

В.Ф. Горюшкин, Ю.В. Бендре, Я.В. Тонкушин, Н.А. Соскова, Е.А. Будовских

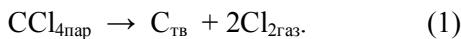
Сибирский государственный индустриальный университет

ГАЗОВАЯ КОРРОЗИЯ ТИТАНА В ТЕТРАХЛОРИДЕ УГЛЕРОДА¹

Технически чистый титан широко применяется только при умеренно высоких температурах (до 773 К) [1].

Изучение газовой коррозии титана и его сплавов в среде хлорагентов является актуальным, поскольку различные агрессивные среды – одно из возможных направлений использования титана. Считается [2], что во влажном газообразном хлоре (>0,9 % H₂O) титан стоек. В сухом хлоре, при комнатной температуре, титан корродирует со скоростью выше 10 г/(м²·ч) [3], причем возможно возгорание металла. Данных по газовой коррозии титана в других хлорагентах нет.

В исследованиях использовали цилиндрические образцы диам. 19 – 20 и толщиной 3 – 4 мм из технически чистого титана марки ВТ1-0 четырех партий. Некоторые из этих образцов распиливали надвое по диаметру основания и тогда получали «сегментовидные» образцы. Результаты рентгеноспектрального анализа² образцов металлов приведены в табл. 1 (последовательный рентгенофлуоресцентный волнодисперсионный спектрометр Shimadzu XRF-1800). Поверхность металла шлифовали на наждачной бумаге 25 Н (ГОСТ 13344 – 79). В качестве хлорагента применили тетрахлорид углерода «ХЧ» (содержание примесей менее 0,01 %). Известно [4], что жидкий при обычных условиях тетрахлорид углерода кипит при 350 К и является веществом термически мало устойчивым – в интервале температур 673 – 773 К он разлагается с выделением углерода и хлора:



Для осуществления реакции металла с хлорагентом использовали установку [5], разработанную для синтеза хлоридов лантаноидов

методом хлорирования их оксидов тетрахлоридом углерода.

Испытания проводили в интервале температур 573 – 773 К. Образцы в кварцевой лодочке помещали в нагретый до требуемой температуры реактор и выдерживали 4 ч в изотермических условиях при непрерывном и контролируемом по скорости потоке паров CCl₄. Затем печь отключали, подачу хлорагента прекращали, образцы охлаждали вместе с печью до комнатной температуры, а затем извлекали из реактора и помещали в эксикатор для сохранения перед дальнейшими действиями. В одном из опытов при 773 К осуществили различную по времени выдержку образцов: 2 ч, 3 ч и 5 ч.

Измеряемыми параметрами являлись: линейные размеры и масса образцов до опыта; температура реактора и время выдержки образцов в реакторе; масса образцов после извлечения из реактора; масса и линейные размеры образцов после механического удаления с их поверхности твердых продуктов реакции (механическое удаление – легкая, без особых усилий, очистка поверхности хирургическим скальпелем и лезвием опасной бритвы).

В результате проведенных экспериментов установили, что в интервале температур 573 – 773 К изменяются механизм реакции тетрахлорида углерода с титаном и состав продук-

Т а б л и ц а 1

Результаты рентгеноспектрального анализа образцов титана

Партия	Массовая доля, %, элементов						
	Ti	Al	V	Si	Fe	Ni	Cr
1	99,25	0,480	Нет	0,010	0,082	0,022	0,065
2	99,30	0,410	Нет	0,011	0,085	0,022	0,068
3	99,64	0,064	Нет	0,010	0,140	0,023	0,031
4	99,65	0,049	Нет	0	0,210	0,031	0,060

¹ Работа выполнена при поддержке грантом РФФИ (проект № 11-02-91150-ГФЕН-а) и госзаданием Минобрнауки № 2.4807.2011.

² Рентгеноспектральный анализ образцов выполнила зав. ЛЭКИМО СибГИУ Н.А. Кривогузова.

