

КОРРОЗИЯ УГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ И ЧУГУНА В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ НАД СОЛЕВЫМИ РАСПЛАВАМИ, ПРИМЕНЯЕМЫМИ В МАГНИЕВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

© 2019 г. **И.М. Комелин, А.П. Лысенко, Д.С. Кондратьева**

Национальный исследовательский технологический университет (НИТУ) МИСиС, г. Москва

Статья поступила в редакцию 28.04.18 г., доработана 26.09.18 г., подписана в печать 01.10.18 г.

Проведены коррозионные испытания чугуна СЧ15, стали 3 и стали 3 с алитированным покрытием в некоторых составах солевых расплавов систем $10\%MgCl_2-KCl-NaCl$ и $10\%MgCl_2-KCl-NaCl-CaCl_2$ с концентрациями 10, 25 и 40 % $CaCl_2$, а также в расплаве $10MgCl_2-45\%KCl-20\%NaCl-25\%NaBr$ и в газовой фазе над этими расплавами при температуре 700 °С. Гравиметрическим методом найдены скорости коррозии металлических образцов. Химическим анализом поглощенных растворов определены концентрации примесей галогенидов и галогенводородов в продуваемом через реактор с расплавами и образцами воздухе. Показано, что алитированием углеродистой стали можно снизить скорость коррозии в газовой фазе над солевым расплавом в 5–70 раз. Рассмотрен механизм образования агрессивных по отношению к углеродистой стали и чугуну газов в атмосферном воздухе, контактирующем с солевым хлоридным расплавом. Выявлено ускорение образования хлорида водорода и хлора при взаимодействии солевого расплава с атмосферным воздухом под действием продуктов коррозии железа.

Ключевые слова: магний, солевые расплавы, гидролиз, хлорид водорода, хлор, сталь, чугун, скорость коррозии в газовой фазе.

Комелин И.М. – вед. инженер кафедры цветных металлов и золота НИТУ «МИСиС» (119049, г. Москва, Ленинский пр-т, 4). E-mail: komelin@mail.ru.

Лысенко А.П. – канд. техн. наук, доцент, профессор той же кафедры. E-mail: reikis@yandex.ru.

Кондратьева Д.С. – аспирант той же кафедры. E-mail: dkandrateva.92@mail.ru.

Для цитирования: Комелин И.М., Лысенко А.П., Кондратьева Д.С. Коррозия углеродистой стали и чугуна в газовой фазе над солевыми расплавами, применяемыми в магниевой промышленности. *Изв. вузов. Цвет. металлургия*. 2019. No. 1. С. 34–49. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2019-1-34-49.

Komelin I.M., Lysenko A.P., Kondrat'eva D.S.

Corrosion of carbon steel and cast iron in gas phase above salt melts used in magnesium industry

Corrosion tests of SCh15 cast iron, Steel 3 and Steel 3 with aluminized coating in some compositions of $10\%MgCl_2-KCl-NaCl$ and $10\%MgCl_2-KCl-NaCl-CaCl_2$ salt melts with 10 %, 25 % and 40 % $CaCl_2$ concentrations, and also in $10MgCl_2-45\%KCl-20\%NaCl-25\%NaBr$ melt, and in the gas phase above these melts at 700 °C. A gravimetric method was used to determine corrosion rates of metal samples. Chemical analysis of absorption solutions was used to determine concentrations of halide and hydrogen halide impurities in air blown through the reactor with melts and samples. It was shown that carbon steel aluminizing can reduce the corrosion rate in the gas phase over the salt melt by a factor of 5 to 70. The formation mechanism of gases aggressive in relation to carbon steel and cast iron in atmospheric air in contact with salt chloride melt was considered. Accelerated hydrogen chloride and chlorine formation during the salt melt interaction with atmospheric air under the influence of iron corrosion products was found.

Keywords: magnesium, salt melts, hydrolysis, hydrogen chloride, chlorine, steel, cast iron, corrosion rate in the gas phase.

Komelin I.M. – leading engineer of the Department of non-ferrous metals and gold, National University of Science and Technology (NUST) «MISIS» (119049, Russia, Moscow, Leninskii pr., 4). E-mail: komelin@mail.ru.

Lysenko A.P. – Cand. Sci. (Tech.), associate prof., professor of the Department of non-ferrous metals and gold, NUST «MISIS». E-mail: reikis@yandex.ru.

Kondrat'eva D.S. – postgraduate student of the Department of non-ferrous metals and gold, NUST «MISIS». E-mail: dkandrateva.92@mail.ru.

Citation: Komelin I.M., Lysenko A.P., Kondrat'eva D.S. Corrosion of carbon steel and cast iron in gas phase above salt melts used in magnesium industry. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya*. 2019. No. 1. P. 34–49 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2019-1-34-49.

Введение

В производстве магния и его сплавов солевые расплавы используются в электролизерах, хлораторе карналлита, печи для плавки обезвоженного карналлита (печи СКН), печи непрерывного рафинирования (ПНР) магния-сырца, миксере для отстаивания шламоэлектролитной смеси (ШЭС), солевой или тигельной печах для промывки инструмента и вакуумных ковшей. Для работы с соевыми расплавами также применяются ковши (наливные и вакуумные), насосы и трубопроводы, грейферы, тигли для плавки флюсов, магниевых сплавов, лигатур и магниевых ломов. Металлические части этого оборудования контактируют с расплавленными хлоридами щелочных и щелочно-земельных металлов, с расплавленным магнием, покрытым слоем расплавленного флюса, а в газовой фазе — с воздухом и продуктами гидролиза и окисления компонентов солевых расплавов — хлором и хлоридом водорода, а в случае использования бромидов в составе солевых расплавов — бромом и бромидом водорода. В хлораторе карналлита, печи СКН и миксере ШЭС применяются стальные погружные электроды, интенсивно корродирующие в газовой фазе над соевым расплавом [1]. На некоторых заводах используются солевые печи для плавки твердого магния и его сплавов (чушкового Mg или ломов). Во всех печах интенсивному коррозионному воздействию подвергаются металлические части перекрытия и крышек люков в перекрытии, термopарные чехлы и детали контактных уровнемеров.

Для рафинирования электролитического магния-сырца предназначены солевые электрические печи-миксеры ПНР вместимостью 30—50 т жидкого магния. Конструкции ПНР бывают колокольные и кольцевые. В колокольных — жидкий магний находится внутри стального колокола, в кольцевых — в подсводовом пространстве вокруг центральной солевой шахты в слое над соевым расплавом.

На БТМК (Березниковском титаномагниевокомбинате) используют колокольную ПНР, на УКТМК и ЗТМК (соответственно Усть-Каменогорском и Запорожском титаномагниевокомбинатах) — ПНР кольцевого типа с центральной солевой шахтой, предназначенной для чистки печи от шлама. Внутри шахты нет магния, только солевая расплав. Те небольшие количества маг-

ния, попадающие в шахту при чистке печи грейфером, удаляются после чистки вручную специальным ковшом. Магний находится в кольцевом внутреннем пространстве вокруг шахты. Именно из-за сквозного коррозионного разрушения шахты над максимальным уровнем расплава приходится останавливать печи на капитальный ремонт в случае стационарного исполнения шахты. Для обеспечения возможности замены шахты без прекращения работы печи на длительный срок на ЗТМК эксплуатируют съемную центральную солевую шахту, подвешенную на перекрытии (рис. 1).

