

HIGH TEMPERATURE CORROSION OF TRANSITION METALS

V. P. KOCHERGIN

Current information on the usage of different salt metals is provided. Scientific views on the mechanisms and kinetics of metal materials of large periods of periodical system of Mendeleev are presented, taking into consideration the changes of atomic radius, ionization energy and electron configuration.

Излагаются современные сведения о применении в технике солевых расплавов различной природы. Приведены данные о механизме и кинетике коррозионного разрушения металлических материалов в расплавленных галогенидах, тетраборатах, конденсированных фосфатах и полиборатах щелочных металлов. Описаны причины периодического изменения коррозионной стойкости переходных металлов больших периодов Периодической системы Д.И. Менделеева с учетом величины изменения радиуса, энергии ионизации и электронной конфигурации их атомов.

© Кочергин В.П., 1997

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ КОРРОЗИЯ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В ИОННЫХ РАСПЛАВАХ

В. П. КОЧЕРГИН

Уральский государственный университет
им. А.М. Горького, Екатеринбург

ВВЕДЕНИЕ

Ионные расплавы сопутствуют металлам и сплавам на всех стадиях их обработки и производства [1, 2]. С давних времен это относится к такой традиционной области применения солевых расплавов, как электрометаллургическое получение активных легких металлов: натрия, калия, магния, лития, алюминия, а в последние годы редких и редкоземельных металлов. В данном случае солевые расплавы представляли собой смеси галогенидов щелочных и щелочноземельных металлов и таких металлов, как Be, Mg, Ca, Bi, Ti, V, U, Th, W и др. [1–3]. Ионные солевые расплавы применяются в качестве теплоносителей и флюсов, при гальванопокрытии и рафинировании сплавов, очистке от окалины поверхности предварительно термически обработанных изделий. Существенно значение солевых расплавов в таких важных технологических процессах, как литье легких и цветных металлов и сплавов, электродуговая и электрошлаковая сварка (переплав), выращивание монокристаллов оптических материалов и сегнетоэлектриков, осуществление неорганического синтеза [2].

Различные по составу солевые композиции используются при разработке и создании новых типов генераторов тепловой и электрической энергии, при решении экологических проблем, связанных с утилизацией промышленных отходов [2], при осуществлении процессов термо- и химической обработки поверхности материалов: закалки, оксидирования, борирования, цианирования. В последнее время вместо маслографитовых смесей начали применять расплавленные конденсированные фосфаты, полибораты, силикаты и многие другие полимерные материалы в качестве солевых смазок для высокотемпературной обработки стальных полуфабрикатов давлением. Необходимо отметить важную роль расплавов солей в атомной энергетике, где они используются при переработке тепловыделяющих элементов [1], в качестве материала активных зон и зон воспроизводства горючего атомных реакторов [1].

В последние годы солевые расплавы начали применять в качестве реакционных сред, обладающих высокими окислительными или восстанови-

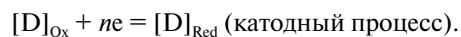
тельными свойствами при переработке минерального сырья. При этом немаловажным достоинством солевых реакционных сред является не только высокая эффективность самого процесса переработки, но и возможность исключения из технологической схемы воды как растворителя. В настоящее время широкое распространение получил метод вскрытия минералов (ильменита, шеелита, вольфрамитов, танталитов) путем сплавления или спекания их с гидроксидами, карбонатами, фторидами или кремнефторидами щелочных металлов. Последние в смесях с солями-разбавителями образуют легкоплавкие реакционные смеси, с помощью которых при невысоких температурах осуществляется процесс разложения минерального сырья и извлечения из него необходимых для современной промышленности ценных продуктов.

МЕХАНИЗМ И КИНЕТИКА КОРРОЗИИ МЕТАЛЛОВ В РАСПЛАВАХ СОЛЕЙ

Ионные расплавы солей являются ценным материалом в высокотемпературной технике. Однако на пути более широкого применения их в производстве встречается много трудностей, вызванных прежде всего отсутствием надежных сведений об окислительной активности ионных расплавов по отношению к металлам, сплавам и сталям. Поэтому изучение механизма и кинетики высокотемпературного коррозионного разрушения, прогнозирование коррозионной стойкости металлов в ионных расплавах, а также познание условий и подбор химических веществ и легирующих компонентов сплавов, понижающих скорость коррозии металлических материалов при повышенной температуре, — задача большой важности.

