

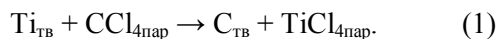
- нитрида хрома // Изв. вуз. Черная металлургия. 2012. № 12. С. 3 – 8
3. Н о з д р и н И.В., Г а л е в с к и й Г.В., Р у д н е в а В.В. Исследование изменения химического состава боридов хрома при рафинировании, хранении и нагревании на воздухе // Изв. вуз. Черная металлургия. 2013. № 10. С. 3 – 10.
 4. Р у д н е в а В.В. Наноматериалы и нанотехнологии в производстве карбида кремния: монография: в 3 т. Дополнительный том. Плазменный синтез и компактирование нанокарбида кремния. – М.: Флинта: Наука, 2011. – 241 с.
 5. Ш и р я е в а Л.С. Разработка научных и технологических основ плазмометаллургического производства карбида хрома: автореф. дис. к.т.н. – Новокузнецк, 2013. – 20 с.
 6. Р у д н е в а В.В., Г а л е в с к и й Г.В. Термоокислительная устойчивость нанопорошков тугоплавких карбидов и боридов // Изв. вуз. Черная металлургия. 2007. № 4. С. 20 – 24.
- © 2014 г. Л.С. Ширяева, И.В. Ноздрин, Г.В. Галевский, В.В. Руднева
Поступила 20 февраля 2014 г.

УДК 620.193.4/5

В.Ф. Горюшкин, Ю.В. Бендре, С.А. Зенцова, А.Ю. Гагарин**Сибирский государственный индустриальный университет**

МЕХАНИЗМ И КИНЕТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ГАЗОВОЙ КОРРОЗИИ ТИТАНОВОГО СПЛАВА ВТ6 В ТЕТРАХЛОРИДЕ УГЛЕРОДА

Ранее в работе [1] были изучены механизм и кинетика газовой коррозии технически чистого титана марки ВТ1-0 в атмосфере тетрахлорида углерода и интервале температуры 573 – 773 К. Методом химических реакций в сочетании с рентгенофазовым анализом установлено, что при 673 К и выше металл при коррозии переходит в газовую фазу в составе тетрахлорида титана с постоянной скоростью при изотермической выдержке, а на образце образуется пористая незащитная пленка аморфного углерода:



По результатам ряда параллельных гравиметрических измерений определили кинетические параметры реакции (1), которую можно рассматривать и как реакцию хлорирования титана тетрахлоридом углерода.

Между тем, в промышленности широко используется не технически чистый титан, а его сплавы [2]. Пожалуй, наибольшее значение имеет сплав ВТ6 (ИМ 318), который относится к числу первых отечественных конструкцион-

ных свариваемых титановых сплавов. По фазовому составу этот сплав относится к двухфазным $\alpha + \beta$ сплавам мартенситного класса с небольшим количеством β -фазы, наличие которой обуславливает их способность к упрочняющей термической обработке.

Настоящая работа посвящена изучению механизма и кинетики газовой коррозии сплава ВТ6 в атмосфере тетрахлорида углерода.

Экспериментальная часть

Вещества и аппаратура. Как и в работе [1], использовали цилиндрические образцы диам. 19 – 20 и толщиной 1 – 4 мм сплава ВТ6 двух партий. Результаты рентгеноспектрального анализа* образцов сплава приведены ниже (последовательный рентгенофлуоресцентный волнодисперсионный спектрометр Shimadzu XRF-1800):

Партия	Массовая доля элементов, %						
	Ti	Al	V	Si	Fe	Ni	Cr
1	93,14	6,21	Да	0,055	0,11	0,027	0,46
2	92,77	6,73	Да	0,031	0,11	0,026	0,24

* Рентгеноспектральный анализ образцов выполняла зав. ЛЭКИМО СибГИУ Н.А. Кривогузова.