В конструкции колокольной ПНР в газовой фазе над соевым расплавом работают трубы для слива магния-сырца и выборки рафинированного магния. Перекрытие с люками для чистки электродов и центральный люк, термopарные чехлы, трубы для слива и выборки магния, контактный уровнемер расположены в газовой фазе над соевым расплавом без магния. Магний находится в колоколе под аргоном. Колокол полностью погружен в расплав и практически не корродирует. Зато перекрытие и все вышеперечисленные детали, расположенные в газовой фазе над соевым расплавом, приходят в негодность очень быстро. Срок службы ПНР всех конструкций не превышает 3 года из-за разрушения перекрытия вследствие коррозии его металлических частей и арматуры, приводящей к выкрашива-



Рис. 1. Центральная солевая шахта ПНР кольцевого типа после 3-х месяцев эксплуатации (сталь 20, толщина стенок 40 мм)

Сфотографировано после чистки печи от шлама грейфером. Видны сквозные отверстия в зоне, работающей выше максимального уровня расплава

нию огнеупорного бетона с внутренней стороны перекрытия.

Коррозионное воздействие солевых расплавов на стальные или чугунные детали оборудования, полностью погруженные в расплав, незначительно. Как правило, печи и другое оборудование приходится заменять или ремонтировать вследствие коррозионного разрушения их частей, находящихся в газовой фазе над расплавом и, особенно, в зоне ватерлинии. Когда жидкая фаза — солевой хлоридный расплав, а газовая фаза — атмосферный воздух, то продуктами их взаимодействия являются хлорид водорода и хлор. В каждой из этих фаз на достаточном удалении от границы раздела скорость коррозии металлов невысока, в то время как на границе раздела фаз и в газовой фазе на небольшом удалении от расплава она увеличивается в 100 и даже 1000 раз. Несмотря на это, исследованиям коррозионных процессов в жидкой фазе посвящено большое количество работ, а в газовой фазе — таковых единицы [2—5].

О том, что наибольшему коррозионному разрушению подвергаются части металлических конструкций, расположенные на границе раздела «расплав—газовая фаза» (магний—воздух, солевой расплав—воздух), сообщалось в работе [5].

Учитывая определяющую роль в коррозионном разрушении оборудования именно газовой фазы, объектом исследований была выбрана скорость коррозии металлических материалов, применяющихся в конструкциях солевых печей для рафинирования магния, работающих в газовых фазах над солевыми хлоридными расплавами. Одновременно скорость коррозии выбранных металлов была измерена в этих же расплавах при полном погружении образцов. Составы солевых расплавов для исследования были выбраны исходя из использующихся в настоящее время систем $MgCl_2-KCl-NaCl$ и $MgCl_2-KCl-NaCl-BaCl_2$ [6—8] и возможных к применению при переходе на электролиз магния в электролизерах с биполярными электродами (с повышенным содержанием хлорида кальция), а также в печах ПНР и в современных составах флюсов, содержащих бромид натрия [9—13]. Для определения состава газовой фазы над солевыми расплавами были проведены измерения концентраций хлорида водорода и хлора, а также бромида водорода и брома, выделяемых поверхностью расплавов при продувке над ними влажного воздуха в результате реакций гидролиза и окисления хлоридов и бромидов.

1. Обзор литературы

1.1. Некоторые закономерности коррозионного воздействия солевых хлоридных расплавов на металлы

В работах [14—19] рассмотрен механизм коррозионного разрушения металлов в расплавах хлоридов щелочных и щелочно-земельных металлов. Отмечено, что скорость коррозии металлов в ряду расплавов $LiCl-NaCl-KCl-CsCl$ возрастает, а в ряду расплавов хлоридов щелочно-земельных металлов $MgCl_2-CaCl_2-SrCl_2-BaCl_2$ — убывает.

Понижение скорости растворения железа в ряду расплавов $Mg^{2+} \rightarrow Ca^{2+} \rightarrow Na^+ \rightarrow Ba^{2+}$ объяснено в [15] уменьшением поляризационных свойств в указанном ряду катионов, вследствие чего снижается степень гидролиза соответствующих хлоридов. В работе [16] определена скорость коррозии стали 3 в расплавленных хлоридах щелочных и щелочно-земельных металлов при $t = 850$ °С. Для расплава хлорида калия и расплавов хлоридов эквимольного состава она составила, $г/(м^2 \cdot ч)$: 2,7 (KCl); 0,7 (KCl—NaCl); 0,9 (BaCl₂—KCl); 0,0 (CaCl₂—KCl); 11,3 (MgCl₂—KCl). Повышенная скорость коррозии в расплавленном карналлите (MgCl₂—KCl) объяснена трудностью удаления следов влаги методом вакуумирования.

Зависимость скорости коррозии в солевых расплавах от растворимости в них хлорида водорода установлена авторами [17]. Так, скорость коррозии железа в расплавленном хлориде калия, насыщенном хлористым водородом, в 2 раза выше,

Таблица 1
Растворимость HCl (R_{HCl}) и ее зависимость от температуры (t) в индивидуальных расплавленных солях и эквимольной смеси KCl—NaCl

Соль	$R_{HCl} \cdot 10^7$, моль/(см ³ ·атм), в зависимости от t , °С	$R_{HCl} \cdot 10^7$, моль/(см ³ ·атм)	
		850 °С	1000 °С
MgCl ₂	$R_{HCl} = -0,4779t + 853,37$	447,155	375,47
KCl	$R_{HCl} = -0,012t + 45,393$	35,193	33,393
KCl—NaCl	$R_{HCl} = -0,023t + 37,77$	18,22	14,77
NaCl	$R_{HCl} = 0,011t + 3,8334$	13,1834	14,8334
CaCl ₂	$R_{HCl} = 0,0085t - 4,056$	3,169	4,444
BaCl ₂	$R_{HCl} = 0,0059t - 4,1551$	—	1,7449

чем в расплавленном хлориде натрия при тех же условиях (насыщение HCl и температура). Такая разница в величине скорости коррозии объясняется различной растворимостью хлорида водорода в расплавах.

Растворимость HCl и ее зависимость от температуры [18—24] в индивидуальных расплавленных солях, используемых в магниевой промышленности, показаны в табл. 1.

1.2. Коррозионное воздействие атмосферного воздуха с примесью хлора и хлорида водорода на углеродистую сталь и чугун

Процесс коррозии сталей в воздухе с примесью HCl, Cl₂ и паров воды изучали авторы [4]. Результаты представлены на рис. 2.

Было определено [4], что в атмосфере воздуха с добавками паров воды, хлористого водорода и хлора (наиболее близкой к изучаемым в настоящей работе условиям):

1) скорость коррозии всех исследованных металлических материалов резко возрастает с увеличением температуры;

2) при $t = 500$ °С скорость коррозии углеродистой стали почти не изменяется при повышении концентрации HCl с 0,63 до 3,07 об.% и с одновременным увеличением концентрации паров воды с 2,5 до 15,5 об.%, а в присутствии хлора — несколько возрастает;

3) в изученном авторами [4] интервале концентраций HCl в воздухе величина v_k не зависит от присутствия паров воды;

4) резкое ухудшение коррозионной стойкости углеродистой стали и чугуна при $t = 600$ °С объяс-

няется началом энергичного взаимодействия HCl с образующимися на поверхности испытанных образцов металлов оксидами;

5) разрушение пленок при $t = 600$ °С и, как следствие, резкое ухудшение коррозионной стойкости углеродистой стали и чугуна, по-видимому, связаны с началом энергичного взаимодействия хлорида водорода с оксидами. Хорошую стойкость хромоникелевой стали при этой температуре можно объяснить защитным действием образующейся пленки NiCl₂. Однако при $t = 700$ °С скорость коррозии нержавеющей стали резко увеличивается.