Учение о коррозии металлов и сплавов в газовых и водных агрессивных средах нашло глубокое теоретическое обоснование, подтвержденное многочисленными экспериментальными исследованиями [2]. Процесс высокотемпературной коррозии является гетерогенным, самопроизвольным процессом окисления металлов в агрессивных средах. Настоящий процесс обусловлен неустойчивостью металлов в расплавленной среде и протекает с уменьшением энергии Гиббса. Известно, что в момент контакта поверхности металлического изделия с агрессивным электролитом, например с расплавом солей, когда окислительно-восстановительный потенциал последнего более электроположителен, чем потенциал металла, атомы металла при повышенной температуре с малыми затратами будут переходить в жидкую среду, принимая положительную степень окисления, а находящиеся в ней различные катодные деполяризаторы — вещества, выступающие окислителями в коррозионном процессе (например, растворенный хлороводород, следы воды, молекулярные хлор или кислород, катионы раз-

личных поливалентных металлов, анионы оксокислот), — восстанавливаться:



Спустя некоторое время потенциал металла достигает потенциала коррозии, и устанавливается динамическое равновесие, при котором скорость диффузии продуктов коррозии в глубь расплава будет равна скорости подвода деполяризаторов [D] к поверхности металлического электрода. Полное равновесие в системе было бы достигнуто, если бы прекратился подвод деполяризатора, а концентрация катионов корродирующего металла сравнялась бы во всем объеме солевого расплава.

Расплавленные соли в большинстве своем — это ионные жидкости [2], в которых в качестве деполяризаторов могут выступать как катионы, так и анионы, способные восстанавливаться (Fe^{3+} , V^{4+} , PO_4^{3-} , NO_3^- , CO_3^{2-} , ZrF_6^{2-}). Различную окислительную активность катионов можно наблюдать при взаимодействии изделий с расплавленными галогенидами металлов, у которых анионы не участвуют в коррозионном процессе. Окисляя металл, катионы расплава восстанавливаются либо до низших степеней окисления, либо до элементарного состояния. Самыми слабыми окислителями в соответствии со значением сродства атомов к электрону являются катионы щелочных и щелочноземельных металлов [3].

Деполяризующая активность катионов щелочных металлов может усиливаться по причине специфического комплексобразования между анионами соли и катионами корродирующего металла (M). Так, скорость коррозии металлов в ряду расплавов $\text{LiCl}-\text{NaCl}-\text{KCl}-\text{CsCl}$ возрастает, в то время как сродство их атомов к электрону убывает от Li^+ к Cs^+ . Этот эффект обусловлен тем, что ионы корродирующего металла образуют с хлорид-ионами комплексные анионы $[\text{MX}_n]^{m-}$, более прочные в присутствии ионов Cs^+ , чем Li^+ .

Устойчивость данных комплексных анионов зависит и от природы входящих в их состав лигандов. Так, с фторид-ионами образуются более прочные комплексы $[\text{MF}_6]^{2-}$, чем с хлорид-ионами, и это приводит к значительному повышению скорости коррозии металлов в хлорид-фторидных расплавах по сравнению с чисто хлоридными расплавами [2, 3]. В расплавах хлоридов щелочноземельных металлов скорость коррозии металлических образцов убывает в ряду $\text{Mg}^{2+}-\text{Ca}^{2+}-\text{Sr}^{2+}-\text{Ba}^{2+}$ в соответствии с ослаблением деполяризующей активности их катионов. В расплавленных солях оксокислот металлы окисляются анионами CO_3^{2-} , NO_3^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , SiO_3^{2-} [2, 3]. Их деполяризующая активность и продукты восстановления будут различными в зависимости от природы корродирующего металла. Так, активные цирконий и титан восстанавливают

CO_3^{2-} до углерода, а марганец только до оксида углерода (II).

В тех случаях, когда анионы солей оксокислот присутствуют в качестве примесей в расплаве хлоридов щелочных или щелочноземельных металлов, они могут усиливать коррозионное разрушение металлических изделий и смещать потенциал коррозии в область электроотрицательных значений.