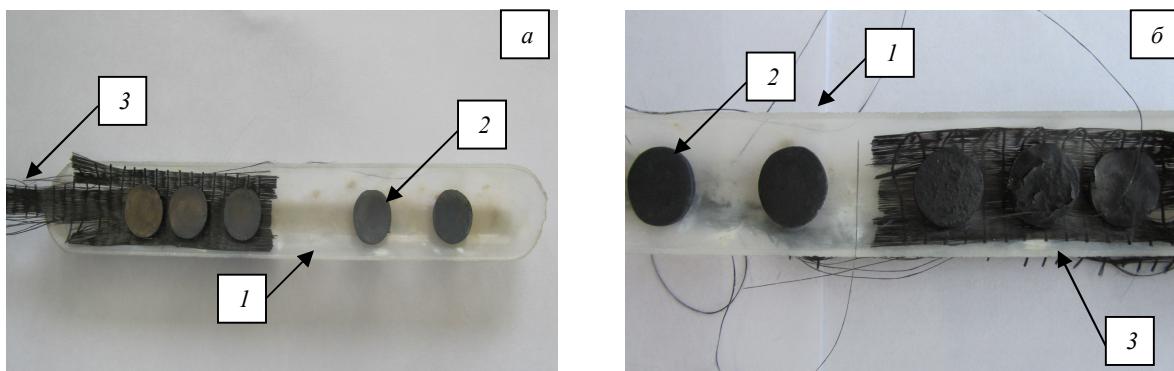


Рис. 1. Образцы титана марки ВТ1-0 после коррозии в потоке CCl_4 при 573 К (а) и при 773 К (б):
1 – кварцевая лодочка; 2 – образцы титана с защитной пленкой из низших хлоридов титана (для поз. а) и с пленкой из аморфного углерода (для поз. б); 3 – подложка из углеродного волокна

тов газовой коррозии. В интервале 573 – 623 К титан устойчив к тетрахлориду углерода. После выдержки в реакторе до 5 ч на образцах образуются пленки, дающие цвета побежалости, которые затем при более длительной выдержке становятся темно-фиолетовыми (рис. 1, а). Пленки хорошодерживаются на поверхности металла и не отслаиваются при воздействии скальпелем. Масса образцов в опытах при этой температуре остается постоянной в пределах погрешности измерений ($\pm 5 \cdot 10^{-4}$ г). Предположительно, такие пленки могут состоять из соединения TiCl_3 (имеет в твердом компактном состоянии темно-фиолетовую окраску, медленно растворяется в воде), а сама газовая реакция протекает по схеме



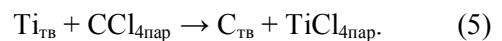
При температуре 673 К и выше механизм реакции резко изменяется: на образцах (рис. 1, б) образуется пористая (незащитная) пленка, состоящая преимущественно из рентгеноаморфного углерода, в котором достаточно много двухмерноупорядоченного углерода ($d_{002} = 0,351$ нм; $L_c = 1,82$ нм)¹. Такая пленка легко расслаивается (как слюда) и отделяется от поверхности металла. При открывании пробки реактора после изотермической выдержки образцов при 673 К и выше из него появляется молочно-белый густой дым, который в вытяжном шкафу медленно поднимается вверх. Появление этого дыма указывает на то, что продуктом взаимодействия металла с тетрахлоридом углерода является при этой температуре тетрахлорид титана (TiCl_4). Тетрахлорид титана при комнатной температуре бесцветная жидкость, кипит при 409 К; с влагой воздуха легко вступает в химическое взаимодействие с образованием аэрозоля белого аморфного дигидроксида-оксида титана:



Дигидроксид-оксид титана при прокаливании (873 – 973 К) должен разлагаться:



В ряде опытов собирали конденсат аэрозоля, а затем прокаливали и образовавшийся белый порошок исследовали рентгенографически. Результат анализа однозначен: преобладающей фазой в образце является оксид TiO_2 в модификации «канатаз». Таким образом, схема реакции взаимодействия титана с CCl_4 в интервале 673 – 773 К представляется следующим образом:



Отметим, что твердый углерод в опытах образуется только на поверхности титана, но ни на поверхности кварцевой лодочки, ни даже на подложке из углеродного волокна (рис. 1, а, б) его нет, хотя температура изотермической выдержки образцов превышала справочную температуру начала разложения тетрахлорида углерода.