Известна также работа по исследованию скорости коррозии металлов в газовой фазе над соевыми расплавами магниевого производства [25]. В ней изучалось влияние условий работы отдельных узлов печи непрерывного рафинирования магния, в основном колокола и чехлов термодар, на ее продолжительность работы. Испытания печи проводили в 3 периода длительностью соответственно 30, 43 и 62 дней.

Второй период (43 дня) характерен самым высоким содержанием хлористого магния в электролите (пусковой период — 42,2 % MgCl₂; рабочий период — 23,2 % MgCl₂). В последующих испытаниях содержание MgCl₂ в солевом расплаве было снижено до 19 % в пусковой период и до 13 % — в рабочий.

В результате проведения испытаний были сделаны выводы о том, что стойкость металлических деталей печи, работающих в зоне электролит—газ, очень сильно зависит от содержания MgCl₂. Металлические детали и части конструкций, полностью погруженные в электролит, интенсивной коррозии не подвергаются и могут быть изготовлены из стали 3.

Имеющихся данных о коррозионной стойкости углеродистой стали и чугуна, испытываемых в газовой фазе над соевыми хлоридными расплавами, контактирующими с атмосферным воздухом, содержащим газообразные продукты гидролиза и окисления хлорида магния, пары солей и влагу воздуха при $t = 700$ °С, недостаточно даже для ориентировочного расчета срока службы деталей, изготовленных из этих материалов.

Для защиты от газовой коррозии металлов наиболее часто применяют защитные покрытия. В целях предотвращения их отслаивания от малоуглеродистых сталей разработаны различные варианты термодиффузионного нанесения алюминиевого, хромового или кремниевого слоев.

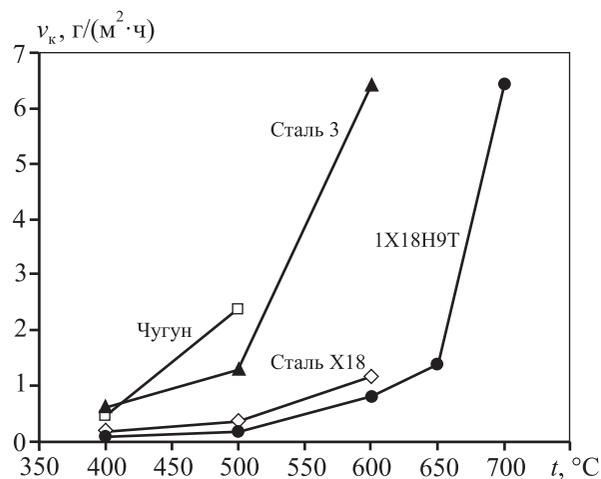


Рис. 2. Скорость коррозии (v_k) металлов в воздухе, содержащем 0,63 об.% HCl и 2,5 об.% H₂O

Для проверки эффективности защиты от коррозии нами был выбран вариант покрытия, создаваемого нанесением слоя алюминия с последующей термообработкой при $t = 850$ °С в течение 6 ч (алитирование). Такая обработка позволяет получить плотный диффузионный слой Fe—FeAl—Al₂O₃ на наружной поверхности стального элемента. Этот диффузионный слой, в частности его часть, состоящая из FeAl—Al₂O₃, является инертным, прочным и равномерным, обеспечивает отличную защиту стальных элементов от коррозии при повышенных температурах и значительном содержании хлористого водорода в атмосфере. Одна из целей настоящей работы — испытать такое защитное покрытие в указанных выше условиях. Далее такое защитное покрытие будем называть алитированным.

2. Методики исследований

В данной работе ставилась задача исследования состава газовой среды над солевыми расплавами при продувке над поверхностью расплава влажного воздуха и изучения скорости коррозии металлических образцов в аналогичных условиях с контролем состава газовой фазы над расплавом.

2.1. Методика приготовления солевых расплавов

Сплавы солей для исследований готовились по методике, опубликованной в [26]. Использовались следующие соли:

- бария хлорид Ч (ГОСТ 4108-72);
- кальция хлорид безводный Ч (ТУ 6-09-47) (Кирово-Чепецкий химкомбинат, Кировская обл.), основное вещество — не менее 97,0 %;
- магния хлорид безводный титанового производства, 99,5 % MgCl₂;
- калия хлорид Ч (ГОСТ 4234-77);
- натрия хлорид Ч (ГОСТ 4233-77);
- натрия бромид, NaBr > 99,5 % (Dead Sea Magnesium Ltd, Израиль).

Навески солей загружали в кварцевый стакан, расплавляли и нагревали до 700 °С. При этой температуре расплав барботировали хлоридом водорода 40 мин. Далее отстаивали расплав 30 мин и сливали прозрачный расплав без видимых частиц осадка в кварцевую изложницу. Придонную часть расплава с осадком выливали отдельно и выбрасывали. Приготовленный таким образом сплав солей использовали для опытов по определению состава газовой фазы над расплавом и коррозионных ис-

пытаний металлических образцов в газовой фазе над расплавом и в расплаве.

2.2. Методика изучения состава газовой фазы над расплавами без металлических образцов

Воздух из технической сети после редуцирования подвергался сначала осушке в поглотителях с фосфорным ангидридом (P₂O₅), а затем увлажнению в термостатированном барботере с насыщенным раствором хлорида калия. Влажность воздуха, получаемая в установке увлажнения, составила 19 г/м³ (82,6 отн.% при $t = 25$ °С). Для контроля влажности воздуха применяли гигрометр «Testo 454» (Testo SE & Co. KGaA, Германия) с точностью ±2 % относительной влажности.

В работе использовали кварцевый стакан (наружный диаметр — 105 мм, толщина стенки — 1,5 мм, высота — 750 мм) из прозрачного кварцевого стекла (в дальнейшем — реактор), в котором выполняли плавление предварительно приготовленных сплавов солей, проводили опыты по гидролизу солей и коррозионные испытания металлических образцов.

Заранее приготовленный сплав солей заданного состава массой 950 г расплавлялся в реакторе, установленном в шахтную печь. Для опытов с бромсодержащим расплавом внутри кварцевого реактора размещался тигель из стеклоуглерода марки SIGRADUR® G диаметром 90 мм и высотой 200 мм, в котором происходило плавление солей. Реактор с расплавом закрывался резиновой пробкой с проходящими через нее кварцевыми трубками для ввода и вывода газов и термопарным чехлом. Выходной конец трубки для ввода газов располагался на расстоянии 15 мм от поверхности расплава, а термопарный чехол с хромель-алюмелевой термопарой погружался в расплав. Температура расплава поддерживалась автоматически с помощью тиристорного регулятора силы тока по сигналу от термопары, измерительный спай которой находился в расплаве. Через реактор с расплавом продувался увлажненный воздух с постоянным расходом (2,061 л/мин), контролируемым по ротаметру РС-3а, и постоянной влажностью (19 г/м³), достигаемой путем предварительной осушки воздуха в поглотителях с фосфорным ангидридом (P₂O₅) с последующим увлажнением в термостатированном барботере с насыщенным раствором хлорида калия. Продувка увлажненного воздуха через реактор проводилась в течение 6 ч.

Выходящие из реактора газы пропускались сначала через охлаждаемый во льду конденсатор, а затем через поглотитель хлора (барботер с раствором KI) и 3 поглотителя с раствором КОН. Собирающийся за время опыта в конденсаторе раствор соляной кислоты выливался в поглотительный раствор КОН. В опытах с расплавами, содержащими бромид натрия, конденсат HBr сливался (с помощью делительной воронки) в раствор КОН, а конденсат элементарного Br₂ — в поглотительный раствор KI.

