например платиной или палладием. При этом титан в порах покрытия будет пассивироваться благодаря высокой плотности катодного тока (а, следовательно, и анодного тока), развиваемого на поверхности покрытия, по механизму, подобному механизму пассивации нержавеющей стали, имеющей на поверхности пористое катодное покрытие [154].



Фиг. 69. Зависимость скорости коррозии титана в 1%-ной HF при добавлении окислителей (K₂Cr₂O₇ и Cu²⁺). Температура раствора 23°С.

3. ПАССИВАЦИЯ С ПОМОЩЬЮ ОКИСЛИТЕЛЕЙ

Повышение коррозионной стойкости титана путем перевода металла в устойчивое пассивное состояние может быть также достигнуто введением окислителей в коррозионную среду. В табл. 43 показано, что в кипящих растворах 1%-ной серной или 3%-ной соляной кислот титан пассивируется при введении в эти растворы окислителей различных типов с окислительным анионом или катионом. На фиг. 69 показано, что пассивация титана окислителями возможна и в плавиковой кислоте.

В последние годы было установлено, что нет принципиальной разницы между анодной пассивацией металлов и пассивацией с помощью окислителей [149], [135]. Действие окислителя

¹ Состав его указан в табл. 17.

заключается в том, что он, восстанавливаясь на катодных участках поверхности металла, вызывает значительное возрастание анодного поляризующего тока на активной поверхности металла. Если характер и концентрация окислителя таковы, что может быть обеспечена катодная плотность тока, более высокая, чем плотность тока анодной пассивации металла J_n при потенциале начала пассивации V_n , то металл может быть пассивирован в данном растворе, даже если он первоначально находился

Таблица 43

Влияние различных окислителей на коррозионную стойкость технического титана в кипящих 1%-ной H_2SO_4 и 3%-ной H_2SO_4 [146]

| Окислитель | Концентрация в моль/л | Скорость коррозии в г/м ² ·ч | | Окислитель | Концентрация в моль/л | Скорость коррозии в г/м ² ·ч | |
|-----------------|-----------------------|---|------------------|-----------------------|-----------------------|---|------------------|
| | | 1%-ная H_2SO_4 | 3%-ная H_2SO_4 | | | 1%-ная H_2SO_4 | 3%-ная H_2SO_4 |
| Без окислителя | — | 4,70 | 2,80 | Na_2WO_4 | 0,01 | 0,000 | 0,000 |
| $Fe_2(SO_4)_3$ | 0,01 | 0,000 | — | $NaJO_3$ | 0,01 | 0,000 | 0,004 |
| $CuSO_4$ | 0,01 | 0,008 | — | $NaBrO_3$ | 0,01 | 0,004 | 0,016 |
| Ag_2SO_4 | 0,01 | 0,000 | — | $H_2O_2^3)$ | 0,1 | 0,000 | 0,048 |
| Hg_2SO_4 | 0,01 | 0,000 | — | Хинон ($C_6H_4O_2$) | 0,01 | 0,000 | 0,000 |
| $Ce(SO_4)_2^2)$ | 0,01 | 0,000 | 0,024 | $HAuCl_4$ | 0,01 | 0,004 | 0,012 |
| $NaNO_3$ | 0,01 | 0,004 | 0,008 | $PtCl_4 \cdot 2HCl$ | 0,01 | 0,004 | 0,012 |
| $NaNO_2$ | 0,01 | 0,012 | 0,064 | $SnCl_4$ | 0,01 | — | 0,000 |
| $KMnO_4$ | 0,01 | 0,000 | 0,004 | $HgCl_2$ | 0,01 | — | 0,004 |
| $Na_2Cr_2O_7$ | 0,01 | 0,004 | 0,000 | $CuCl_2$ | 0,01 | — | 0,004 |
| Na_2MoO_4 | 0,01 | 0,000 | 0,000 | $FeCl_3$ | 0,01 | — | 0,004 |

1) Условия испытания: объем раствора 500 мл, поверхность образцов 20 мм², продолжительность 24 ч.
2) $Ce(SO_4)_2$ — полностью не растворился.
3) При добавлении 0,01 моль H_2O_2 вследствие очень быстрого ее разложения пассивность металла не поддерживалась.

в активном состоянии. Иными словами пассивация металлов окислителями, как и анодная защита, осуществляется анодным током. Ясно, что чем выше критическая плотность тока пассивации металла, тем большая концентрация окислителя требуется для резкого снижения скорости коррозии. Это положение иллюстрируется данными, приведенными в табл. 44.

Если концентрация окислителя низка и не обеспечивает плотности катодного тока, равного или большего плотности тока пассивации металла, то металл будет находиться в активном состоянии и коррозия его от увеличения скорости катодной депolarизации может даже возрастать. Возрастание скорости коррозии будет определяться по кривой зависимости коррозии от потенциала (см. фиг. 64) в соответствии со смещением потенциала в положительную сторону в зоне потенциалов $V_{cm} - V_d$. Из табл. 45 видно, что при малой концентрации добавляемых

Таблица 44
Критические концентрации окислителя, необходимые для пассивации титана при различных условиях коррозии и токах пассивации [146]

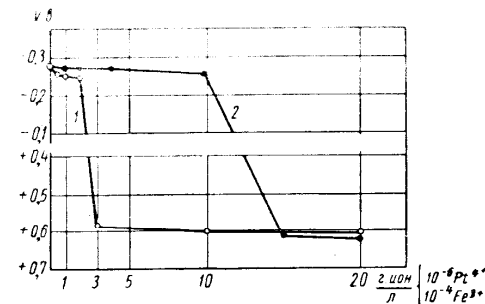
| Коррозионная среда (кипящие растворы) в % | Скорость коррозии в г/м ² ·ч без окислителя в растворе | Плотность тока пассивации J_n в мА/см ² | Критическая концентрация ионов Fe^{3+} в мг/см ³ |
|---|---|--|---|
| $1H_2SO_4 + 5Na_2SO_4$ | 1,17 | 0,05 | 0,040 |
| $2H_2SO_4 + 5Na_2SO_4$ | 2,41 | 0,2 | 0,085 |
| $3H_2SO_4 + 5Na_2SO_4$ | 7,5 | 0,4 | 0,195 |
| $5H_2SO_4 + 5Na_2SO_4$ | 12 | 1,8 | 0,250 |

в раствор соляной кислоты окислительных катионов металлов, скорость коррозии титана сначала возрастает, а при достижении критической концентрации резко снижается до минимальных значений. Для поддержания титана в пассивном состоянии требуется значительно меньшая концентрация окислителя, чем для пассивирования из активного состояния. В первом случае для этой цели необходима концентрация окислителя, обеспечивающая катодную силу тока, равную силе тока растворения титана в пассивном состоянии J_n , во втором случае необходимо превышение тока пассивации J_n (см. фиг. 64).

Таблица 45

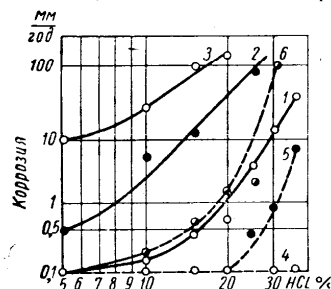
Коррозия титана в 15%-ном растворе соляной кислоты в присутствии ионов железа, меди и платины [156]

| Добавляемый катион | Концентрация добавок в г/мол | Скорость коррозии в г/м ² ·ч |
|--------------------|------------------------------|---|
| Без добавки | — | 0,23 |
| Fe^{3+} | 0,2 | 0,25 |
| | 0,4 | 0,25 |
| | 0,5 | 0,29 |
| | 0,8 | 0,00 |
| Cu^{2+} | 0,05 | 0,25 |
| | 0,1 | 0,32 |
| | 0,2 | 0,39 |
| | 0,3 | 0,38 |
| Pt^{4+} | 0,4 | 0,0 |
| | 0,05 | 0,55 |
| | 0,075 | 0,66 |
| | 0,1 | 0,59 |
| | 0,2 | 0,00 |



Фиг. 70. Установившиеся после зачистки поверхности электродные потенциалы титана в зависимости от концентрации ионов Pt^{4+} и Fe^{3+} в растворе 15%-ной HCl [156];
1 — Pt^{4+} ; 2 — Fe^{3+} .

ионов Fe^{3+} и Pt^{4+} . Видно, что критическая концентрация ионов платины, необходимая для пассивации титана, примерно в 330 раз меньше, чем критическая концентрация ионов железа. Столь большое различие критических концентраций указывает на различие в механизме пассивирующего действия этих катионов. Ионы благородных металлов, например платины, могут пассивировать титан по механизму, протекающему двумя путями. Эти ионы выступают, во-первых, в роли эффективных катодных деполяризаторов, а, во-вторых, гальванически выделяющиеся при катодной деполяризации ионы платины образуют

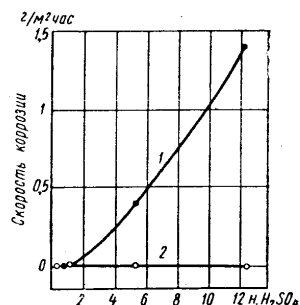


Фиг. 71. Зависимость скорости коррозии титана от концентрации соляной кислоты для различных условий коррозии [158]:
1, 2, 3 — (сплошные кривые) без продувания хлора; 4, 5, 6 — (пунктирные кривые) с продуванием хлора; 1, 4 — 20°; 2, 5 — 60°; 3, 6 — 90°.

новые эффективные катодные участки, еще более увеличивая этим плотность катодного тока и, соответственно, плотность анодного тока до величины, превышающей ток пассивирования титана. Ионы железа, а также других неблагородных металлов, обладающих переменной валентностью, например, Pb^{4+} , Sn^{4+} , Ti^{4+} , участвуют в ускорении протекания катодного процесса только как катодные деполяризаторы. Исходя из предложенной выше схемы, ясно, что катионы благородных металлов должны быть более эффективными пассиваторами, чем катионы неблагородных металлов, обладающих переменной валентностью.

К пассиваторам окислительного типа, очевидно, также следует отнести молекулярные галоиды. Продувание газообразного хлора через серную кислоту значительно снижает скорость коррозии титана¹⁾. Цейтлиным и Струнским [158] аналогичный эффект был получен также и в растворах соляной кислоты (фиг. 71). В одной из наших работ [159] отмечалось, что при введении ионов йода в раствор серной кислоты, соприкасаю-

¹⁾ См. фиг. 16.



Фиг. 72. Влияние ионов йода на коррозию титана в серной кислоте (25°) [159]:
1 — без добавки ионов йода; 2 — с добавкой ионов йода в концентрации 0,2н.

щийся с воздухом, титан пассивируется (фиг. 72). В последнем случае молекулярный йод образовывался в растворе вследствие окисления ионов йода кислородом воздуха.

Пассивация титана в присутствии молекулярных галоидов происходит вследствие того, что на его поверхности протекает катодная реакция $\text{Г} + 2e \rightarrow 2\text{Г}^-$ (Г — галоид) или $\text{Г}_2 + 2e \rightarrow 2\text{Г}^-$.

Потенциалы этих реакций значительно более положительные, чем потенциал полной пассивации титана в кислотах. Следовательно, при наличии достаточной концентрации галоида в растворе возможно наступление пассивного состояния. В жестких агрессивных условиях (высокая концентрация кислоты и высокая температура) галоиды, в частности хлор, уже не могут полностью пассивировать титан (фиг. 71).

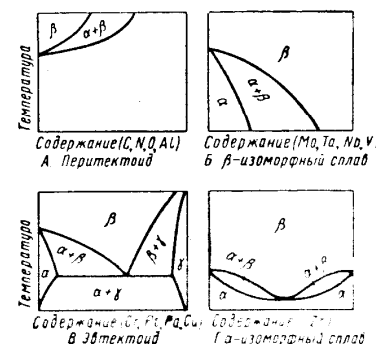
4. ПОВЫШЕНИЕ КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ ЛЕГИРОВАНИЕМ

Для многих наиболее жестких условий службы металлических конструкций более эффективным и надежным способом борьбы с коррозией металлов является повышение устойчивости самого конструкционного материала легированием.

Диаграммы состояния титана с различными элементами, необходимыми при выборе легирующих компонентов и их концентраций в сплаве подробно описаны в монографиях [3], [4]. Поэтому мы ограничимся лишь приведением типовых диаграмм, показанных на фиг. 73.

Легирование титана благородными металлами

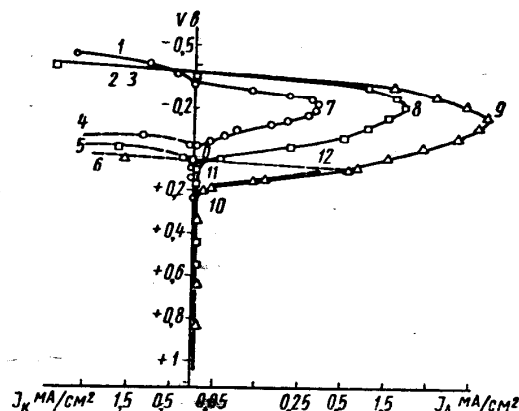
Из общих принципов коррозионно-стойкого легирования [103] следует, что повышение химической устойчивости термодинамически неустойчивых и легко пассивирующихся металлов наиболее эффективно будет достигаться, главным образом путем дальнейшего повышения устойчивости их пассивного состояния. Уже в 1949 г. Томашовым и Черновой [160] была обоснована возможность повышения коррозионной устойчивости железа и нержавеющей сталей повышением устойчивости пассивного состояния путем легирования этих металлов небольшими присадками металлов с положительными электродными потенциалами (Cu , Ag , Pd , Pt и др.). Далее этот метод был широко экспериментально исследован в [161], [162] и показан большой эффект



Фиг. 73. Типовые диаграммы состояния титана с другими элементами.

повышения устойчивости в растворах серной кислоты нержавеющих хромистых и хромоникелевых сталей при их легировании небольшими количествами (0,1—1%) Pd или Pt. Применение подобного легирования для повышения коррозионной устойчивости сплавов на основе титана особенно перспективно, учитывая легкую пассивируемость титана и устойчивость его пассивного состояния, даже при наличии активных хлор-ионов.

Для изучения коррозионного и электрохимического поведения титана, легированного платиной или палладием, были выплав-



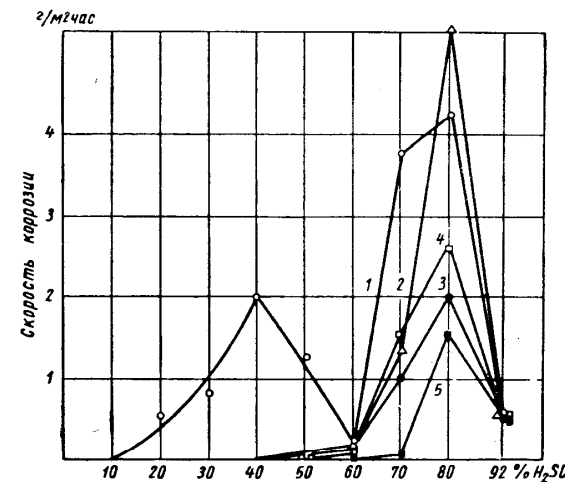
Фиг. 74. Потенциостатические кривые катодной и анодной поляризации титана и сплава Ti + 1% Pt в 40, 60, 70%-ной H_2SO_4 (25°). Катодные кривые: 1 — Ti; 40%-ная H_2SO_4 ; 2 — Ti; 60%-ная H_2SO_4 ; 3 — Ti; 70%-ная H_2SO_4 ; 4 — Ti + 1% Pt, 40%-ная H_2SO_4 ; 5 — Ti + 1% Pt, 60%-ная H_2SO_4 ; 6 — Ti + 1% Pt, 70%-ная H_2SO_4 . Анодные кривые: 7 — Ti, 40%-ная H_2SO_4 ; 8 — Ti, 60%-ная H_2SO_4 ; 9 — Ti, 70%-ная H_2SO_4 ; 10 — Ti + 1% Pt, 40%-ная H_2SO_4 ; 11 — Ti + 1% Pt, 60%-ная H_2SO_4 ; 12 — Ti + 1% Pt, 70%-ная H_2SO_4 [137].

лены сплавы следующих составов (весовые проценты): 1—Ti+1% Pt; 2—Ti+2% Pt; 3—Ti+1% Pd; 4—Ti+2% Pd и для сравнения 5—Ti (переплавленный в тех же условиях). Согласно литературным данным [163], сплавы с таким содержанием платины или палладия представляют собой твердый раствор этих металлов в α -титане. Диаграмма состояния титана с Pt или Pd относится к типу B (фиг. 73).

