

Практическая работа №4

**Химические свойства тугоплавких металлов и стойкость их в
газах воздуха и расплавах легкоплавких металлов**

Содержание

1. Химические свойства тугоплавких металлов IVA, VA, VIA и VIIA групп периодической системы.....
2. Стойкость тугоплавких металлов в газах (кислород, азот, водород).....
3. Коррозия тугоплавких металлов в расплавах щелочных металлов (K, Na, Li, Cs), а также Pb, Sn и др.....
4. Способы защиты тугоплавких металлов от взаимодействия с газами воздуха.....

1. Химические свойства тугоплавких металлов IVA, VA, VIA и VIIA групп периодической системы

Общей особенностью ТМ VA-VIIA групп является их малая химическая активность по отношению к большинству газовых и жидких сред в обычных условиях (при $t_{\text{комн}}$). При $t_{\text{комн}}$ *все эти металлы практически не взаимодействуют с компонентами воздуха*, имеют высокую коррозионную стойкость при длительном пребывании в воде. *Многие из них химически инертны по отношению к концентрированным кислотам и щелочам.*

По химическим свойствам и коррозионной стойкости можно отметить следующие особенности этих металлов.

1) *Металлы одной группы имеют близкие химические свойства.* Это относится как к металлам VA группы – V, Nb, Ta, так и к металлам VIA группы – Cr, Mo, W.

2) *Тугоплавкие переходные металлы могут изменять валентность в химических реакциях.* Однако *производные высших валентностей всегда соответствуют номеру группы:* для группы V – это 5 (Me_2O_5); для группы Cr – это (MeO_3), для группы Re – (Me_2O_7).

В пределах одной группы *при переходе от первого большого периода к третьему наблюдается усиление тенденции к образованию производных высших валентностей.* Например, Cr – элемент I большого периода в различных соединениях может менять валентность от 3-х до 6-ти (Cr_2O_3 , CrO_3).

В то время для Mo и W характерны соединения, где эти металлы 6-ти валентны: MoO_3 , WO_3 .

3) *При переходе в пределах группы от металлов I-го большого периода к III-му (сверху вниз) в рядах $V \rightarrow \text{Nb} \rightarrow \text{Ta}$ и $\text{Cr} \rightarrow \text{Mo} \rightarrow \text{W}$ наблюдается уменьшение химической активности и увеличение коррозионной стойкости.*

Среди ТМ наиболее высокой коррозионной стойкостью отличается тантал. Он обладает совершенной устойчивостью в минеральных кислотах всех концентраций при $t_{\text{комн}}$ и при нагревании. Он пригоден для изготовления деталей химической аппаратуры.

2. Стойкость тугоплавких металлов в газах (кислород, азот, водород)

При повышенных температурах химическая активность ТМ резко возрастает. Это создает одну из главных проблем при работе с ТМ – их низкую жаростойкость. Для практики наиболее важным является взаимодействие ТМ с газами воздуха.

Окисление. Заметное окисление начинается при относительно низких температурах – 400 - 500°C. Выше 600°C все рассматриваемые металлы, за исключением хрома, активно реагируют с кислородом. При рабочих температурах скорость окисления катастрофически высока, что исключает возможность использования их без специальных защитных покрытий.

На рис. 1 представлены зависимости изменения массы ТМ во время окисления в течение часа в интервале температур 700 - 1400°C. Эти данные показывают, что наиболее высокие скорости окисления имеют Mo и Re. Существенно ниже скорости окисления у Nb, Ta и W лишь при температурах ниже 1400 - 1500°C. При более высоких температурах скорости окисления всех 5-ти металлов сближаются (рис. 1) даже Cr, обладающий повышенной жаростойкостью, окисляется значительно быстрее, чем окалиностойкие Ni-Cr сплавы.