После проведения опыта объединенную пробу поглотительного раствора КОН титровали кислотой и определяли остаточную концентрацию КОН. Поглотительный раствор KI титровали раствором Na₂S₂O₃ (в качестве индикатора использовали крахмал) для оценки концентрации I₂, а также раствором щелочи (NaOH) с универсальным индикатором (60 % метиловый красный + 40 % метиловый голубой) для определения концентрации хлорида водорода.

По результатам химического анализа поглотительных растворов до и после опыта устанавливали массы уловленного хлора или брома и хлорида водорода или бромида водорода, по которым рассчитывали соответствующие концентрации в газовой фазе над расплавом:

$$C = M/V \text{ [г/м}^3\text{]},$$

где M — масса уловленного хлора, брома, хлорида или бромида водорода, г; V — объем воздуха, продутый через реактор, м³.

2.3. Методика коррозионных испытаний

Для исследований были выбраны следующие материалы: углеродистая сталь марки Ст. 3, чугун СЧ15 и углеродистая сталь Ст. 3 с алитированным покрытием. Состав стали и чугуна приведен в табл. 2.

Методом алитирования были приготовлены три вида образцов стали с толщиной защитного слоя 0,2, 0,5 и 1,0 мм.

Взвешивание образцов выполняли с помощью весов с точностью взвешивания $\pm 0,0001$ г.

Для опытов использовали кварцевый стакан $\varnothing 105 \times 750 \times 1,5$ мм из прозрачного кварцевого стекла (в дальнейшем — реактор), в котором осуществляли плавление солей и коррозионные испытания образцов. Для расплава с бромидом натрия внутрь реактора вставлялся тигель $\varnothing 98 \times 200$ мм из стеклоуглерода.

Температуру расплава измеряли потенциометром КСП4 в комплекте с термопарой ХА. Диапазон измерения температур был 0—1100 °С, основная погрешность прибора $\pm 0,5$ %.

Концентрации веществ в выходящих из реактора газах определялись так же, как в п. 2.2.

Скорость коррозии образцов каждого исследуемого конструкционного материала оценивали гравиметрическим методом [27]. В экспериментах рассматривали два различных варианта расположения образцов в реакторе:

— в газовой фазе над расплавом на расстоянии 25 мм от его поверхности (рис. 3);

— при полном погружении в расплав.

Температуру расплавов поддерживали на уровне 700 ± 5 °С. Время испытаний — 6 ч.

Образцы были изготовлены одинакового размера 30×55 мм: стальные — из одного листа стали толщиной 1,5 мм, чугунные — из одной отливки толщиной 10 мм. В образцах, предназначенных для испытаний в воздухе над расплавом, просверливались отверстия $\varnothing 6$ мм на расстоянии 8 мм от края образца.

Образцы перед каждым опытом шлифовали шлифовальной бумагой (сначала грубой, затем мелкой) до получения гладкой поверхности. Все они (за исключением образцов углеродистой стали с защитным покрытием, которые не шлифовали) имели одинаковую шероховатость поверхности. Затем выполняли клеймение образцов и измерение геометрических размеров штангенциркулем с точностью измерения $\pm 0,05$ мм. Каждый размер измеряли в 3 различных точках с точностью до 0,05 мм и брали средний результат для расчета площади поверхности каждого образца. Непосредственно перед началом опыта образцы промывали

Таблица 2

Химический состав, %, образцов стали и чугуна

Материал	C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	Cu	As	Fe _{ост}
Ст. 3	0,18	0,57	0,11	0,04	0,05	0,30	0,30	0,30	0,08	98,07
Чугун СЧ15	3,60	0,65	2,20	0,20	0,15	—	—	—	—	93,20

сначала горячим содовым раствором, затем горячей водой и ополаскивали дистиллированной водой, после чего высушивали (при $t = 60\pm 80^\circ\text{C}$), охлаждали и взвешивали с точностью до 0,0001 г.

Для предотвращения электрического контакта между образцами в газовой фазе они подвешивались на кварцевой трубке $\varnothing 5,8$ мм, сквозь которую была пропущена нихромовая проволока $\varnothing 1,5$ мм (см. рис. 3). Между образцами на кварцевую трубку надевались кварцевые бусы $\varnothing 8$ мм длиной 10 мм.

Подготовленная таким образом подвеска с образцами подвешивалась на крючок, приваренный на термопарном чехле. Затем нихромовую проволоку изгибали таким образом, чтобы образцы не касались стенок реактора, термопарного чехла или трубки для ввода воздуха. При отработке методики было выяснено, что для получения удовлетворительной сходимости результатов параллельных опытов допуск при определении расстояния от поверхности расплава до нижнего края образцов не должен превышать ± 1 мм. То есть необходимо очень тщательное измерение уровня расплава и длины подвески при размещении образцов. На практике уровень расплава ($t = 700^\circ\text{C}$) измерялся путем кратковременного погружения в него термопарного чехла (на реактор с расплавом устанавливалась резиновая пробка с чехлом). При этом на чехле намерзал слой солевого расплава, указывающий уровень расплава. После этого тщательно регулировалась длина подвески образцов таким об-

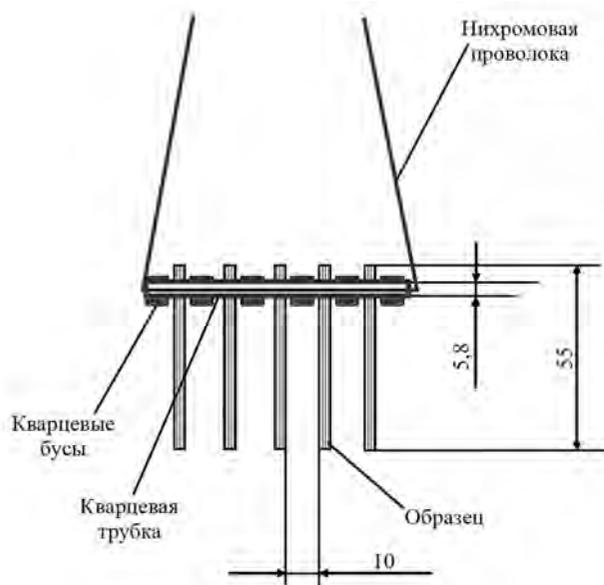


Рис. 3. Подвеска образцов для коррозионных испытаний в газовой фазе над расплавом

разом, чтобы расстояние от поверхности расплава до нижнего края образцов составляло 25 ± 1 мм.

После проведения испытаний подвеску с образцами извлекали из реактора и сразу, пока они не остыли, очищали их от продуктов коррозии (окалины, пропитанной расплавленными хлоридами), которые в горячем состоянии очень легко отделялись (при легком прикосновении ножа или постукивании образцов об изложницу). После очистки образцы промывали обильным количеством водопроводной воды, обваливали в порошке соды (Na_2CO_3) и шлифовали губкой с содой для удаления остатков окалины и нейтрализации следов сильно гигроскопичных хлоридов (таких, как FeCl_2 , FeCl_3 , MgCl_2 , CaCl_2). После этого образцы промывали водопроводной водой, ополаскивали дистиллированной водой и высушивали при $t = 60\pm 80^\circ\text{C}$. Высушенные образцы взвешивали.

Расположение образцов при испытании в реакторе показано на рис. 4. В расплаве образцы устанавливались на подставке из кварцевой трубки в прорезанные для них пазы. Подставка с образцами погружалась в расплав длинными (1000 мм) клещами, которые после прогрева (во избежание примерзания к ним образцов) извлекались.