Таким образом, потенциал коррозии является важной количественной характеристикой высокотемпературного коррозионного разрушения металлов в ионных расплавах. Она достаточно однозначна, когда границу раздела металл–электролит не блокируют нерастворимые продукты коррозии: оксидные, сульфидные, нитридные или карбидные фазы, интерметаллиды, продукты внедрения в упорядоченную кристаллическую решетку (азот, сера, кислород, водород, атомы легирующих металлов).

Величина потенциала коррозии зависит не только от концентрации $C(M^{n+})$ у поверхности металлического электрода одноименных катионов, которая связана со значением плотности коррозионного тока $I_{\text{кор}}$ (A/cm^2) следующим соотношением:

$$C_{M^{n+}} = \frac{\sigma M I_{\text{кор}}}{n F d D_{M^{n+}}},$$

где σ – толщина диффузионного слоя (в см), M – молекулярная масса расплава, n – число электронов, F – число Фарадея, 96 480 Кл/моль, d – плотность солевого расплава (в $\text{г}/\text{см}^3$), $D(M^{n+})$ – коэффициент диффузии катионов M^{n+} в расплаве (в $\text{см}^2/\text{с}$).

Она зависит также от температуры, природы и концентрации катодных деполаризаторов и комплексообразующих лигандов, природы металла и легирующих компонентов сплавов и сталей, режима их термической обработки и механического напряжения, присутствия в кристаллической решетке электрода интерметаллидов, а на его поверхности малорастворимых продуктов коррозии, от скорости перемешивания электролита или вращения металлического образца, состава газовой атмосферы, контактирующей с расплавами солей и др. К числу форм, в которых проявляются такие зависимости, можно отнести корреляции потенциала коррозии с радиусом атома металла, их вторым ионизационным потенциалом и атомным объемом [2].

КОРРОЗИЯ НИКЕЛЯ, МОЛИБДЕНА И ПЛАТИНЫ

На рис. 1 видно периодическое изменение потенциалов коррозии переходных металлов в больших периодах Периодической системы Д.И. Менделеева: Ti–V–Cr–Mn–Fe–Co–Ni, Cu–Zr–Nb–Mo, Ag–Ta–W–Pt–Th–U (рис. 1, кривая 5). Потенциалы коррозии металлов измеряли относительно хлорного электрода сравнения при 1073 К в эквимолярном расплаве NaCl–KCl, насыщенном хлороводородом. Аналогичные периодические измене-

ния потенциалов коррозии переходных металлов были отмечены ранее [2] в эквимолярном расплаве NaCl–KCl, контактирующем с кислородом воздуха (рис. 1, кривая 4).

Плотность коррозионного тока линейно зависит от разности значений потенциала коррозии и условного стандартного потенциала металла в расплавленном электролите. В приведенных выше рядах переходных металлов величины их условных стандартных электродных потенциалов, как и потенциалов коррозии, найденных в эквимолярном расплаве NaCl–KCl при 1073 К, также периодически смещаются в сторону электроположительных значений (рис. 1, кривая 7). В указанных рядах условные стандартные потенциалы и потенциалы коррозии никеля, молибдена и платины в отличие от других рассмотренных переходных металлов более смещены в сторону электроположительных значений. Подобное явление периодического изменения величин потенциалов металлов наблюдается в ряду Ti–Cr–Mn–Fe–Co–Mo–Ag при 1123 К в расплаве $(\text{NaPO}_3)_n\text{--Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (80 мол. %) (рис. 1, кривая 6), а также в ряду Ti–V–Cr–Fe–Ni–Cu–W–Pt при 873 К в тетрафторборате калия.

В перечисленных расплавах солей растворимость продуктов коррозии (хлоридов и оксидов) значительна [2, 3], и на границе раздела металл–электролит не появляются в заметном количестве какие-либо плохо растворимые фазы. Однако в случае образования подобных фаз, например оксидных или сульфидных в расплаве $\text{ZnSO}_4\text{--Na}_2\text{SO}_4$ (75 мол. %) при 1123 К (рис. 1, кривая 10), периодического повторения значений потенциалов коррозии в ряду рассмотренных переходных металлов не отмечается. В данном случае наблюдается линейная зависимость [4].