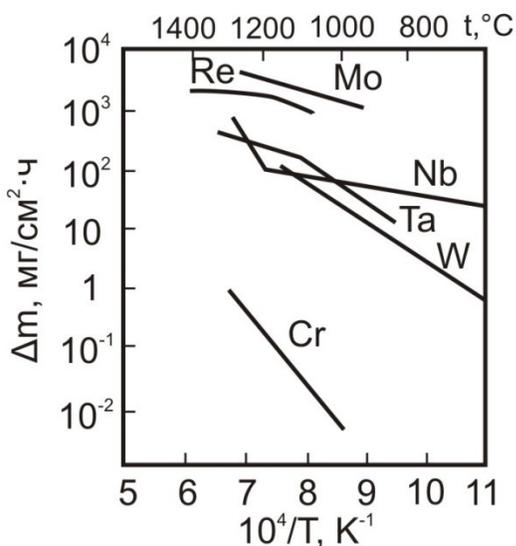


Рис. 1 – Температурные зависимости изменения массы (Δm) образцов при окислении на воздухе

Процесс окисления состоит из 2-х стадий:

1) Образование оксидной пленки в результате непосредственного взаимодействия металла с окислительной средой на поверхности, которая изолирует металл от непосредственного контакта с кислородом;

2) Взаимодействие кислорода с пленкой, через которую он и проникает вглубь металла, вызывая внутреннее окисление. **Кинетика окисления на второй стадии во многом определяется физико-химическими свойствами оксидной пленки.**

Если окисел достаточно прочный и тугоплавкий, имеет удельный объем (γ) близкий к основному металлу ($\gamma_{\text{мет}}/\gamma_{\text{м}} \approx 1$ – критерий Пиллинга-Бедворса), хорошо сцепляется с металлом, то он может изолировать металл от дальнейшего контакта с кислородом. В этом случае скорость окисления контролируется скоростью диффузии кислорода через оксидные пленки. Она обычно невелика и подчиняется **параболическому закону окисления:**

$$(\Delta m)^2 = K\tau$$

где Δm – изменение массы ($\text{мг}/\text{см}^2$)

τ – время

У тугоплавких металлов такой ситуации нет: лишь при низких температурах окислы на поверхности ТМ имеют хорошие защитные свойства.

Например, у Ta и Nb только при температурах 300-450°C в результате окисления образуются плотные пленки окислов, через которые диффундирует кислород. При температурах выше 500-550°C начальное параболическое окисление переходит в разрушающее окисление, подчиняющееся линейному закону:

$$(\Delta m)^2 = K_1\tau$$

При температуре 600°C и выше длительность до переходного периода столь мала, что окисление с самого начала идет с постоянной и очень высокой скоростью, т.е. с самого начала действует линейный закон окисления:

$$m = K_1\tau$$

Графически смена закона окисления в зависимости от температуры представлена на рис.2.

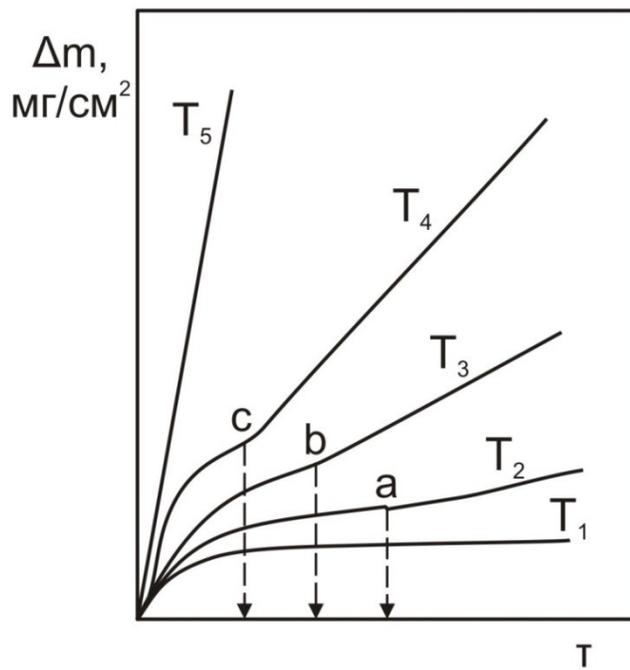


Рис. 2 – Кинетические кривые окисления при разных температурах

- 1) T_1 – параболический закон окисления; скорость окисления контролируется скоростью диффузии кислорода через оксидную пленку.
- 2) при температурах T_2 , T_3 и T_4 в точках а, б и с происходит смена закона окисления с параболического на линейный.
- 3) при температуре T_5 и выше практически с самого начала окисление идет с постоянной и очень высокой скоростью.

