Записки Ленинградского ордена Ленина и ордена Трудового Красного Знамени горного института им. Г. В. Плеханова, т. LIV, вып. 3, 1973 г.

КОРРОЗИОННАЯ СТОЙКОСТЬ НЕКОТОРЫХ МАТЕРИАЛОВ И СПЛАВОВ В ХЛОРИДНЫХ РАСПЛАВАХ

В. Ф. Широкова, И. И. Иванов, С. В. Александровский, А. А. Голубев

Расплавы, содержащие хлориды некоторых металлов, получили широкое применение в химии и металлургии. На использовании свойств таких расплавов основано получение и рафинирование титана, циркония, ванадия и других металлов. Во многих случаях расплавы применяются в условиях динамического взаимодействия с конструкционными материалами технологической аппаратуры.

Образцами для исследований служили пластинки с полированной поверхностью около 3 $см^2$. В качестве реактора использована запаянная под вакуумом кварцевая ампула, в которую помещали исследуемый металл и соответствующие хлориды. Ампулу вводили в заранее нагретый до 800°С массивный стальной блок и выдерживали в течение 10 *мин*. Затем ее интенсивно встряхивали (240 раз в минуту) с помощью специального устройства. Температуру поддерживали с точностью ± 2 град.

Наиболее агрессивным компонентом исследованных хлоридных расплавов является $TiCl_3$: расплав из хлорида натрия и треххлористого титана оказывает значительное коррозионное воздействие на все исследованные материалы, кроме молибдена и никеля (табл. 1). Существенное разрушение всех материалов наблюдается в солевой среде из $ZrCl_4$ и NaCl. Скорость коррозии сталей и сплава ЭИ-868 в расплавах, состоящих из треххлористого циркония и хлористого натрия, значительно меньше, чем в других бинарных средах, но несколько выше, чем в расплавах чистого хлористого натрия.

Трехкомпонентный расплав из треххлористого титана, четыреххлористого циркония и хлористого натрия оказывает

Таблица 1

Сводные данные исследований коррозионной стойкости разных материалов в различных солевых средах

Материал	Характеристика расплава*	Состав исходного расплава, вес. %					Скорость коррозии, *мг/см²·ч*
		$TiCl_3$	$ZrCl_4$	$ZrCl_3$	NaCl	$TiCl_2$	
Ст. 3	I	40	—	—	60	—	110,6
		—	47	—	53	—	39,3
		—	—	25	75	—	6,2
		—	—	—	100	—	2,1
		—	—	—	50	50	0
	II	10	28	—	50	12	0
	III	32	—	9	59	—	49,5
ЭЯ-1Т	I	40	—	—	60	—	164,2
		—	47	—	53	—	33,7
		—	—	25	75	—	9,4
	II	10	28	—	50	12	4,4
	I	—	—	—	100	—	1,3
		—	—	—	50	50	0
	III	32	—	9	59	—	48,5
ЭИ-868	I	40	—	—	60	—	28,4
		—	47	—	53	—	26,2
		—	—	—	50	50	5,2
		—	—	25	75	—	4,8
		—	—	—	100	—	2,9
	II	10	28	—	50	12	0
	III	32	—	9	59	—	4,1
Ti	I	40	—	—	60	—	307,0
		—	47	—	53	—	133,0
		—	—	—	100	—	8,8
Ni	I	—	47	—	53	—	28,3
		10	30	—	60	—	14,3
		40	—	—	60	—	0,5
	II	10	28	—	50	12	0,4
Mo	I	—	47	—	53	—	0,6
		40	—	—	60	—	0

* I—синтетические смеси; II, III—технологический расплав.

значительное коррозионное воздействие на стали и сплав ЭИ-868. При добавлении к такому расплаву двухлористого титана солевая система становится более инертной по отношению ко всем испытанным материалам.

Стойкость конструкционных материалов для аппаратуры в исследованных расплавах падает в направлении ЭИ-868→ ст. 3→ЭЯ-1Т, что подтвердили и более длительные коррозионные испытания в течение 6 *ч.*

В наиболее агрессивном расплаве, содержащем треххлористый титан (см. табл. 2 и рисунок), образцы из ст. 3 значительно убывают в весе и возрастает содержание железа в хлоридном расплаве. Скорость коррозии во времени уменьшается.

