

И.И.ИВАНОВ, канд. техн. наук, доцент, (812) 328-84-92

О.А.ДУБОВИКОВ, канд. техн. наук, доцент, (812) 328-86-60

Л.В.ГРИГОРЬЕВА, канд. хим. наук, доцент, manyo55@mail.ru

А.А.КУЖАЕВА, канд. хим. наук, доцент, (812) 328-84-92

П.В.ЗГОННИК, канд. хим. наук, ассистент, (812) 328-84-92

Национальный минерально-сырьевой университет «Горный», Санкт-Петербург

I.I.IVANOV, PhD in eng. sc., associate professor, (812) 328-84-92

O.N.DUBOVIKOV, PhD in eng. sc., associate professor, (812) 328-86-60

L.V.GRIGORIEVA, PhD in chem. sc., associate professor, manyo55@mail.ru

A.A.KUZHAIEVA, PhD in chem. sc., associate professor, (812) 328-84-92

P.V.ZGONNIK, PhD in chem. sc., assistant lecturer, (812) 328-84-92

National Mineral Resources University (Mining University), Saint Petersburg

ИЗУЧЕНИЕ КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ НЕКОТОРЫХ МАТЕРИАЛОВ В РАСПЛАВАХ, СОДЕРЖАЩИХ НИЗШИЕ ХЛОРИДЫ ТИТАНА

Изучена коррозионная стойкость ряда металлов (Ст.3, 1Х18Н9Т, ЭИ-868, чистые Ti, Ni, Mo) в растворах, содержащих низшие хлориды титана. Показано, что характер и скорость коррозии зависит от химического состава сплава. Наиболее подвержены коррозии сплавы, содержащие Ст. Получены данные по сравнительной коррозионной стойкости указанных материалов в солевых средах.

Ключевые слова: хлориды, титаны, коррозионная стойкость, сплавы, хромсодержащие сплавы.

STUDY OF THE CORROSION STABILITY OF SOME MATERIALS IN THE TITANIUM (II) AND (III) CHLORIDE MELTS

The corrosion stability of some pure metals and alloys in the titanium (II) and (III) chloride melts was investigated. It was demonstrated, that the rate and specific features of the process depend upon the chemical composition of metals. Under these conditions chrome-containing alloys are most influenced to the corrosion. Data of the relative corrosion stability of some materials were obtained.

Key words: corrosion, titanium, composition of metals, corrosion stability.

Вопрос устойчивости сталей и металлов в расплавах, содержащих хлориды титана, представляет значительный интерес особенно при получении титана повышенной чистоты. В работе [2] установлено, что скорость коррозии сталей в основном определяется составом среды: самым активным компонентом является хлорид титана (IV), а затем хлорид титана (III). Высокое содержание в расплаве хлорида титана (II) ведет к его диспропорционированию на поверхности стали и образованию металличе-

ского и интерметаллического покрытий. Сопоставлением различных видов сталей (Ст.3, 1Х18Н9Т, 2Х13) показано, что Ст.3 в расплавах, содержащих хлорид титана (III), более устойчива, чем другие марки, которые обнаруживают избирательное растворение хрома. Применительно к чистым металлам нами установлено снижение коррозионной стойкости Ni, Mo, Cr, V, Mn. С.И. Степанов [5] отмечает, что коррозия металлов в расплавленных хлоридах имеет, в основном, электрохимический характер и

избирательное растворение некоторых компонентов металлических сплавов можно объяснить различием электрохимических потенциалов этих элементов. О влиянии температуры и продолжительности процесса восстановления, а также содержания хлорида титана (III) в расплаве на коррозию сталей рассматривается в работе С.В. Александровского [1]. Уменьшение относительного содержания двуххлористого титана усиливает коррозию конструкционных сталей.

Все указанные исследования коррозионной стойкости материалов выполнены в статических условиях, где, как известно, определяющую роль играют диффузионные процессы. Поскольку при металлотермическом получении и очистке от примесей расплавы интенсивно перемешиваются, необходимо было выяснить влияние этого фактора на коррозионную стойкость конструкционных материалов.

Изучение коррозии конструкционных материалов в расплавах в условиях перемешивания осуществлялось с использованием методики и установки, описанной в работе, [4], при температуре 800 °С и интенсивности встряхивания ампулы 240 об./мин при времени экспозиции 30 мин.