Слабые защитные свойства окислов на поверхности тугоплавких металлов (Nb, Ta, W) обусловлены их «рыхлой» кристаллической структурой. По кристаллической структуре и удельному объему окислы сильно отличаются от металлов. Колебания температуры приводят к растрескиванию оксидной пленки из-за различия ТКЛР оксида и основы, и кислород свободно проникает вглубь металла. Однако и в отсутствие трещин кислород быстро диффундирует через рыхлую решетку оксида, и скорость окисления оказывается весьма высокой. Относительно высокая жаростойкость Cr в кислороде как раз объясняется плотной кристаллической структурой его оксида.

На поверхности некоторых металлов образуются *легкоплавкие, летучие окислы*. В этом случае они не могут защитить металл от дальнейшего окисления. *Такие окислы образуются на поверхности Mo и Re.*

Именно поэтому скорости окисления у Mo и Re при рабочих температурах особенно высоки (см. табл. 1). Кислород, проникает вглубь металла, **вызывает внутреннее окисление – образование твердых растворов внедрения и частиц окислов преимущественно на границах зерен. Это сказывается на свойствах: способствует упрочнению и вызывает сильное охрупчивание металла.**

Металл	Оксид	T _{пл} , °C	T _{кип} , °C
Mo	MoO ₃	795	1460
Re	Re ₂ O ₇	279	363

Табл.1 – Свойства окислов Mo и Re

Взаимодействие с азотом. С азотом взаимодействуют все ТМ.

Особенно активно взаимодействуют с азотом металлы IVA группы. Азот в них растворяется в довольно больших количествах и образуются устойчивые нитриды переменного состава при температурах 500 - 700°C и ниже. **Металлы VA группы** также активно взаимодействуют с азотом, образуя твердые растворы внедрения и нитриды. Взаимодействие Nb и Ta с азотом начинается с 400-600°C.

Металлы VIA группы обладают более высокой устойчивостью в атмосфере азота. Mo и W начинают растворять азот при температурах более 1200°C. Нитриды образуются при очень высоких температурах: у Mo при 1500°C, у W - 2000°C.

Из металлов VIA группы **с азотом активно взаимодействует только Cr**, начиная с 700°C. Скорость азотирования даже значительно выше скорости окисления. На поверхности и внутри металла образуются нитриды CrN и Cr₂N, часть азота входит в твердый раствор.

Взаимодействие с водородом. Металлы IVA и VA групп активно взаимодействуют с водородом с образованием твердых растворов и гидридов уже при весьма низких гомологических температурах. Например, Nb начинает активно растворять водород уже при t_≥250°C. **Нагрев металлов VA группы даже кратковременный в водороде приводит к их резкому охрупчиванию** из-за выделения гидридов по границам зерен. **Водород растворяется в Nb и Ta обратимо.** Нагрев

гидрированных металлов в вакууме при 800-900°C и выше приводит к полному удалению водорода.

Металлы VIA группы и Re с водородом в твердом состоянии почти не взаимодействуют. Растворимость водорода в этих металлах ничтожно мала, гидриды неустойчивы.

Инертность этих металлов к водороду имеет важное практическое значение, *т.к. позволяет проводить различные технологические нагревы в относительно дешевой водородной атмосфере.*

3. Коррозия тугоплавких металлов в расплавах щелочных металлов (K, Na, Li, Os), а также Pb, Sn и др.

Оценка коррозионной стойкости Mo, Nb и др. ТМ в жидкометаллических средах проводится в связи с разработкой материалов *для ядерных энергетических систем космических аппаратов.*

Материалы в таких системах *должны работать* с жидкими металлами *при высоких температурах (до 2000°C) и длительных сроках работы (10⁴ часов и более).*

В качестве жидкокристаллических сред наиболее часто используют щелочные металлы (K, Na, Li, Cs), а также Pb, Sn и др.