Поверхность металла шлифовали на наждачной бумаге 25 Н (ГОСТ 13344 – 79). В качестве хлорагента применили тетрахлорид углерода «ХЧ» (содержание примесей менее 0,01 %). Согласно справочным данным [3], жидкий (при обычных условиях) тетрахлорид углерода CCl_4 кипит при 350 К, а затем разлагается в интервале температур 673 – 773 К:



Для осуществления взаимодействия металла с хлорагентом использовали установку [4], которая была первоначально разработана для синтеза хлоридов лантаноидов.

Методика экспериментов. Испытания проводили в изотермических условиях при двух температурах: 673 и 773 К по такой же методике, как и в работе [1]. При этом в центре кварцевой лодочки всегда размещали по четыре образца (см. позицию *a* рисунка). Во всех опытах выдержка образцов в печи составляла 4 ч при непрерывном и контролируемом по скорости потоке паров CCl_4 (вектор потока паров показан на рисунке). В каждом опыте измеряли следующие параметры: линейные размеры и массу образцов до опыта; температуру реактора и время выдержки образцов в реакторе; массу образцов после извлечения из реактора; массу и линейные размеры образцов после механического удаления с их поверхности пленки углерода (механическое удаление – легкая, без особых усилий, очистка поверхности хирургическим скальпелем и лезвием опасной бритвы).

Результаты и их обсуждение

Во внешнем виде образцов сплава ВТ6 после испытаний (образцы покрыты слоем твердого углерода, легко отделяющимся от поверхности металла) и в других проявлениях реакции (молочно-белый густой дым при от-

крывании пробки реактора для извлечения образцов после изотермической выдержки) не наблюдали отличий от опытных образцов титана ВТ1-0. Результаты газовой коррозии сплава ВТ6 в тетрахлориде углерода при двух температурах 673 и 773 К приведены в таблице. В опытах 1 использовали образцы от первой партии, в остальных опытах – от второй. При этом от второй партии в ряде последовательных опытов применяли одни и те же образцы, которые после каждого опыта зачищали вновь по единой методике. Но расположение образцов в лодочке при этом по отношению к вектору потока CCl_4 в каждом опыте изменялось случайным образом. По данным таблицы рассчитывали массовый показатель коррозии (K_m^-) по формуле

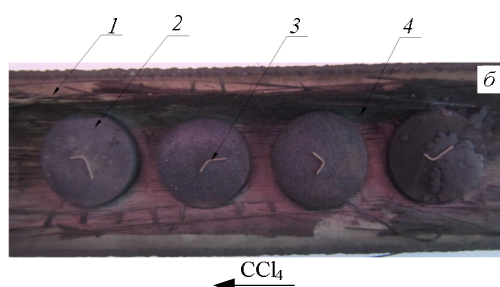
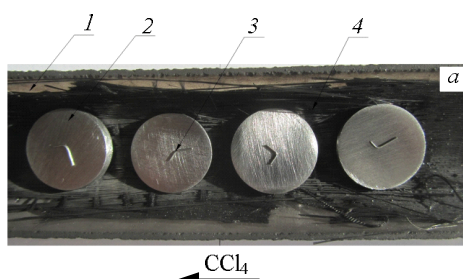
$$K_m^- = \frac{\Delta m}{St}, \quad (3)$$

где Δm – изменение массы образца, г; S – площадь поверхности образца, мм^2 ; t – время коррозии, ч.

Величины K_m^- образцов также приведены в таблице. Их среднеарифметические значения и доверительные интервалы соответственно составили: $K_m^-(673 \text{ К}) = (4,6 \pm 0,6) \cdot 10^{-5} \text{ г}/(\text{мм}^2 \cdot \text{ч})$ ($P = 0,95; f = 22$); $K_m^-(773 \text{ К}) = (9,4 \pm 2,7) \cdot 10^{-5} \text{ г}/(\text{мм}^2 \cdot \text{ч})$ ($P = 0,95; f = 17$).

Сравнение показателей коррозии в тетрахлориде углерода образцов ВТ6 (настоящая работа) и титана ВТ1-0 [1] показывает, что они совпадают в области доверительных интервалов, причем при более низкой температуре 673 К данные отличаются лучшей воспроизводимостью.