На фиг. 74 представлены кривые катодной и анодной поляризации титана и сплава титана с 1% Pt. Из фигуры видно, что вследствие сильного снижения перенапряжения выделения водорода на сплаве катодные кривые сплава лежат на 0,35—0,4 в положительнее кривой для титана. Стационарный потенциал сплава вследствие этого сильно смещается в положительную сторону. В 40%-ной H_2SO_4 такой сдвиг приводит к тому, что потенциал попадает в область значений, где титан полностью пассивирован. Поэтому на кривой анодной поляризации сплава

отсутствует участок анодного растворения. Как показали опыты по зачистке поверхности сплавов под раствором 40%-ной серной кислоты, сплавы в этой кислоте могут самопассивироваться после зачистки.

В растворах серной кислоты концентраций 70% и выше происходит сильное смещение потенциала полной пассивации титана в положительную сторону и поэтому, несмотря на значительное облегчение катодного процесса на сплавах, их стадио-



Фиг. 75. Коррозия титана и сплавов титана с платиной и палладием в серной кислоте, 20°. Длительность опытов 100 ч: 1 — Ti; 2 — Ti + 1% Pt; 3 — Ti + 2% Pt; 4 — Ti + 1% Pd; 5 — Ti + 2% Pd [138].

нарные потенциалы лежат в той области потенциалов, где еще велика скорость анодного растворения титана. На фиг. 74 это хорошо видно для 70%-ной H_2SO_4 . Исключение составляет сплав с 2% Pd в 60- и 70%-ных растворах серной кислоты, который, по данным измерения потенциала, после зачистки под раствором быстро самопассивируется даже и в этих условиях. Участок активного растворения на анодной кривой для этого сплава отсутствует.

Коррозионные испытания в серной кислоте различных концентраций при комнатной температуре показали, что в то время, как у титана имеется два максимума скорости коррозии в 40- и 80%-ных растворах серной кислоты, у сплавов наблюдался один максимум в 80%-ной H_2SO_4 (фиг. 75). Сплавы обладают очень высокой коррозионной стойкостью в 10—50%-ных растворах серной кислоты при комнатной температуре. В 60%-ной серной кислоте скорости коррозии титана и сплавов

практически соизмеримы (за исключением сплава с 2% Pd, который остается пассивным в этих условиях). В 80%-ной кислоте скорость коррозии сплавов (за исключением сплава с 1% Pt) заметно ниже, чем у титана. В 92%-ной серной кислоте скорости коррозии титана и сплавов практически совпадают.

Данные о коррозии титана и сплавов при повышенной температуре (50 и 100°C) представлены в табл. 46. Сплавы имеют значительно меньшую скорость коррозии по сравнению с титаном в серной кислоте 10—50%-ной концентрации при 50 и 100°C.

Таблица 46

Скорость коррозии титана и сплавов титана с Pd и Pt в H₂SO₄ при 18—20, 50 и 100°C в г/м²·ч

Длительность опытов 5 ч для 50 и 100°C и 100 ч для 18—20°C [133]

| Сплав | Температура в °C | Концентрация кислоты в % | | | | |
|------------|------------------|--------------------------|-------|-------|-------|-------|
| | | 10 | 20 | 30 | 40 | 50 |
| Ti | 18—20 | 0,004 | 0,47 | 0,72 | 2,02 | 1,27 |
| | 50 | 0,3 | 3,9 | 9,45 | 15,3 | 12 |
| | 100 | 7,0 | 45,5 | 140 | 192 | 100 |
| Ti + 1% Pt | 18—20 | 0,003 | 0,004 | 0,005 | 0,01 | 0,078 |
| | 50 | 0,06 | — | 0,28 | 0,57 | 0,85 |
| | 100 | 0,27 | 1,95 | 3,90 | 5,7 | 5,2 |
| Ti + 2% Pt | 18—20 | 0,002 | 0,003 | 0,003 | 0,004 | 0,062 |
| | 50 | 0,06 | 0,15 | 0,18 | 0,35 | 0,54 |
| | 100 | 0,22 | 1,30 | 2,56 | 4,1 | 2,77 |
| Ti + 1% Pd | 18—20 | 0,002 | 0,002 | 0,002 | 0,003 | 0,011 |
| | 50 | 0,06 | 0,14 | 0,22 | 0,32 | 0,19 |
| | 100 | 0,20 | 1,12 | 1,63 | 2,3 | 10,3 |
| Ti + 2% Pd | 18—20 | 0,002 | 0,005 | 0,002 | 0,002 | 0,003 |
| | 50 | 0,06 | 0,18 | 0,15 | — | — |
| | 100 | 0,20 | 0,82 | 0,94 | 0,7 | 8,4 |

При исследовании поляризации сплавов титана с платиной и палладием в соляной кислоте получены аналогичные кривые с приведенными на фиг. 74 для серной кислоты [133]. Стационарные потенциалы сплавов вследствие снижения перенапряжения водорода оказываются сильно сдвинутыми в положительную сторону по сравнению со стационарным потенциалом титана, так, что, например, в соляной кислоте до 20%-ной концентрации потенциалы сплавов оказываются в области устойчивого пассивного состояния. В более концентрированных растворах

кислоты, а также и в более разбавленных при повышенных температурах сдвиг потенциала в положительную сторону оказывается уже недостаточным для полной пассивации титана.

Результаты коррозионных испытаний исследованных сплавов в растворах соляной кислоты при различных температурах (табл. 47) показывают, что сплавы имеют значительно меньшую скорость коррозии, чем титан.

Таблица 47

Коррозия в г/м²·ч титана и сплавов титана с Pd и Pt в соляной кислоте при комнатной температуре за 200 ч и при 50 и 100°C за 5 ч [133]

| Сплав | Температура в °C | Концентрация кислоты в % | | | | | |
|------------|------------------|--------------------------|------|------|------|-------|------|
| | | 5 | 10 | 15 | 20 | 25 | 30 |
| Ti | 18—20 | — | 0,00 | — | 0,95 | 1,5 | 3,36 |
| | 50 | — | 2,03 | 3,9 | 7,70 | 18,1 | — |
| | 100 | 11,4 | 34,6 | 74 | — | — | — |
| Ti + 1% Pt | 18—20 | — | 0,00 | — | 0,00 | 0,1 | 0,21 |
| | 50 | — | 0,12 | 0,16 | 0,31 | 0,43 | — |
| | 100 | 0,2 | 1,01 | 4,52 | — | — | — |
| Ti + 2% Pt | 18—20 | — | 0,00 | — | 0,00 | 0,01 | 0,59 |
| | 50 | — | 0,12 | 0,23 | 0,21 | 0,47 | — |
| | 100 | 0,13 | 0,78 | 2,8 | — | — | — |
| Ti + 1% Pd | 18—20 | — | 0,00 | — | 0,00 | 0,008 | 0,43 |
| | 50 | — | 0,12 | — | 0,13 | 0,37 | — |
| | 100 | 0,2 | 0,71 | 6,1 | — | — | — |
| Ti + 2% Pd | 18—20 | — | 0,00 | — | 0,00 | 0,008 | 0,28 |
| | 50 | — | 0,11 | 0,13 | 0,15 | 0,36 | — |
| | 100 | 0,28 | 1,07 | 4,8 | — | — | — |

Из фиг. 74 следует, что для одного и того же раствора кислоты нижняя ветвь анодной кривой сплава (кривая 9) совпадает с нижней ветвью анодной кривой для чистого титана (кривая 12). Наклон верхних ветвей этих кривых одинаков. Таким образом, благородные металлы влияют только на катодный процесс, значительно снижая его перенапряжение. Скорость анодного процесса при легировании титана благородным металлом остается неизменной. Следовательно, коррозия сплавов может быть рассчитана, если известны стационарные потенциалы сплавов и зависимость скорости анодного растворения чистого титана от потенциала. Проведенное нами сопоставление расчетных

и опытных коррозионных данных показывает хорошее совпадение (см. табл. 48).

Стерном и Виссенбергом [155] показано, что кроме платины и палладия, коррозионная стойкость титана повышается и при легировании его другими благородными металлами (Ru, Jr, Os, Re, Au).

Однако легирование титана благородными металлами не всегда достаточно эффективно. В серной кислоте концентраций выше 70% в соляной кислоте выше 20% при комнатной температуре, а также и в более разбавленных растворах при повышенных температурах сдвиг стационарного потенциала в положительную сторону, благодаря легированию платиной или палладием, оказывается недостаточным для пассивации титана. В этих условиях стационарный потенциал оказывается в области значений, где скорость коррозии титана еще довольно высока.

Таблица 48

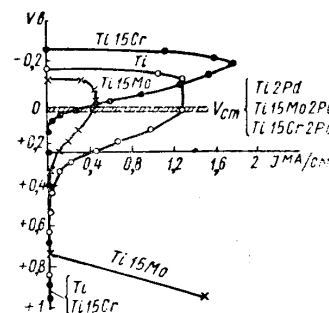
Скорость коррозии сплавов, рассчитанная из поляризационных кривых и непосредственно по весовым определениям (в $г/м^2 \cdot ч$) [133]

| Сплав | 40%-ная H_2SO_4 (50° C) | | 60%-ная H_2SO_4 (75° C) | |
|------------|---------------------------|-------------------------|---------------------------|-------------------------|
| | По расчету | По весовым определениям | По расчету | По весовым определениям |
| Ti + 1% Pt | 0,47 | 0,57 | 0,15 | 0,18 |
| Ti + 2% Pt | 0,33 | 0,35 | 0,09 | 0,15 |
| Ti + 1% Pd | 0,33 | 0,32 | 0,09 | 0,08 |

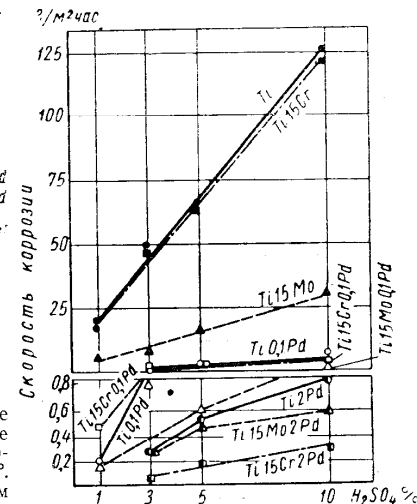
Для повышения стойкости двойных сплавов титан—благородный металл необходимо путем дополнительного легирования сдвинуть нижнюю ветвь анодной поляризационной кривой титана в отрицательную сторону. Этого можно достигнуть, легируя титан металлом с более отрицательным потенциалом полной пассивации, чем у титана, или металлом, сужающим петлю активного анодного растворения. При исследовании поляризации ряда металлов было установлено, что хром в серной кислоте имеет потенциал полной пассивации значительно более отрицательный, чем титан, а молибден не склонен к анодному растворению при тех потенциалах, при которых растворяется титан [164]. Поэтому следовало ожидать, что при легировании титана молибденом петля активного анодного растворения титана будет сужена, а при легировании хромом потенциал полной пассивации титана сдвинется в отрицательную сторону. Из фиг. 76 видно, что сплав Ti—15% Mo значительно менее склонен к анодному растворению, чем титан, а сплав Ti—15% Cr имеет потенциал полной пассивации значительно менее положительный, чем титан. Особенностью сплава Ti—15% Mo является наличие повторной активации этого сплава после пассивности вследствие перехода сплава в состоя-

ние перепассивации из-за растворения молибдена в виде шестивалентных ионов при достижении достаточно положительных потенциалов (порядка +0,7 в) [164].

Поскольку дополнительное легирование титана палладием не изменяет анодной характеристики титана, коррозия сплава Ti—15 Mo—2 Pd и Ti—15 Cr—2 Pd будет пропорциональна плотности анодного тока на анодных кривых двойных сплавов Ti—15 Mo и Ti—15 Cr на уровне потенциала, который имеют тройные сплавы, содержащие палладий.



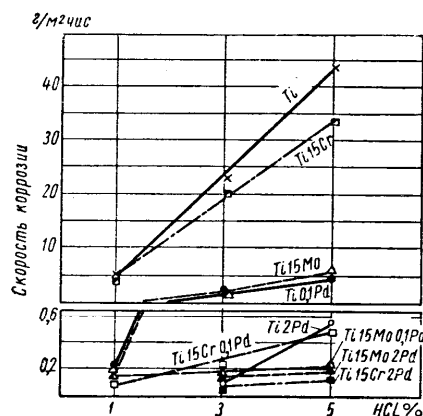
Фиг. 76. Потенциостатические анодные поляризационные кривые титана и сплавов в 80%-ной серной кислоте при температуре 18°. На диаграмме горизонтальным пунктиром показана область стационарных потенциалов сплавов: Ti—2Pd; Ti—15Mo—2Pd; Ti—15Cr—2Pd [164].



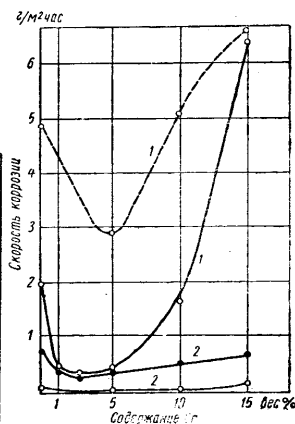
Фиг. 77. Зависимость скорости коррозии титана и его сплавов от концентрации кипящей серной кислоты [164].

На фиг. 76 горизонтальным пунктиром отмечена область потенциалов, которые имеют сплавы Ti—15 Mo—2 Pd, Ti—15 Cr—2 Pd, Ti—2 Pd. При этом потенциале ток анодного растворения сплавов Ti—15 Mo и Ti—15 Cr вследствие смещения потенциала полной пассивации в отрицательную сторону по сравнению с его положением для нелегированного титана и сокращения петли анодного растворения значительно меньше, чем ток анодного растворения титана. При этом ток растворения сплава Ti—15 Cr даже меньше, чем ток растворения сплава Ti—15 Mo. Таким образом, сплав Ti—15 Cr—2 Pd должен быть в этих условиях более стойким, чем сплав Ti—15 Mo—2 Pd, а последний более стоек, чем сплав Ti—2% Pd. Коррозионные испытания подтвердили этот вывод. В 80%-ной серной кислоте сплав Ti—2 Pd имел скорость коррозии 2,01 $г/м^2 \cdot ч$, сплав Ti—15 Mo 1,32 $г/м^2 \cdot ч$, сплав Ti—15 Cr 0,33 $г/м^2 \cdot ч$.

На фиг. 77, 78 представлены результаты коррозионных испытаний сплавов титана с молибденом, хромом и палладием в кипящих растворах серной и соляной кислот. Из этих данных видно, что тройные сплавы Ti—Mo—Pd и Ti—Cr—Pd имеют значительно более высокую стойкость, чем двойные сплавы Ti—Pd. Еще больше разница между стойкостью этих тройных сплавов и двойных сплавов Ti—Mo и Ti—Cr, не содержащих палладия, а тем более между тройными сплавами и чистым титаном.



Фиг. 78. Зависимость скорости коррозии титана и его сплавов от концентрации кипящей соляной кислоты [164].



Фиг. 79. Влияние хрома на коррозионную стойкость сплавов Ti—15% Mo (1) и Ti—15% Mo—0,1% Pd; (2) — в 20%-ной кипящей серной кислоте, — — — в 35%-ной HCl (25°). Данные получены авторами при участии инж. С. Ф. Медведевой

Таким образом, молибден и хром значительно повышают способность титана к пассивации, причем осуществляют это изменением различных поляризационных характеристик титана, определяющих его пассивируемость. Поэтому совместное легирование титана хромом и молибденом еще более эффективно усиливает его пассивируемость (фиг. 79). В 35%-ной соляной кислоте (при 25° C) и в 20%-ной серной кислоте (кипящей) коррозионная стойкость сплава Ti—15% Mo значительно улучшается при введении в него до 5% хрома. При дальнейшем повышении содержания хрома стойкость сплавов снижается. Тройные сплавы Ti—15Mo—Cr лучше пассивируются при дополнительном легировании палладием, чем двойной сплав Ti—15Mo.

Цирконий также повышает стойкость двойных сплавов титан—палладий. Однако его влияние значительно слабее, чем влияние хрома и молибдена и проявляется только при низких содержаниях палладия в сплаве. Из табл. 49 видно, что тройной сплав Ti—20% Zr—0,1% Pd сохраняет устойчивость в серной кислоте до ее 40%-ной концентрации, в то время как двойной сплав Ti—0,1% Pd только до ее 20%-ной концентрации.

