

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 62, №3-4, 2009 Химический журнал Армении

УДК 620.193.47

ВЛИЯНИЕ СПОСОБА ПОЛУЧЕНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ТИТАНА НА ЕГО КОРРОЗИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ В 40% РАСТВОРЕ H_2SO_4

Յ. Ա. ԽԱՇԱՏՐՅԱՆ և Ա. Գ. ԿԱԶԱՐՅԱՆ

Ванадзорский государственный педагогический институт
Армения, 2021, Ванадзор, пр.Тигран Меци, 36
Факс: (0322) 41856 E- mail, info@vspi.am

Поступило 5 XI 2008

Проведены сравнительные исследования коррозионного поведения титановых образцов различного технологического происхождения: технически чистого титана ВТ-1 и гидридного титана, полученного методом дегидрирования $SVC TiH_2$ в 40% растворе H_2SO_4 . Показано, что коррозионные свойства этих образцов во многом зависят от способа их получения. Установлено, что в зависимости от особенностей и условий формирования кристаллических решеток этих образцов меняются концентрация и число некоторых находящихся на поверхности металла активных центров, ответственных за процесс растворения. Блокировка этих центров адсорбированными ионами ингибитора приводит к многократному уменьшению скорости растворения этих образцов в серной кислоте. На процесс растворения гидридного титана ингибитор действует более эффективно, что свидетельствует о различной адсорбционной способности титановых образцов, полученных различными технологическими способами.

Рис. 2, табл. 2, библи. ссылок 7.

Вследствие образования защитной оксидной пленки на поверхности титан обладает исключительно высокой коррозионной стойкостью во многих агрессивных средах. Однако установлено, что сплавы титана с α -структурой (ВТ-1 и ВТ-5) являются менее стойкими, чем сплавы с $(\alpha + \beta)$ -структурой (ВТ-3 и ВТЗ-1). Более чистый йодидный титан устойчивее, чем технический (ВТ-1) [1]. Это означает, что коррозионный процесс начинается в наиболее слабых местах оксидной пленки, устойчивость которой во многом зависит от условий и особенностей ее формирования.

В лаборатории Технологии SVC процессов ИХФ им. А. Б. Налбандяна НАН РА металлический титан получают принципиально новым методом с использованием в качестве исходного материала гидрида титана (гидридный титан) [2]. Нами проведены сравнительные исследования коррозионного поведения образцов различного технологического происхожде-

ния: технически чистого титана ВТ-1 и гидридного титана (с одинаковой α -структурой) в 40% растворе серной кислоты.

Экспериментальная часть

Для исследований был взят лист из титана марки ВТ-1 размером 20(25(0,5 мм и имеющий химический состав (масс. %) : С – 0.10, О₂ – 0.01, N₂ – 0.04, Н₂ – 0.15, Si – 0.15, Fe – 0.3 , Ti – остальное.

Гидридный титан (состава, масс.% : С – 0.02, О₂ – 0.03, N₂ – 0.0402, Н₂ – 0.03, Si – 0.01, Fe – 0.004, Ti – остальное) имел форму диска диаметром 10 мм, толщиной 0,12 мм. Среднюю скорость коррозии определяли по объему выделившегося водорода при 5-8 часовом полном погружении образцов в исследуемый раствор серной кислоты при температуре от 293 до 373 К и рассчитывали по формуле(1) [3]:

$$K_{\text{объем. H}_2} = \frac{V_0}{S_0 \tau}, \quad (1)$$

где $K_{\text{объем. H}_2}$ – водородный показатель коррозии, $\text{см}^3/\text{см}^2 \cdot \text{ч}$; V_0 – объем выделившегося водорода, приведенный к нормальным условиям, см^3 ; S_0 – поверхность образца, см^2 ; τ – время коррозии, ч.

Перед измерением титановые образцы химически активировались. С этой целью образцы погружали в концентрированную соляную кислоту при 298К и выдерживали в ней до начала растворения. Посредством многократного погружения в кислоту и промывок водой достигалось состояние, при котором вследствие активации они начинали энергично растворяться в кислоте. Подготовленные таким образом образцы погружали в химические стаканы, заполненные 40% водным раствором “х.ч.” серной кислоты, и термостатировали.

Пересчет скорости коррозии от объемного показателя к весовому проводили по формуле (2) [3]:

$$K_{\text{вес}} = K_{\text{объем}} \frac{A}{n} 0.8917, \quad (2)$$

где $K_{\text{вес}}$ – отрицательный весовой показатель коррозии (средняя скорость коррозии), $\text{г}/\text{м}^2 \cdot \text{ч}$; $K_{\text{объем. H}_2}$ – водородный показатель коррозии, $\text{см}^3/\text{см}^2 \cdot \text{ч}$; A – относительная атомная масса металла (титана); n – валентность иона металла, переходящего в раствор.