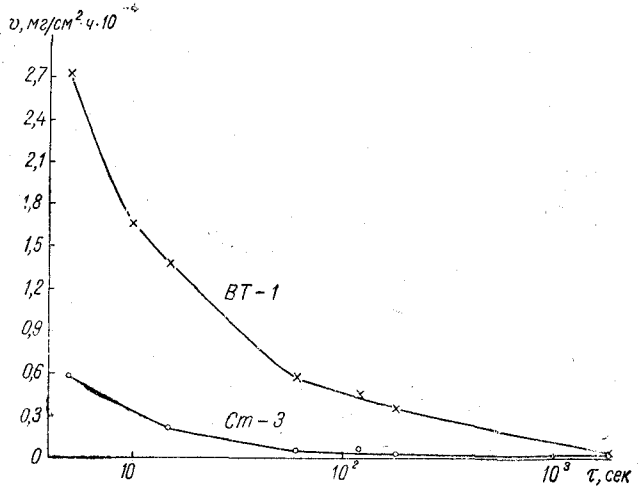
В присутствии компактного металлического титана (ВТ-1) при интенсивном перемешивании среды треххлористый титан не оказывает коррозионного воздействия на сталь: убыль веса образца и содержание железа в расплаве практически остаются постоянными. Даже в присутствии 10—12,5% треххлористого титана в расплаве при наличии металлического титана образец из ст. 3 не корродирует.

Таблица 2

Скорость разрушения ст. 3 в расплавах хлористого натрия, содержащих треххлористый титан

Исходный состав расплава, вес. %: Ti^{3+} — 12,30; Ti^{2+} — 0,40; $Ti_{нераств}$ — 0,14; Fe — 0,18

Материал	Продолжительность опыта, *сек*	Убыль веса образца, *г*		Состав конечного расплава, вес. %			
		Ст. 3	ВТ-1	Ti^{3+}	Ti^{2+}	$Ti_{нераств}$	Fe
Ст. 3	5	0,0245	—	12,60	0,40	0,71	0,30
	10	(0,1243)	—	12,60	0,40	0,66	0,21
	15	0,0255	—	12,90	0,30	0,70	0,21
	60	0,0181	—	12,50	0,50	0,64	0,31
	120	0,0421	—	12,80	0,20	0,70	0,43
	180	0,0392	—	12,60	0,50	0,37	0,43
Ст. 3 и ВТ-1	5	+0,0008	0,1556	12,50	2,50	0,32	0,18
	10	0,0123	0,1384	11,20	4,20	0,52	0,17
	15	+0,0007	0,1724	10,20	4,50	0,89	0,22
	60	+0,0001	0,2900	6,80	8,70	1,54	0,20
	120	0,0002	0,4452	6,00	10,50	2,45	0,18
	180	+0,0014	0,5020	5,10	11,80	5,65	0,23



Зависимость скорости коррозии υ ст. 3 и ВТ-1 в расплаве, содержащем треххлористый титан, от продолжительности испытаний τ

Коррозионное разрушение ЭЯ-1Т и ЭИ-868 в значительной мере происходит за счет избирательного растворения хрома (табл. 3). Никель обнаружен только в расплавах, где прово-

Таблица 3

Данные анализов расплавов, которые использованы при оценке коррозионной стойкости ЭЯ-1Т и ЭИ-868

Материал	Состав исходного расплава, вес. %					Содержание примесей в расплаве после опыта, вес. %	
	$TiCl_3$	$ZrCl_4$	$ZrCl_3$	NaCl	$TiCl_2$	Cr	Ni
ЭЯ-1Т	40	—	—	60	—	1,06	Следы
	—	47	—	53	—	0,39	Следы
	—	—	25	75	—	—	Следы
	10	28	—	50	12	1,66	Следы
	32	—	9	59	—	0,36	Следы
ЭИ-868	40	—	—	60	—	0,44	0,47
	—	47	—	53	—	0,43	0,25
	—	—	25	75	—	0,06	Следы
	10	28	—	50	12	0,30	Следы
	32	—	9	59	—	0,77	0,035

дились испытания ЭИ-868, который в основной своей массе содержит никель. По-видимому, переход никеля в расплав в этих случаях происходит одновременно с хромом за счет межкристаллитной коррозии. Отсутствие никеля в расплавах, в которых исследована коррозионная стойкость ЭЯ-1Т, можно объяснить цементацией никеля хромом, который в этом материале содержится в относительно большом количестве.

Результаты наших исследований подтверждают данные В. Г. Гопиенко * о коррозионном воздействии треххлористого титана на ст. 3. В условиях интенсивной агитации солевой среды это влияние значительно усиливается: скорость коррозии достигает 110,6 *мг/см²·ч*, а по В. Г. Гопиенко — 16,0 *мг/см²·ч*.

Следовательно, введение высокохромистых сталей в материал аппаратуры для расплавов, обогащенных треххлористым титаном или четыреххлористым цирконием нежелательно. Такие расплавы приобретают инертность при введении в них двухлористого титана. Для изготовления деталей технологической аппаратуры (клапанов, лопастей, мешалок и т. п.) можно рекомендовать сплав ЭИ-868, который наряду с высокой жаропрочностью характеризуется высокой коррозионной стойкостью в многокомпонентных хлоридных расплавах.

---

* Гопиенко В. Г. и др. Поведение сталей в расплавах, содержащих хлориды титана. ЖПХ, 1966, т. 39, вып. 6.