Эти металлы обладают благоприятными теплофизическими свойствами для использования их в качестве теплоносителей в ядерных энергетических установках. *Это позволяет уменьшить массу и габариты реакторов.*

При контакте конструкционного металла с жидкими или газообразными щелочными металлами могут происходить следующие процессы:

- 1) растворение металла в расплаве, в том числе селективное компонентов сплава;*
- 2) перенос массы вещества сплава при высокой скорости теплоносителя;*
- 3) межкристаллитная коррозия.*

Высокая химическая активность жидких щелочных металлов резко ограничивает число коррозионноустойчивых материалов, которые могут длительно работать в

расплавах этих металлов. В этом отношении ТМ и сплавы на их основе существенно превосходят другие конструкционные сплавы.

Nb, например, хорошо совместим с расплавами щелочных металлов в ядерных реакторах (из-за малой взаимной растворимости и отсутствия промежуточных фаз), но только в том случае, когда теплоноситель хорошо очищен от кислорода ($<0,01\%O$). **При наличии кислорода Nb окисляется и охрупчивается.** Присутствие примеси кислорода в щелочном металле (выше $0,01\%$) резко повышает скорость коррозии. Считается, что ионы кислорода химически взаимодействуют с компонентами ТМ, в частности, с примесями на границах зерен, вызывая МКК.

4. Способы защиты тугоплавких металлов от взаимодействия с газами воздуха

Активное взаимодействие ТМ с газами воздуха при повышенных температурах является серьезным недостатком этих материалов.

Все технологические операции, производимые с ТМ при повышенных температурах, необходимо выполнять в защитной атмосфере: в вакууме, в инертных газах (Ar, He), в водороде (для металлов VIA группы и Re). **Это повышает стоимость изготовления полуфабрикатов, делает эти материалы нетехнологичными.**

Для работы изделий из ТМ при повышенных температурах необходима защита их от окисления. Она может осуществляться двумя способами:

- 1) легированием создают специальные окалиностойкие сплавы;
- 2) нанесением на изделие из ТМ окалиностойкие защитных покрытий (ЗП).

Первый способ не дал заметных положительных результатов и пока считается неперспективным.

Бóльшие успехи дает второй способ: нанесение ЗП. Составы ЗП и способы их нанесения на ТМ весьма разнообразны. Некоторые методы нанесения ЗП:

1) **плакирование** более жаростойкими металлами и сплавами (хромирование, цинкование и т.д.)

2) **нанесение термодиффузионным путем** многослойных покрытий, в состав которых входят Cr, Si, а также оксиды и силициды Al_2O_3 , ThO_2 , ZrO_2 , $MoSi_2$ и др.

3) нанесение металлических покрытий **электролитическим осаждением (гальваническим методом)**;

4) **металлизация напылением** или **погружением в расплавленный металл**.

Защитные покрытия для ТМ должны удовлетворять целому комплексу требований:

1) **должны прочно сцепляться с подложкой**;

2) **должны препятствовать диффузии газов вглубь металла**;

3) **не должны иметь пор и трещин**, в том числе и в условиях многократного изменения температуры – термоциклирования;

4) **материал покрытия не должен взаимодействовать с основным металлом** во избежание его охрупчивания.

Очень **хорошие защитные свойства имеют силицидные покрытия, основой которых является дисилицид молибдена $MoSi_2$** (66,6% (ат) Si). Они обладают высокой стойкостью против окисления, образуя **стекловидные самозалечивающиеся слои**.

Существующие **покрытия надежно защищают металл только до температур 1500 - 1600°C**. Для более высоких температур надежных ЗП нет.

Это связано с тем, что при $t \geq 1700^\circ C$ компоненты силицидов, прежде всего Si, начинают растворяться в основном металле-подложке. В результате обменной диффузии на границе раздела ЗП-основной металл, образуется силицид с меньшим содержанием кремния (Si: Mo < 2:1) и с низкими защитными свойствами – Mo_5Si_3 (37,5% ат. Si) или $(Mo, Nb)_5Si$ с таким содержанием кремния.