Подробности методики описаны в [4].

Результаты и их обсуждение

Результаты коррозионных измерений приведены на рис. 1, из которого видно, что в 40% растворе серной кислоты при 293 К коррозионные потери гидридного титана во времени в 1,3-1,4 раза выше, чем для технически чистого титана ВТ-1, что, очевидно, свидетельствует об их различной реакционной способности.

С повышением температуры скорость растворения обоих образцов быстро возрастает (табл.1) и подчиняется экспоненциальному уравнению Аррениуса:

$$K_{\text{вес}} = A e^{-E_{\text{эф}}/RT}, \quad (3)$$

где $K_{\text{вес}}$ – средняя скорость коррозии, A – постоянная, $E_{\text{эф}}$ – эффективная энергия активации процесса, R – газовая постоянная, T – абсолютная температура.

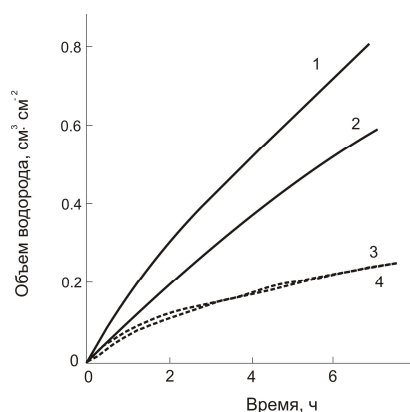


Рис. 1. Кинетические кривые коррозионного растворения титановых образцов различных технологических происхождений в 40 % H_2SO_4 : $T = 293\text{K}$, $V/S = 10 \text{ см}^3 \cdot \text{см}^{-2}$; 1 – гидридный титан; 2 – титан ВТ-1; 3 и 4 – соответственно титан ВТ-1 и гидридный титан в 40 % $\text{H}_2\text{SO}_4 + 0,06 \text{ моль} (\text{л}^{-1} \text{ KI})$

Коррозия титана в серной кислоте является гетерогенным электрохимическим процессом [1]. Эффективные значения энергии активации процесса коррозии титановых образцов в исследуемом растворе соответственно равны для гидридного титана – 63,2, а для титана ВТ-1 – 52,4 кДж · моль⁻¹ (табл. 1). Достаточно высокие значения величин энергии активации указывают на то, что лимитирующей ступенью в процессе коррозии этих образцов при повышенных температурах являются не диффузионные процессы в растворе, а непосредственно реакция химического или электрохимического взаимодействия металла со средой. При этом логарифм скорости растворения гидридного титана в указанном растворе с повышением температуры описывается уравнением:

$$\lg K_{\text{гид}} = 41,4 - \frac{13750}{T} \quad (4)$$

Логарифм же скорости растворения титана ВТ-1 описывается уравнением:

$$\lg K_{\text{ВТ-1}} = 34,2 - \frac{11389}{T} \quad (5)$$

Полученные данные, очевидно, указывают на то, что коррозионные свойства одного и того же металла во многом зависят также от способа их получения. При этом могут быть изменены как ориентация граней кристаллов металла, так и другие структурные факторы (включение, напряжение, дислокации и др.), определяющие кинетику и морфологию процесса растворения.

Таблица 1

**Влияние температуры на скорость коррозии титановых образцов в 40% растворе H_2SO_4 ,
 $\tau_{\text{исп.}} = 5 \text{ ч}$, $V/S = 10 \text{ см}^3 \cdot \text{см}^{-2}$**

Температура, К	$1000 \times 1/T$	Скорость коррозии, $10^{-3} \text{ К, кг. м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1}$		lgK	
		титан ВТ-1	гидр. титан	титан ВТ-1	гидр.титан
293	3.4129	2.02	3.12	0.30	0.49
313	3.1948	7.11	14.38	0.85	1.15
333	3.0030	21.87	66.37	1.33	1.82
353	2.8328	88.2	304.7	1.94	2.48
373	2.6809	192.4	765.6	2.28	2.88