В опытах в интервале температур 673 – 773 К и выдержке в течение 1 – 5 ч происходит существенное уменьшение массы образцов, которое устанавливается даже по результатам их взвешивания сразу после извлечения из реактора, до удаления углерода с поверхности титана. Масса углерода, который образуется на металле при реакции (5), составляла в экспериментах 21,0 – 24,5 % от массы прореагированного металла, что не совсем совпадало с теоретическим (по стехиометрии реакции) соотношением масс – 25,0 %.

Результаты газовой коррозии титана в тетрахлориде углерода при температурах 673 и 773 К приведены в табл. 2. По данным опыта 1 при 773 К построили график зависимости удель-

¹Рентгенографическое исследование образцов веществ выполнил ведущий инженер Г.М. Тираков.

ного изменения массы образцов от времени коррозии (рис. 2). Из графика и уравнения регрессии следует, что при этой температуре, а следовательно, и при других температурах интервала, в котором реакция осуществляется по схеме (5), коррозия идет с постоянной скоростью, т. е. пленка углерода, образующаяся на металле, не обладает защитными свойствами. При условии постоянства скорости коррозии обычно для количественной оценки процесса выбирают массовый показатель коррозии (K_m^-), определяемый из соотношения

$$K_m^- = \frac{\Delta m}{St}, \quad (6)$$

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

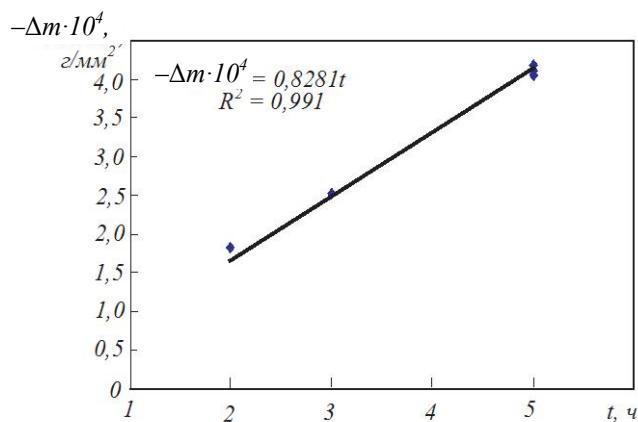
Показатель газовой коррозии титана в тетрахлориде углерода определили для температуры 773 К по данным испытаний одиннадцати образцов и для температуры 673 К по данным испытаний восьми образцов. Результаты приведены в табл. 2.

Среднеарифметические значения и доверительные интервалы соответственно составили: K_m^- (773 К) = $(8,2 \pm 2,7) \cdot 10^{-5}$ г/(\mathbf{мм}^2·ч); $P = 0,95$; $f = 10$; K_m^- (673 К) = $(4,0 \pm 1,7) \cdot 10^{-5}$ г/(\mathbf{мм}^2·ч); $P = 0,95$; $f = 7$.