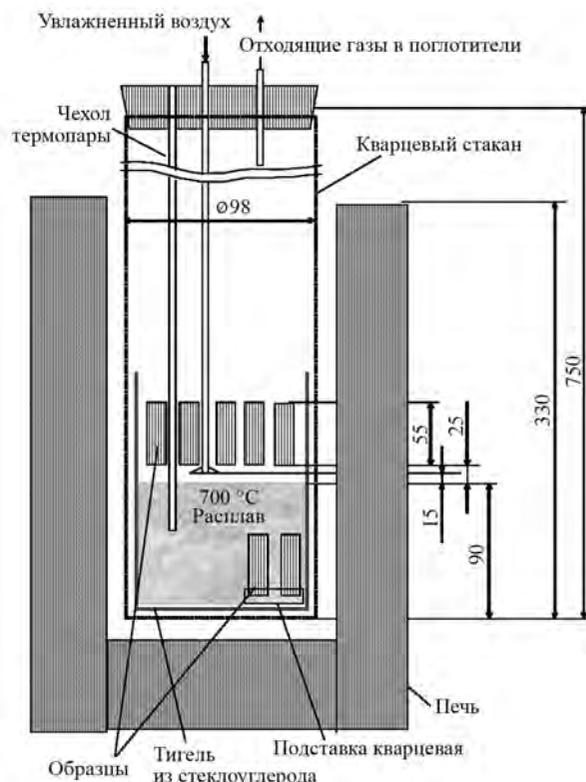


Рис. 4. Схема размещения образцов в реакторе при коррозионных испытаниях стали и чугуна

В каждом опыте испытывалось по 5 образцов неалитированной стали в газовой фазе и по 2 образца этой стали в расплаве, а также по 2 образца чугуна и алитированной стали в газовой фазе и в расплаве. Для определения воспроизводимости получаемых значений скорости коррозии большая часть опытов проведена по 2—3 раза. Сходимость результатов повторных и параллельных (в одном опыте) измерений v_k в газовой фазе составила максимально $\pm 25\%$, в среднем $\pm 15\%$, а в расплавах этот показатель равен $\pm 5\%$. Так как значения скорости коррозии алитированных образцов (параллельных — в одном опыте) были близки (± 5 отн.%), независимо от толщины покрытия, то для них в табл. 3 приводятся результаты v_k без ука-

зания толщины покрытия. В разд. 3 представлены средние значения v_k по всем испытанным образцам. Из-за нехватки материала для изготовления образцов, особенно алитированной стали, в некоторые составы расплавов загружались только образцы из стали 3 и чугуна.

3. Результаты коррозионных испытаний в лабораторных условиях

В табл. 3 представлены составы солевых расплавов, содержание HCl и Cl₂ в газовой фазе над расплавами при продувке над ними увлажненного воздуха (19 г/м³) с расходом 2,0614 л/мин в течение 6 ч при 700 °С, результаты определения состава га-

Таблица 3
Составы солевых расплавов, содержание HCl и Cl₂ в выходящих из реактора газах при 700 °С и результаты коррозионных испытаний образцов, полностью погруженных в расплав, а также находящихся в газовой фазе над расплавом

Состав расплава, мас. %				Содержание в газовой фазе без металлических образцов, г/м ³		Скорость коррозии, г/(м ² ·ч)						Содержание в газовой фазе при коррозионных испытаниях, г/м ³	
						Сталь 3		Чугун СЧ15		Сталь 3 алитированная		HCl	Cl ₂
MgCl ₂	KCl	NaCl	CaCl ₂	HCl	Cl ₂	Газовая фаза	Расплав	Газовая фаза	Расплав	Газовая фаза	Расплав		
Влажный воздух 19 г _{H₂O} /м ³						—	—	15,5	—	10,4	—	1,6	—
0	56	44	0	1,64	0,00	42,0	1,1	18,1	1,4	—	—	0,40	0,22
5	55	40	0	3,70	0,04	82,5	1,9	49,5	—	—	—	3,93	0,45
10	60	30	0	5,95	0,16	122,8	3,2	76,7	1,1	3,1	27,4	6,50	1,10
15	60	25	0	9,13	0,26	176,8	7,5	141,3	3,7	—	—	12,00	2,03
10	50	30	10	9,19	0,21	117,4	2,7	108,3	2	6,8	29,2	10,80	2,39
10	50	15	25	9,20	0,19	99,0	4,5	83,5	9,9	—	—	13,73	2,45
10	32,5	32,5	25	7,05	0,10	91,3	1,6	35,8	1,4	6,6	—	12,88	1,91
10	15	50	25	6,28	0,09	53,3	1,0	70,5	0	8,4	31	11,94	2,50
10	0	65	25	7,02	0,09	60,2	1,4	—	—	—	—	13,92	2,60
10	50	0	40	9,56	0,24	126,3	1,7	111,2	—	—	—	15,87	2,42
10	25	25	40	9,71	0,27	86,2	0,8	142,8	—	—	—	10,91	2,18
10	0	50	40	7,40	0,13	62,4	0,1	62,7	0,4	3,9	10,6	9,42	1,79
15	25	25	35	9,10	0,17	200,9	6,6	103,7	2,8	9,1	28,7	15,40	2,30
10	60	20	10BaCl ₂	3,94	0,04	69,1	2,9	61,7	2,2	4,8	21,1	5,22	1,19
10	45	20	25NaBr	2,44*	0,24**	83,5	3,5	124,2	7,6	2,7	9,4	7,1*	3,7*

* HBr + HCl

** Cl₂ + Br₂

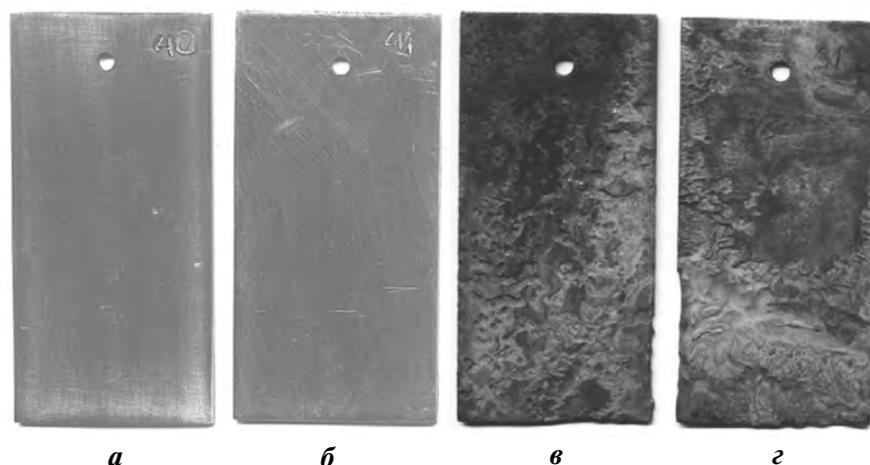


Рис. 5. Образцы 1 (а, в) и 2 (б, г) углеродистой стали до (а, б) и после (в, г) испытания в газовой фазе над расплавом 10%MgCl₂ + 30%NaCl + 60%KCl в течение 6 ч

зовой фазы при коррозионных испытаниях и скорости коррозии металлических образцов, находящихся в газовой фазе над солевыми расплавами и в расплавах при продувке влажного воздуха с такими же параметрами, как указано выше.

Для лучшего представления о коррозионном воздействии газовой фазы на образцы из стали без покрытия на рис. 5 показаны фото образцов до и после испытания.