Таблица 49

Коррозия (в $\text{г}/\text{м}^2 \cdot \text{ч}$) сплавов титан-цирконий-палладий в серной кислоте (25° C) *

| Сплав | Концентрация H_2SO_4 в % | | | |
|-------------------|--|-------|------|------|
| | 20 | 30 | 40 | 50 |
| Ti | 0,52 | 0,96 | 1,45 | 1,22 |
| Ti—0,1% Pd | 0,033 | 0,12 | 0,21 | 0,57 |
| Ti—20% Zr | 0,05 | 0,4 | 0,50 | 1,2 |
| Ti—20% Zr—0,1% Pd | 0,037 | 0,053 | 0,10 | 0,42 |

Таблица 50

Коррозия титана и его сплавов с хромом в 40%-ной H_2SO_4 **

| Сплав (вес. %) | Скорость коррозии в $\text{г}/\text{м}^2 \cdot \text{час}$ | |
|--------------------|--|------------------------------|
| | Температура 18° C | Температура кипения (114° C) |
| Ti | 2,09 | 1230 |
| Ti—5 Cr | 2,26 | 999 |
| Ti—10 Cr | 2,26 | 1520 |
| Ti—15 Cr | 3,15 | 1360 |

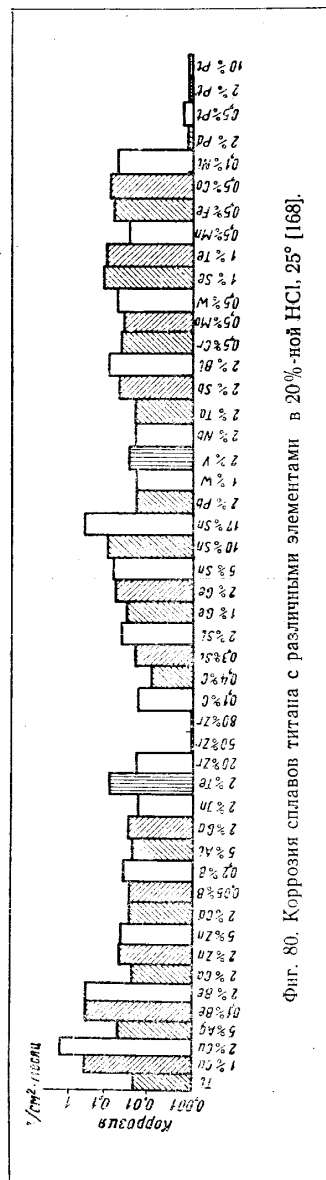
* Результаты получены авторами при участии инж. В. Е. Гуляева.

** Результаты получены авторами при участии инж. Н. Н. Томашовой.

Коррозионная стойкость сплавов титана с различными металлами

Сплавы титан—хром. Хром является стабилизатором β -фазы титана, так как снижает температуру аллотропического перехода $\alpha \rightarrow \beta$. Диаграмма состояния сплавов титан—хром относится к типу В (фиг. 73). Растворимость хрома в α -титане при эвтектичной температуре (717°) около 1,8% (весовых). В сплавах, содержащих более 6% (атомн.) хрома, можно зафиксировать закалкой β -фазу. Хром значительно упрочняет титан. На основе системы титан—хром можно создавать сплавы, упрочняющиеся старением. Например, сплав Ti—10% Cr, разрабатываемый американской промышленностью, после закалки и старения имеет прочность около 150 $\text{кг}/\text{мм}^2$, причем процесс старения этого сплава протекает значительно быстрее, чем для серийных сплавов титана.

Из данных, представленных в табл. 50, 55 и на фиг. 77, 78 и 80, следует, что сплавы Ti—Cr (до 15% Cr) не имеют преимуществ в коррозионной стойкости перед нелегированным титаном, а в некоторых случаях даже менее стойки. Однако, как уже указывалось в предыдущем разделе, хром существенно повышает пассивируемость титана, так как потенциал полной



Фиг. 80. Коррозия сплавов титана с различными элементами в 20%-ной HCl, 25° [168].

пассивации сплавов титан—хром значительно менее положителен, чем у чистого титана.

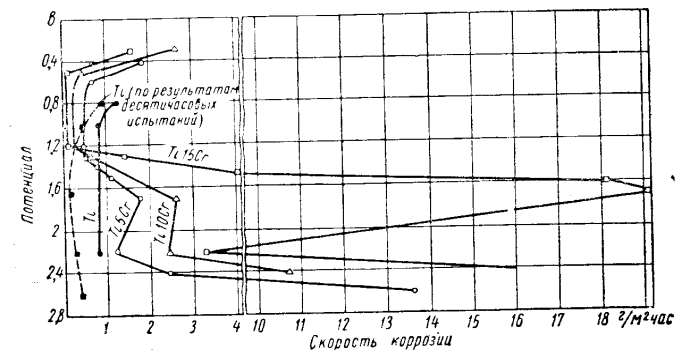
На фиг. 81 это положение подтверждается также результатами исследования зависимости скорости коррозии сплавов Ti—Cr (5—15% Cr) от потенциала в кипящей 40%-ной H_2SO_4 . Для сравнения на этой же фигуре приведены результаты для чистого титана (использованы данные фиг. 68).

Потенциалы полной пассивации для сплавов титан—хром на 0,4—0,5 в менее положительны, чем для чистого титана. Пассивация сплавов титан—хром завершается во времени значительно быстрее, чем пассивация титана. Уже в течение первого часа испытания скорость коррозии сплавов Ti—Cr (10—15%) приобретает минимальное значение, равное 0,2 мм/год, в то время как устойчивое пассивное состояние с примерно равной скоростью коррозии для чистого титана достигается только за 10 ч.

Отличием в коррозионном поведении сплавов титана с хромом от поведения чистого титана при анодной поляризации является существование у этих сплавов области перепассивации. Как видно из фиг. 81, при потенциале около +1,3 в скорость коррозионного процесса растворения сплавов Ti—Cr начинает значительно возрастать в тем большей степени, чем больше содержание хрома в сплаве. После достижения максимального значения при потенциале +1,7 в скорость коррозии начинает снижаться, а затем вновь значительно возрастает.

Причиной перепассивации сплавов титан—хром несомненно является наличие в сплавах хрома, так как она проявляется в тем большей степени, чем выше содержание хрома в сплаве. Потенциал, при котором она наступает, совпадает с потенциалом перепассивации пержающих хромистых сталей и чистого хрома.

Исходя из этого, по-видимому, можно считать, что причина перепассивации, наблюдаемой в сплавах Ti—Cr, та же самая, что и для чистого хрома и хромистых сталей, т. е. окисление ионов трехвалентного хрома, входящих в состав окисной пленки



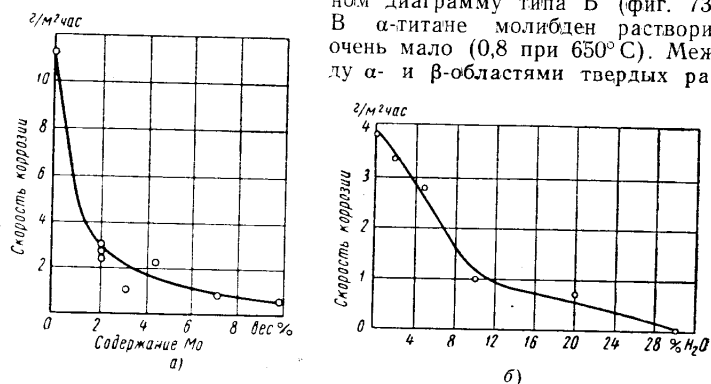
Фиг. 81. Зависимость скорости коррозии титана и его сплавов с хромом от электродного потенциала в кипящей 40%-ной H_2SO_4 . Время испытания 1 ч. (для титана дается также зависимость, построенная по результатам 10-часовых испытаний). Данные получены авторами при участии инж. Н. Н. Томашовой.

на сплав до шестивалентного состояния, что приводит к ухудшению защитных свойств пленки. Перепассивация сплавов титан—хром проявляется в серной кислоте только при высокой температуре. При исследовании поляризации данных сплавов в кислоте при комнатной температуре это явление не наблюдалось. По-видимому, в этих условиях даже пленка, имеющая в своем составе ионы шестивалентного хрома, оказывается вполне устойчивой и обеспечивает пассивное состояние титана. Причина повторной пассивации и последующего активирования сплавов остается пока еще не вполне ясной.

Данные фиг. 81 показывают, что сплавы титан—хром могут более успешно защищаться анодной поляризацией, чем не легированный титан, поскольку они начинают пассивироваться при значительно менее положительных потенциалах и во времени пассивируются значительно быстрее. Несмотря на наличие области перепассивации у сплавов Ti—Cr, область устойчивого пассивного состояния у них достаточно широкая для осуществления анодной защиты. Сплавы Ti—Cr примерно в 3 раза более прочные, чем титан. Поэтому в тех конструкциях, где по

прочностным характеристикам технический титан не может быть использован, он может быть заменен более прочными и быстрее пассивирующимися сплавами титана с хромом.

Сплавы титан—молибден. Многочисленными исследованиями коррозионной стойкости сплавов титана с различными металлами показано, что молибден наиболее эффективно повышает коррозионную стойкость титана, если не считать сплавов титана с благородными металлами Pt и Pd. Молибден является стабилизатором β -фазы титана и образует с титаном диаграмму типа Б (фиг. 73). В α -титане молибден растворим очень мало (0,8 при 650°С). Между α - и β -областями твердых рас-



Фиг. 82. Влияние на коррозионную стойкость титана в 20%-ной HCl при 40° [165]:
а — молибдена; б — тантала.

творов находится двухфазная ($\alpha + \beta$)-область. Молибден повышает прочность титана и несколько снижает его пластичность.

На фиг. 76 было показано, что молибден сильно снижает склонность титана к анодному растворению: на данной диаграмме видно сужение петли активного анодного растворения. При наличии преобладающего анодного контроля затруднение протекания анодного процесса безусловно должно приводить к снижению скорости саморастворения сплава. Поэтому добавки молибдена в титан должны значительно повышать стойкость титана. На фиг. 82, а показано, что стойкость титана в 20%-ной соляной кислоте при 40°С значительно возрастает при повышении в сплавах содержания молибдена. Аналогично этому молибден повышает стойкость титана в серной и фосфорной кислотах [165].

Еще более возрастает стойкость сплавов титан—молибден при доведении содержания молибдена до 20—30%; особенно это относится к сплаву Ti—30% Mo. Коррозионная стойкость этого сплава в различных средах приведена в табл. 51 и 55.

В некоторых источниках [166] сообщается, что сплавы Ti—Mo (30—40% Mo), запатентованные американской фирмой Рем-Крю, по стойкости в кипящих растворах 20%-ной HCl и 40%-ной H₂SO₄ не уступают платине, танталу или золоту. Сплавы титан—молибден свариваются и хорошо прокатываются в лист.

Недостатком сплавов Ti—Mo является их неустойчивость в растворах окислителей (см. табл. 51), что вызвано способностью этих сплавов к анодному растворению при высоких положительных потенциалах, описанной ранее при обсуждении фиг. 76. Сплав Ti—30% Mo, по данным Андреевой и Казарина [165], начинает активироваться по механизму перепассивации при потенциале около +0,2 в. Поэтому в кислых средах, имеющих окислительно-восстановительный потенциал более положительный, чем потенциал активирования, сплавы титан—молибден будут неустойчивы. Этим объясняется низкая стойкость сплавов титан—молибден в концентрированной серной и азотной кислотах.

Таблица 51

Коррозионная стойкость сплава Ti—30% Mo [201]

| Коррозионная среда | Концентрация в вес. % | Температура в °С | Скорость коррозии в мм/год | Коррозионная среда | Концентрация в вес. % | Температура в °С | Скорость коррозии в мм/год |
|--------------------------------|-----------------------|------------------|----------------------------|--------------------------------|-----------------------|------------------|------------------------------|
| HCl | 10 | Кипения | 0,1 | H ₃ PO ₄ | 80 | Кипения | 0,8 |
| HCl | 20 | | 0,25 | | | | (сквозная точечная коррозия) |
| HCl | Концент- рир. | 20 | 0,1 | | | | |
| H ₂ SO ₄ | 15 | Кипения | <0,1 | | | | |
| H ₂ SO ₄ | 50 | " | 0,2—0,4 | HNO ₃ | 25 | То же | 10 |
| H ₂ SO ₄ | 60 | " | 0,8—19 | HNO ₃ | 25 | 20 | 0,1 |
| H ₂ SO ₄ | 60 | 100 | 0,2 | Щавеле- вая кислота | 10 | Кипения | 0,7 |
| H ₂ SO ₄ | 70 | Кипения | 5—20 | | | | |
| H ₂ SO ₄ | 70 | 100 | 0,2 | | | | |
| H ₂ SO ₄ | 80 | Кипения | 30 | CuCl ₂ | 10 | " | <0,01 |
| H ₂ SO ₄ | Концент- рир. | " | >1000 | × 2H ₂ O | | | |
| H ₃ PO ₄ | 50 | " | 0,1 | FeCl ₃ | 40 | " | 0,02 |
| H ₃ PO ₄ | 60 | " | 0,15 | AlCl ₃ | 30 | " | 0,08 |
| H ₃ PO ₄ | 70 | " | 0,15 | AlCl ₃ | Насы- щенный раствор | " | 0,1 |

Сплавы титан—тантал. Тантал является стабилизатором β -фазы титана и образует с титаном диаграмму состояния типа Б (см. фиг. 73). Область α -твердых растворов в сплавах Ti—Ta простирается до 2,5% (весовых) Ta при температуре 400°С. Если содержание Ta в сплаве выше 10%, то наблюдается заметное повышение прочности сплавов Ti—Ta при некотором снижении их пластичности [165]. Тантал, как и

молибден, значительно повышает коррозионную стойкость титана (фиг. 82, б).

В противоположность сплава системы Ti—Mo сплавы системы Ti—Ta имеют также высокую стойкость в окислительных средах [165].

Лионсом [202] показано, что сплавы титан—тантал, содержащие не менее 40% тантала, по стойкости почти не уступают чистому танталу. Скорости коррозии этих сплавов в кипящих растворах 20%-ной HCl, 30- и 60%-ной H₂SO₄, 20%-ной H₃PO₄ и 1%-ной щавелевой кислотах приведены в табл. 52. В то же время эти сплавы почти в два раза дешевле, чем чистый тантал, хорошо обрабатываются и имеют высокую прочность. Часть тантала в этих сплавах может быть заменена менее дефицитным ниобием без снижения стойкости сплава. Последнее обстоятельство очень важно, поскольку Ta и Nb, как правило, встречаются в рудах совместно и при выплавке сплавов не будет возникать необходимости разделения Ta и Nb.

Таблица 52

Коррозионная стойкость сплавов титан—тантал в кипящих растворах кислот [202]

| Сплав в % | Скорость коррозии в мм/год | | | | |
|-------------|----------------------------|--|--|--|--------------------------|
| | 20%-ная HCl | 30%-ная H ₂ SO ₄ | 60%-ная H ₂ SO ₄ | 20%-ная H ₃ PO ₄ | 1%-ная щавелевая кислота |
| 40 Ta—60 Ti | 0,99 | 0,13 | 0,14 | 0,007 | 1,02 |
| 50 Ta—50 Ti | 0,025 | 0,017 | 0,457 | 0,017 | 0,114 |
| 60 Ta—40 Ti | 0,015 | 0 | — | 0 | 0,017 |
| Ta | 0 | 0,13 | 0,13—0,5 | 0,13 | 0 |

Исследование поляризации сплавов титан—тантал показало, что тантал подобно молибдену существенно снижает склонность титана к анодному растворению в области активных потенциалов (сужает петлю активного анодного растворения), однако в области пассивных потенциалов токи анодного растворения сплавов Ti—Ta несколько выше, чем ток растворения титана [165].

Сплавы титан—цирконий. Цирконий образует непрерывный ряд твердых растворов, как с α-, так и с β-титаном. Диаграмма состояния типа Г (см. фиг. 73). Прочность сплавов Ti—Zr возрастает с увеличением содержания Zr примерно до 50%. При более высоких содержаниях Zr прочность сплавов снижается. Пластичность сплавов Ti—Zr изменяется в обратной зависимости от содержания Zr и имеет минимальное значение в области содержания циркония 30—50% [167].

В табл. 53 приведены данные о коррозионной стойкости сплавов титан—цирконий в серной кислоте. Из этих результатов видно, что стойкость сплавов титан—цирконий в серной кислоте повышается по мере повышения содержания циркония в сплаве. Исключение составляют концентрированные растворы серной кислоты, где стойкость сплавов снижается с увеличением содержания циркония. Это вызвано более низкой стойкостью циркония, чем титана, в концентрированной серной кислоте. В серной кислоте (за исключением концентрированных растворов) цирконий не подвергается анодному растворению, поэтому при введении его в титан петля активного анодного растворения титана сужается (торможение анодного процесса). Вследствие этого стойкость сплавов титан—цирконий выше, чем стойкость чистого титана.

