

УДК 620.193.616.755

КОРРОЗИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ СПЛАВОВ НИКЕЛЬ–РЕНИЙ В КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ КИСЛОТАХ

© 2021 г. В. В. Паршутин^а, М. В. Герасимов^{б, *}, Н. Л. Богдашкина^б

^аИнститут прикладной физики, Кишинев, MD-2028 Молдова

^бИнститут физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, 119071 Россия

*e-mail: myger2018@yandex.ru

Поступила в редакцию 22.01.2021 г.

После доработки 20.02.2021 г.

Принята к публикации 25.02.2021 г.

В работе изучалось коррозионное поведение никеля, рения и их сплавов в концентрированных неокислительной и окислительной кислотах. Предложен механизм коррозионного растворения сплавов никель–рений в концентрированных соляной и азотной кислотах. На основании рентгеновских исследований установлено избирательное растворение никеля с поверхности сплавов никель–рений. Травление идет преимущественно с определенных граней, особенно по плоскости [111]. Введение рения в никель в количестве 5, 10 и 20 вес. % неоднозначно влияет на скорость коррозии всего сплава: в зависимости от соотношения никеля и рения в сплаве может как уменьшаться, так и увеличиваться скорость коррозии сплава в неокислительной и окислительной кислотах. Сплав с 20%-ным содержанием рения является “граничным” в концентрированной соляной кислоте с точки зрения достижения необходимой концентрации рения на поверхности и уменьшения скорости растворения сплавов. В концентрированной азотной кислоте и царской водке повышение концентрации рения в сплаве выше 10% является нецелесообразным, т. к. скорость коррозии существенно возрастает. Установлена повышенная скорость растворения сплавов в азотной кислоте по сравнению с соляной.

Ключевые слова: коррозия, скорость коррозии, дифрактограмма, сплавы никель–рений, никель, рений, соляная кислота, азотная кислота.

DOI: 10.31857/S1028096021090144

ВВЕДЕНИЕ

Рений известен как жаростойкий металл, температура плавления которого составляет 3186°С против 1455°С для никеля. Рений часто вводят в сплавы для повышения их жаростойкости. Сплавы никель–рений также используются в технике благодаря механическим свойствам [1].

Рений обладает высокой коррозионной стойкостью в ряде агрессивных коррозионно-активных сред, например, кислотах, в том числе концентрированных. Рений стоек также и при анодной поляризации и в отличие от титана может быть использован в качестве покрытия анодов при катодной защите трубопроводов [2].

Рений является достаточно электроположительным металлом (потенциал реакции $\text{Re} \rightarrow \text{Re}^{3+} + 3\text{e}^-$ для кислых сред соответствует +0.25 В). По своей термодинамической стабильности рений стоит на девятом месте после Au, Pt, Ir, Pd, Vh, Ag, Hg и Cu. Согласно данной классификации, рений входит в группу металлов промежуточной термодинамической стабильности полублагородных металлов. Данная группа от-

личается тем, что входящие в нее металлы термодинамически стабильны в кислых и нейтральных средах только в отсутствие кислорода или других окислителей. Рений может также пассивироваться за счет образования на его поверхности оксида ReO_2 .

Никель является также цветным металлом и обладает высокой коррозионной стойкостью в ряде кислых сред [3], не говоря уже о нейтральных и щелочных [4]. Его часто вводят в виде легирующей добавки в сплавы для повышения их коррозионной стойкости. Согласно диаграмме Пурбе [5], никель в рассматриваемых кислотах должен растворяться по реакции $\text{Ni} \rightarrow \text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^-$, потенциал которой равен –0.25 В [6].

Рений является более электроположительным металлом в паре рений–никель и при коррозии сплавов никель–рений области, обогащенные рением, должны служить катодом по отношению к никель-обогащенным областям. Поверхность должна обогащаться рением в результате избирательного растворения никеля.

Следует отметить, коррозионная стойкость чистого никеля, как правило, уступает таковой для рения. При этом цена рения значительно превосходит стоимость никеля. Сплавы никеля с рением могут представлять практический интерес ввиду снижения их стоимости за счет никеля для условий, где возможно использование данных сплавов в отличие от дорогостоящего рения. С другой стороны, никель повышает пластичность рения и, соответственно облегчает обрабатываемость изделий из сплавов никель–рений.