Судя по тому, что при более высоком значении энергии активации гидридный титан растворяется намного интенсивнее, чем титан технической чистоты, по-видимому, можно сделать вывод, что в процессе растворения изучаемых образцов основную роль играет не столь энергетический, сколь стерический фактор. Это можно объяснить, если учесть, что предэкспоненциальный множитель «А» уравнения Аррениуса является функцией не только энтропии активации ($(S_{\text{ак}})$), но и числа некоторых активных центров (z), находящихся на поверхности металла и участвующих в процессах адсорбции–десорбции и окислительно-восстановительных реакциях, ответственных за процесс растворения металлов в растворах электролитов. Такими центрами могут быть различного рода выступы, выходы дислокаций и другие места поверхности, где атомы металла отличаются наименьшей степенью насыщенности свободных валентностей и соответственно легче взаимодействуют с раствором [5]. Что касается числа и концентрации этих центров, то они, по всей вероятности, зависят от способа получения. В соответствии с этим определенные по опытным данным значения логарифма константы «А» для гидридного титана (41.4) значительно выше, чем для титана ВТ-1 (34.2), что, по-видимому, связано с особенностями и условиями формирования их кристаллической решетки.

Введение в раствор небольших добавок KI приводит к многократному уменьшению скорости растворения титановых образцов в серной кислоте (рис. 2), а специфические формы кривых указывают на то, что уменьшение скорости коррозии титановых образцов в этой среде связано преимущественно с экранировкой (блокировкой) активной поверхности металла адсорбирующимися частицами добавки.

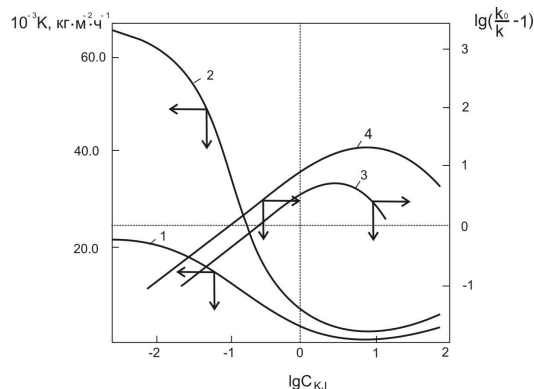


Рис. 2. Влияние концентрации KI на среднее значение скорости коррозии титановых образцов за 5 ч в 40% растворе серной кислоты: 1 – титан VT-1; 2 – гидридный титан; 3 и 4 – зависимость $\lg(K_0/K - 1) = f(\lg C_{KI})$ соответственно для титана VT-1 и гидридного титана; $T = 343K$, $V/S = 10 \text{ см}^3 \cdot \text{см}^{-2}$.

Такой вывод согласуется с выводом, сделанным в работе [6], согласно которому, в серной кислоте KI является эффективным ингибитором, действующим по адсорбционному механизму, а эта адсорбция подчиняется уравнению Ленгмюра, видоизмененному применительно к коррозии [7]:

$$\lg \left(\frac{K_0}{K} - 1 \right) = \lg c + \lg b, \quad (6)$$

где K_0 и K – скорости коррозии соответственно в отсутствие и в присутствии ингибитора; c – объемная концентрация ингибитора в растворе ($\text{г} \cdot \text{л}^{-1}$); b – адсорбционная константа, $b = k_a / k_b$; k_a и k_b – константы адсорбции и десорбции.

Графически определены значения параметра (b) при различных концентрациях ингибитора и степень заполнения поверхности (θ) по формуле:

$$\theta = \frac{bc}{1 + bc} \quad (7)$$

Значения соответствующих величин для титановых образцов различного технологического происхождения при концентрации ингибитора $10 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$ ($0,06 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$) приведены в табл. 2.

Таблица 2

Значения некоторых величин, характеризующих процесс коррозии титановых образцов в 40% растворе серной кислоты в отсутствие и в присутствии ингибитора КІ в количестве 0,06 моль · л⁻¹ при 343 К.

Титановый образец	Константа изотермы адсорбции (v)	Степень заполнения поверхности металла (θ)	Скорость коррозии без ингибитора $10^{-3}K_0$, $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1}$	Скорость коррозии в присутствии ингибитора $10^{-3}K$, $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1}$	Защитный эффект, $y = K_0 / K$
титан BT-1	3	0.75	21.8	3.2	6.6
гидр. титан	8	0.88	66.37	3.5	18.9

Из данных табл. 2 следует, что добавки КІ действуют на процесс растворения гидридного титана более эффективно, чем на растворение титана BT-1, что свидетельствует о различном адсорбционном сродстве этих образцов по отношению к КІ как ингибитору коррозии.