Таблица 53

Коррозионная стойкость сплавов титан—цирконий в растворах серной кислоты [167]

| Состав сплава в вес. % | | Скорость коррозии в г/м ² ·ч в кислоте концентрации в % | | | | | | | | | | | | | |
|---------------------------|-----|--|------|------|-------|------|------|------|------|-----|------|------|------|------|------|
| | | 5 | | 10 | | 20 | | 40 | | 60 | | 75 | | 95 | |
| | | при температуре в °С | | | | | | | | | | | | | |
| Zr | Ti | 40 | 100 | 40 | 100 | 40 | 20 | 40 | 60 | 100 | 40 | 20 | 40 | 100 | 20 |
| 100 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,007 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 11,1 |
| 95 | 5 | 0 | 0 | 0 | 0,005 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,01 | 1,26 | 22,0 |
| 90 | 10 | 0 | 0 | 0 | 0,05 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,3 | — | 3,4 | 1,0 | 3,9 | 20,0 |
| 80 | 20 | 0,015 | 0,02 | 0 | 0,04 | 0,01 | 0 | 0 | 0 | 0,8 | 1,86 | 4,7 | — | — | 17,5 |
| 70 | 30 | 0,015 | 0,07 | 0 | 0,09 | 0,01 | 0 | 0 | 0,3 | 3,4 | — | 3,9 | — | — | 7,8 |
| 60 | 40 | 0,013 | 0,2 | 0,05 | 0,6 | 0,02 | 0 | 0,37 | 1,1 | — | — | 6,0 | — | — | 8,5 |
| 50 | 50 | 0,02 | 0,6 | 0,03 | 0,6 | 0,02 | 0,06 | 0,95 | 3,2 | — | 6,5 | 11,2 | — | — | 9,5 |
| 40 | 60 | 0,34 | 0,4 | 0,3 | 1,6 | 0,01 | 0,2 | 0,9 | 5,2 | — | 3,9 | 9,7 | — | — | 6,1 |
| 30 | 70 | 0,1 | 0,6 | 0,5 | 1,5 | 1,2 | 0,5 | 1,4 | 6,3 | — | 2,4 | 10,4 | — | — | 2,8 |
| 20 | 80 | 0,1 | 0,5 | 0,5 | 5,0 | 1,1 | 0,5 | 6,2 | 13,0 | — | 1,9 | 11,5 | — | — | 2,22 |
| 10 | 90 | 0,15 | 0,7 | 1,5 | 9,7 | 3,0 | 1,3 | 7,8 | 19,0 | — | 1,43 | 11,1 | — | — | 0,98 |
| 5 | 95 | 0,2 | 3,7 | — | 11,0 | — | 1,4 | 16,8 | 15,4 | — | 1,07 | 10,4 | — | — | 0,85 |
| 0 | 100 | 0,16 | 12,5 | 0,2 | 14,0 | 6,4 | 1,65 | 12,5 | 26,7 | — | 0,7 | 9,6 | — | — | 0,8 |

В соляной кислоте, так же как и в серной кислоте, стойкость сплавов титан—цирконий возрастает по мере повышения содержания циркония в сплаве (табл. 54).

В 98%-ной азотной кислоте при температуре 100°C максимальной стойкостью (скорость коррозии не более 0,1 г/м²·ч) обладают сплавы, содержащие до 20% Ti и свыше 90% Ti; сплавы промежуточных концентраций имеют пониженную стойкость [167].

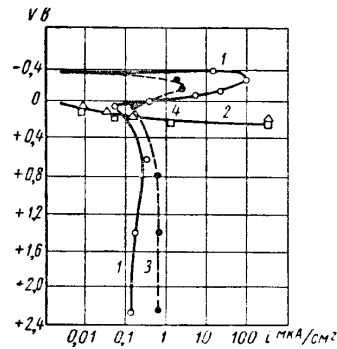
Коррозионная стойкость титана в фосфорной кислоте путем легирования его цирконием повышается только в разбавленных (до 40%) растворах кислоты. В концентрированных растворах (60 и 88%) стойкость чистых циркония и титана примерно

Таблица 54

**Коррозионная стойкость сплавов титан—цирконий
в растворах соляной кислоты [167]**

| Состав сплава в вес. % | | Скорость коррозии в г/м ² ·ч при температуре | | | | | | | | | | | |
|------------------------|-----|---|-------|-------|-------|-------|-------------|-------------|-------|--------|-------------|------|----|
| | | 20° С | | | | 40° С | | | | 100° С | | | |
| | | Концентрация кислоты в % | | | | | | | | | | | |
| | | Zr | Ti | 10 | 20 | 30 | 36 | 10 | 20 | 30 | 36 | 10 | 20 |
| 100 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 95 | 5 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,1 | 0 |
| 90 | 10 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,008 | 0,055 | 0,027 | 0,050 | 0,61 | 0 |
| 80 | 20 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,054 | 0,029 | 0,49 | 0,075 | 1,95 | 12,7 | — |
| 70 | 30 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,012 | 0,050 | 0,455 | 0,26 | 1,65 | 5,5 | — |
| 60 | 40 | 0 | 0 | 0,026 | 0 | 0,43 | 0,49 | 4,8 | 0,31 | 6,8 | Растворился | — | — |
| 50 | 50 | 0 | 0,016 | 0,245 | 0,012 | 1,6 | 2,1 | 4,7 | — | — | — | — | — |
| 40 | 60 | 0,033 | 1,132 | 0,67 | 0,108 | 2,8 | 7,5 | Растворился | 10 | — | — | — | — |
| 30 | 70 | 0,065 | 0,125 | 1,35 | 0,165 | 4,7 | 6,6 | — | — | — | — | — | — |
| 20 | 80 | 0,010 | 0,053 | 0,182 | 3,07 | 0,30 | Растворился | Растворился | 13,4 | — | — | — | — |
| 10 | 90 | 0,088 | 0,582 | 3,77 | 0,49 | 0,8 | 14,1 | Растворился | То же | — | — | — | — |
| 5 | 95 | 0,015 | 0,087 | 0,913 | 4,45 | 1,03 | 11,6 | 13,8 | — | — | — | — | — |
| 0 | 100 | 0,006 | 0,115 | 1,23 | 4,23 | 1,34 | 7,0 | 12,8 | — | — | — | — | — |

одинакова, стойкость же их сплавов ниже стойкости чистых металлов, особенно в области близких соотношений содержаний компонентов в сплаве.



Фиг. 83. Анодная поляризация титана, циркония и их сплавов в 20%-ной HCl при 100°С: 1 — Ti; 2 — Zr; 3 — сплав 40% Zr—60% Ti; 4 — сплав 60% Zr—40% Ti [167].

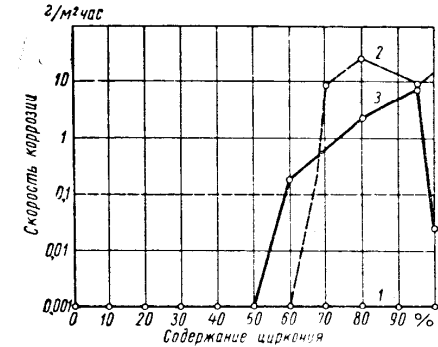
14)

На фиг. 83 представлены анодные поляризационные кривые титана, циркония и сплавов 40% Zr—60% Ti, 60% Zr—40% Ti в 20%-ной HCl при температуре 100°С [167]. Цирконий в отличие от титана не может устойчиво пассивироваться и при анодной поляризации подвергается сильной питтинговой коррозии. Это свойство циркония передается также и сплавам его с титаном, содержащим более 50—60% Zr. По кривым фиг. 83 видно, что сплав 40% Ti—60% Zr также легко растворяется при анодной поляризации, как и чистый цирконий.

В противоположность сплавам с высоким содержанием циркония сплавы, содержащие менее 40—50% Zr, ведут себя подобно чистому титану и могут устойчиво пассивироваться в соляной кислоте. В этих сплавах цирконий сильно уменьшает способность титана к анодному растворению в области активных потенциалов.

Исходя из поляризационных измерений, следует ожидать, что цирконий будет повышать коррозионную стойкость титана в соляной кислоте, а также, что сплавы с высоким содержанием циркония (более 50—60% Zr) будут неустойчивы в окислительных средах, содержащих ионы хлора (если окислительный потенциал среды выше потенциала, при котором начинается анодное активирование сплава). Значение потенциала активирования сплава зависит от соотношения концентраций ионов хлора и окислителя в растворе. Потенциал активирования смещается в положительную сторону при уменьшении этого соотношения, т. е. металл труднее активируется при увеличении содержания окислителя и снижении концентрации ионов хлора [167].

На фиг. 84 представлены результаты коррозионных испытаний сплавов титан—цирконий в смесях азотной и соляной кислот. Из фигуры видно, что сплавы, содержащие не более 50—60% Zr, не активируются при любых испытанных соотношениях HNO₃:HCl. Сплавы, содержащие 60% Zr и больше, активируются в том случае, если концентрация соляной кислоты составляет более половины от концентрации азотной кислоты. При значительном превышении концентрации азотной кислоты по сравнению с соляной сплавы с любым содержанием циркония оказываются устойчивыми. Очевидно, что в этом случае вследствие значительного превышения концентрации окислителя над концентрацией ионов хлора потенциал активирования сплавов не достигался. Аналогичные результаты получены и при испытаниях в растворах хлорного железа, где цирконий и сплавы с высоким его содержанием значительно менее стойки,

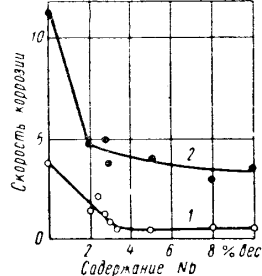


Фиг. 84. Коррозия сплавов титан—цирконий в смесях азотной и соляной кислот различного состава 20°С [167]: 1 — 9,16 М. HNO₃ + 1,86 М. HCl; 2 — 6,11 М. HNO₃ + 2,67 М. HCl; 3 — 3,05 М. HNO₃ + 5,51 М. HCl.

14!

чем нелегированный титан. Результаты, полученные при исследовании коррозионной стойкости сплавов системы титан—цирконий, показывают, что введение в цирконий 30—40% титана почти не снижает его стойкости в серной и соляной кислотах. Это позволяет заменить дорогостоящий цирконий более дешевыми его сплавами с титаном [167].

Сплавы титан—ниобий. Ниобий с β -титаном образует непрерывный ряд твердых растворов. Диаграмма состояния сплавов титан—ниобий типа Б (см. фиг. 73). Растворимость ниобия в α -титане при 600°С менее 4 вес. %. Механические свойства сплавов титана с ниобием мало отличаются от свойств титана [165].



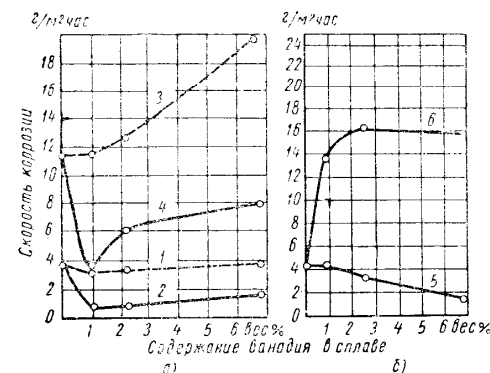
Фиг. 85. Влияние ниобия на коррозию титана в 40%-ной H_2SO_4 при температурах: 1—20°; 2—40° [165].

фиг. 80), хотя этот эффект выражен менее сильно, чем это было найдено Андреевой и Казариным [165].

Рюдигер, Фишер и Кнорр [137], которые исследовали стойкость сплавов титан—ниобий (2—10% Nb) в более агрессивных средах — кипящие растворы 10%-ной HCl и 15%-ной H_2SO_4 (табл. 55) — нашли, что стойкость титана в этих средах снижается при увеличении содержания ниобия. Учитывая противоречивость полученных результатов о влиянии ниобия на коррозионную стойкость титана, следует более подробно изучить стойкость сплавов этой системы. Возможно, что эта противоречивость обусловлена различиями в термической обработке сплавов (термическая обработка сплавов в цитированных выше работах не указывается).

Сплавы титан—ванадий. Ванадий с β -титаном образует непрерывный ряд твердых растворов. Диаграмма состояния типа Б (см. фиг. 73). Растворимость ванадия в α -титане ограничена 3,5% (вес) при температуре 650°С. Прочность сплавов титан—ванадий выше, чем прочность титана, но пластичность снижается.

Стойкость сплавов Ti—V сильно зависит от термической обработки. Сплавы, отожженные при температуре 700°С (выдержка 2 ч), более стойки в серной кислоте, чем нелегированный титан. Сплавы такого же состава после закалки в воду с температуры 1050°С менее стойки, чем титан (фиг. 86, а). Оптимальное содержание ванадия в сплаве составляет 1%. В соляной кислоте (фиг. 86, б) стойкость отожженных сплавов Ti—V непрерывно повышается с ростом содержания ванадия в сплаве. Закаленные сплавы в этой среде, как и в серной



Фиг. 86. Влияние ванадия на коррозию титана в 40%-ной H_2SO_4 (а) и в 20%-ной HCl (б) [165]: 1, 3, 6 — после закалки в воде с температуры 1050°; 2, 4, 5 — после отжига при температуре 700°, 2 ч; 1, 2 — температура испытания в кислоте 20°; 3 — 6 — то же, 40°.

кислоте, значительно менее стойки, чем отожженные сплавы. Стойкость закаленных сплавов ухудшается при увеличении содержания ванадия. Более высокая стойкость сплавов титан—ванадий по сравнению со стойкостью чистого титана отмечается также в работах [137], [168] (см. фиг. 80, табл. 55).

Сплавы титан—медь. Медь обладает ограниченной растворимостью как в α -, так и в β -титане и дает с титаном диаграмму состояния типа В (см. фиг. 73). В системе титан—медь имеется большое число интерметаллических соединений. Медь значительно упрочняет титан, при этом сильно снижается пластичность [4].

Коррозионная стойкость сплавов титан—медь в серной кислоте представлена на фиг. 87, из которой следует, что медь весьма эффективно снижает скорость коррозии титана при увеличении ее содержания до 2%. Дальнейшее повышение содержания меди уже не приводит к повышению стойкости сплавов, а при содержании выше 5% наблюдается даже снижение стойкости [169]. В соляной кислоте сплавы титан—медь, по данным работы [169], более стойки, чем титан, а по данным работы [168],

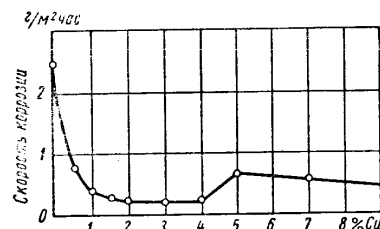
Коррозионная стойкость сплавов титана [137]

| Весовые % легирующей добавки | Скорость коррозии в мм/год в кипящих растворах | | Весовые % легирующей добавки | Скорость коррозии в мм/год в кипящих растворах | |
|------------------------------------|---|--|------------------------------------|---|--|
| | 10%-ной HCl | 15%-ной H ₂ SO ₄ | | 10%-ной HCl | 15%-ной H ₂ SO ₄ |
| Чистый Ti | 60 | 95 | 2-10 Ta | 60-50 | 95-50 |
| 2-10 Cu | 230->250 | 95-20 | 1-10 Cr | 90-165 | 130-215 |
| 1-10 Ag | 70-190 | 130-180 | 20 Mo | 0,2 | 0,2 |
| 2-10 Be | >200 | >200 | 30 Mo | <0,1 | <0,1 |
| 1-50 Zr | 50-5 | 90-8 | 2-10 Fe | >200 | >200 |
| 1-50 V | 65-20 | 100-15 | 2-10 Co | 235->300 | 200->270 |
| 2-10 Nb | 80-200 | 105-230 | 2-10 Ni | 170-200 | >200 |

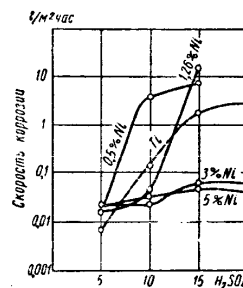
наоборот, менее стойки (фиг. 80). В азотной кислоте сплавы титан—медь так же устойчивы, как и чистый титан [169].

Сплавы титан—никель. Никель, как и медь, образует с титаном диаграмму состояния типа В. Он повышает прочность титана и снижает пластичность [4]. В разбавленных растворах серной кислоты сплавы титан—никель с содержанием 3—5% никеля имеют более высокую стойкость, чем титан. Сплавы с низким содержанием никеля 0,5—1,26% менее стойки, чем титан (фиг. 88). В соляной и фосфорной кислотах никель снижает стойкость титана [169].

Сплавы титана с другими элементами. На фиг. 80 и в табл. 55 представлены результаты коррозионных



Фиг. 87. Коррозионная стойкость сплавов титан—медь в 20%-ной H₂SO₄ при 40° [176], [169].