4. Определение скорости коррозии образцов стали в солевой печи для рафинирования магния

Образцы углеродистой стали и алитированной стали — с защитным покрытием, получаемым пропиткой стали в алюминиевом расплаве с последующей выдержкой на воздухе при $t = 850$ °С, были испытаны также в газовых фазах подсводового пространства и центральной солевой шахты солевой печи для рафинирования магния на одном из титаномагниевого комбинатов [28].

В подсводовом пространстве над поверхностью расплавленного магния периодически (10 раз за 8 ч) распыляется порошкообразный бариевый флюс через две специальные форсунки, расположенные в люках перекрытия. Состав флюса, мас. %: MgCl₂ — 44, KCl — 40, NaCl — 6, BaCl₂ — 8, CaF₂ — 2. Распыление производится сжатым аргоном. Продолжительность одной операции распыления составляет 20—40 с. В результате поверхность расплавленного магния защищается от окисления пленкой расплавленного флюса. Температура магния в период испытаний составляла 700—720 °С.

Вследствие негерметичности конструкции перекрытия печи (из-за прохождения сквозь него через соответствующие люки труб для выборки магния-восстановителя и слива магния-сырца, чехлов для термопар и стержней контактного уровнемера, а также размещения 4 люков для обслуживания электродов) горячие газы из подсводового пространства постоянно улетучиваются в атмосферу, а из нее взамен поступает воздух.

Образцы на нихромовой проволоке диаметром 5,5 мм завешивались в люк уровнемера так, чтобы расстояние от нижнего конца образца до максимального уровня расплава составляло 100 мм. Температура ~650 °С в зоне размещения образцов в период испытания была зафиксирована показаниями потенциометра с хромель-алюмелевой термопарой (в стальном чехле), приподнятой над поверхностью расплава на 100 мм. Время выдержки образцов в газовой фазе подсводового пространства печи над расплавленным магнием — 67 ч.

Газовая фаза центральной солевой шахты печи отличается по составу от таковой в подсводовом пространстве. В шахте газовая среда (воздух) соприкасается с поверхностью солевого расплава, на которой практически отсутствует металлический магний. Распыление флюса в шахте не производится. Температура в зоне испытания образцов выше, чем в подсводовом пространстве, на ~10÷20 °С вследствие того, что газовая среда соприкасается с солевым расплавом, температура которого выше, чем температура магния. Температура солевого расплава во время испытаний находилась в пределах 720—740 °С. Потенциометр с термопарой (в стальном чехле), приподнятой над поверхностью

Таблица 4
Скорость коррозии образцов стали 3 с защитным алитированным покрытием и без него

Образец	Скорость коррозии, г/(м ² ·ч)	
	в подсводовом пространстве в течение 67 ч	в шахте в течение 163 ч
Ст. 3 без покрытия	28,5	8,07
Ст. 3 без покрытия	30,1	10,00
Ст. 3 с покрытием 0,2 мм	1,9	2,92
Ст. 3 с покрытием 0,5 мм	1,4	1,13
Ст. 3 с покрытием 1,0 мм	3,5	1,05
Титан (BT1-0)	—	8,71

солевого расплава в шахте на 100 мм, регистрировал температуру 670 °С.

Образцы для испытаний в шахте помещались в корзину, изготовленную из нержавеющей стали, которая подвешивалась на расстоянии 100 мм от максимального уровня солевого расплава.

Время выдержки образцов в газовой фазе шахты над соевым расплавом — 163 ч. Состав солевого расплава в период испытаний, мас. %: MgCl₂ — 9,8, KCl — 63,2, NaCl — 24, BaCl₂ — 2,1, CaF₂ — 0,9.

Результаты определения скорости коррозии образцов углеродистой стали без покрытия и с защитным покрытием в газовых фазах подсводового пространства приведены в табл. 4.

5. Результаты рентгеноструктурного и металлографического анализов образцов

Из пластин стали с покрытием готовили образцы размером 20×30 мм для рентгеноструктурного

анализа и металлографические шлифы поперечного сечения образцов. Для выявления микрорельефа применяли химическое травление образцов (азотная кислота / плавиковая кислота / вода — 30/70/300 частей).

Рентгеноструктурный анализ проводили на поверхности образцов с помощью рентгеновского дифрактометра ДРОН-0,5 (НПП «Буревестник», г. Санкт-Петербург).

Металлографические исследования выполнены микроскопом МБС-9 (Новосибирский приборостроительный завод) на поверхности и в поперечном сечении образцов. Определен фазовый состав слоев покрытий и измерена их толщина (табл. 5).

Исходные образцы. Покрытие исходных образцов состоит из трех слоев — верхнего (основа — Al₂O₃), переходного (FeAl, Fe, Al) и диффузионного. На поверхности покрытия равномерно распределены зерна Al₂O₃ размером от 20 до 125 мкм, поры между ними заполнены мелкодисперсными частицами железа, в отдельных порах — Fe₂O₃ и FeO. При высоте покрытия $h = 0,2$ мм верхний (поверхностный) слой содержит один монослой зерен Al₂O₃ толщиной 0,05 мм. При $h = 0,5$ мм средний размер поверхностного слоя — 0,1 мм, для $h = 1,0$ мм — 0,125 мм.

Фазовый состав переходного слоя — FeAl, Fe, Al. Его толщина составляет 0,2, 0,25, 0,375 мм для покрытий с $h = 0,2, 0,5$ и 1,0 мм соответственно.

Диффузионный слой (между переходным слоем и металлом) не имеет резкой границы, его толщина 0,05—0,1 мм.

Образцы после испытания в ПНР. На поверхности образцов сохранился поверхностный слой зерен Al₂O₃. Их плотность при $h = 0,2$ и 0,5 мм неравномерна. Поры между зёрнами имеют размеры 0,5—2 мм для образца с $h = 0,2$ мм и размеры 0,5 мм

Таблица 5
Результаты определения фазового состава слоев покрытия и их размеров

Образец	Толщина покрытия (h), мм					
	0,2		0,5		1,0	
	Верхний слой	Переходный слой	Верхний слой	Переходный слой	Верхний слой	Переходный слой
	Фазовый состав основы					
	Al ₂ O ₃	FeAl, Fe, Al	Al ₂ O ₃	FeAl, Fe, Al	Al ₂ O ₃	FeAl, Fe, Al
Толщина слоя						
Исходный	0,05	0,2	0,1	0,25	0,125	0,375
После испытания в ПНР	0,05	0,2	0,05	0,25	0,1	0,375

при $h = 0,5$ мм. Для образца с толщиной покрытия 1,0 мм существенных изменений в поверхностной плотности зерен не обнаружено. Поры между зернами заполнены продуктами коррозии. На поперечном сечении образцов в промежуточном слое наблюдается коррозия в зонах разрушения поверхностного слоя зерен Al_2O_3 .

6. Обсуждение полученных результатов

Данные табл. 3 показывают, что определенная в лабораторных условиях скорость коррозии углеродистой стали в газовой атмосфере над расплавом, содержащей агрессивные газы O_2 , H_2O , HCl , Cl_2 и пары солей $MgCl_2$, KCl , $NaCl$, в 10–100 раз превосходит скорость коррозии образцов в расплавах того же состава.

В настоящей работе при более низкой температуре получены более высокие скорости коррозии в расплаве эквимольного состава $KCl-NaCl$ (см. табл. 3), чем в [17], что можно объяснить воздействием паров воды, продуваемых в составе воздуха над поверхностью расплава, и растворением хлорида водорода в расплаве, выделяющемся при гидролизе хлоридов натрия и калия.