Практическое использование сплавы никель–рений получили как материал для лопаток газотурбинных двигателей [7, 8]. В ряде случаев может представлять практический интерес коррозионная стойкость сплавов никель–рений в сильноокислых коррозионно-активных средах, например, при переработке отходов, содержащих никель и рений [9].

С другой стороны, сплавы никеля и рения могут быть получены в виде покрытий на поверхности металлов и сплавов [10].

В работах [11, 12] предложено использовать осажденные гальваническим способом сплавы никель–рений как катоды для производства водорода. Показана высокая эффективность таких электродов.

В работе рассмотрена коррозионная стойкость сплавов никель–рений, содержащих 5, 10 и 20 вес. % рения, а также чистых никеля и рения в концентрированных соляной и азотной кислотах при комнатной температуре.

В цель работы входило установление взаимосвязь скорости и механизма коррозии сплавов никель–рений с разным содержанием рения (5, 10 и 20%) в сильноагрессивных концентрированных соляной и азотной кислотах.

МЕТОДИКА

Для изготовления сплавов был использован порошковый рений чистотой 99.9%, дополнительно очищенный от легкоплавких и газообразных примесей плавкой в вакуумной дуговой печи [13], а также электролитический никель марки НЭ чистотой 99.9%, переплавленный в вакуумной дуговой печи. Все сплавы были изготовлены методом плавания в электродугуговой печи с не расходующим вольфрамовым электродом на медном водоохлаждаемом подду в атмосфере очищенного гелия при остаточном давлении 200–300 мм рт. ст. Сплавы получены с использованием предварительно выплавленных лигатур. Каждый слиток переплавляли 3–4 раза, достигая равномерного состава по всему сечению. Однородность контролировали микроструктурным анализом и измерением твердости сплавов. Затем слитки отжигали при температуре 1000°C в течение двух часов и прокатывали в холодную с промежуточными от-

жигами при той же температуре. Время выдержки составляло 15 мин.

Коррозионные испытания металлов проведены при температуре 25°C путем полного погружения образцов при доступе воздуха. Скорость коррозии рассчитана по изменению веса образцов размерами 10 × 20 × 0.2 мм.

Образцы были предварительно обработаны наждачной бумагой, выдержаны в течение суток в эксикаторе над свежeproкаленным CaCl₂, а перед опытом обезжирены в ацетоне и промыты дистиллированной водой. Время выдержки составило 1 ч. Состав поверхностных пленок был определен методом рентгеноструктурного анализа на универсальных дифрактометрах HZG-4B и ДРОН-3М при излучениях CoK_α и CuK_α.

В статье приведены данные только для деформированных сплавов. Значения скорости коррозии отожженных сплавов будут другими.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Как известно, никель образует ряд твердых растворов в интервале концентраций от 0 до 12 ат. % рения. Далее идет двухфазная область примерно от 12 до 90 ат. % рения. То есть сплавы с 5, 10 и 20 вес. % попадают в область твердых растворов. Можно заранее предположить, что существенное влияние на скорость коррозии сплавов будет оказывать селективное растворение, так как вторая фаза отсутствует и система является гомогенной. Возможно снижение скорости коррозии сплавов как из-за обогащения в результате коррозии поверхности более термодинамически стабильным компонентом и как следствие, ее “экранирование”, так и смещение потенциала коррозии в область значительно более положительных значений ввиду облегчения катодного процесса из-за накопления на поверхности “катодного” компонента. В обоих случаях таким компонентом является рений.

Как видно из рис. 1 и 2 в интервале концентраций 10–20 вес. % рения в сплаве имеются перегибы на графиках зависимости скорости коррозии от состава сплава. Так как никаких фаз при данных содержаниях рения в сплавах не образуется, то, вероятно, данные изменения могут быть связаны с существенным повышением содержания рения в сплаве, точнее с его содержанием на поверхности сплава.