В работах [1, 2, 4] установлена повышенная коррозионная стойкость в расплавленных электролитах тех металлов, у которых потенциалы коррозии более смещены в сторону электроположительных значений. Это подтверждается результатами экспериментального определения средней скорости коррозии упомянутых выше металлов при 1073 К в эквимолярной смеси NaCl–KCl, насыщенном хлороводородом (рис. 1, кривая 9) [2]. На рисунке отражено симбатное расположение кривых 5 и 9. Никелю, молибдену и платине свойственны низкие значения средней скорости коррозии в указанном хлоридном и тетраборатном расплавах.

В приведенных выше рядах переходных металлов уменьшаются величины атомных объемов и радиусов атомов (рис. 1, кривые 2 и 3). Последнее обусловлено увеличением заряда ядер атомов и величины энергии связи между частицами в кристаллической решетке вследствие коллективизации валентных s -, p - и частично d -электронов, перекрывания p -орбиталей, возрастания в решетке плотной кубической и частично гексагональной упаковки атомов концентрации электронного газа [5]. Все

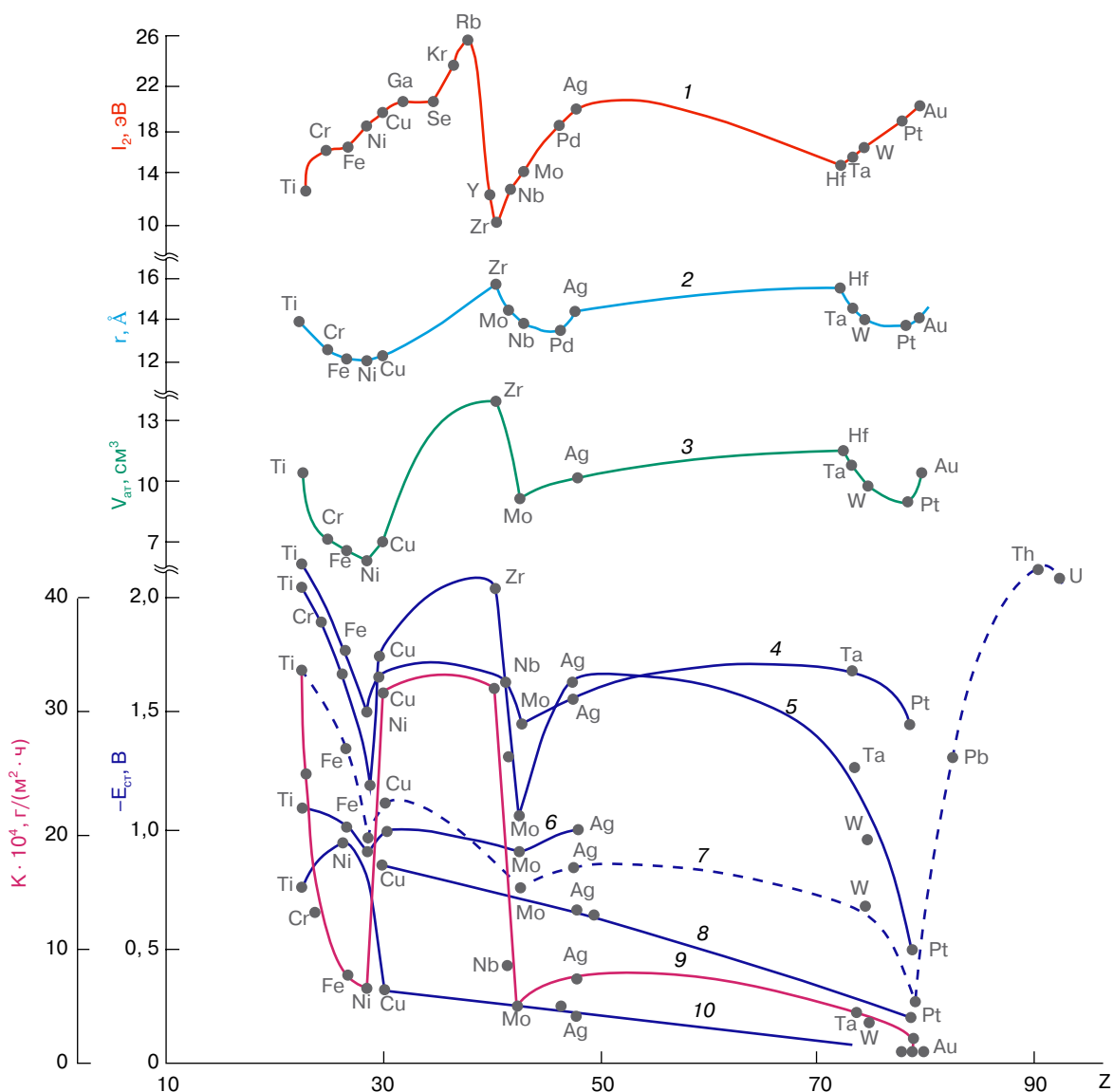


Рис. 1. Зависимость средней скорости коррозии и физико-химических свойств переходных металлов от их порядкового номера Z в Периодической системе химических элементов Д.И. Менделеева: 1 – ионизационный потенциал второго порядка; 2 – атомный радиус; 3 – атомный объем; 4–6, 8, 10 – потенциалы коррозии металлов: 4 – в NaCl–KCl (50 мол. %) под атмосферой воздуха при 1073 К, 5 – в NaCl–KCl (50 мол. %), насыщенном HCl при 1073 К, 6 – в $(\text{NaPO}_3)_n\text{--Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (80 мол. %) под атмосферой воздуха при 1123 К, 8 – в эвтектике $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{--Na}_2\text{CO}_3\text{--K}_2\text{CO}_3$ под атмосферой CO_2 при 1073 К, 10 – в $\text{ZnSO}_4\text{--K}_2\text{SO}_4$ (75 мол. %) под атмосферой воздуха при 1123 К; 7 – условный стандартный потенциал металлов в NaCl–KCl (50 мол. %) под атмосферой аргона при 1173 К; 9 – средняя скорость коррозии металлов в NaCl–KCl (50 мол. %), насыщенном HCl при 1073 К