Фиг. 88. Зависимость коррозионной стойкости сплавов титан—никель от концентрации серной кислоты при температуре 40° [176], [169].

испытаний сплавов титана с различными элементами. Видно, что среди большого числа обследованных элементов, кроме уже разбавившихся выше, не найдено элементов, существенно повышающих стойкость титана. Ряд металлов, как Fe, Cr, Al, Mn, Co, Be, значительно снижают устойчивость титана, Ag, Sn, W мало изменяют стойкость титана.

Таким образом, из материала по коррозионной стойкости сплавов титана с различными элементами можно заключить, что стойкость титана существенно повышается при легировании его платиной, палладием, молибденом, танталом, цирконием, ниобием и ванадием. Очевидно, эти элементы в первую очередь представляют интерес как компоненты коррозионно-стойких сплавов на основе титана. Однако не следует также исключать из рассмотрения и другие элементы, которые не влияют или даже снижают стойкость титана в двойных сплавах. В тройных или более сложных сплавах при наличии в составе сплава элемента, повышающего стойкость титана, некоторые из этих элементов, особенно имеющие повышенную склонность к пассивности, например, хром или алюминий, могут оказаться весьма полезными. В начале п. 4 это положение было продемонстриро-

вано на примерах тройных сплавов Ti—Pd—Cr, Ti—Mo—Cr, имевших большую стойкость, чем двойные сплавы Ti—Pd и Ti—Mo.

Андреевой и Казариным также отмечается, что тройной сплав Ti—Mo—Al более стоек, чем двойной Ti—Mo [165].

5. ПРИНЦИПЫ ПОСТРОЕНИЯ КОРРОЗИОННО-СТОЙКИХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ ТИТАНА

Как уже указывалось, коррозия титана в кислотах протекает с преимущественным анодным контролем, причиной которого является нахождение титана в пассивном или частично пассивном состояниях. В соответствии с ранее разработанными принципами построения коррозионно-стойких сплавов [103] наибольший эффект повышения стойкости титана следует ожидать при легировании его элементами, которые будут снижать его анодную активность и повышать пассивируемость.

Склонность металлических сплавов к пассивности можно определить, изучив зависимость скорости его коррозионного растворения от потенциала или получив анодную поляризационную кривую (лучше потенциостатическим методом). Основными электрохимическими характеристиками, определяющими пассивируемость металла, как отмечалось, являются потенциал начала пассивации V_n , потенциал полной пассивации $V_{n.p}$, плотность тока анодного пассивирования J_n и плотность тока растворения в пассивном состоянии $J_{n.p}$. Определив изменение этих характеристик титана при легировании его каким-либо элементом, можно судить о пригодности этого элемента как компонента в коррозионно-стойком сплаве. Таким образом, исследование анодной поляризации потенциостатическим методом и определение зависимостей скорости коррозии от потенциала может служить основой для выбора легирующих компонентов и построения теории коррозионно-стойкого легирования не только применительно к титану, но и к другим металлам, устойчивость которых определяется пассивным состоянием.

Уменьшение тока I_n обычно наблюдается при легировании титана металлами Mo, Zr, Ta, которые не склонны к анодному растворению при тех потенциалах, при которых может растворяться титан. Уменьшение тока пассивации при преобладающем анодном контроле, как правило, снижает скорость коррозии сплавов по сравнению с чистым титаном. Поэтому введение в титан таких металлов, как железо, нецелесообразно, так как ток пассивации железа в кислотах значительно выше, чем для титана. Как и железо, хром имеет больший ток пассивации, чем титан. В двойных сплавах с титаном железо и хром не улучшают, а наоборот, снижают стойкость титана.

Для облегчения пассивации титана, однако, кроме уменьшения тока I_n , необходимо также стремиться путем легирования сдвинуть потенциалы V_n и $V_{n,n}$ в более отрицательную сторону. Очевидно, что для этого нужно легировать титан металлами, имеющими более отрицательные значения этих характеристик, чем титан. Примером является хром, при введении которого в титан, потенциалы V_n и $V_{n,n}$ значительно смещаются в отрицательную сторону (см. фиг. 76). Сдвиг потенциалов V_n и $V_{n,n}$ в отрицательную сторону значительно облегчает пассивируемость сплава при дополнительном легировании его благородными металлами или пассивации путем введения в коррозионную среду окислителей. С этой точки зрения опять-таки железо и никель в отличие от хрома не являются подходящими компонентами в сплавах титана с благородными металлами, поскольку оба этих элемента имеют значительно более положительные потенциалы V_n и $V_{n,n}$, чем титан.

При анодной защите титана и пассивировании окислителями особо важным является величина тока растворения в пассивном состоянии $I_{n,n}$. Чем меньше эта величина, тем более эффективна защита. Подходящим легированием, как это было показано в начале п. 4 на примере с хромом, можно снизить ток растворения титана в пассивном состоянии, что существенно повышает эффективность защиты.

Следовательно, снижение анодной активности титана и повышение его пассивируемости можно осуществить тремя путями:

- 1) легированием благородными металлами (Pt, Pd и др.), способными вызвать смещение стационарного потенциала сплава в положительную сторону путем снижения перенапряжения катодной реакции, до значений, при которых скорость растворения титана значительно уменьшается;
- 2) легированием элементами, уменьшающими способность титана к анодному растворению повышением термодинамической стабильности сплава (Mo, Ni);
- 3) легированием элементами, повышающими склонность титана к пассивности (Cr, Zr, Ta, Nb, V).

ГЛАВА VI

НАНЕСЕНИЕ ПОКРЫТИЙ НА ТИТАН И ТИТАНИРОВАНИЕ

1. УПРОЧНЕНИЕ ПОВЕРХНОСТИ

Одной из отрицательных особенностей титана и его сплавов является их низкая износостойкость на истирание и способность к наволакиванию и задираннию при работе в узлах трения. В результате образования задиров на трущейся поверхности титана коэффициент сухого трения титана по титану, а также по поверхности других металлов имеет большую величину, порядка 0,48—0,68 (напомним, что коэффициент сухого трения железа по железу равен 0,14). Задирание титана при трении тем выше, чем выше твердость сопряженной с титаном поверхности. Использование смазок полностью не устраняет склонности титана к задираннию при трении. Высокая способность титана и его сплавов к наволакиванию и задираннию требует упрочнения его поверхности при использовании титановых деталей, работающих в условиях трения. Этот недостаток титана также затрудняет проведение ряда технологических операций при изготовлении титановых полуфабрикатов, например, вытяжку проволоки.

Для устранения склонности титана к наволакиванию и задираннию разработаны методы упрочнения его поверхности путем нанесения на нее износостойких покрытий. Покрытия применяются также в некоторых случаях и для снижения окисляемости титана. Упрочнение поверхности титана достигается азотированием, оксидированием или нанесением износостойких металлопокрытий.

Азотирование [170] в настоящее время — лучший способ упрочнения поверхности титана. Этот процесс предпочтительнее проводить в атмосфере разреженного азота ($P_{N_2} = 0,005 \text{ атм}$, остальное аргон или гелий). Азотирование проводится при температуре 800—850°С в течение 24 ч. При таком режиме на поверхности титана образуется слой твердого раствора азота в титане толщиной до 150 мк. Микротвердость поверхности после азотирования достигает 1500 кг/мм² (при нагрузке 50 г). Коэффициент трения значительно снижается и становится

меньше коэффициента трения закаленной стали У10А. Азотирование практически не снижает механических свойств титана и не нарушает точности обработки поверхности даже 9—10-го класса.

Другие способы азотирования титана в 100%-ной атмосфере азота или в аммиаке дают худшие результаты, чем азотирование в разреженном азоте. При азотировании в атмосфере чистого азота на поверхности возникает хрупкая нитридная корочка, которая уменьшает диффузию азота в титан. При азотировании в аммиаке происходит также наводороживание титана.

Оксидирование также упрочняет поверхность титана. Его можно проводить в расплавленных кислородсодержащих солях, например буре при температуре 900—930°С [171]. Процесс длится 3 ч. В результате такой обработки на поверхности титана возникает слой твердого раствора кислорода в титане, без слоя окалины. Глубина слоя до 0,3 мм, твердость $HV\ 700\text{--}950$. Износостойкость оксидированной поверхности титана приближается к износостойкости азотированной стали. Для уменьшения коррозионных потерь во время подобной обработки применяют катодную защиту током плотностью 0,1 A/cm^2 .

Имеются также сведения о возможности упрочнения поверхности титана термическим оксидированием при отжиге титана в атмосфере сухого воздуха.

Создание на поверхности титана окисного слоя может быть выполнено также и путем анодного окисления (анодирования) в растворах электролитов. Благодаря анодному окислению поверхность титана приобретает более высокую износостойкость и лучше сопротивляется коррозии [172].

Анодную обработку титана можно проводить во многих растворах (щелочь, азотная, серная и борная кислоты), однако лучшие результаты получаются при анодировании в серной кислоте. В работе [173] рекомендуются как лучшие следующие два режима анодирования титана: 1) 18%-ная H_2SO_4 ; температура 80°С; плотность тока 0,5 A/dm^2 ; время 2—8 ч; 2) 18%-ная H_2SO_4 , 100°С, 2 A/dm^2 , 2 ч.

Поверхность титана перед анодированием должна быть тщательно очищена травлением в кислотах от включений тяжелых металлов, например, железа, могущего внедриться в поверхность титана при механической обработке. В растворе для анодирования не должно быть галогидных ионов, так как при этом возможно пробивание анодной пленки и развитие питтинговой коррозии. После анодирования целесообразно проводить наполнение анодного слоя. Лучшие результаты дает наполнение в ланолине при температуре 90°С в течение 20—30 мин [172].

Важным также является и тот факт, что азотированная или оксидированная поверхность титана обладает более высокой коррозионной стойкостью, чем чистый титан (фиг. 89 и табл. 56).

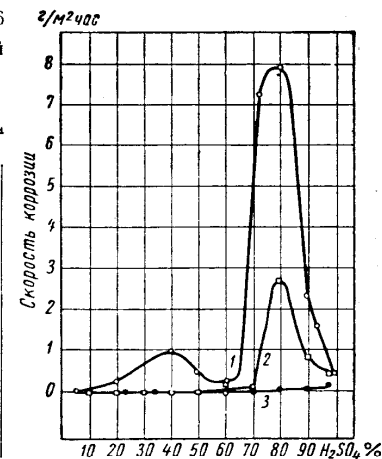
Металлопокрытия для повышения износостойкости титана могут быть также использованы. Основная трудность при этом заключается в обеспечении хорошего сцепления между основным металлом и покрытием, так как окисная пленка, образующаяся на титане в воздухе и электролитах, мешает хорошей адгезии покрытия. Поэтому качество покрытия на титане в пер-

Таблица 56
Результаты коррозионных испытаний в 40%- и 75%-ной H_2SO_4 при 30°С полупогруженного титана с естественной и анодной окисной пленкой, полученной в 18%-ной H_2SO_4 при 80°С [173]

| Анодная плотность тока в A/dm^2 | Время анолирова- ния в мин | Время до начала коррозии в ч | |
|--|----------------------------------|---------------------------------|----------------------|
| | | 40%-ная H_2SO_4 | 75%-ная H_2SO_4 |
| С естественной окисной пленкой | | 3—5 сек | 1—2 сек |
| 0,5 | 30 | 197 | — |
| | 60 | 269 | — |
| | 120 | 350 | 120 |
| 1 | 30 | 148 | — |
| | 60 | 195 | — |
| | 120 | 339 | 77 |

вую очередь определяется подготовкой его поверхности, т. е. созданием на титане вместо «естественной» окисной пленки других поверхностных соединений: солевых, гидридных или пористой анодной окисной пленки.

Для электроосаждения на поверхность титана хрома, никеля, меди, серебра, кадмия после обезжиривания в трихлорэтилене или перхлорэтилене проводят анодную обработку в ванне состава: HF (40%-ной) 200 $мл/л$, ZnF_2 100 $г/л$, этиленгликоль 800 $мл$, при плотности тока 5 A/dm^2 , напряжении 18 в и температуре 20—25°С. После такой обработки на поверхности титана образуется пористый окисный слой, служащий хорошим подслоем для металлопокрытия. Вместо анодной обработки можно проводить катодную обработку в ванне этого же состава при плотности тока 1 A/dm^2 , напряжении 6 в и температуре 20—25°С. Такая обработка дает на поверхности титана слой цинка, служащий основой для металлопокрытия.



Фиг. 89. Зависимость скорости коррозии титана с естественной окисной пленкой, оксидированного и азотированного, от концентрации серной кислоты при температуре 25° [49], [48]:

1 — титан с естественной окисной пленкой; 2 — титан, оксидированный при температуре 600° в течение 1 ч; 3 — титан, азотированный при температуре 800° за 5 ч.

Для хромирования предлагается использовать электролит состава: хромовая кислота 300 г/л, серная кислота 3 г/л. Осаждение ведут при плотности тока 40 а/дм² и температуре ванны 50—55° С [172].

В работе [174] перед хромированием и никелированием рекомендуется травление в смеси кислот HF + CH₃COOH в течение 15 сек, после чего следует электротравление в этом же растворе переменным током (60 гц) в течение 10 сек. В результате обработки на поверхности титана образуется слой низковалентных фторидов титана, который предотвращает образование окисной пленки. Осаждение хрома и никеля ведут из обычных стандартных ванн. Адгезия покрытия улучшается после термической обработки при температуре 800° С в инертной атмосфере в течение 2 мин.

Перед электроосаждением хрома или меди на поверхность титановых сплавов Ti—5% Cr—3% Al, Ti—4% Mn—4% Al, Ti—6% Al—4% V рекомендуется травление в смеси кислот 3%-ной HNO₃ + 1%-ной HF, а затем обработка в растворе Na₂Cr₂O₇ · 2H₂O 100 г/л + CuSO₄ · 5H₂O 5 г/л + HF (52%-ная) 50 мл/л (1 мин, 99° С). Осаждение покрытий ведется из стандартных ванн [172].

Бурдина и Самарцев [175] считают лучшим способом обработки поверхности титана перед хромированием, меднением или никелированием травление в 30—35%-ной соляной кислоте при температуре 48—53° С в течение 50—60 мин. В процессе такой обработки на поверхности титана образуется слой гидроксида титана, обеспечивающий хорошее сцепление с покрытием. Здесь следует отметить, что слой гидроксида, по-видимому, более целесообразно получать катодной обработкой титана, как это было описано в главе III, поскольку при катодной обработке наряду с образованием гидроксида почти отсутствуют потери металла на растворение.

Можно также предполагать, что процесс химического никелирования титана, например, по методам, разработанным Горбуновой и Никифоровой [176], может оказаться достаточно эффективным для упрочнения поверхности титана.

В ряде случаев, например для облегчения вытяжки проволоки, на поверхность титана наносится временное покрытие, которое затем легко удаляется. Для этой цели используют обработку титана во фторидно-фосфатных или фторидно-боратных ваннах. Покрытие, получаемое в этих растворах, значительно облегчает процесс вытяжки проволоки и исключает необходимость промежуточных отжигов. Покрытие легко удаляется в смеси кислот HF + HNO₃ [184].

Разработаны также методы покрытия титана платиной. Перед платинированием титан травится 10 мин в 50%-ной (объемн.) серной кислоте при температуре 60—65° С. Платинирование осуществлялось двумя способами: электроискровым и

электролитическим. При электроискровом платинировании использовалась обычная установка для электроискрового упрочнения металлов. Титан подключался к отрицательному полюсу, а платина к положительному. Лучшие результаты получаются в атмосфере аргона. Электролитическое платинирование проводилось в растворе: Pt (в виде хлорида) 5—8 г/л, (NH₄)₂HPO₄ · 12H₂O 30—45 г/л, Na₂HPO₄ · 12H₂O 200—240 г/л. Температура ванны 60° С, плотность тока 0,1—1 а/дм². Толщина покрытия 0,1—0,15 мк [177].

2. ПОКРЫТИЕ ТИТАНОМ

Гораздо экономичнее изготовлять химическую аппаратуру не целиком из титана, а например, из углеродистой стали с нанесенным на ее поверхность тонким слоем титана. При этом будут сочетаться высокая коррозионная стойкость титана, достаточно высокая прочность углеродистой стали и более рациональное использование дорогостоящего титана. В настоящее время разработано несколько способов покрытия стали титаном: плакирование и гальваническое нанесение.