Таблица 2

**Результаты газовой коррозии титана марки ВТ1-0
в тетрахлориде углерода**

Опыт	Партия образца титана	m , г	S , мм^2	Δm , г	t , ч	$K_m^- \cdot 10^5$, г/(\mathbf{мм}^2·ч)
<i>При 673 К</i>						
1	4	3,9776	766,6	-0,1589	4	5,81
2	4	4,4854	768,0	-0,1007	4	3,28
3	4	4,3341	779,7	-0,0878	4	2,82
3	2	1,8215	447,0	-0,0467	4	2,61
3	2	1,8213	459,5	-0,0690	4	3,75
3	2	1,5755	433,8	-0,0766	4	4,41
4	3	5,5976	923,7	-0,1968	4	5,33
5	3	5,2713	926,8	-0,1652	4	4,46
<i>Среднее 3,98</i>						
<i>При 773 К</i>						
1	1	4,3724	835,2	-0,1528	2	9,15
1	1	4,5794	841,5	-0,2124	3	8,41
1	1	4,3966	829,0	-0,3468	5	8,37
1	1	4,4035	835,2	-0,3422	5	8,19
1	1	4,0469	816,4	-0,3310	5	8,11
2	1	3,1819	735,9	-0,3390	5	9,21
2	1	3,6379	761,4	-0,2988	5	7,85
3	2	1,7597	453,0	-0,1350	4	7,45
3	2	1,7912	463,7	-0,1508	4	8,13
3	2	1,6899	457,3	-0,1609	4	8,80
4	3	5,2895	871,2	-0,2333	4	6,70
<i>Среднее 8,21</i>						

Рис. 2. Зависимость удельной потери массы образцов титана марки ВТ1-0 при коррозии в потоке CCl_4 при 773 К

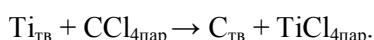
Реакция (5) с кинетической точки зрения относится к категории сложных, топохимических. Она состоит из ряда параллельных и последовательных стадий. Скорость такой реакции зависит от многих факторов. Этим и объясняется достаточно широкий размах варьирования значений массового показателя коррозии в параллельных экспериментах. Полученные данные позволяют определить кажущуюся энергию активации реакции (5). Для измерений при двух температурах это можно сделать по уравнению

$$E_a = \frac{R \ln(K_{773}^- / K_{673}^-)}{1/673 - 1/773}, \quad (7)$$

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

Кажущаяся энергия активации реакции (5) рассчитана равной 31 ± 10 кДж/моль. Доверительный интервал оценивали с учетом относительной ошибки при определении массового показателя коррозии.

Выводы. Методом химических реакций в сочетании с рентгенофазовым анализом установили смену механизма взаимодействия титана с тетрахлоридом углерода (в потоке) в интервале температур 573 – 773 К. При коррозии в интервале 573 – 623 К на образцах образуются защитные пленки, предположительно состоящие из соединения TiCl_3 . При 673 К и выше механизм реакции резко изменяется – металл переходит в газовую фазу в составе тетрахлорида титана с постоянной скоростью, а на его поверхности образуется пористая незащитная пленка аморфного углерода:



Для температуры 773 К по данным испытаний одиннадцати образцов и для температуры 673 К по данным испытаний восьми образцов определили массовый показатель газовой коррозии титана в тетрахлориде углерода. Получены среднеарифметические значения и доверительные интервалы показателей коррозии. Рассчитана кажущаяся энергия активации реакции (5). Доверительный интервал оценивали с учетом относительной ошибки при определении массового показателя коррозии.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Коррозия. Справ. изд. / Под ред. Л.Л. Шрайера. Пер. с англ. – М.: Металлургия, 1981. – 632 с.
2. Улиг Г.Г., Реви Р.У. Коррозия и борьба с ней. – В кн.: Введение в коррозионную науку и технику / Пер. с англ. – Л.: Химия, Ленинградское отделение, 1989. С. 372 – 378.
3. Коррозия конструкционных материалов. Газы и неорганические кислоты: Справ. изд.: В двух книгах. Кн.1. Газы и фреоны / В.В. Батраков, В.П. Батраков, Л.Н. Пивоварова, В.В. Соболь. – М.: Металлургия, 1990. – 184 с.
4. Лидин Р.А., Молочко В.А., Андереева Л.Л. Реакции неорганических веществ: Справочник / Под ред. Р.А. Лидина. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Дрофа, 2007. – 637 с.
5. Пат. 2422365 Россия. 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.

© 2013 г. В.Ф. Горюшкин, Ю.В. Бендре, Я.В. Тонкушин, Н.А. Соскова, Е.А. Будовских
Поступила 4 февраля 2013 г.