перечисленные факторы способствуют повышению механической прочности или сопротивления кристаллических решеток большим пластическим деформациям и в конечном итоге коррозионной стойкости металлов в исследуемых агрессивных расплавах хлоридов, тетраборатов и конденсированных фосфатов. Отмеченные в рассмотренных рядах коррозионностойкие никель, молибден и платина име-

ют низкие величины атомных объемов и радиусов атомов, высокую механическую твердость, повышенную теплоту сублимации и энергию плазмонов [5, 6] (рис. 1, кривые 2, 3).

Для атомов никеля в кристаллической решетке при повышенной температуре характерны переход в свободное состояние двух электронов с d^8 -орбиталей и сохранение устойчивых d^6 -орбиталей и двух

внешних s^2 -электронов. Плотная кубическая структура кристаллической решетки является результатом сферической симметрии внешней s^2 -орбитали и отсутствия перекрытия d^6 -орбиталей.

Атомы молибдена в кристаллической решетке шестикратно ионизированы и вследствие этого имеют внешние p^6 -орбитали, обменное взаимодействие между которыми способствует появлению направленных связей и плотных объемно-центрированных кубических структур. В кристаллической решетке платины атомы принимают конфигурацию d^8 или d^6s^2 с антипараллельными спинами. Последнее определяет сферическую симметрию внешних электронных орбиталей и плотную кубическую упаковку атомов в решетке [5].

Описанные выше внешние электронные конфигурации атомов никеля, молибдена и платины, расположенные в IV, V и VI периодах Периодической системы Д.И. Менделеева, позволяют ожидать отличительных свойств в ряду других упомянутых переходных металлов, способствующих высокой коррозионной стойкости в расплавах солей. Настоящее явление подтверждается результатами многих исследований, выполненных ранее [2–4].