Коррозия сплавов никель–рений в концентрированной соляной кислоте при комнатной температуре в зависимости от состава имеет следующие особенности. Как видно из рис. 1, введение рения в никель в количестве 5 и 10 вес. % несколько понижает скорость коррозии с 9.45 г/м²·ч для чистого никеля до 8 г/м²·ч для сплавов с 5 и 10% рения. Скорость коррозии сплавов снижает-

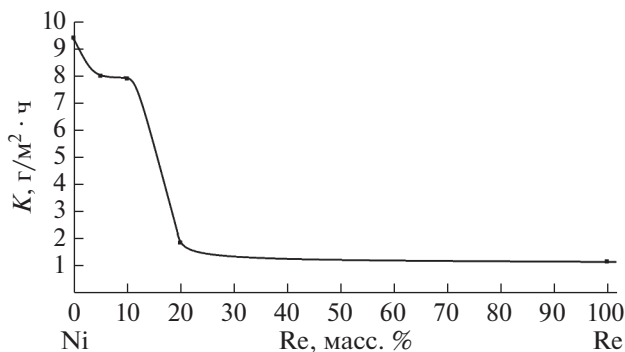


Рис. 1. Зависимость скорости коррозии сплавов никель–рений от состава в концентрированной соляной кислоте.

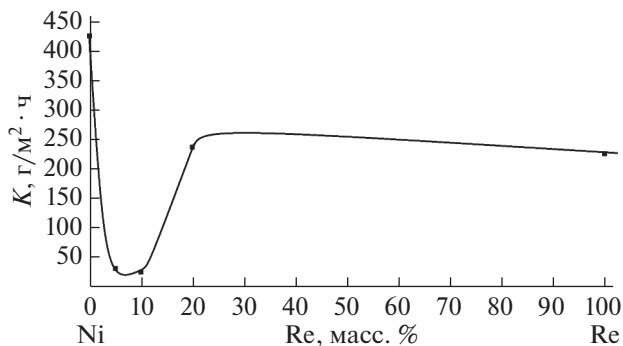


Рис. 2. Зависимость скорости коррозии сплавов никель–рений от состава в концентрированной азотной кислоте.

ся незначительно, примерно на 20% по сравнению с чистым никелем. Для 5 и 10% рения скорость коррозии примерно одинакова, разница находится в пределах ошибки эксперимента. Это может быть обусловлено обогащением поверхности рением в результате избирательного растворения никеля и, как следствие, уменьшением площади поверхности, занятой никелем. По данным Томашова Н.Д. [14], введение всего лишь 0.1% Pd в титан в агрессивных кислотах высокой концентрации приводит в результате селективного растворения к заполнению палладием поверхности на 20%. Подобные процессы могут происходить и на поверхности исследуемых сплавов, например, заполнение 20% поверхности сплавов 5 и 10% никель–рений рением в результате избирательного (селективного) растворения никеля.

Это подтверждается результатами рентгеноструктурного анализа (рис. 3а, 3б). Так, на рентгенограммах сплава Ni–10Re заметно уменьшение интенсивности рефлексов Ni от плоскостей [311] и [200] по сравнению с нетравленным образцом и очень сильное — от плоскости [111]. Интенсивность рефлексов от плоскости [220] остается на прежнем уровне. Появляются новые рефлексы (на электронограммах также), свидетельствующие о формировании дополнительной фазы, по-видимому, гидроксилхлорида $Ni_2Cl(OH)_3$ и оксида ReO_3 . Появление области высокого диффузионного фона (размытый максимум с $d = 2.617 \text{ \AA}$ свидетельствует об образовании аморфных фаз.

При повышении содержания рения до 20% происходит существенное падение скорости коррозии сплава (менее $2 \text{ г/м}^2 \cdot \text{ч}$) и приближение ее по значению к скорости коррозии чистого рения в данных условиях (около $1 \text{ г/м}^2 \cdot \text{ч}$). При этом скорость растворения сплава с 20% рения падает в пять раз по сравнению с чистым никелем и в четыре раза по сравнению со сплавами 5 и 10%.