Плакирование. Непосредственное получение биметалла титан—сталь обычным способом горячей прокатки затруднено вследствие окисления свариваемых поверхностей, главным образом титана, что препятствует хорошему сцеплению между сталью и титаном. Предложено несколько способов плакирования мягкой стали титаном. Для предохранения поверхности титана от окисления во время горячей прокатки со сталью при получении биметалла Астровым [178] предложено помещать между сталью и титаном стружку металлического магния из расчета 2—3 г на 1 л воздуха, находящегося в промежутке между сталью и титаном. Сваренный пакет, состоящий с поверхности из двух стальных пластин и внутри из двух титановых листов, разделенных во избежание сваривания изолирующей прокладкой, прокатывают при температуре 1000° С с суммарной деформацией до 85—90%. Таким способом в производственных условиях получают сразу два листа биметалла сталь-титан общей толщиной 1—12 мм при толщине плакирующего слоя 0,5—2,5 мм. Биметалл обладал хорошими механическими свойствами и свариваемостью.

Предложен также и другой метод плакирования стали титаном. Два листа титана, разделенных прокладкой, предотвращающей их сваривание, закладывают между стальными листами. Листы стали шире и длиннее титановых листов. Между стальными листами с краев закладывают стальные полосы, которые несколько толще вложенной пары титановых листов. Весь пакет заваривают со всех сторон. Оставляют только два отверстия с краев между сталью и титаном для продувки этого пространства аргоном. После продувки и нагрева при температуре 925—955° С пакет подвергают горячей прокатке. В настоящее

время одна из американских фирм выпускает биметалл, изготовленный по описанной выше технологии. Толщина биметалла 9,5—32 мм при толщине слоя титана не более 4,8 мм. Ширина листов 1,2—2,5 м [179].

Предложен также метод соединения титана со сталью с помощью серебряного припоя в печи с вакуумной или инертной атмосферой при высокой температуре. Серебряный припой образует связывающий слой толщиной до 0,13 мм. Полученное соединение обладает хорошей пластичностью [180].

Применяются в практике также методы облицовки поверхности стальных емкостей листовым титаном. Непосредственное приваривание титановых листов к поверхности стали не рекомендуется из-за образования при сварке хрупких интерметаллидов. Поэтому при облицовке применяется точечная сварка [181] или сварка примыкающих листов титана в стык так, чтобы облицовка плотно облежала плакируемую поверхность [182]. Наличие в резервуаре отводных труб не исключает возможности облицовки.

Гальваническое нанесение титана на поверхность других металлов наиболее часто производят из солевых расплавов. При электролизе в расплаве NaCl, содержащем 16% фторидов калия и титана при температуре 892°С и плотности тока 95 а/дм², получают титановое покрытие толщиной до 0,2 мм. Адгезия покрытия достаточно хорошая. Стальной образец с титановым покрытием выдерживает 60 перегибов без отслаивания. Покрытие позволяет проводить прокатку с обжатием 30—40% [183]. Рекомендуется также получение титанового покрытия в расплаве, состоящем из K₂TiF₆ (16% весовых) и NaCl или KCl при температуре 900°С и плотности тока 300—650 а/дм². Прерывание тока в процессе покрытия (3 раза в секунду) улучшает качество покрытия. Твердость покрытия HV 300. Возможно также получение покрытия в расплаве NaCl+KCl с использованием растворимого титанового анода [184].

Электроосаждение из солевых расплавов не очень удобно в практике, так как требуется нагрев и постоянное поддержание высокой температуры ванны. Поэтому разработаны также методы электроосаждения титана из водных и органических сред при невысокой температуре.

Для электроосаждения титана из спиртовых растворов (этиловый спирт) рекомендуется состав ванны: TiCl₃ 38,2 г/л, толуол 200 мл/л, смолы 0,02%, раствор должен иметь pH 3—4. Вместо хлористого титана можно использовать другие его галлонидные соли или их смеси. Скорость осаждения титана 2 мк/ч, плотность тока 21,4 а/дм², температура 18°С. Аноды ванны: платина, графит и титан. Необходимым условием является полное отсутствие воды в ванне. Перед употреблением ванна выдерживается некоторое время для образования в ней комплексных титано-органических соединений [185].

Разработан также метод электроосаждения титана из водных растворов органических солей двухвалентного титана. Осаждение ведут из 30%-ного водного раствора оксалата титана — Ti(COO)₂ при температуре 20°С. Напряжение на ванне 10 в, катодная плотность тока 20 а/дм², выход по току до 60%. Вместо оксалата могут быть использованы также соли молочной, янтарной и других органических кислот. Осадок титана содержит некоторое количество водорода, который удаляется вакуумным отжигом [186]. Гальванические осадки, полученные описанными выше способами, по своей коррозионной стойкости не уступают металлическому титану.

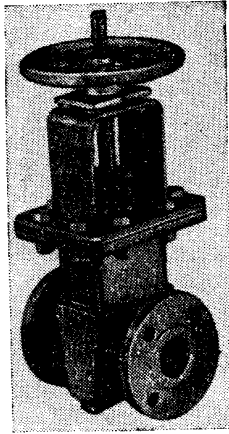
Предложен также метод электроосаждения сплавов Ti—Zn и Ti—Cd. С этой целью готовится щелочной раствор тартрата титана путем вливания 3 л водного раствора винной кислоты (500 г/л) в 1 л раствора TiOCl₂ (200 г/л в пересчете на TiO₂) при температуре 30—50°С. Полученный раствор охлаждают и при перемешивании добавляют 1 л раствора NaOH (600 г/л). К 5 л полученного раствора приливают 100 л цианистого раствора для цинкования (NaCN 135 г/л, Na₂CO₃ 72 г/л, ZnO 50 г/л, Al₂(SO₄)₃ 5 г/л, H₃PO₄ 5 г/л) или для кадмирования (NaCN 83 г/л, NaOH 22 г/л, CdO 62 г/л). Осаждение ведут при температуре 18—20°С при плотности тока 0,5—3 а/дм² [187].

Имеются также данные о разработке термодиффузионного метода покрытия стали титаном. Для покрытия использовался титановый порошок, содержащий до 10% Fe (побочный продукт при магнитермическом получении титана), смешанный с 20% TiO₂ (для получения более гладкой поверхности покрытия). Покрытие осуществляли в фарфоровом тигле при температуре 950—1000°С в атмосфере аргона. Покрытие состояло из двух слоев: внешний слой β-твердый раствор титана в железе, внутренний интерметаллид TiFe₂. Среднее содержание титана в слое покрытия достигало 27—35% за 1—5 ч обработки [188].

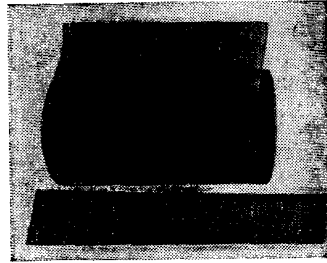
ПРИМЕНЕНИЕ ТИТАНА В ПРОМЫШЛЕННОСТИ

В СССР производство титана достигло значительных размеров. Возможно его широкое внедрение в различные отрасли промышленности. Титан выпускается в виде разнообразных полуфабрикатов: слябы, листы, прутки, проволока, трубы.

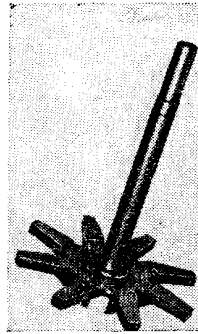
Опыт использования титана и его сплавов в различных отраслях промышленно-



Фиг. 90. Сварной вентиль из титана, предназначенный для аппаратуры, содержащей влажный хлор [90].



Фиг. 91. Фильтровальная сетка из титана [90].

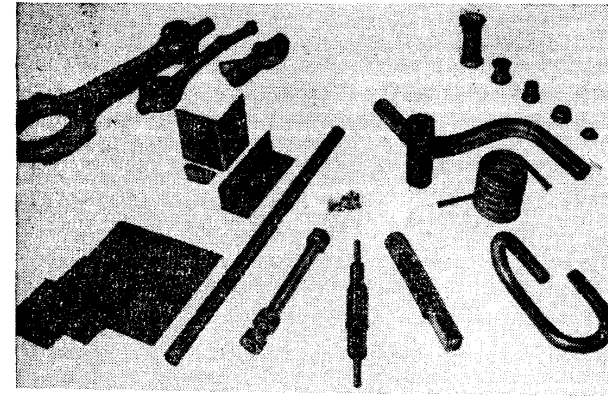


Фиг. 92. Сварное рабочее колесо насоса из титана [90].

сти показывает, что, несмотря на первоначально высокие затраты, применение титана во многих случаях оказывается экономически выгодным.

По американским данным, при использовании титана в качестве облицовочного материала, учитывая, что он в 2 раза легче нержавеющей стали (18% Cr, 12—14% Ni, 3% Mo), при одной и той же толщине облицовки, весовое количество израсходованного титана будет в 2 раза меньше, чем количество нержавеющей стали. Поэтому, хотя титан в 9 раз дороже этой

стали [189] затраты на облицовку аппарата титаном, учитывая только стоимость металла, будут лишь в 4—5 раз больше. Если считать, что стоимость металла составляет 20% общих затрат на изготовление оборудования, то оборудование, облицованное титаном, будет только в 1,5—2 раза дороже оборудования, облицованного нержавеющей сталью. Таким образом, если в данных условиях эксплуатации титан только в 1,5—2 раза более коррозионно устойчив, чем нержавеющая сталь, то ему необходимо отдать предпочтение, так как более дли-

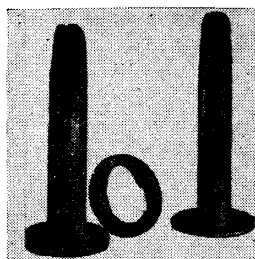


Фиг. 93. Различные детали, изготовленные из титана ковкой, штамповкой, сваркой и механической обработкой [90].

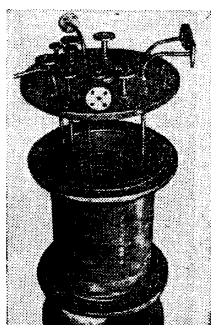
тельная служба титана исключит периодические затраты на замену вышедшего из строя оборудования.

Уже сейчас титан экономично можно использовать в тех случаях, где употребляющиеся конструкционные материалы очень быстро разрушаются, что приводит к необходимости частой смены оборудования и сопровождается остановкой производства и потерей продукции. Различное вспомогательное оборудование небольших размеров (холодильники, нагреватели, мешалки, сопла, вентили, сетки, детали насосов и др.) можно изготовлять целиком из титана (фиг. 90—94). Эти детали изготавливаются ковкой, штамповкой, сваркой и литьем. Крупное оборудование (резервуары, реакторы, вентили больших размеров, теплообменники и др.) более целесообразно изготовлять из углеродистой стали и облицовывать титаном (фиг. 95—97).

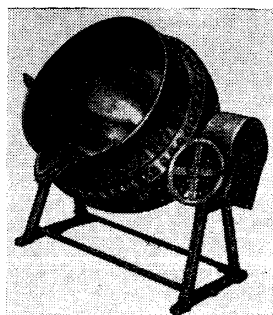
Можно привести многочисленные примеры успешного и экономически выгодного применения титана в химической промышленности. Термостат из нержавеющей стали, содержащий



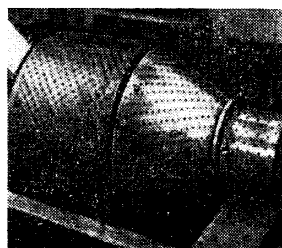
Фиг. 94. Сопла из титана (справа) после двух месяцев работы и из мягкой стали (слева) после нескольких дней работы при инжектировании речной воды, насыщенной SO_2 , в горячий газ, содержащий SO_2 [90].



Фиг. 95. Реактор из малоуглеродистой стали, облицованный титаном с патрубками и внутренним спиральным холодильником из титана [90].



Фиг. 96. Резервуар, облицованный титаном, для приготовления фотографической эмульсии [197], [193].



Фиг. 97. Автоматический вращающийся травильный барабан из титана. Травление проводится в горячем растворе серной кислоты, содержащем небольшое количество сульфата меди [90].

разбавленную азотную кислоту и окись азота при температуре выше 204°C , очень быстро разрушался вследствие коррозии и требовал замены через каждые 6 мес. Такой же термостат, изготовленный из титана, работал в течение года без видимых следов разрушений. На основании коррозионных испытаний предполагается, что он будет служить не менее 5 лет. Ожидаемая экономия за этот период составляет 1 350 000 долларов [190].

Сварной насосный импеллер из титана работал в растворе органических хлоридов, содержащих 3,5%-ную соляную кислоту при температуре 52°C без каких-либо разрушений в течение 3 лет. Ожидается, что он будет работать по крайней мере 10 лет. Ежегодные затраты на эксплуатацию этого импеллера составляют всего 39 долларов. Высоколегированный никель-хромомолибденовый сплав, применявшийся ранее для изготовления импеллера, в этой среде разрушался через 6 мес. Ежегодные затраты при этом составляли 420 долларов [191].

Вентиль, выточенный из титана, хорошо противостоял коррозионно-агрессивной и эрозионной жидкости, текущей с высокой скоростью. Давление на входе вентилля 210 *atm*. Падение давления в вентиле 189 *atm*. Нержавеющая сталь, которая ранее использовалась для изготовления этого вентилля, выходила из строя уже после 70 ч работы. Титановый вентиль работал без разрушений в этих условиях в течение 1680 ч [192].

Паровая струйная установка, служащая для получения вакуума, подвергалась сильной коррозии под воздействием пара, содержащего разбавленную соляную кислоту. Диффузоры, первоначально изготовлявшиеся из чугуна, заменялись каждые 3 мес. Попытки использовать бронзу и специальные сплавы также не увенчались успехом. Диффузоры, изготовленные из титана, работали без каких-либо следов коррозии 2,5 года [192].

Фильтр-пресс из нержавеющей стали для прессования лепешек твердого гипохлорита кальция выходил из строя вследствие питтинговой коррозии через 1–3 недели. Титановый фильтр-пресс после 7 мес. работы совершенно не подвергся коррозии, причем на его поверхности сохранились даже видимые следы механической обработки [192]. Вид фильтр-прессов из титана и нержавеющей стали после работы показан на фиг. 98.

Титан находит применение в химической промышленности и для изготовления такого крупного оборудования, как теплообменники и конденсаторы. Из титана был изготовлен теплообменник, состоящий из 48 труб диаметром 25,4 мм, длиной 3 м для работы в условиях воздействия 15%-ного гипохлорита. Он работал без разрушений в течение 2 лет [191]. Теплообменник из титана, содержащий 60%-ную азотную кислоту при 250°C и давлении 21 *atm*, работал без разрушений в течение 2 лет. Нержавеющая сталь могла работать в этих условиях только 6 мес. [193].

Трубчатый конденсатор из нержавеющей стали, содержащий 60%-ную азотную кислоту при 250°С, очень сильно корродировал в верхней части. Приходилось менять трубы через каждые 4—6 мес. Верхняя часть конденсатора была изготовлена из титановых труб. Проверка после 6 мес. работы не обнаружила никаких следов коррозии. Ожидается, что конденсатор будет работать не менее 10 лет. За это время экономия составит 16 200 долларов [192], [194].

Теплообменник для нагревания влажного хлора был изготовлен из титана. Рабочая поверхность теплообменника при



Фиг. 98. Деталь фильтрпресса для прессования гипохлорита кальция: слева — из нержавеющей стали типа 18Cr—8Ni после 1—3 недель работы, справа — из титана после 7 мес. работы [200], [192].

той же производительности составляла только одну восьмую часть от поверхности использовавшегося ранее стеклянного теплообменника ввиду значительно большей теплопроводности титана, чем стекла. Эксплуатационные расходы при использовании титанового теплообменника снизились в 4 раза.

В бумажной и текстильной промышленности титановое обо-

рудование употребляется для содержания двуокиси хлора и получения хлорида аммония. Двуокись хлора дает наилучшую отбелку древесины и не портит волокно. Однако для хранения двуокиси хлора и проведения процесса отбелки трудно подобрать подходящий конструкционный материал. Нержавеющие стали быстро подвергаются питтинговой коррозии, особенно в зоне абразивного шлама. В течение 1953—1954 гг. были проведены испытания для определения возможности использования титана в средах, содержащих двуокись хлора. Испытания показали прекрасную устойчивость титана в этих условиях. После этого небольшие титановые детали, такие как отбойные перегородки, клапаны, сопла, были опробованы в работе. Сопло, сделанное из высоколегированного хромоникельмолибденового сплава, заменялось каждые 5 ч. Титановые сопла не требовали замены даже после 13 мес. непрерывной работы. В 1955 г. был пущен в работу стальной миксер, плакированный титановыми листами, для двуокиси хлора. Этот миксер уже в течение более 2 лет работает без всяких разрушений [192], [193].

Большой вращающийся сушитель для сушки кристаллов хлорида аммония, изготовленный из стали, плакированной титановыми листами, работал длительное время, не подвергаясь

коррозии. Нержавеющая сталь, ранее применявшаяся для изготовления сушителя, быстро подвергалась сильной питтинговой коррозии [192].