Атомы элементов с высокой химической активностью имеют низкие величины потенциалов ионизации первого и второго порядков. Периодическое изменение ионизационных потенциалов тесно коррелирует с периодическим изменением средней скорости коррозии и потенциалами коррозионного

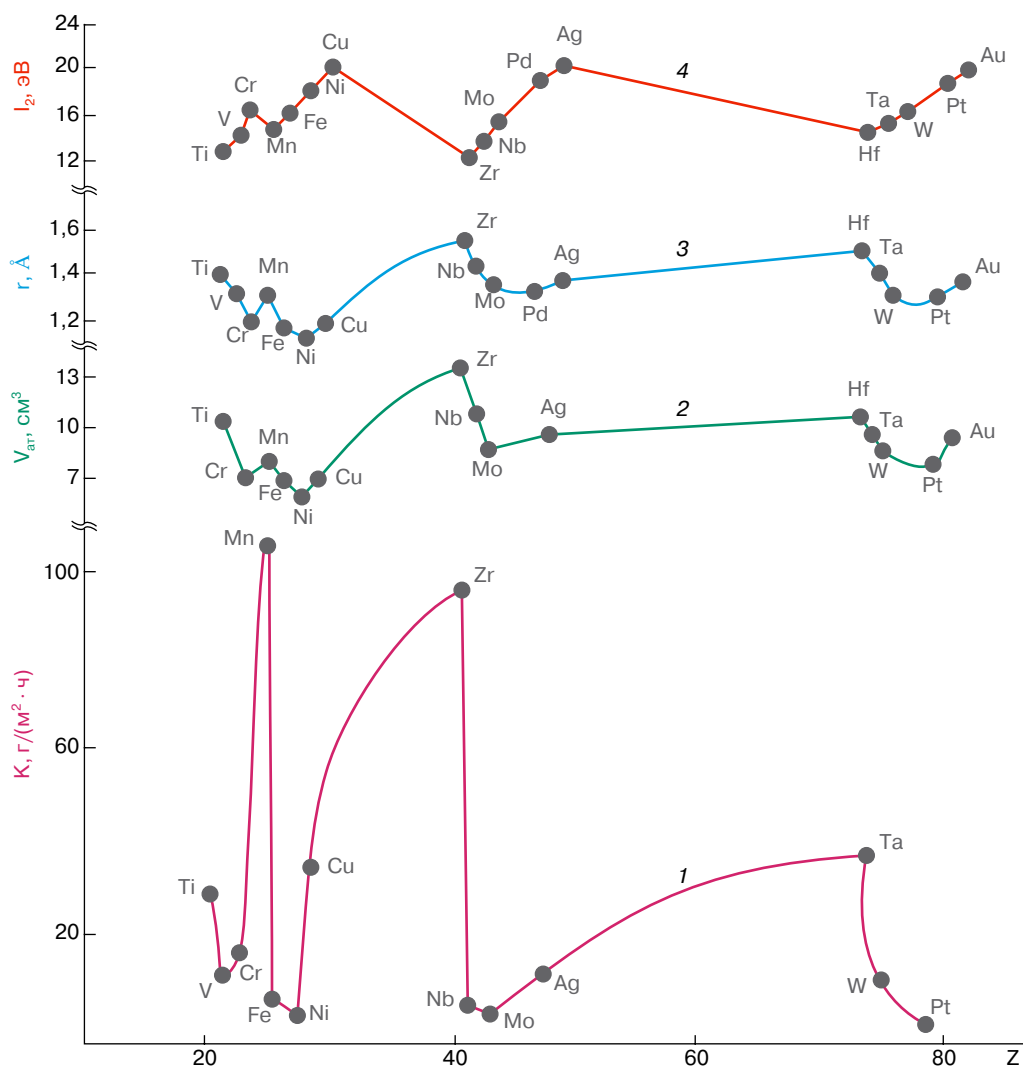


Рис. 2. Зависимость средней скорости коррозии и физико-химических свойств переходных металлов от их порядкового номера Z в Периодической системе Д.И. Менделеева: 1 – средняя скорость коррозии металлов в $TiCl_4$ в присутствии аргона при 1123 К; 2 – атомный объем; 3 – атомный радиус; 4 – ионизационный потенциал второго порядка

Таблица 1. Потенциалы коррозии и средняя скорость коррозионного разрушения аустенитных сталей при 1073 К в расплавленном хлориде магния (II) [7]

Марка стали	Отр. потенциал коррозии $-E_{кор}$, В	Содержание никеля, мас. %	Скорость коррозии $V_{кор}$, г/(см ² ·ч)
Ст 3	1,687	0,09–0,034	32,0
14X17H ЭИ-268	1,667	1,5–2,5	43,0
12X18H10T ЭЯ-1T	1,643	9–13	14,0
08X17H163T ЭИ-580	1,623	15–17	15,0
20X28H18 ЭИ-417	1,618	17–20	14,0
X23H28M3Д3T ЭИ-629	1,540	26–29	12,0
НМЖЦ	1,400	68 (Ni + Co)	2,3