В расплавах тройной системы $MgCl_2-KCl-NaCl$ наблюдается пропорциональная зависимость между скоростью коррозии в расплаве и концентрацией хлорида магния.

Из приведенных в табл. 3 данных видно, что скорости коррозии чугуна и углеродистой стали в расплавах системы $MgCl_2-KCl-NaCl$ в области концентраций $MgCl_2$ от 0 до 15 % и в газовой фазе над ними увеличиваются практически прямо пропорционально повышению концентрации $MgCl_2$. Это согласуется с данными работ [14–17].

Как следует из табл. 1, растворимость хлорида водорода уменьшается в ряду расплавленных хлоридов магния, калия, натрия, кальция и бария. В полученных результатах определения скорости коррозии образцов стали и чугуна без защитного покрытия в солевых расплавах наблюдается аналогичная зависимость — понижение скорости коррозии в расплавах с одинаковым содержанием хлорида магния при увеличении концентрации хлорида кальция или бария, что можно объяснить уменьшением растворимости хлорида водорода в солевом расплаве.

Скорость коррозии в газовой фазе над расплавами и в расплавах системы $10\%MgCl_2-KCl-NaCl-$

$CaCl_2$ при постоянных концентрациях $CaCl_2$ (25 и 40 %), по данным табл. 3, снижается при уменьшении концентрации хлорида калия при одновременном повышении содержания хлорида натрия. В известной степени это согласуется с выводами авторов работы [16], которые изучали растворение железа в расплавленных солевых эвтектиках хлоридов магния и калия, кальция и натрия, бария и калия и установили понижение скорости растворения железа в указанном ряду расплавленных галогенидов.

Явной зависимости скорости коррозии от концентрации HCl в выходящих из реактора газах не выявлено. Видимо, это может быть объяснено тем, что хлорид водорода расходуется на хлорирование железа и его оксидов, изменяя при этом состав газовой фазы. Если проанализировать данные по гидролизу $MgCl_2$ -содержащих расплавов одинакового состава, то концентрации хлорида водорода в опытах по определению скорости коррозии выше, чем в опытах по определению состава газов над поверхностями солевых расплавов аналогичных составов (см. табл. 3).

При сравнении полученных данных проявляется четкая разница в зависимостях концентрации хлора от концентрации хлорида водорода. При коррозионных испытаниях стальных и чугунных образцов концентрации хлора в газовой фазе в несколько раз выше, чем в опытах по определению интенсивности выделения галогенсодержащих газов поверхностями солевых расплавов (рис. 6).

Увеличение концентрации хлора можно объяснить протеканием реакций, влияющих на состав газовой фазы. На поверхности углеродистой стали

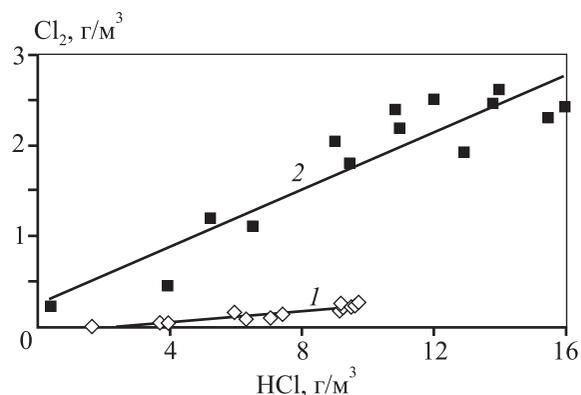
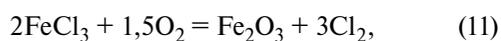
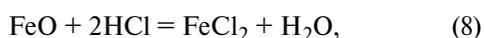
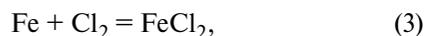
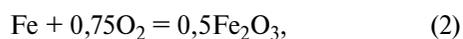
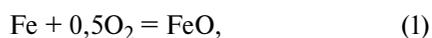


Рис. 6. Зависимости концентраций хлора от концентрации хлорида водорода в опытах по гидролизу расплавов (1) и при коррозионных испытаниях стали и чугуна (2)

при $t = 640\div 700$ °С во влажном воздухе над солевым расплавом возможно протекание следующих реакций [29]:



Так как температура разложения оксихлорида железа 525 °С, то он разлагается в момент образования:



По данным [30—33], реакции (1)—(4) идут нацело при любой температуре, процесс лимитируется доставкой молекул кислорода и хлора к поверхности железа через пленку продуктов реакции.

Реакции (5) и (6) протекают нацело при $t > 350$ °С. При повышенной температуре одновременно проходят реакции (9) и (10).

При температуре до 250 °С FeCl_2 взаимодействует с воздухом и водяными парами с образованием Fe_2O_3 по реакции (6), при более высоких температурах — с образованием Fe_3O_4 по реакции (7).

Для реакций (8) и (13), в случае небольших концентраций HCl (4 об.%), процесс гидрохлорирования начинается при $t = 650\div 700$ °С.

Реакция (11) начинается при $t = 395$ °С и при $t = 700\div 800$ °С идет до конца.

Степень разложения FeCl_3 по реакции (12) при температуре 600 °С составляет 4,6 %, при $t = 700$ °С — 4,18 %.

Температура плавления FeCl_2 равна 677 °С, давление паров FeCl_2 при $t = 699$ °С — 12,2 мм рт. ст. Температура кипения FeCl_3 — 320 °С. Судя по отсутствию на стенках реактора и в возгонах следов соединений железа, пары FeCl_2 (давление которых при 700 °С достигает 12 мм рт. ст.) и FeCl_3 полностью гидролизуются на поверхности образцов.

Итогом взаимодействия железа, хлористого водорода, воды и кислорода воздуха по реакциям (5), (11) и (12) в рассматриваемых условиях является выделение хлора в количестве большем, чем по реакции [29]



что подтверждается данными о повышенной концентрации хлора в газовой фазе над расплавом, наблюдаемыми в ходе коррозионных испытаний, по сравнению с результатами опытов по гидролизу расплавов (см. рис. 6).

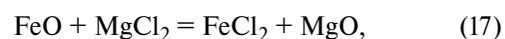
При сравнении концентраций хлорида водорода над расплавами без стальных образцов (гидролиз) и при коррозионных испытаниях отмечено, что интенсивность образования HCl в присутствии железа намного выше (рис. 7, а).

В случае расплавов с NaBr в газовой фазе измерялось суммарное содержание хлорида и бромида водорода.

Результатом взаимодействия по реакциям (7) и (14) является увеличение концентрации хлорида водорода в газовой фазе над MgCl_2 -содержащими расплавами при проведении коррозионных испытаний по сравнению с опытами по гидролизу этих же расплавов, что подтверждается экспериментальными данными.

Растворимость Fe^{3+} в расплавленных KCl , NaCl и их эквимольной смеси, находящихся в контакте с металлическим железом, измерена в работе [31]. О существовании FeOCl (см. реакции (13), (14)) в солевом расплаве хлоридов щелочных и щелочно-земельных металлов указывается в [29].

Продукты коррозии железа отваливаются с поверхности образцов и реагируют с расплавленным хлоридом магния [29]:



Хлориды железа в условиях опытов реагируют с кислородом по реакциям (5) и (11).