Совпадение данных для технически чистого титана ВТ1-0 [1] и сплава ВТ6 определяет возможность обработать полученные результаты



Образцы титанового сплава ВТ6 перед помещением лодочки в реактор (*a*) и после коррозии в потоке CCl_4 при 673 К (*б*): 1 – кварцевая лодочка; 2 – образцы металла; 3 – нихромовая проволока; 4 – подложка из углеродного волокна; стрелками показан вектор потока паров CCl_4

Результаты газовой коррозии титанового сплава ВТ6 в тетрахлориде углерода

Опыт	Номер образца	m , г	S , мм ²	Δm , г	$K_m^- \cdot 10^5$, г/(мм ² ·ч)
При 673 К					
1	1	1,7037	448,0	-0,1435	8,01
	2	1,5822	431,2	-0,1198	6,94
	3	1,3236	423,2	-0,1055	6,23
2	1	5,5624	887,3	-0,1397	3,94
	2	5,5748	886,0	-0,1609	4,54
	3	6,4616	916,2	-0,1936	5,28
	4	4,4058	798,8	-0,2104	6,58
3	1	5,3921	869,7	-0,2162	6,21
	2	5,3771	858,5	-0,1596	4,65
	3	6,2249	895,5	-0,1331	3,72
	4	4,1585	775,6	-0,0987	3,18
4	1	3,2924	699,1	-0,0877	3,14
	2	3,5745	716,9	-0,0784	2,73
	3	4,4570	754,0	-0,1359	4,51
	4	2,3637	613,8	-0,0862	3,51
5	1	2,9385	661,7	-0,1441	5,44
	2	3,1649	685,3	-0,1131	4,12
	3	3,9704	715,5	-0,0692	2,42
	4	1,9856	587,6	-0,0787	3,35
6	1	2,7743	652,8	-0,0984	3,77
	2	3,0315	670,2	-0,0840	3,13
	3	3,8721	712,2	-0,1574	5,53
	4	1,8921	567,4	-0,1088	4,79
При 773 К					
1	1	1,5771	430,6	-0,2006	11,65
	2	1,5636	427,5	-0,1577	9,22
	3	1,7741	460,8	-0,1243	6,74
2	1	6,5414	946,6	-0,4706	12,43
	2	6,6770	960,1	-0,6104	15,89
	3	7,9124	1012,6	-0,9198	22,71
3	1	5,8610	912,7	-0,2202	6,03
	2	5,8394	904,3	-0,1742	4,82
	3	6,7366	939,6	-0,1775	4,72
	4	4,8208	833,3	-0,3398	10,19
4	1	5,1435	845,6	-0,1271	3,76
	2	5,1988	851,7	-0,1644	4,82
	3	6,0636	881,6	-0,2687	7,62
	4	4,0322	766,1	-0,5062	16,52
5	1	4,9775	832,1	-0,5087	15,28
	2	4,9865	827,8	-0,2570	7,76
	3	5,5762	858,4	-0,1113	3,24
	4	3,4868	723,7	-0,1425	4,92

как одну совокупность равнозначных измерений.

В результате совместной обработки получили:

$K_m^-(673 \text{ К}) = (4,5 \pm 0,5) \cdot 10^{-5} \text{ г/(мм}^2 \cdot \text{ч)}$ ($P = 0,95$;

$f = 30$); $K_m^-(773 \text{ К}) = (8,9 \pm 1,6) \cdot 10^{-5} \text{ г/(мм}^2 \cdot \text{ч)}$

($P = 0,95$; $f = 28$). Эти значения относятся как к титану ВТ1-0, так и к титановому сплаву ВТ6.

Кажущуюся энергию активации сложной гетерогенной реакции (1) после совместной обработки данных оценивали по уравнению

$$E_a = \frac{R \ln[(K_m^-(773 \text{ К}) / K_m^-(673 \text{ К}))]}{1/673 - 1/773}, \quad (4)$$

где E_a – кажущаяся энергия активации, Дж/моль; R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К); $K_m^-(673 \text{ К})$ и $K_m^-(773 \text{ К})$ – массовые показатели коррозии при температуре 673 и 773 К соответственно.