Титан находит применение в процессе анодирования алюминия в хромовой кислоте для изготовления контактов на алюминиевых подвесках. Поверхностное сопротивление титановых контактов не изменяется после анодирования и поэтому не требуется зачистки их поверхности при повторном использовании, как это было необходимо при использовании алюминиевых контактов. Титановые контакты работали без замены 3—8 мес. вместо 7—10 дней для алюминиевых контактов [195].

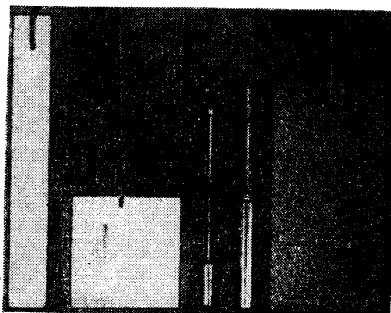
Титан используется также в гальванотехнике для изготовления нагревателей гальванических ванн, содержащих хромовую кислоту. После эксплуатации в течение года в 25%-ной хромовой кислоте на трубах нагревателя не обнаружено никаких признаков коррозии. Титановая труба легко изгибается в U-образную форму и является хорошим нагревателем [196]. Титан может применяться также и для облицовки гальванических ванн вместо свинца, так как иногда наблюдается коробление свинцовой облицовки вблизи нагревателя [196]. Титановые крючки используются для подвески никелевых анодов в ваннах для никелирования. Никелевые крючки, использовавшиеся ранее, очень быстро выходили из строя.

Пищевая промышленность встречается с большими трудностями в подборе конструкционных материалов для таких коррозионно-агрессивных сред, как различные виды рассолов, маринады, молочная кислота и др. В этих средах наряду с заметным коррозионным растворением металл часто подвергается коррозионному растрескиванию, что неизбежно приводит к порче оборудования и загрязнению продуктов. В США был изготовлен котел емкостью 23 л для лабораторных работ и котел емкостью 1140 л для производства рассолов, томатных продуктов и соусов [191]. Коррозионные испытания титана показали, что он совершенно не подвергается коррозии в большинстве пищевых продуктов, что открывает большие возможности для использования титана в пищевой промышленности [190], [191].

Титан находит применение в электронной технике. Из титана и керамики была изготовлена микроэлектронная трубка. Титан использовался для изготовления нагревателя, катода, соединений сетки и анода. Титан был выбран потому, что его коэффициент термического расширения близок к коэффициенту расширения керамики. Кроме того, нагретые титановые детали действуют как геттер, поглощая оставшиеся после запаивания трубки кислород и азот, способствуя получению более высокого вакуума.

Интересной и важной областью применения титана является использование его для изготовления анодов при катодной

защите морских сооружений и кораблей во время стоянки в доках. При осуществлении катодной защиты в морской воде возникают значительные трудности в подборе анодного материала, так как обычные металлы (например, сталь) могут работать только при относительно низкой плотности тока $10,8\text{--}160\text{ а/м}^2$. Титан с прикрепленной к его поверхности платиной в виде проволоки, пластинки или тонкого гальванического покрытия может быть с успехом использован для этой цели. Испытания



Фиг. 99. Платинированные титановые аноды [90].

подобных анодов в течение многих месяцев показали, что они могут пропускать ток очень высокой плотности (более 2000 а/м^2). Никаких разрушений на титане и потерь платины не было отмечено. Аноды обладают высокой механической прочностью, имеют небольшие размеры и поэтому просты в установке (фиг. 99). Различные виды титановых анодов используются при катодной защите морских судов, морских трубопроводов, коробок водяных конденсаторов и др. Кроме того, биметаллические аноды могут найти применение в различных электрохимических производствах, например при получении каустической соды, хлора из солевого раствора, электрообезжиривании, в гальванотехнике и др. [197].

Медицинская промышленность использует титан для изготовления различных хирургических инструментов, штифтов и пластинок для лечения костных переломов, так как химические соединения титана не токсичны по отношению к живым тканям [191]. На титановых раковинах для слива фотоматериалов после длительной эксплуатации не отмечено никаких признаков коррозии [191]. Кроме того, как показали испытания, титан совершенно устойчив в фотоэмульсии и не снижает ее чувствительности, поэтому может применяться в производстве фотоматериалов [193].

Масштаб внедрения титана в промышленность в настоящее время далеко не исчерпывает всех возможностей этого металла. Расширению использования титана будет способствовать разработка методов антикоррозионной защиты и снижение стоимости титановой продукции.

ЛИТЕРАТУРА

1. Абкович С., Бурке Д., Хилц Р. Титан в промышленности. М., Оборонгиз, 1957.
2. Меерсон Г. А. и Зеликман А. Н. Металлургия редких металлов. М., Metallurgizdat, 1955.
3. Макквиллэн А. Д., Макквиллэн М. К. Титан. М., Metallurgizdat, 1958.
4. Еременко В. Н. Титан и его сплавы. Киев, Изд-во АН УССР, 1955 и 1960.
5. Некрасов Б. В. Курс общей химии. М., Госхимиздат, 1955.
6. Херд Д. Введение в химию гидридов. И. Л., 1955.
7. Морозова О. Н. Химия редких элементов. ГОНТИ—НКТП, 1938.
8. Лучинский Г. П. Химия титана. М.—Л., Госхимиздат, 1941.
9. Мороз Л. С., Чечулин Б. Б., Полин И. В., Буталов Л. В., Шулькин С. М., Горячев А. П. Титан и его сплавы, т. 1. Технически чистый титан. Л., Судпромгиз, 1960.
10. Пульцин Н. М. Титановые сплавы и их применение в машиностроении. М.—Л., Машгиз, 1962.
11. Справочник металлурга по цветным металлам, т. 1. М., Metallurgizdat, 1953.
12. Перельман В. И. Краткий справочник химика. М.—Л., Госхимиздат, 1951.
13. Bumps E. S., Kessler H., Hansen M. Trans. Amer. Soc. Metals, **45**, 1953, 1008.
14. Филоненко Н. Е., Кудрявцев В. И., Лавров И. В. ДАН СССР, **86**, 1952, № 3, стр. 561.
15. Anderson S., Collin B., Knylonstierka U., Magnelli A. Acta. Chem. Scand., **11**, 1957, No 11.
16. Dawhl W., Schröter K. Z. Anorg. Chem. **233**, 1937, 178.
17. Агеев Н. В., Резниченко В. А., Уколова Т. П., Моделъ М. С. Сборник «Титан и его сплавы», вып. 2. Изд-во АН СССР, 1959, стр. 64.
18. Asbrink S., Magnelli A. Acta. Chem. Scand. **11**, 1957, No 9, 1606.
19. Резниченко В. А., Хромова Н. В. Сборник «Титан и его сплавы», вып. 4. Изд-во АН СССР, 1960, стр. 89.
20. Etlich P. Z. Z. Anorg. Chem. **247**, 1941, 53.
21. Попова О. И., Кабанник Г. Т. ЖНХ, **5**, 1960, № 4, стр. 930.
22. Шоршоров М. Х., Назаров Г. В. Сварка титана и его сплавов. М., Машгиз, 1959.
23. Spence N. S. Canadian Mining Met. Bulletin. **44**, 1951, N 465.
24. Филянд М. А., Семенова Е. И. Свойства редких металлов. М., Metallurgizdat, 1953.
25. Kroll W. J. Metal Industry, **87**, 1955, No 9.
26. Андреева В. В., Казарин В. И. ДАН СССР, **123**, 1958, № 6, стр. 1048.
27. Томашов Н. Д., Мильвидский М. Г. Сборник статей под ред. Н. Д. Томашова, «Коррозия и защита конструкционных материалов», Машгиз, 1961, стр. 133.
28. Справочник по машиностроительным материалам. Под редакцией Г. И. Погодина-Алексеева, т. 2. М. Машгиз, 1959.
29. Титан в промышленности. Сборник статей под ред. С. Г. Глазунова, М., Оборонгиз, 1961.
30. Шварц Г. Л., Макарова Л. С., Акшенцева А. П. Таблицы коррозионной стойкости титана и его сплавов в различных агрессивных средах. М. 1961.

30. Bomberger H. B., Cambourelis G. E., Hatchinson G. E. *J. Electrochem. Soc.* **101**, 1954, N 9, 442.
31. Козлов И. З., Артемьева Н. Д. Труды Ленинградского технологического института им. Ленсовета, вып. 50. Госхимиздат, 1954.
32. Чечулин Б. Б., Кабанова Е. Я. Коррозионная стойкость титана. Выпуск Центрального ин-та технико-экономической информации, тема 16, № М-60-159/3, 1960.
33. Cotton J. B., Downing B. P. *Trans. Marinc. Engineers* **69**, 1957, No 8, 311.
34. Golden L. B., Lane J. R., Acherman W. L. *Ind. Engng. Chem.*, **44**, 1952, No 8, 1930.
35. Lane J. R., Golden L. B., Acherman W. L. *Ind. Engng. Chem.*, **45**, 1953, No 5, 1067.
36. Бялобжецкий А. В., Лукинская В. Н. Атомная энергия, II, вып. 2, 1961.
37. Hylite titanium alloys. Information Sheet N M 811.
38. Андреева В. В., Казарин В. И. Коррозионная стойкость титана в агрессивных растворах. Изд-во ин-та технико-экономической информации. Тема 13, № 11-56-159, 1956.
39. Батраков В. П. Коррозия конструкционных материалов в агрессивных средах. Оборонгиз, 1952.
40. Fontana M. G. *Ind. Engng. Chem.* **41**, 1949, No 8, 77A.
41. Rittenhouse J. B. *Trans. A. S. M.* **51**, 1959, 871.
42. Gilbert L. L., Funk C. W. *Metal Progress* **70**, 1956, No 5, 93.
43. Straumanis M. E., Chen P. C. *Corrosion*, **7**, 1951, No 7, 229.
44. Fontana M. G. *Ind. Engng. Chem.* **1948**, No 10, 99A.
45. Hutchinson S. E., Permar R. H. *Corrosion*, **5**, 1949, 319.
46. Андреева В. В., Казарин В. И. ДАН СССР, **121**, 1958, № 5, стр. 873.
47. Томашов Н. Д., Альтовский Р. М., Араkelов А. Г. ДАН СССР, **121**, 1958, № 5, стр. 885.
48. Томашов Н. Д., Альтовский Р. М., Просвиринов А. В., Шамгунов Р. Д. Сборник статей под ред. Н. Д. Томашова, «Коррозия и защита конструкционных материалов», Машгиз, 1961, стр. 151.
49. Томашов Н. Д., Чернова Г. П., Альтовский Р. М. *Z. f. Phys. Chem.*, **214**, 1960, стр. 312.
50. Otsuka R. *J. of Metals* **9**, 1957, No 1, 75.
51. Straumanis M. E., Chen P. C. *J. Electrochem. Soc.* **98**, 1951, No 6, 234.
52. Ogawa S., Watanabe D. *Sci. Rep. Res. Inst. Tohoku University* **7**, 1955, No 2, 184.
53. Straumanis M. E., Gill C. B. *J. Electrochem. Soc.* **N 1**, 1954.
54. Fischer W. R. *Werkstoffe u. Korrosion*, **10**, 1959, No 4, 243.
55. Gerner P. J., Wilson W. L. *Corrosion*, **15**, 1959, No 7, 19.
56. Gleekman L. W. *Corrosion*, **14**, 1958, No 9, 21.
57. *Corrosion Technology*, **5**, 1958, No 10, 309.
58. *Metal Industry*, **80**, 1952, No 5, 83.
59. Титов В. А., Маркович Л. А., Просвиринов А. В. Сборник статей под ред. Н. Д. Томашова, «Коррозия и защита конструкционных материалов», Машгиз, 1961, стр. 254.
60. Титов В. А., Зотов В. Л., Медведева С. Ф. Химическая промышленность, 1961, № 4, стр. 64.
61. Templeton H. C. *Tappi*, **44**, 1961, No 10, 702.
62. *Chemical a. Engng. News.*, **37**, 1959, No 44, 5.
63. Zwicker U. *Chem.—Ingen.—Techn.* **29**, 1957, No 2, 107.
64. Kofstad P., Hauffe K. *Werkstoffe u. Korrosion*, **7**, 1956, No 11, 642.
65. Андреева В. В., Алексеева Е. А. ДАН СССР, **134**, 1960, № 1, стр. 106.
66. Jenkins A. E. *J. Inst. Metals*, **82**, 1953—54, 213.

67. Архаров В. И., Бланкова Е. Б. Физика металлов и металловедение. **10**, 1960, № 1, стр. 61.
68. Лайнер Д. И., Цыпин М. И. Физика металлов и металловедение. **10**, 1960, № 4, стр. 538.
69. Томашов Н. Д., Андреев Л. А. Сборник статей под ред. Н. Д. Томашова, «Коррозия и защита конструкционных материалов», Машгиз, 1961, стр. 127.
70. Morton P. H., Baldwin W. M. *Trans. Amer. Soc. Metals.*, **44**, 1953, 1004.
71. Архаров В. И., Лучкин Т. П. Труды ин-та физики металлов, вып. 16. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1955, стр. 101.
72. Kinna W., Krorr W. *Z. f. Metallkunde*, **47**, 1956, No 8, 594.
73. Richardson H. S., Grant N. J. *Trans. Amer. Inst. Min. (metals), Engrs*, **200**, 1954, 69.
74. Davies M. H., Birchenall C. E. *Trans. Amer. Inst. Min. (metals) Engrs*, **191**, 1951, 877.
75. Лучкин Т. П., Ильин Т. Г. Физика металлов и металловедение, **2**, 1956, № 3.
76. Бардин И. П., Ревякин А. В. Титан и его сплавы, вып. 2. Изд-во АН СССР, 1959, стр. 119.
77. Мальцев М. В., Данилова Г. П., Каменская Е. А. Сб. «Сплавы редких металлов», Металлургиздат, 1960, стр. 42.
78. Jenkins A. E. *J. Inst. Metals*, **84**, 1955, No 1.
79. Аржаный П. М. Титан и его сплавы, вып. 1. Изд-во АН СССР, 1958, стр. 82.
80. Gulbransen E. A., Andrew K. F. *Trans. Electrochem. Soc.*, **6**, 1949, 364.
81. Carpenter H. G., Reavell F. R. *Metallurgia Manch.*, **39**, 1948—49, 63.
82. Gulbransen E. A., Andrew K. F. *Trans. Amer. Inst. Min. (metals), Engrs*, **185**, 1949, 741.
83. Wasilewski R. J., Kehl G. L. *J. Inst. Metals*, **83**, 1954—55, 94.
84. Poland F. H., Woodward P. *Trans. Faraday. Soc.* **46**, 1950, 190.
85. Gill C. B., Straumanis M. E., Schlechten J. *Electrochem. Soc.* **102**, 1955, No 1, 42.
86. Straumanis M. E., Chion Ch. *Z. f. Electrochem*, **62**, 1958, No 2, 201.
87. Томашов Н. Д., Тугаринов Н. И. ЖПХ, **30**, вып. 11, 1957, стр. 1619.
88. Рябченков А. В., Абрамова В. Ф. Сб. тр. ЦНИИТМАШ, 1948, стр. 11.
89. Straumanis M. E., Huang J. P. *Metall* **11**, 1957, 1029.
90. *Anti-Corrosion Manual*; London, 1960, 147.
91. Ruttevit K., Eichmeger E. *Metal* **11**, 1957, No 8, 659.
92. Thwaites C. J. *Tin a. Uses* 1961, No 52, 6.
93. Ягупольская Л. Н., Лангер Н. А., Гуревич С. М. Автоматическая сварка, 1958, № 6, стр. 42.
94. Ягупольская Л. Н., Гуревич С. М. Автоматическая сварка. 1960, № 11, стр. 18.
95. Fischer W. R., Knorr W. *Werkstoffe u. Korrosion*, **12**, 1961, No 10.
96. Томашов Н. Д., Модестова В. Н. Сб. «Титан и его сплавы», вып. VI. М., Изд-во АН СССР, 1961, стр. 221.
97. Розенфельд И. Л., Маршаков И. К. ЖФХ, **30**, 1956, № 12; **33**, 1959, № 1, 31, 1957, № 10.
98. Schlain D., Kenahan C. B. *Corrosion*, 1956, No 8, 442t.
99. Schlain D., Kenahan C. B., *Corrosion* **14**, No 9.
100. Laque F. L. *Proc. Amer. Soc. Test. Mater* **51**, 1951, 545.