Таким образом, полученные данные показывают, что способ получения металлического титана оказывает существенное влияние на его коррозионные и адсорбционные свойства. Это можно объяснить существованием на поверхности металла отдельных активных центров, ответственных за процесс растворения. По-видимому, они же одновременно являются также центрами адсорбции ингибиторов, концентрация и число которых зависят от способа получения металла и условий формирования его кристаллической решетки.

Выражаем нашу искреннюю благодарность сотрудникам лаборатории Технологии СВС процессов ИФХ им. А. Б. Налбандяна НАН Республики Армения и зав. лабораторией, профессору С. К. Долуханян за любезное предоставление титановых образцов и ценные советы при обсуждении результатов работы.

ՄԵՏԱՂԱԿԱՆ ՏԻՏԱՆԻ ՍՏԱՅՄԱՆ ԵՂԱՆԱԿԻ ԱԶԴԵՅՈՒԹՅՈՒՆԸ 40%-ՈՅ H₂SO₄-Ի ԼՈՒԾՈՒՅԹՈՒՄ ՆՐԱ ԿՈՌՈԶԻՈՆ ՎԱՐՔԱԳԾԻ ՎՐԱ

Է. Ա. ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ և Ա. Հ. ՂԱԶԱՐՅԱՆ

40%-ոց H₂SO₄-ի լուծույթում կատարվել է տեխնոլոգիական տարբեր ծագում ունեցող տիտանի երկու փորձանմուշների՝ տեխնիկապես մաքուր BT-1 մակնիշի և ԲԻՍ եղանակով սինթեզված TiH₂ – ի դեհիդրման ճանապարհով ստացված տիտանի կոռոզիոն վարքագծերի համեմատական ուսումնասիրումը: Ցույց է տրված, որ նշված փորձանմուշների կոռոզիոն հատկությունները մեծապես կախված են նրանց ստացման եղանակից: Ենթադրվում է, որ կախված այդ փորձանմուշների բյուրեղական ցանցերի ձևավորման պայմաններից ու առանձնահատկություններից, փոխվում են այդ փորձանմուշների մակերեսի վրա գտնվող և լուծման պրոցեսի պատասխանատվությունը կրող առանձին ակտիվ կենտրոնների կոնցենտրացիան և թիվը: Հաստատված է, որ նշված կենտրոնների արգելափակումը KI-ի, որպես ադսորբցիոն բնույթի ինհիբիտորի իոններով բերում է ուսումնասիրվող փորձանմուշների լուծման արագության կտրուկ նվազմանը:

Սակայն այն ավելի արդյունավետ ազդում է հիդրիդային տիտանի լուծման պրոցեսի վրա, որը վկայում է այս փորձանմուշների տարբեր ադսորբցիոն ընդունակությունների մասին:

THE INFLUENCE OF THE METHOD FOR OBTAINING METALLIC TITANIUM ON ITS CORROSION BEHAVIOR IN 40% H₂SO₄ SOLUTION

E. A. KHACHATRYAN and A. H. GHAZARYAN

Vanadzor State Pedagogical Institute
6, Tigran Mets str., Vanadzor, 2021, Armenia
Fax: (0322) 41856 E – mail, info@vsp.am

The article presents information concerning comparative research of corrosion character titanic samples from various technological origins.

Corrosion property of these samples to a greater extent depends on the character of their formation. We came to a conclusion that depending on peculiarities and conditions of the crystalline trellis formation of these samples, the density and number of several active centres change (those being on the surface of the metal). We ascertain that the block system of those mentioned centres with inhibitor ions leads to skarp speed reduction of those samples dissolution in the sulphuric acid.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Томашов Н.Д., Альтовский Р.М.* Коррозия и защита титана. М., Машгиз, 1963, 165 с.
- [2] *Долуханян С.К., Шехтман В.Ш., Алексанян А.Г., Тер-Галстян О.П., Абросимова Г.Е., Сахаров М.К.* // Химическая физика, 2007, т. 26, №26, с.27.
- [3] *Жук Н.П.* Коррозия и защита металлов (расчеты). М., Машгиз, 1957, 330 с.
- [4] *Хачатрян Э.А., Томашов Н.Д.* // Защита металлов, 1978, №3, с. 326.
- [5] *Колотыркин Я.М.* // Защита металлов, 1983, т. 19, № 5, с.675.
- [6] *Цветнова Р.В., Дяткина С.Л., Шереметьева С.Н., Келн А.Р., Красильщиков А.И.* // ЖФХ, 1963, т. 37, №5, с. 1037.
- [7] *Григорьев В.П., Гершанова И.М., Писаренко Т.И.* // Материалы 1-ой Республиканской конференции по ингибиторам кислотной коррозии. Киев, 1966, 28 с.