Таблица 1

Сводные данные исследования коррозионной стойкости конструкционных материалов

Материал образца	Состав использованного образца, % (по массе)			Скорость коррозии мг/(см ² ·ч)
	TiCl ₃	TiCl ₂	NaCl	
Ст.3	40	–	60	110,6
	–	–	100	2,1
	–	50	50	0
1X18H9T	40	–	60	164,2
	–	50	50	0
	–	–	100	1,3
ЭИ-868	40	–	60	28,4
	–	50	50	5,2
	–	–	100	2,9
Ti	40	–	60	30
	–	–	100	8,8
Ni	40	–	60	0,5
Mo	40	–	60	0

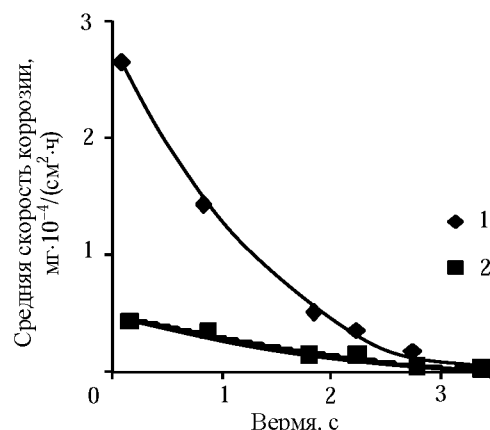


Рис. 1. Зависимость скорости коррозии материалов ВТ-I (1) и Ст.3 (2) в расплаве, содержащем треххлористый титан, от времени

Как видно из полученных данных (табл.1), наиболее агрессивным компонентом использованных расплавов является хлорид титана (III): расплав из хлорида натрия и треххлористого титана оказывает значительное коррозионное воздействие на все исследованные материалы, кроме молибдена и никеля.

Несмотря на существенное различие в скоростях разрушения титана и Ст.3, коррозия этих материалов в расплавах, образованных треххлористым титаном в начальный период взаимодействия, характеризуется величинами одного порядка и со временем выравнивается (рис.1).

Коррозионное разрушение 1X18H9T и ЭИ-868 в значительной мере происходит за счет избирательного растворения хрома.

Таблица 2

Изменение состава раствора при коррозии сталей марок 1X18H9T и ЭИ-868

Материал образца	Состав солевой среды до опыта, % (по массе)		Содержание примесей* в расплаве после опыта, % (по массе)	
	TiCl ₃	NaCl	Cr	Ni
1X18H9T	40	60	1,06	Следы
ЭИ-868	40	60	0,44	0,47

* Продолжительность взаимодействия 30 мин.

Никель в расплаве обнаружен только при испытаниях ЭИ-868, который составляет основу данного сплава. По-видимому, пере-

ход никеля в расплав в этом случае происходит вместе с хромом за счет некристаллической коррозии. Отсутствие никеля в расплавах, в которых производилось исследование коррозионной стойкости нержавеющей стали, можно объяснить его цементацией хромом, который в этом материале содержится в относительно большом количестве.

Результаты проведенных исследований подтверждают данные В.Г.Гопиенко и С.В.Александровского о коррозионном воздействии треххлористого титана на Ст.3. В условиях интенсивной агитации солевой среды это влияние значительно усиливается.

Сопоставим данные коррозионного действия на сталь марки Ст.3: по нашим данным скорость коррозии $110,6 \text{ мг}/(\text{см}^2 \cdot \text{ч})$, по данным В.Г.Гопиенко [2] – $16,0 \text{ мг}/(\text{см}^2 \cdot \text{ч})$; С.В.Александровского – $8,0 \text{ мг}/(\text{см}^2 \cdot \text{ч})$.

С целью получения дополнительных данных о коррозионном разрушении конструкционных материалов в расплавах, содержащих треххлористый титан, были проведены исследования с использованием метода вращающегося диска с равнодоступной поверхностью [4]. В качестве исходных образцов конструкционных материалов использовали образцы сталей марок Ст.3, 1Х18Н9Т, ЭИ-868. Погруженный в расплав образец конструкционного металла вращался с заданной скоростью в течение определенного времени, после чего его поднимали, охлаждали, отмывали от хлористых солей, сушили и взвешивали.

Скорость растворения

$$v = \frac{\Delta m}{S\tau},$$

где v – скорость растворения, $\text{мг}/(\text{см}^2 \cdot \text{мин})$; Δm – убыль веса, мг; S – поверхность рабочей части образца, контактирующей с расплавом, см^2 ; τ – экспозиция, мин.

Продолжительность контакта материала с расплавом подбирали опытным путем, исходя из условий получения достаточной убыли веса, позволяющей пренебречь количеством растворенного металла, отвечающим известным условиям метода вращающегося диска [4].

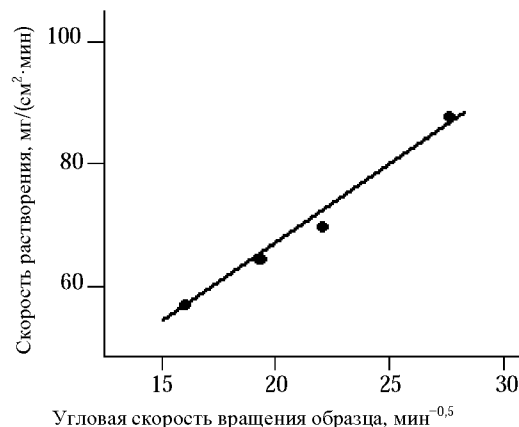


Рис. 2. Зависимость скорости растворения титана от угловой скорости вращения образца

Установлено, что для всех исследуемых материалов время экспозиции в расплаве, содержащем 4 % (по массе) Ti, можно менять в интервале 1-10 мин. При изменении скорости вращения диска от 240 до 830 об./мин наблюдается линейная зависимость скорости растворения титана от квадратного корня из скорости вращения (рис.2), что, по-видимому, является следствием ламинарного режима обтекания диска.