разрушения (рис. 1, кривые 1, 5, 9) независимо от природы расплавленных электролитов, если граница раздела металл–расплав не блокируется нерастворимыми продуктами коррозии (рис. 1, кривые 6–8, 10). Последнее оказывается справедливым и для агрессивной газообразной среды, например смеси аргона с газообразным тетрахлоридом титана при 1123 К [7]. На рис. 2 видно симбатное расположение изотерм средней скорости коррозии и атомных объемов (рис. 2, кривые 1, 2), атомных радиусов и ионизационных потенциалов второго порядка атомов упомянутых выше элементов (рис. 2, кривые 3, 4). В указанной газовой смеси и рассмотренных расплавленных солевых системах никель, молибден и платина отличаются повышенной коррозионной стойкостью (рис. 2, кривая 1).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты выполненных исследований зависимости величин потенциалов коррозии, скорости высокотемпературного коррозионного разрушения переходных металлов в агрессивных средах, физико-химических характеристик их атомов и структуры кристаллических решеток от порядкового номера в Периодической системе Д.И. Менделеева могут быть положены в основу прогнозирования и направленного поиска условий производства конструкционного металлического материала с определенной заданной коррозионной стойкостью в ионных солевых расплавах. Настоящее заключение хорошо подтверждается экспериментально найденными величинами потенциалов коррозии и средней скорости коррозионного разрушения сталей, легированных никелем и молибденом [7] в расплавленном хлориде магния (II) при 1073 К (табл.1). Как видно из табл. 1, в ряду испытанных сталей, контактирующих с расплавленным хлоридом магния (II), отмечается смещение потенциала коррозии в область электроположительных значений с одновременным увеличением коррозионной стойкости сталей по мере возрастания содержания в них легирующего компонента никеля [7]. Последнее отмечается также при коррозии переходных металлов в расплавленных галогенидах, тетраборатах, силикатах, карбонатах, гидроксидах и др. [4].

Описанные выше экспериментальные результаты позволяют считать, что между значением потенциала коррозии металла и особенностями электронного строения его атомов, природой связи между ними и структурой металлических кристаллических решеток существует тесная взаимосвязь, которую следует учитывать при оценке механизма и кинетики высокотемпературного коррозионного разрушения металлов, сплавов и сталей в расплавленных агрессивных средах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Делимарский Ю.К. Ионные расплавы в современной технике. М.: Металлургия, 1981. 112 с.
2. Кочергин В.П. Защита металлов от коррозии в ионных расплавах и растворах электролитов. Екатеринбург: Изд-во УрГУ, 1991. 309 с.
3. Смирнов М.В. Электродные потенциалы в расплавленных хлоридах. М.: Наука, 1973. 248 с.
4. Смирнов М.В., Озерная И.Н. Коррозия металлов в расплавленных солевых средах и защита от коррозии // Итоги науки и техники. Коррозия и защита от коррозии. 1973. Т. 2. С. 211–217.
5. Григорович В.К. Периодический закон Д.И. Менделеева и электронное строение металлов. М.: Наука, 1966. 309 с.
6. Бакулин Е.А., Балабанова Л.А. Определение энергии плазмонов // Физика твердого тела. 1970. Т. 12, № 1. С. 72–76.
7. Путина О.А., Нуриев Т.В., Кочергин В.П. Коррозионная стойкость металлических материалов в расплавленном хлориде магния // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1977. Т. 20, № 1. С. 129–133.

* * *

Вениамин Павлович Кочергин, доктор химических наук, профессор кафедры неорганической химии Уральского государственного университета им. А.М. Горького. Заслуженный деятель науки и техники Российской Федерации. Область научных интересов: изучение механизма и кинетики высокотемпературного коррозионного разрушения металлов и сплавов в солевых и оксидных расплавах, разработка экологически чистой технологии регенерации промышленных отходов. Автор более 500 научных публикаций, в том числе монографии, статей и 28 изобретений.