Увеличение содержания рения до 20% в сплаве соответствует исходному (до коррозии) увеличе-

нию площади рения на поверхности. Если в сплаве с 5% рения изначально на 1 атом рения приходится 60 атомов никеля, то с 10% — 30 атомов, а в 20%-ном сплаве — уже 15. Вероятнее всего, происходит заполнение всей поверхности рением в результате избирательного растворения никеля. Об этом косвенно свидетельствуют близкие значения скоростей коррозии чистого рения и сплава никель–20% рения. Потенциал коррозии по значению должен приближаться к потенциалу коррозии чистого рения в данных условиях. Вполне возможно экранирование почти всей поверхности рением, как более термодинамически стабильным элементом в паре никель–рений, и уменьшении суммарной скорости коррозии сплава. По мнению Томашова Н.Д. и Черновой Г.П., высокая коррозионная стойкость рения обусловлена его высокой термодинамической стабильностью [15].

Данный механизм коррозии может быть подобным таковому для сплавов Ag–Au, Cu–Au, когда вся поверхность обогащается более термодинамически стабильным золотом в результате избирательного растворения менее стойкого компонента, в данном примере меди или серебра [16]. Однако, строго говоря, процесс коррозии в паре никель–рений отличается от растворения двойных сплавов с элементами с разной термодинамической стабильностью.

Отдельно следует отметить, что никель может давать окисленные формы в соляной кислоте. Так, согласно данным рентгеновского анализа, для сплава с 10% рения появляются новые рефлексы (на электронограммах также), свидетельствующие о формировании дополнительной фазы, по-видимому, гидроксилхлорида никеля $Ni_2Cl(OH)_3$. Возможно, механизм коррозии сплава с 20%-ным содержанием рения имеет определённую схожесть с коррозией ферритных сталей, покрытых карбидной сеткой в результате селективного растворения, когда потенциал коррозии ста-

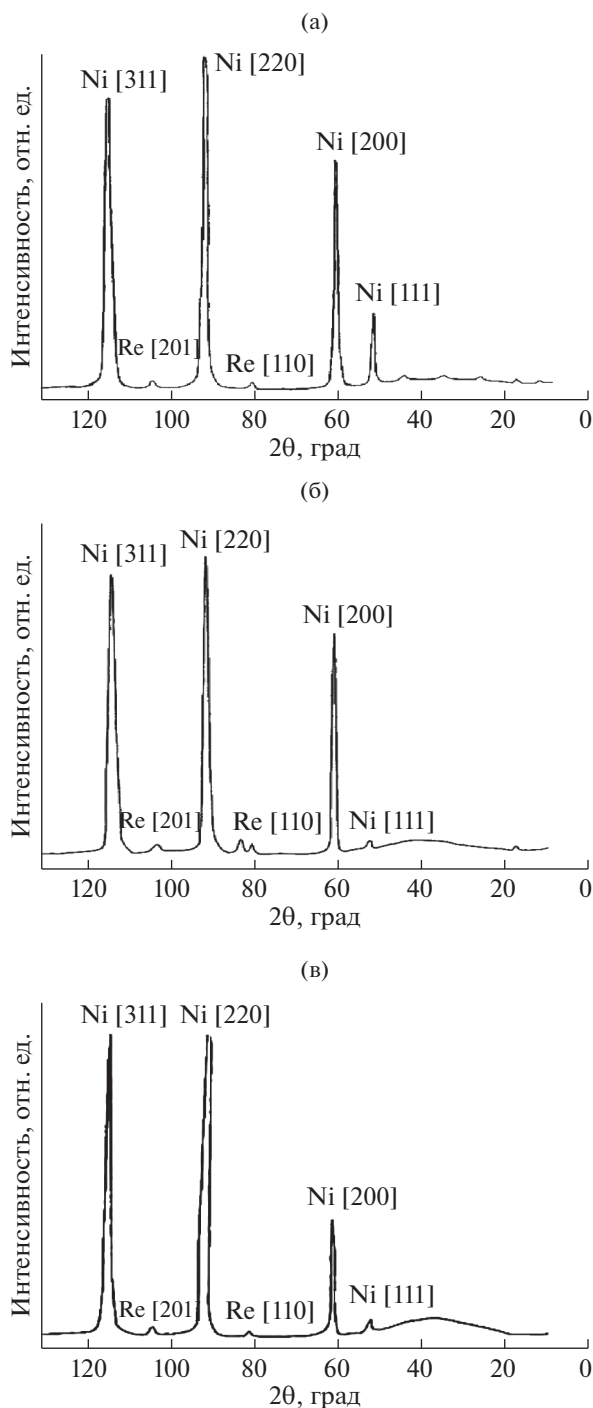


Рис. 3. Дифрактограммы сплавов Ni–10Re до коррозии (а) и после коррозии в концентрированных HCl (б), HNO₃ (в).