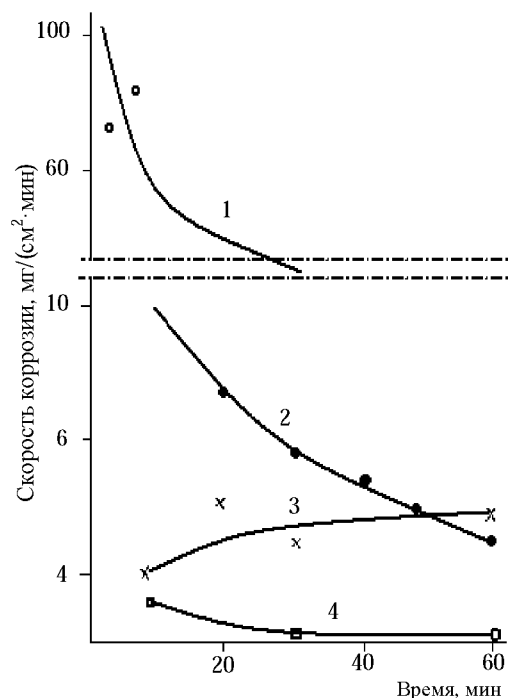


Рис. 3. Зависимость скорости разрушения некоторых конструкционных материалов от продолжительности контакта с расплавом из хлористого натрия и треххлористого титана

1 – ВТ-I; 2 – Ст.3; 3 – 1Х18Н9Т; 4 – ЭИ-868

На рис.3 приведены обобщенные данные, которые позволяют характеризовать коррозионную стойкость материалов. Для сопоставления на этом же рисунке показана интенсивность разрушения образцов из компактного титана (ВТ-I).

С увеличением времени экспозиции скорость разрушения образцов из ВТ-I, Ст.3, ЭИ-868 снижается, что, вероятно, обусловлено пассивированием поверхности диска вследствие накопления на нем веществ с низкой реакционной способностью. Это, видимо, в основном вызвано образованием окисных и нитридных пленок. Аномальным по отношению к другим материалам является поведение образца из нержавеющей стали, скорость разрушения которого во времени вначале возрастает, а потом стабилизируется на некотором довольно высоком уровне. Такое явление может быть вызвано высокой скоростью взаимодействий с расплавом одного из основных составляющих нержавеющей стали – хрома.

Таким образом, полученные данные свидетельствуют о том, что наиболее стойким конструкционным материалом в расплавах, обогащенных треххлористым титаном, является ЭИ-868. Высокая жаропрочность материала позволяет использовать его для изготовления запорно-регулирующей арматуры. При значительном времени экспозиции коррозионная стойкость Ст.3 и ЭИ-868 характеризуется близкими величинами. Скорость разрушения титана в 5-10 раз выше, чем всех других исследованных материалов.

Результаты выполненных исследований согласуются с данными исследований

взаимодействия образца с расплавами в герметичной, интенсивно встряхиваемой кварцевой ампуле. Как следует из полученных результатов, нежелательно применение высокохромистых сталей при изготовлении аппаратуры для расплавов, обогащенных треххлористым титаном.

ЛИТЕРАТУРА

1. Александровский С.В. Исследование двухстадийного процесса восстановления четыреххлористого титана натрием: Автореф. дис ... канд. техн. наук. ВАМИ. Л., 1967.
2. Поведение сталей в расплавах, содержащих хлориды титана / В.Г.Гоппенко, Г.Н.Гоппенко, В.В.Тимофеев, Д.И.Подушкин // ЖПХ. 1966. Т.39. №6.
3. Левин В.Г. Физико-химическая термодинамика. М., 1959.
4. Сандлер Р.А. Методика исследования коррозии конструкционных материалов в хлоридных расплавах / Р.А.Сандлер, С.В. Александровский // Известия вузов. Цветная металлургия. № 5. 1976.
5. Степанов С.И. Физическая химия расплавленных солей. М., 1965.

REFERENCES

1. Alecsandrovsky S.V. The study of two-stage reconstruction process sodium of titanium tetrachloride: The author summary of the master's thesis. Institute of Magnesium and Aluminium. Leningrad. 1967.
2. Gopienko V.G., Gopienko G.N., Timofeev V.V., Podushkin D.I. The behavior of steels in titanium chloride containing melts // Journal of applied chemistry (Russian edition). 1966. Vol.39. N 6.
3. Levin V.G. Physical-chemical thermodynamic. Moscow. 1959.
4. Sandler R.A., Alecsandrovsky S.V. Technique of research corrosion of structural materials in chloride melts // Nonferrous metallurgy. N5. 1976.
5. Stepanov S.I. Physical chemistry of melted salts. Moscow, 1965. 340 p.