Кажущаяся энергия активации реакции (1), рассчитанная по выражению (4), составила $E_a = 30 \pm 5 \text{ кДж/моль}$. Погрешность оценивали

с учетом средней для двух температур относительной ошибки при определении массового показателя коррозии.

В работе [1] уже было отмечено, что твердый углерод в опытах образуется только на поверхности титана (как результат реакции (1)), ни на поверхности кварцевой лодочки, ни на поверхности специально помещенного в лодочку углеродного волокна его нет, хотя температура изотермической выдержки равнялась справочной температуре начала разложения тетрахлорида углерода. Оставался не обсужденным вопрос о возможном распаде CCl_4 на поверхности уже образовавшейся на поверхности металла углеродной пленки и последующей диффузии через углерод к металлу уже не молекул CCl_4 , а молекул Cl_2 , что фактически изменило бы механизм реакции.

Для ответа на этот вопрос в нескольких опытах на поверхность металлических образцов помещали тонкие проволоочки из нихрома диам. 0,3 мм, которые служили своеобразной нейтральной меткой (см. позицию *a* рисунка). После опытов (позиция *b* рисунка) нихромовые проволоочки неизменно оказывались на поверхности образовавшегося углерода, а не между металлом и углеродом. Такое расположение свидетельствует о том, что зона роста углеродной пленки находится на границе раздела металл – углерод, а через саму пленку осуществляется диффузия молекул CCl_4 . В этом случае принято отмечать, что пленка твердых продуктов гетерогенной реакции на поверхности «растет внутрь».

Выводы. Гравиметрическим методом изучены механизм и скорость коррозии титанового сплава ВТ6 в потоке тетрахлорида углерода при температурах 673 и 773 К. Установлено, что титан из сплава ВТ6 так же как и чистый титан переходит в газовую фазу в составе тетрахлорида титана с постоянной скоростью, а на поверхности сплава образуется пористая незащитная пленка аморфного углерода, т.е. $\text{Ti}_{\text{тв}} + \text{CCl}_{4\text{пар}} \rightarrow \text{C}_{\text{тв}} + \text{TiCl}_{4\text{пар}}$. Сравнивая показатели коррозии в тетрахлориде углерода об-

разцов ВТ6 (настоящая работа) и титана ВТ1-0 [1], можно констатировать, что их значения совпадают в области доверительных интервалов, и открывается возможность обработать полученные результаты как одну совокупность равнозначных измерений. В результате совместной обработки определили значения K_m^- , приведенные выше, а также рассчитали значение $E_a = 30 \pm 5$ кДж/моль. Эти данные относятся как к титану ВТ1-0, так и к титановому сплаву ВТ6. Опытами с размещением на поверхности металлических образцов специальной индифферентной метки установили, что углеродные пленки, образующиеся на титане и его сплаве в результате реакции (1), «растут внутрь» и, следовательно, одной из стадий реакции является диффузия молекул тетрахлорида углерода из ядра газовой фазы к поверхности металла через углеродную пленку.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Горюшкин В.Ф., Бендре Ю.В., Тонкушин Я.В., Соскова Н.А., Будовских Е.А. / Газовая коррозия титана в тетрахлориде углерода // Вестник Сибирского государственного индустриального университета. 2013. № 1(3). С. 25 – 28.
2. Полмear Я. Легкие сплавы: от традиционных до нанокристаллов. – М.: Техносфера, 2008. – 464 с.
3. Лидин Р.А., Молочко В.А., Андреева Л.Л. Реакции неорганических веществ: справочник. 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Дрофа, 2007. – 637 с.
4. Пат. 2422365 РФ. МПК С01F 17/00. Устройство для получения безводных хлоридов лантаноидов / Ю.В. Горюшкина, В.И. Ларин, В.Ф. Горюшкин. Заявл. 19.11.2009; опубл. 27.06.11. Бюл. № 18.

© 2014 г. В.Ф. Горюшкин, Ю.В. Бендре,
С.А. Зенцова, А.Ю. Гагарин
Поступила 19 июня 2014 г.