лей сильно облагораживался [17]. Вероятно, разницу в скоростях коррозии рения и сплава никель–20% рения дает растворение основы никеля через поверхностный слой, сильно обогащенный рением.

Соляная кислота, для которой рассмотрен пример коррозии сплавов никель–рений, отно-

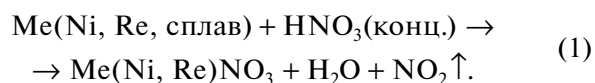
сится к неокислительным кислотам. В противоположность соляной кислоте азотная является сильной окислительной кислотой. Рассмотрим коррозию сплавов в концентрированной азотной кислоте. Как видно из рис. 2, значения скоростей коррозии как сплавов, так и чистых металлов существенным образом возрастают. Сплавы и чистые металлы (их составляющие) находятся в активной области растворения. На зависимости состав–скорость коррозии имеется минимум при 5–10% рения.

Особенностью азотной кислоты является то, что азот, входящий в состав NO₃⁻, имеет высшую степень окисления +5 и поэтому обладает сильными окислительными свойствами. Максимальное значение электродного потенциала для нитрат-иона равно 0.96 В, поэтому азотная кислота является очень сильным окислителем. Роль окислителя в реакциях взаимодействия металлов с азотной кислотой выполняет N⁵⁺. Следовательно, водород в отличие от соляной кислоты никогда не выделяется при взаимодействии металлов с азотной кислотой (независимо от концентрации).

Сильные окислительные свойства азотной кислоты приводят к возрастанию скорости коррозии никеля и сплавов на два порядка по сравнению с соляной кислотой (рис. 1 и 2). Значения скорости коррозии находятся в пределах от нескольких сотен до десятков г/м² · ч. Металлы (никель и рений) и их сплавы, вероятно, находятся в активной области растворения. Сначала скорость коррозии падает от 424 г/м² · ч для чистого никеля до 33 и 27 г/м² · ч для сплавов с 5 и 10% рения соответственно, являющихся твердыми растворами рения в никеле. Затем скорость коррозии резко возрастает до 237 г/м² · ч для сплава с 20% рения.

Данный минимум при 5 и 10% на зависимости скорость коррозии–состав сплава не может быть связан с обогащением поверхности рением. Так, скорость коррозии чистого рения в данных условиях составляет более 200 г/м² · ч. В таких условиях рений является эффективным катодом, на котором могут протекать катодные реакции с образованием и выделением в газовую фазу NO₂↑.

Независимо от активности металла реакция взаимодействия с HNO₃(конц.) протекает по схеме:



Скорее всего, потенциал коррозии сплавов с 5 и 10% рения сдвигается в область значительных положительных значений (по сравнению с чистым никелем), где возможно также образование окисленных форм никеля, что и приводит к снижению скорости коррозии сплавов на порядок по сравнению с чистым никелем и в семь раз по сравнению с чистым рением. При этом поверх-

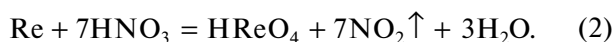
ность обогащается рением. Так, на рентгенограммах сплава Ni–10Re (рис. 3в) обнаружили заметное уменьшение интенсивности рефлексов Ni (по сравнению с нетравленным образцом) от плоскости [200] и очень сильное – от плоскости [111]. Интенсивности рефлексов от плоскостей [311] и [220] остаются без изменений. Появляется область высокого диффузионного фона (интенсивность диффузного пика выше, чем после травления в HCl), свидетельствующая о присутствии аморфных фаз. Размытый максимум имеет $d = 2.897 \text{ \AA}$. Возможно также влияние на скорость коррозии образующихся на поверхности аморфных фаз.

Скачок скорости коррозии сплава с 20% рения может быть связан со значительным увеличением содержания рения на поверхности сплава и смещением потенциала коррозии сплава к значениям, близким потенциалу коррозии чистого рения. Об этом косвенно свидетельствуют значения скоростей коррозии чистого рения и сплава с 20% рения (226 и $237 \text{ г/м}^2 \cdot \text{ч}$ соответственно).

