

Է.Ա. ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ, Ռ.Ս. ՍԱՐՈՅԱՆ, Ա.Հ. ՂԱԶԱՐՅԱՆ

**ՄԵՏԱՂԱԿԱՆ ՏԻՏԱՆԻ ՍՏԱՅՄԱՆ ՏԵԽՆՈԼՈԳԻԱԿԱՆ ԵՂԱՆԱԿԻ
ԱԶԳԵՅՈՒԹՅՈՒՆԸ ԹԹՎԱՅԻՆ ՄԻՋԱՎԱՅՐԵՐՈՒՄ ՆՐԱ ԿՈՌՈՋԻՐՆ ԵՎ
ԷԼԵԿՏՐԱՔԻՄԻԱԿԱՆ ՎԱՐՔԱԳԾԻ ՎՐԱ**

Գործնական հետաքրքրություն ներկայացնող մի շարք անօրգանական և օրգանական թթուներում կատարվել է տարբեր տեխնոլոգիական ծագում ունեցող մետաղական տիտանի երկու փորձանմուշների՝ յոդիդային (Ti_{յոդ}) և հիդրիդային տիտանների (Ti_{հիդ}) կոռոզիոն և էլեկտրաքիմիական հատկությունների համեմատական ուսումնասիրություն: Յույց է տրված, որ այդ հատկությունները մեծապես կախված են վերջիններիս ստացման տեխնոլոգիական առանձնահատկություններից: Հաստատված է, որ նշված փորձանմուշների ստացման եղանակը պայմանավորում է նաև դրանց խնամակցությունը աղտոբեցիոն ինհիբիտորների նկատմամբ:

Առանցքային բառեր. տիտանի փորձանմուշներ, անօրգանական և օրգանական թթուներ, կոռոզիոն և էլեկտրաքիմիական հատկություններ, աղտոբեցիոն ինհիբիտորներ:

Հայաստանի Հանրապետության Գիտությունների Ազգային Ակադեմիայի քիմիական ֆիզիկայի ինստիտուտի ԲԻՍ պրոցեսների տեխնոլոգիաների լաբորատորիայում մետաղական տիտանը ստանում են սկզբունքորեն նոր՝ տիտանի հիդրիդի դեհիդրման եղանակով (հիդրիդային տիտան՝ Ti_{հիդ}): Այս եղանակի առանձնահատկությունները մանրամասն բերված են [1] աշխատանքում: Սակայն նշված եղանակով ստացված տիտանի ֆիզիկական, առավել ևս, քիմիական հատկությունները, գրեթե չեն ուսումնասիրված: Մինչդեռ վերոհիշյալ եղանակով ստացված տիտանի կոռոզիոն և էլեկտրաքիմիական հատկությունների ուսումնասիրությունը մի շարք ագրեսիվ միջավայրերում և դրանց արդյունքների համադրումը ավանդական եղանակներով ստացված տիտանի համանման հատկությունների հետ, որոշակի հետաքրքրություն է ներկայացնում:

Ծագումնաբանական տարբեր նախապատմություններ ունեցող տիտանի երկու փորձանմուշների՝ յոդիդային տիտանի (քիմիական բաղադրությունը զանգ. %՝ C-0,02; O₂-0,03; N₂-0,005; H₂-0,03; Si-0,02; Fe-0,04; Ti- մնացածը) և տիտանի հիդրիդի դեհիդրման եղանակով ստացված տիտանի (քիմիական բաղադրությունը զանգ. %՝ C-0,04; O₂-0,04; N₂-0,003; H₂-0,05; Si-0,01; Fe-0,028; Ti - մնացյալը) կոռոզիոն հատկությունների համեմատական ուսումնասիրությունները կատարվել են գործնական մեծ հետաքրքրություն ներկայացնող մի շարք հանքային և օրգանական թթուներում: Ուսումնասիրության շրջանակներում ընդգրկվել են տարբեր կոնցենտրացիաների ծծմբաթթվի, աղաթթվի, ֆոսֆորական թթվի, ազոտական թթվի, ինչպես նաև մրջնաթթվի, քացախաթթվի ու կիտրոնաթթվի ջրային լուծույթները:

Որոշակի կոնցենտրացիայի լուծույթները պատրաստվել են քիմիապես մաքուր թթուները կրկնակի թորված ջրով նոսրացնելով: Փորձերը կատարվել են հետադարձ

սառնարաններով օժտված քիմիական բաժակներում, տարբեր ջերմաստիճանային ռեժիմներում (293...373 K ջերմաստիճանային տիրույթում):