Механизм разрушения силицидного покрытия на поверхности Nb с утратой защитных свойств при длительной работе при высоких температурах показан на рис.

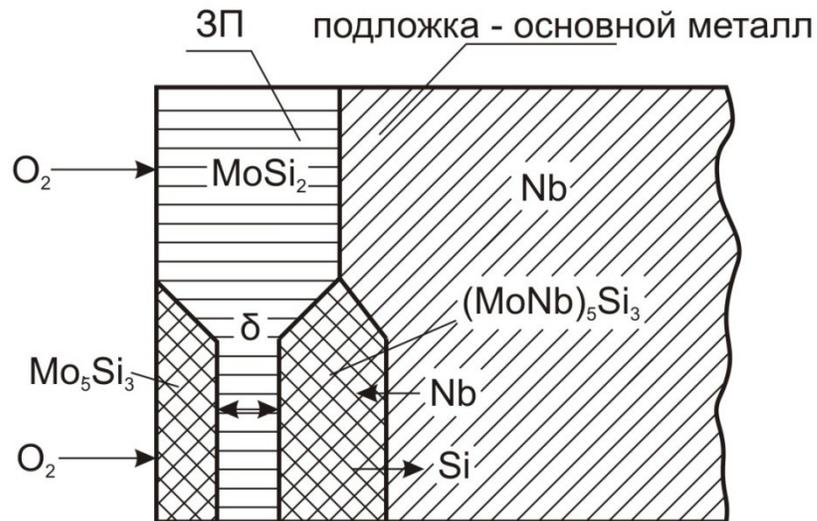


Рис. 3 – Схема развития диффузионных слоев в контактной паре MoSi₂/Nb

Кроме диффузии кремния в основной металл, происходит его окисление до SiO₂ на поверхности вследствие контакта с кислородом воздуха. Поэтому разрушение дисилицидного покрытия с образованием фазы Mo₅Si₃ происходит и с поверхности.

Как только за счет диффузии кислорода в покрытие и кремния вглубь основного металла исчезнет перемычка δ между слоями Mo₅Si₃ и (Mo, Nb)₅Si₃ – защитные свойства покрытия утрачиваются, т.к. промежуточный силицид Mo₅Si₃ с меньшим количеством кремния не обладает защитными свойствами.

Вопросы для самоконтроля

1. Чем обусловлена высокая химическая стойкость ТМ VA-VIIIA групп по отношению к большинству газовых и жидких сред в обычных условиях (при $T_{\text{комн}}$)?
2. Какие вам известны общие особенности ТМ по химическим свойствам и коррозионной стойкости?
3. Какими свойствами обладают металлы одной группы VA – V, Nb, Ta и VIA – Cr, Mo, W и как изменяются эти свойства при переходе от первого периода к третьему, чем обусловлены эти изменения?
4. Какой элемент среди ТМ VA и VIA групп обладает наиболее высокой коррозионной стойкостью и почему? В какой области промышленности он широко применяется?
5. Чем обусловлена высокая химическая активность металлов IVA-VIA групп в воздушной атмосфере при повышенных температурах?
6. До каких рабочих температур можно эксплуатировать изделия металлов большой четверки на воздухе без защитных покрытий?
7. Каков механизм окисления Mo на воздухе без защитных покрытий?
8. Каков механизм окисления ТМ IVA-VIA групп при высоких температурах?
9. Каков механизм взаимодействия при контакте конструкционного ТМ с жидкими или газообразными щелочными металлами, как влияет примесь кислорода в щелочных металлах на коррозионную стойкость конструкций из ТМ?
11. Каков механизм взаимодействия металлов IVA, VA групп с водородом?
12. Какие способы защиты ТМ от взаимодействия с газами воздуха существуют?
13. Какова коррозионная стойкость ТМ в жидких щелочных и других легкоплавких металлах?