Как отмечено выше, в данном сплаве на 1 атом рения приходится 15 атомов никеля, и вполне возможно покрытие всей поверхности рением в результате селективного растворения. Об этом свидетельствуют данные рентгеновского анализа. Как показали рентгенограммы, происходит заметное уменьшение интенсивности рефлексов никеля от плоскостей [200] и [111] по сравнению с нетравленным образцом.

В данном случае проявляется определенное сходство для сплава с 20% рения с коррозией в соляной кислоте. Также происходит обогащение поверхности рением, но в отличие от коррозии в соляной кислоте, где сплав пассивируется, в азотной кислоте данный сплав растворяется активно, о чем свидетельствуют значения скоростей коррозии.

Очень высокая скорость растворения чистого рения в данных условиях ($226 \text{ г/м}^2 \cdot \text{ч}$), вероятно, обусловлена образованием на его поверхности окислов высшей валентности (+7) [18], которые легко растворимы в кислотах. Металлический рений легко растворяется в концентрированной азотной кислоте с образованием рениевой кислоты и большим количеством двуокиси азота:



Известно [19], что азотная кислота является сильным окислителем и смещает потенциал чистого рения в область значительных положительных величин потенциала, положительнее +1 В [н. в. э.].

Как следует из выше проведенных экспериментов, наиболее эффективными при коррозии в азотной кислоте являются добавки в сплав 5 и 10% рения. Как известно, сначала происходит возрастание скорости коррозии сплавов [15], в результате чего поверхность обогащается рением. Рений как эффективная катодная добавка (после

возрастания его содержания на поверхности) способствует смещению потенциала коррозии сплавов к более положительным значениям потенциала, при которых возможно образование защитных соединений никеля. При больших исходных содержаниях рения (20%) сразу реализуются высокие скорости растворения, при которых кинетически невозможно образование защитных соединений никеля. Аналогичные процессы происходят и при легировании титана палладием и рутением в количестве более 5% [15].

Таким образом, на всех зависимостях скорости коррозии сплавов никель–рений от состава сплавов наблюдается перелом в свойствах в интервале от 10 до 20% рения. Вероятно, увеличение содержания “катодной” добавки в каждом конкретном сплаве имеет свой предел, то есть увеличение ее содержания в сплаве выше определённых значений является не эффективным и даже вредным. При этом природа коррозии (механизм коррозии) чистых металлов, никеля и рения в концентрированных кислотах, вероятно, отличается от коррозии их сплавов. Металлы, на основе которых получен сплав, могут вносить индивидуальные свойства в его коррозионное поведение, но при этом механизм коррозионного поведения каждого отдельного сплава будет иметь свои отличия и особенности.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Скорость коррозии сплавов никель–рений определяется как условиями коррозии, а именно кислотой, окислительной, неокислительной, так и составом сплава, а именно непосредственным содержанием рения.

Введение рения в никель в количестве 5, 10 и 20 вес. % неоднозначно влияет на скорость коррозии всего сплава, и в зависимости от соотношения никеля и рения в сплаве может как уменьшаться, так и увеличиваться скорость коррозии сплава в неокислительной и окислительной кислотах.

Сплав с 20 вес. % или 8 ат. % рения является “граничным” в концентрированной соляной кислоте с точки зрения достижения необходимой концентрации рения на поверхности и уменьшения скорости растворения сплавов.

В концентрированной азотной кислоте и царской водке повышение содержания рения в сплаве выше 10% является нецелесообразным, так как скорость коррозии существенно возрастает.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Физико-химические свойства сплавов рения. Сборник статей / Отв. ред. Е.М. Савицкий, М.А. Тылкина. М.: Наука, 1979. 215 с.
2. Томашов Н.Д., Матвеева Г.В. // Рений в новой технике. Ч. 2. М.: Наука, 1970. С. 150.