101. Braithwaite C. Royal Aircraft Establish. Farnbor. Techn. Note. N MET. 192.
102. Томашов Н. Д., Альтовский Р. М., Владимиров В. Б. Сборник статей под ред. Н. Д. Томашова, «Коррозия и защита конструкционных материалов», Машгиз, 1961, стр. 164.
103. Томашов Н. Д. Теория коррозии и защиты металлов, Изд-во АН СССР, 1959.
104. Kiefer G. C., Harple W. W. Metal Progress **63**, 1953, No 2, 74.
105. Meredith R., Arter W. L. Welding Journal, 1957, N 9, 415.
106. Stough D. W., Fink F. W., People R. S. Battelle Memor Inst. Sent. 1957, 15.
107. Чечулин Б. Б., Сыщиков В. И., Рейнберг Е. С. Сб. «Металловедение», Судпромгиз, 1959, № 3, стр. 263.
108. Томашов Н. Д., Модестова В. Н., Блинчевский Г. К. В сб. «Исследования по коррозии металлов», Изд-во АН СССР, 1959, № 5, стр. 62.
109. Eink F. W. J. of Metals **12**, 1960, No 2, 147.
110. Wasilewski R. I., Kehl C. L. Metallurgia, **50**, 1954, 225.
111. Lenning G. A., Graighead C. M., Jaffe R. I. J. of Metals **6**, 1954, No 3, 367.
112. Герцикен С. Д., Дехтер И. Я. Диффузия в металлах и сплавах в твердой фазе. М., ГИФ-МЛ, 1960.
113. Mc Kinsey C. R., Sterh M., Parkins R. A. T.A. SM. **50**, 1958, 435.
114. Глазунов С. Г., Корнилов И. И., Якимова А. М. Изв. АН СССР, ОТН, 1958, № 6, стр. 30.
115. Латимер В. Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах. М., ИЛ, 1954.
116. Жук Н. П. Коррозия и защита металлов. Расчеты. Машгиз, 1957.
117. Schmets J., Pourbaix M. Intern. Commit. Electrochem. Thermodyn. a. Kinetics. Proceed. Sixth. Meet. 1954. Public. 1955. s. 167.
118. Томашов Н. Д., Чернова Г. П., Альтовский Р. М., Блинчевский Г. К. «Заводская лаборатория», 1958, № 3, стр. 299.
119. Томашов Н. Д., Альтовский Р. М., Чернова Г. П. Прибор для электрохимического исследования металлов при зачистке их поверхности под раствором. Изд. филиала ВИНТИ, тема 13, № М-58-94/7, 1958.
120. Фрумкин А. Н., Багоцкий В. С., Иофа З. А., Кабанов Б. Н. Кинетика электродных процессов. Изд-во МГУ, 1952.
121. Шаталов А. Я. Труды Воронежского Гос. ун-та, **49**, Сборник работ хим. факультета, 1954.
122. Hackerman N., Hall C. D. J. Electrochem Soc. **101**, 1954, 321.
123. Straumanis M. E., Shih S. T., Schlechten A. W. J. Physikal. Chem. **59**, 1955, No 4, 317.
124. Колотыркин Я. М., Петров Б. С. ЖФХ, **31**, вып. 3, 1957, стр. 657.
125. Straumanis M. E., Shih S. T., Schlechten A. W. J. Electrochem. Soc. **102**, 1955, No 10, 573.
126. Stern M., Wissenberg H. J. Electrochem. Soc. **106**, 1959, No 9, 755.
127. Bockris I. OM. Modern Aspects of Electrochemistry **180**. Butterworth Scientific Publication. London, 1954.
128. Томашов Н. Д. Коррозия металлов с кислородной деполяризацией. М., Изд-во АН СССР, 1947.
129. Bartlett J. H., Stephenson L. J. Electrochem. Soc. **99**, 1952, 504.
130. Bonhoeffer K. F. Z. f. Metallkunde, **44**, 77, 1953.
131. Бунэ Н. Я., Колотыркин Я. М. ДАН СССР, **111**, 1956, № 5, стр. 1050.
132. Фокин М. Н., Виноградов А. Ф. Электронный потенциостат. Изд-во Всесоюзного ин-та научной и технич. информации, тема 39, № П-59-12/1, 1959.

133. Томашов Н. Д., Чернова Г. П., Альтовский Р. М. ЖФХ, **35**, вып. 5, 1961, стр. 1068.
134. Жилина Л. П. ЖПХ, **33**, вып. 11, 1960, стр. 2526.
135. Колотыркин Я. М. Сб. «Проблемы физической химии», вып. 1, Госхимиздат, 1958, стр. 81.
136. Бозин Н. А., Куртенов М. М. ЖФХ, **35**, 1961, № 1, стр. 152.
137. Rüdiger O., Fischer W., Knorr W. Z. f. Metallkunde, **47**, 1956, N 8.
138. Chene M., Disenberg C., Martin-Borret O. Ann. Chimie Analyt. **28**, 1946, 197.
139. Chiba H. J. Electrochem. Soc. Japan. **27**, No 1—3, 1959, E-6.
140. Cotton J. B. Chemistry a. Industry No 17, 492, 1958.
141. Томашов Н. Д., Альтовский Р. М., Кушнерев М. Я. ДАН СССР, **141**, 1961, № 4, стр. 913.
142. Franck U. F., Weil K. Z. f. Elektrochem., **55**, 1951, 151.
143. Bamberger H. B. Corrosion, **13**, 1957, No 5, 17.
144. Rittenhouse J. B., Rapp C. A. Corrosion, **14**, 1958, No 6, 41.
145. Кларк Г. Б., Акимов Г. В. Труды II конференции по коррозии металлов, т. II, 33. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1943.
146. Stern M. J. Electrochem. Soc. **105**, 1958, No 105, 30.
147. Renshaw W. G. Bish P. R. Corrosion 1955, No 1, 57.
148. Томашов Н. Д., Альтовский Р. М., Кушнерев М. Я. «Заводская лаборатория», 1960, № 3.
149. Томашов Н. Д. Теория коррозии металлов. Металлургиздат, 1952.
150. Андреева В. В., Гаврилов В. И. Исследования по коррозии металлов. Труды Института физической химии АН СССР, вып. 3, 1951.
151. Franck U. F. Z. f. Elektrochemie **62**, 1958, № 6, 7, 649.
152. Окнин И. В. ЖПХ, **22**, 1949, стр. 1143.
153. Томашов Н. Д., Альтовский Р. М., Араkelов А. Г. Анодная защита титана в серной и соляной кислотах. Изд. филиала ВИНТИ, тема 13, № М-59-239/26, 1959.
154. Чернова Г. П., Альтовский Р. М. ДАН СССР, **110**, 1956, № 6, стр. 1030.
155. Stern M., Wissenberg H. J. Electrochem. Soc. **106**, 1959, No 9, 759.
156. Томашов Н. Д., Альтовский Р. М. ЖФХ, **34**, вып. 10, 1960, стр. 2268.
157. Cotton J. B., Werkstoffe u. Korrosion, **11**, 1960, No 3, 152.
158. Morieka S., Umezono A. J. Japan. Inst. Metals, **20**, 1956, 407.
158. Цейтлин Х. Л., Стрункин В. А. ЖПХ, **33**, вып. 12, 1960, стр. 2796.
159. Томашов Н. Д., Альтовский Р. М. ЖФХ, **33**, 1959, № 3, стр. 610.
160. Томашов Н. Д., Синельщикова (Чернова) Г. П., Веденеева М. А. ЖФХ, **23**, 1949, стр. 289.
161. Томашов Н. Д. Успехи химии, **24**, вып. 4, 1955, стр. 453.
162. Томашов Н. Д., Чернова Г. П. ДАН СССР, **89**, 1953, № 1, стр. 121.
163. Nishimura H., Hiramatsu T. J. Japan. Inst. Metals, **22**, 1958; **89**, **21**, 1957, 469.
164. Томашов Н. Д., Альтовский Р. М., Чернова Г. П., Артеев А. Д. Коррозия и защита конструкционных материалов. Сборник статей под ред. Н. Д. Томашова, Машгиз, 1961, стр. 173; J. Electrochem. Soc., **108**, 1961, № 2, 113.
165. Андреева В. В., Казарин В. И. Новые конструкционные химически стойкие металлические материалы. Госхимиздат, 1961.
166. Margolin H. J. Metal Progress, **71**, 1957, No 2, 86.
167. Андреева В. В., Глухова А. И., Казарин В. И. Коррозионная стойкость циркония, титана и их сплавов в различных средах. Изд. ЦТЭИ, тема 16, № М-61-428/24, 1961.

- Andreeva B. B., Glukhova A. I. J. Appl. Chem., 11, 1961, 390.
 168. Nishimura H., Hiramatsu T. J. Japan. Inst. Metals 21, 1957, No 7, 465.
 169. Андреева В. В., Данилова Г. П., Липкес Я. М. Прочные коррозионностойкие сплавы на основе титана. Изд. Филиала ВИНТИ, серия 19, № Т-56-452-19, 1956.
 170. Начинков А. Д. Азотирование титана и его сплавов. Изд. Общества по распространению политических и научных знаний РСФСР, серия Металловед. и термич. обраб., вып. 3, Л., 1960.
 171. Минкевич А. Н., Шульга Ю. Н. Металловедение и термическая обработка. 1957, № 12, стр. 53.
 172. Huber W. Techn. Rundschau 53, 1961, No 45, 49.
 173. Матвеева Т. В., Тюкина М. Н., Павлова В. А., Томашов Н. Д. Сб. «Титан и его сплавы», вып. 6. Изд-во АН СССР, 1961, стр. 211.
 174. Mater. a. Methods, 45, 1957, No 2, 148.
 175. Бурдина С. М., Самарцев А. Г. ЖПХ, 33, 1960, № 5, стр. 1141.
 176. Горбунова К. М., Никифорова А. А. Физико-химические основы процесса химического никелирования. М., Изд-во АН СССР, 1960.
 177. Батмаков Ю. В., Баташов К. П. ЖПХ, 34, 1961, № 8, стр. 1879.
 178. Астров Е. И. Сборник «Металловедение и термическая обработка», Горьковское книжн. изд-во, 1959, стр. 75.
 179. Hughson R. V. Chem. Engng., 68, 1961, No 10, 194.
 180. Bertossa R. C. Iron Age, 180, 1957, No 18, 59.
 181. Corros. Prevent. a. Control, 5, 1958, No 6, 37.
 182. Industr. Chem., 34, 1958, No 6, 282.
 183. Sibert M. E., Steinberg M. A. Mater., Design. Engng. 46, 1957, No 6, 132.
 184. Ogawa Y., Hisamatsu Y., Kawamura K., Tatsuima J. J. Japan. Inst. Metals, 21, 1957, No 10, 599. Ogawa Y., Hisamatsu Y., Kawamura K. J. Japan. Inst. Metals, 21, 1957, No 10, 597.
 185. Сата Синдзо. Японский патент, № 9202, 30, 10, 57.
 186. Японский патент 7303, 1957.
 187. Французский патент № 1215884, 21.04.60.
 188. Jamaguchi и др. J. Scient. Res. Inst. 50, 1956, 1436—1439, 247.
 189. Prescott C. F. J. of Metals, 12, 1960, No 2, 143.
 190. Bomberger H. B., Bedford. G. T., Lorz R. M. Food Engngn, 29, 1957, No 8, 97.
 191. Bomberger H. B. Industr. Engn. Chem., 50, ч. II, 1958, No 9, 1493.
 192. Fraser G. T., Finely W. L., Caterson A. G. 43, 1956, No 5, 112.
 193. Corros. Prevent. a. Control., 5, 1958, No 5, 37.
 194. Barron L. J. Petrol. Engng., 30, 1958, No 10, C-12.
 195. Metal Finish, 56, 1958, No 2, 65.
 196. Watkins R. J. Industr. Chem., 34, 1953, No 6, 282.
 197. Corrosion Technology, 6, 1958, No 5, 149.
 198. Durkin A. E. Mater. a. Methods 38, 1953, No 4, 107.
 199. Жолобов В. В., Кудукис А. С. Изв. АН СССР. отд. техн. наук. «Металлургия и топлива», 1960, № 4, стр. 77.
 200. Otsuka R. Sci. Rep., Inst., Phys. and Chem. Res 54, 1960, N 1, 97.
 201. Rüdiger O., Fischer W. R. Z. f. Elektrochemie, 62, N 6/7, 1958, 804.
 202. Lyons L. R. Патент США N 2964399, 13. 12. 60.
 203. Cotton J. B., Brägly H. Chemistry and Industry, 1958. N 22, 640.

ОГЛАВЛЕНИЕ

| | Стр. |
|---|-----------|
| Предисловие | 3 |
| Введение | 5 |
| 1. Краткие сведения о физических и химических свойствах титана | 5 |
| 2. Технологические свойства титана и его сплавов | 8 |
| 3. Основные характеристики современных промышленных сплавов титана | 14 |
| Глава I. Коррозионная стойкость технического титана и его сплавов в различных средах | 18 |
| 1. Атмосферная коррозия | 18 |
| 2. В природных водах | 19 |
| 3. В нейтральных растворах неорганических и органических хлоридов и щелочных средах | 20 |
| 4. В азотной кислоте | 23 |
| 5. В серной кислоте | 25 |
| 6. В соляной и фосфорной кислотах | 27 |
| 7. В плавиковой кислоте и в кислых средах, содержащих ионы фтора | 28 |
| 8. В органических кислотах | 30 |
| 9. В промышленных коррозионных средах | 32 |
| 10. Коррозионная стойкость промышленных сплавов титана | 40 |
| Глава II. Коррозия титана при высоких температурах | 44 |
| 1. Окисление в кислороде, воздухе и водяном паре | 44 |
| 2. Исследования возможностей повышения стойкости титана к окислению | 48 |
| 3. Взаимодействие с азотом | 50 |
| 4. Взаимодействие с водородом | 51 |
| 5. Коррозия в расплавах | 52 |
| Глава III. Коррозия титана и его сплавов при различных способах соединения и в напряженном состоянии | 56 |
| 1. Коррозия сварных и паяных соединений | 56 |
| 2. Щелевая, контактная и межкристаллитная коррозия | 58 |
| 3. Коррозионное поведение в напряженном состоянии | 67 |
| 4. Наводороживание титановых сплавов в водных средах | 74 |
| 5. Влияние наводороживания на поведение титановых сплавов при коррозии их в напряженном состоянии | 79 |
| Глава IV. Электрохимические свойства и пассивность титана | 83 |
| 1. Электрохимические потенциалы | 83 |
| 2. Катодная поляризация | 87 |
| 3. Анодная поляризация | 92 |
| Механизм анодного растворения | 99 |
| | 167 |

| | |
|--|------|
| | Стр. |
| 4. Самопассивация в кислых, нейтральных и щелочных средах | 102 |
| 5. Структура пленок, образующихся на поверхности при самопассивации в электролитах | 108 |
| 6. Механизм коррозионной стойкости | 112 |
| Глава V. Способы повышения коррозионной стойкости титана в растворах электролитов | 114 |
| 1. Установление возможных путей защиты от коррозии | 114 |
| 2. Анодная защита | 116 |
| 3. Пассивация с помощью окислителей | 121 |
| 4. Повышение коррозионной стойкости легированием | 125 |
| Легирование титана благородными металлами | 125 |
| Коррозионная стойкость сплавов титана с различными металлами | 133 |
| 5. Принципы построения коррозионно-стойких сплавов на основе титана | 145 |
| Глава VI. Нанесение покрытий на титан и титанирование | 147 |
| 1. Упрочнение поверхности | 147 |
| 2. Покрытие титаном | 151 |
| Глава VII. Применение титана в промышленности | 154 |
| Литература | 161 |

Редактор издательства *Н. П. Евстафьева*
Технический редактор *Г. В. Смирнова*
Корректор *Л. Ф. Никифорова* Переплет художника *Л. С. Вендрога*

Сдано в производство 14/XI 1962 г. Подписано к печати 16/IV 1963 г. Т-05624. Тираж 4500 экз.
Печ. л. 10,5. Бум. л. 5,25. Уч-изд. л. 10,75. Цена 64 коп. Формат 60×90^{1/16}. Зак. 2/718.

Ленинградская типография Госгортехиздата, Ленинград, ул. Салтыкова-Щедрина, 54

ЗАМЕЧЕННЫЕ ОПЕЧАТКИ

| Стр. | Строка | Напечатано | Должно быть |
|------|---------------------|-------------------------|--------------------------|
| 7 | 16-я сверху | $0,М^{-1} \cdot М^{-1}$ | $0,М^{-1} \cdot СМ^{-1}$ |
| 21 | Табл. 9, 1-я графа, | $SnSl_n$ | $SnCl_4$ |
| 48 | 6-я сверху | Ti | 2Ti |
| 65 | 7-я сверху | 2,5% Su | 2,5% Sn |
| | Табл. 33, | | |
| | 1-я графа, | | |
| | 4-я сверху | | |
| 157 | 7-я сверху | 1 350 000 | 13 500 |

Зак. 2/718.