Աղյուսակ 1

Տեխնոլոգիական տարբեր ծագում ունեցող տիտանի փորձանմուշների կոռոզիոն հատկությունները մի շարք անօրգանական և օրգանական թթուներում,
 $V/S = 0,1 \dots 0,2 \text{ մ}^3 \cdot \text{մ}^{-2}$

Կոռոզիոն միջավայր, կոնցենտր., %	Ջերմաստիճան, K	Փորձարկման ժամանակա- միջոցը, ժամ	Կոռոզիայի արագությունը, $10^{-3} \text{ կգ.մ}^{-2} \cdot \text{ժ}^{-1}$	
			Տիտան Ti _{տոլ.}	Տիտան Ti _{հիդ.}
Օժմբական թթու				
5	353	2	10,5	14,7
10	293	4	2,80	3,64
20	323	1	5,32	15,8
40	353	1	52,2	262,4
Աղաթթու				
5	313	3	0,1	1,1
10	333	2	3,2	7,4
15	333	1	5,4	18,8
20	353	1	44,2	132,4
Ֆոսֆորական թթու				
5	313	3	0,002	0,004
10	333	2	0,004	0,006
20	333	1	0,002	0,008
40	293	1	2,2	8,6
Ազոտական թթու				
10	293	5	0,005	0,01
20	293	5	0,002	0,008
40	303	2	0,003	0,014
50	303	2	0,02	0,02
Մրջնաթթու				
40	30	2	3,2	4,6
80	100	6	0,0	0,8
80	60	6	0,0	0,2
Քացախաթթու				
5	303	2	0,25	1,2
25	333	4	0,0	0,4
50	373	2	1,1	4,4
99,5	373	2	1,1	14,4
Կիտրոնաթթու				
5	373	4	0,0	0,0
10	303	4	0,0	0,8
10	373	2	0,9	1,2
50	303	2	0,0	1,2
50	333	2	1,4	1,8

Փորձարկումներից առաջ նմուշները ենթարկվել են քիմիական ակտիվացման:

Կոռոզիայի արագությունը որոշվել է ըստ արտամղված ջրածնի ծավալի և արտահայտվել է $\text{կգ.մ}^2.\text{ժ} (\text{կգ.մ}^2.\text{ժ})$ միավորներով [2]:

Բևեռացման կորերը հանվել են «PS-4» մակնիշի պոտենցիաստատի և «PV-3 Variator»- ի միջոցով, պոտենցիադինամիկ ռեժիմով, 1, 2 $B/\text{ժամ}$ արագությամբ:

Կոռոզիոն և էլեկտրաքիմիական չափումների մեթոդիկան առավել մանրամասն նկարագրված է աշխատանք [3]-ում:

Ուսումնասիրվող փորձանմուշների կոռոզիոն փորձարկումների համեմատական արդյունքները բերված են աղյուսակ 1-ում:

Ինչպես երևում է բերված աղյուսակից, ուսումնասիրվող գրեթե բոլոր լուծույթներում հիդրիդային տիտանի լուծման արագությունը շուրջ 30...40% -ով գերազանցում է յոդիդային տիտանի լուծման արագությունն այն դեպքում, երբ երկու փորձանմուշներն էլ գործնականում ունեն մաքրության միևնույն աստիճանը:

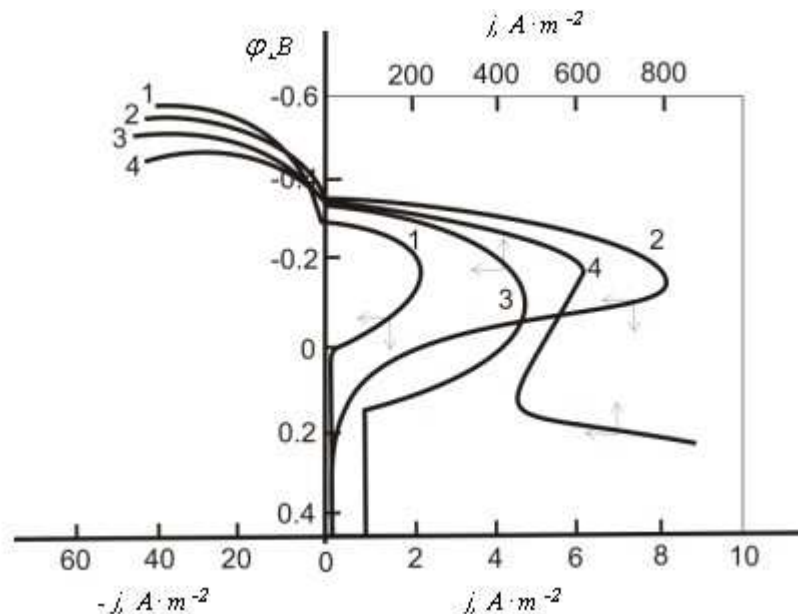
Նրանց լուծման արագությունների տարբերությունն այնքան ավելի ցայտուն է դրսևորվում, որքան բարձր են լուծույթների կոնցենտրացիան և ռեակցիոն միջավայրի ջերմաստիճանը: Այսպես, 40%-ոց ծծմբաթթվի մեջ 353 K-ում հիդրիդային տիտանի լուծման արագությունը ավելի քան 5 անգամ գերազանցում է յոդիդային տիտանի լուծման արագությունը:

Բերված տվյալները համոզիչ կերպով ցույց են տալիս, որ մետաղական տիտանի ստացման տեխնոլոգիական եղանակից կախված, նրա տարբեր փորձանմուշներ կարող են ունենալ միանգամայն տարբեր կոռոզիոն հատկություններ:

Միանգամայն տարբեր են նաև այս փորձանմուշների էլեկտրաքիմիական հատկությունները՝ ջրածնի գերլարվածությունը, կոռոզիոն հոսանքները, հակումը պասիվացման նկատմամբ և այլն: Մասնավորապես, այդ մասին են վկայում նկարում բերված տվյալները, որտեղ 40% - ոց ծծմբաթթվի և 35% - ոց աղաթթվի ջրային լուծույթներում յոդիդային տիտանի էլեկտրաքիմիական վարքագիծը համադրված է հիդրիդային տիտանի էլեկտրաքիմիական վարքագծի հետ:

Ինչպես երևում է նկարից, թե՛ մեկ, թե՛ մյուս էլեկտրոլիտներում հիդրիդային տիտանի կատոդային բևեռացման կորերն անցնում են զգալիորեն ավելի դրական պոտենցիալների վրայով: Դա վկայում է այս փորձանմուշի վրա ջրածնի անջատման ավելի փոքր գերլարվածության մասին:

Հաշվի առնելով, որ թթու միջավայրերում տիտանի լուծումն ուղեկցվում է ջրածնային ապաբևեռացմամբ [4], ջրածնային ցածր գերլարվածությունը հիդրիդային տիտանի մակերեսի վրա կարող է կապված լինել փորձանմուշի թույլ հակակոռոզիոն հատկությունների հետ:



Նկ. Տիտանի փորձանմուշների կատոդային և անոդային բևեռացման կորերը 40%-ոց H_2SO_4 (1,4) և 35%-ոց HCl (2,3)-ի լուծույթներում: 1, 2- յոդիդային տիտան; 3,4-հիդրիդային տիտան, 293 K

Մակայն, համադրելով նույն փորձանմուշների անոդային բևեռացման կորերը (նկ., 1-4 կորեր), կարելի է արձանագրել, որ հիդրիդային տիտանի վրա անհամեմատ փոքր գերլարվածությամբ են ընթանում նաև անոդային պրոցեսները:

Այսպես, միևնույն հաստատուն պոտենցիալի դեպքում $\varphi = -0,25$ B (որը գտնվում է պոտենցիալների ակտիվ լուծման տիրույթում), հիդրիդային տիտանի անոդային հոսանքի խտությունը 35%-ոց HCl -ում շուրջ 80, իսկ 40%-ոց H_2SO_4 -ում ավելի քան 120 անգամ գերազանցում է յոդիդային տիտանի անոդային լուծման արագությանը:

Այս փորձանմուշների էլեկտրաքիմիական վարքագծերի տարբերությունն էլ ավելի ցայտուն է դրսևորվում պոտենցիալների ակտիվ-պասիվ և պասիվ տիրույթներում: Եթե ընդունենք, որ մետաղի պասիվացման քանակական բնութագիրը պասիվացման կրիտիկական հոսանքն է [5], ապա բերված տվյալներից երևում է, որ 40%-ոց ծծմբաթթվի մեջ յոդիդային տիտանի պասիվացման ունակությունը 300 անգամ գերազանցում է հիդրիդային տիտանի համանման ունակությանը:

Նկարից միաժամանակ երևում է, որ սկսած $\varphi \geq +0,1$ B պոտենցիալից, ինչպես աղաթթվի, այնպես էլ ծծմբաթթվի ուսումնասիրվող լուծույթներում յոդիդային տիտանը գտնվում է կայուն պասիվ վիճակում:

Ինչպես հայտնի է, դա պայմանավորված է անոդային բևեռացման պայմաններում մետաղի մակերեսի վրա TiO_2 -ի պաշտպանիչ շերտի առաջացմամբ, որն օժտված է էլեկտրոնային խիստ ցածր հաղորդականությամբ և մեծ թթվակայունությամբ [6,7]: Հիդրիդային տիտանի փորձանմուշի վրա նույն

պայմաններում առաջացած օքսիդային շերտը հավանաբար անկատար է և աչքի է ընկնում իր թույլ պաշտպանիչ ընդունակությամբ, այդ պատճառով փորձանմուշն ուսումնասիրվող լուծույթներում շարունակում է մեծ արագությամբ լուծվել նաև պոտենցիալների պասիվ տիրույթում: Ավելին, այս փորձանմուշի անոդային բևեռացման կորի վրա, 40%-ոց ծծմբաթթվի լուծույթում, նեղ պասիվացման տիրույթից անմիջապես հետո, արձանագրվում է վառ արտահայտված ակտիվացման մի տիրույթ, որտեղ անգամ անգեն աչքով կարելի է նկատել, որ մետաղը լուծվում է՝ առաջացնելով կոռոզիոն խոցեր: Նկատի ունենալով մի շարք աշխատանքների [8,9] արդյունքները, վերոհիշյալ ակտիվացման տիրույթը կարելի է մեկնաբանել որպես միջավայրում գտնվող SO_4^{2-} անիոններով մետաղի մակերեսի վրա առաջացած ոչ կայուն պասիվացման շերտի քայքայման դրսևորում:

Աղաթթվի և ծծմբաթթվի լուծույթներում տիտանի տարբեր փորձանմուշների լուծման վրա տարբեր արդյունավետությամբ են ազդում նաև աղսորբցիոն ինհիբիտորները:

(Պաշտպանման Z աստիճանը որոշվել է $Z = (K_0 - K) / K_0$ բանաձևով, որտեղ K_0 -ն և K -ն կոռոզիայի արագությունն են համապատասխանաբար ինհիբիտորի բացակայության և առկայության պայմաններում):

Այսպես, թեև ինհիբիտորների բացակայության դեպքում հիդրիդային տիտանն ուսումնասիրվող լուծույթներում լուծվում է ավելի մեծ արագությամբ, այնուամենայնիվ, ինհիբիտորների առկայությամբ այս փորձանմուշի լուծման արագությունը անհամեմատ փոքր է յոդիդային տիտանի լուծման արագության համեմատությամբ (աղ.2): Հետևաբար, կարելի է եզրակացնել, որ հիդրիդային տիտանն օժտված է ինհիբիտորների նկատմամբ ավելի մեծ աղսորբցիոն ընդունակությամբ, քան յոդիդային տիտանը:

Աղյուսակ 2

Տիտանի տարբեր փորձանմուշների կոռոզիայի արագությունը (K , 10^{-3} կգ.մ⁻² ժ) և ինհիբիտորների պաշտպանման աստիճանը (Z) 40% H_2SO_4 - ի և 35 % HCl լուծույթներում, 313 K-ում

N/N	Ինհիբիտոր	Կոնցենտրացիա, 10^{-3} մոլ. L^{-1}	Յոդիդային տիտան		Հիդրիդային տիտան	
			K	Z	K	Z
1	KCNS	30	11,04	8,2	10,4	25,8
2	Տրիլոն-Բ	2,8	7,4	37,6	5,4	62,4
3	Ուրոտրոպին	200	6,72	44,4	2,3	80,2
35% HCl –ի լուծույթում						
1	Ուրոտրոպին	200	3,02	65	0,82	82

Այսպիսով, բերված փորձնական տվյալները թույլ են տալիս եզրակացնել, որ մետաղական տիտանի ստացման տեխնոլոգիական առանձնահատկությունները էական ազդեցություն են թողնում նրա կոռոզիոն, էլեկտրաքիմիական և աղսորբցիոն

հատկությունների վրա: Հնարավոր մյուս պատճառների հետ միասին հատկությունների նման տարբերությունների պատճառն այն է, որ կախված մետաղի ստացման եղանակից կարող են փոփոխվել դրա բյուրեղային կառուցվածքը, բյուրեղների առանձին նիստերի գերադասելի ուղղորդվածությունը, դիսլոկացիաների, արատների ու ակտիվ կենտրոնների կոնցենտրացիան և թիվը, որոնք կարող են ազդել լուծման պրոցեսի վրա: Այսպես, ծծմբաթթվի մեջ երկաթի լուծման օրինակի վրա Լորենցի և Էյխկորնի [10] կողմից ցույց է տրված, որ մետաղի բյուրեղային կառուցվածքի կտրուկ փոփոխությունը կարող է ազդել ոչ միայն մետաղի լուծման արագության վրա, այլև ընդհանրապես փոխել նրա լուծման մեխանիզմը:

Սակայն, կատարված չափումներն առայժմ բավարար չեն միանիշ կապ տեսնել մետաղի ստացման տեխնոլոգիայի, նրա բյուրեղային ցանցի կառուցվածքի և կոռոզիոն ու էլեկտրաքիմիական հատկությունների միջև:

ԳՐԱԿԱՆՈՒԹՅԱՆ ՑԱՆԿ

1. **Долуханян С.К., Алексанян А.Г., Тер-Галстян О.П., Шехтман В.Ш., Сахаров М.К., Абросимова Г.Е.** Особенности формирования сплавов и их гидридов в системе Ti-Zr-H // Химическая физика.- 2007.- Т. 26, N11.- С. 36-43.
2. **Жук Н.П.** Коррозия и защита металлов (расчеты).- М.: Машгиз, 1957.- 314 с.
3. **Хачатрян Э.А., Томашов Н.Д.** Коррозионное и электрохимическое поведение титана ВТ-1 и сплава Ti + 0,2% Pd в смешанных растворах уксусной и серной кислот //Защита металлов.- 1978.- N3. - С. 326-329.
4. **Томашов Н.Д., Альтовский Р.М.** Коррозия и защита титана.- М.: Машгиз, 1963.- 107 с.
5. **Колотыркин Я.М., Княжева В.М.** Экспериментальные и теоретические основы анодной защиты металлов от коррозии в агрессивных средах //Химическая промышленность.-1963.- N1.- С.40-47.
6. **Андреева В.В., Казарин В.И.** Исследование влияния легирующих элементов на коррозионное и электрохимическое поведение титана в сильно агрессивных растворах //Докл. АН СССР.- 1958.-N 123.- С.1048-1052.
7. **Андреева В.В., Яковлева Е.А.** Исследование механизма влияния ионов Ti^{4+} на электрохимическое и коррозионное поведение титана в растворах серной кислоты // Коррозия и защита конструкционных сплавов.-М.: Наука, 1966.- С.124-147.
8. **Фрейман Л.И., Колотыркин Я.М.** Исследование влияния анионов на пассивацию железа в нейтральных растворах кислот // Защита металлов.- М., 1965.- Т.1, N2.- С.161-167.
9. **Бунэ Н.Я.** К вопросу об электрохимическом и коррозионном поведении никеля в растворах серной и хлорной кислот // Защита металлов.- М., 1965.-Т.1, N2.- С.168-172.
10. **Лоренц В., Эйхкорт Г.** Влияние границ субзерен и дефектов кристаллической решетки на механизм анодного растворения железа // Труды Третьего Международного конгресса по коррозии металлов. – М., 1968.-Т.1.-С.184-189.

ՎՊՄԻ: Նյութը ներկայացվել է խմբագրություն 10.10.2008:

Э.А. ХАЧАТРЯН, Р.С. САРОЯН, А.Г. КАЗАРЯН

**ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО СПОСОБА ПОЛУЧЕНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО
ТИТАНА НА ЕГО КОРРОЗИОННОЕ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ В
КИСЛЫХ СРЕДАХ**

В ряде практически важных кислот неорганического и органического характера проведено сравнительное изучение коррозионного и электрохимического поведения титановых образцов различного технологического происхождения. Показано, что эти свойства во многом зависят от технологического способа их получения. Установлено, что способ получения этих образцов обуславливает также сродство к адсорбционным ингибиторам коррозии.

Ключевые слова: титановые образцы, неорганические и органические кислоты, коррозионные и электрохимические свойства, адсорбционные ингибиторы.

E.A. KHACHATRYAN, R.S. SAROYAN, A.G. KHAZARYAN

**THE INFLUENCE OF THE TECHNOLOGICAL METHOD FOR OBTAINING METALLIC
TITANIUM IN ACID ENVIRONMENT ON ITS CORROSIVE AND ELECTROCHEMICAL
BEHAVIOUR**

Among the practically important acids of organic and inorganic character a comparative study of the corrosion and electrochemical conduct of titanic samples having different technological origin is carried out - iodic and hydric titanium. It is shown that these properties mainly depend on the technological method of getting them. It is stated that the method of obtaining samples is also conditioned by the affinity to the adsorptive inhibitor of corrosion.

Keywords: samples of titanium, organic and inorganic acids, corrosive and electrochemical properties, adsorptive inhibitors.