3. Батраков В.В., Батраков В.П., Пивоварова Л.Н., Соболев В.В. Коррозия конструкционных материалов. М.: Металлургия, 1990. 320 с.
4. Перельман Ф.М., Зворыкин А.Я. Кобальт и никель. М.: Наука, 1975. 215 с.
5. Тодт Ф. Коррозия и защита от коррозии. М.: Изд-во Химия, 1966. 847 с.
6. Сухотин А.М. Справочник по электрохимии. Ленинград: Химия, 1981. 488 с.
7. Каблов Е.Н., Толораия В.Н., Орехов Н.Г. // Металловедение и термическая обработка металлов. 2002. № 7. С. 7.
8. Петрушин Е.В., Оспенникова Е.Г., Елютин Е.С. // Авиационные материалы и технологии. 2014. № 5. С. 5.
9. Патент 2555317. РФ. Способ получения металлических порошков никеля и рения с различным соотношением компонентов при переработке ренийсодержащих жаропрочных никелевых сплавов / МИТХТ им. М.В. Ломоносова. Чернышова О.В., Дробот Д.В., Чернышов В.И. // Б.И. 2015. № 19. С. 1–6.
10. Крутских В.М., Дровосеков А.Б., Иванов М.В. // Электрохимия. 2016. Т. 52. № 9. С. 980. <https://doi.org/10.7868/S042485701609005X>
11. Кузнецов В.В., Гамбург Ю.Д., Крутских В.М., Жуликов В.В., Филатова Е.А., Тригуб А.Л., Белякова О.А. // Электрохимия. 2020. Т. 56. № 10. С. 909. <https://doi.org/10.31857/S0424857020100072>
12. Кузнецов В.В., Гамбург Ю.Д., Жуликов В.В., Баталов Р.С., Филатова // Гальванотехника и обработка поверхности. 2018. Т. 26. № 4. С. 4. <https://doi.org/10.47188/0869-532620182644>
13. Палант А.А., Трошкина И.Д., Чекмарев А.Н. Металлургия рения. Москва: Наука, 2007. 298 с.
14. Томашов Н.Д. Титан и коррозионностойкие сплавы на его основе. М.: Металлургия, 1985. 80 с.
15. Томашов Н.Д., Чернова Г.П. Теория коррозии и коррозионностойкие конструкционные сплавы. М.: Металлургия, 1993. 416 с.
16. Введенский А.В., Маршаков И.К., Стекольников Ю.А., Анохина И.В. // Защита металлов. 1985. Т. 21. № 3. С. 346.
17. Богдашкина Н.Л., Чернова Г.П., Рубцов А.Е., Чалых А.Е. // Защита металлов. 1989. Т. 25. № 5. С. 787.
18. Борисова Л.В., Ермакова А.Н. Аналитическая химия рения. М.: Наука, 1974. 319 с.
19. Голубев А.И. Коррозия и защита конструкционных сплавов. М.: Наука, 1966. С. 175.

Corrosion Behavior of Nickel–Rhenium Alloys in Concentrated Acids

V. V. Parshutin¹, M. V. Gerasimov^{2, *}, and N. L. Bogdashkina²

¹*Institute of Applied Physics, Kishinev, MD2028 Moldova*

²*Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences Moscow, 119071 Russia*

**e-mail: mvger2018@yandex.ru*

The work investigates the corrosion behavior of nickel, rhenium and their alloys in concentrated non-oxidizing and oxidizing acids. The mechanism of corrosion dissolution of nickel–rhenium alloys in concentrated hydrochloric and nitric acids is proposed. Based on X-ray studies, the predominant dissolution of nickel from the surface of nickel–rhenium alloys has been established. Etching occurs mainly from certain edges, especially along the [111] plane. The introduction of rhenium into nickel in an amount of 5, 10, and 20 wt % has an ambiguous effect on the corrosion rate of the entire alloy and, depending on the ratio of nickel and rhenium in the alloy, the corrosion rate of the alloy in non-oxidizing and oxidizing acids can both decrease and increase. An alloy with 20% rhenium is “boundary” in concentrated hydrochloric acid from the point of view of achieving the required concentration of rhenium on the surface and reducing the rate of dissolution of the alloys. In concentrated nitric acid and aqua regia, an increase in the rhenium content in the alloy above 10% is impractical, since the corrosion rate increases significantly. An increased rate of dissolution of alloys in nitric acid compared to hydrochloric acid was established.

Keywords: corrosion, corrosion rate, diffractogram, nickel–rhenium alloys, nickel, rhenium, hydrochloric acid, nitric acid.