При сравнении концентраций хлора над расплавами без стальных образцов (гидролиз) и при

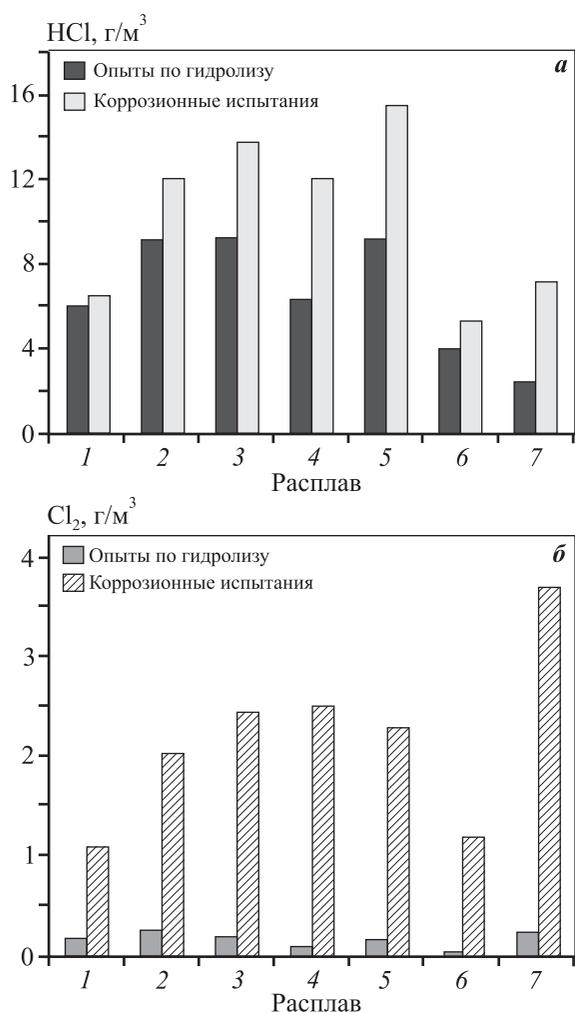


Рис. 7. Содержание HCl (а) и Cl₂ (б) в газовой фазе над расплавами в опытах по гидролизу (без металлических образцов) и при коррозионных испытаниях стальных образцов
 1 – 10MgCl₂–60KCl–30NaCl
 2 – 15MgCl₂–60KCl–25NaCl
 3 – 10MgCl₂–50KCl–15NaCl–25CaCl₂
 4 – 10MgCl₂–15KCl–50NaCl–25CaCl₂
 5 – 15MgCl₂–25KCl–25NaCl–35CaCl₂
 6 – 10MgCl₂–60KCl–20NaCl–10BaCl₂
 7 – 10MgCl₂–45KCl–20NaCl–25NaBr

коррозионных испытаниях установлено, что интенсивность образования Cl₂ в присутствии железа над солевыми расплавами в несколько раз выше (рис. 7, б). Для расплавов с NaBr в газовой фазе измерялось суммарное содержание хлора и брома.

Увеличение концентрации хлора в газовой фазе над расплавами со стальными образцами подтверждает прохождение реакций (5), (11) и (12) с высокой скоростью.

Коррозионная активность газовой фазы над расплавом с бромидом натрия приблизительно

но равна таковой в случае расплавов с таким же (25 %) содержанием хлорида кальция. Образцы в расплаве с бромидом натрия корродировали с большей скоростью, чем в расплавах с хлоридом кальция. Учитывая то, что бромид натрия добавляется для увеличения плотности расплава и для получения равной плотности расплава его требуется такое же количество, как и хлорида кальция, то для обеспечения меньшего коррозионного воздействия на металлические конструкции в расплавах предпочтительнее использование в них хлорида кальция, поскольку скорость коррозии стали будет меньше.

Полученные результаты коррозионных испытаний образцов углеродистой стали с защитным покрытием и без такового в газовой фазе печи непрерывного рафинирования (см. табл. 4) показывают, что защитное покрытие уменьшает скорость коррозии в газовой фазе в 6–10 раз по сравнению с непокрытыми образцами. Меньшую скорость коррозии стальных образцов в газовой фазе печи для рафинирования магния, по сравнению с образцами над близким по составу расплавом 10%MgCl₂–60%KCl–20%NaCl–10%BaCl₂, по результатам лабораторных испытаний, можно объяснить меньшей кратностью воздухообмена с атмосферой в подсводовом пространстве печи по сравнению с условиями в лабораторном реакторе (2,061/5,8 = 0,36).

При сравнении скорости коррозии образцов стали в газовых фазах подсводового пространства и шахты (см. табл. 4) можно заключить, что в первом случае v_k выше (как для образцов с покрытием, так и без такового). Это происходит вследствие того, что в подсводовом пространстве производится распыление порошкообразного флюса, плавящегося на поверхности магния и подвергающегося гидролизу и окислению соответственно парами воды и кислородом, проникающими через неплотности перекрытия. Так как в составе флюса более высокое (44 %) содержание хлорида магния, по сравнению с рабочим солевым расплавом печи для рафинирования магния (10±2 %), то и скорость коррозии в подсводовом пространстве выше, что согласуется с полученными результатами лабораторных испытаний.

Результаты рентгеноструктурного анализа защитного покрытия на образцах стали до и после испытаний показывают, что покрытие стойко в условиях газовой фазы печи для рафинирования магния в течение по крайней мере 7 суток. Для определения стойкости покрытия в более длитель-

ные сроки требуется проведение дополнительных исследований.

По полученным значениям v_k у образцов стали с защитным покрытием ($1,9\text{--}2,9$ г/(м²·ч)) эти образцы по их коррозионной стойкости можно классифицировать как слабо устойчивый материал ($0,9\text{--}4,5$ г/(м²·ч) по шкале коррозионной стойкости материалов ГОСТ 13819).

Новым в данной работе является экспериментальное подтверждение влияния железа и продуктов его коррозии на состав газовой фазы над солевыми MgCl₂-содержащими расплавами, а также предположение о каталитическом ускорении гидролиза хлорида магния соединениями железа. Также впервые измерена скорость коррозии углеродистой стали, серого чугуна и стали с алюминидным покрытием в газовой фазе над расплавом промышленной солевой печи непрерывного рафинирования магния.

Выводы

1. Железо и продукты его коррозии реагируют с хлоридом водорода с образованием хлоридов железа и гидроксихлорида железа, которые каталитически ускоряют реакции гидролиза хлорида магния и повышают интенсивность выделения хлорида водорода и хлора в газовой фазе над хлоридными MgCl₂-содержащими расплавами, по сравнению с солевыми расплавами такого же состава, но без примесей соединений железа.

2. Скорость коррозии углеродистой стали и серого чугуна в газовой фазе над солевым расплавом, близким к электролиту магниевых электролизеров, содержащим 10—15 % MgCl₂, 60 % KCl, 25—30 % NaCl, увеличивается в среднем в 10 раз по сравнению со скоростью коррозии во влажном воздухе.

3. Скорость коррозии углеродистой стали марки Ст. 3 и чугуна марки СЧ15 в газовой фазе в 10—100 раз превышает таковую в солевых расплавах.

4. Скорости коррозии в газовой фазе над хлоридными расплавами и в самих этих расплавах для углеродистой стали марки Ст. 3 и чугуна марки СЧ15 практически равны.

5. Скорость коррозии алитированных образцов стали 3 и чугуна марки СЧ15 в газовой фазе над расплавами в несколько раз меньше, чем образцов без покрытия.

6. Скорость коррозии алитированных образцов в исследованных солевых расплавах больше, чем

непокрытых, вследствие растворения алюминия из покрытия.

7. Для увеличения срока службы представляется целесообразным алитирование частей металлоконструкций печей, эксплуатирующихся в газовой фазе над солевым расплавом, в частности металлических деталей перекрытия, чугунной или стальной центральной шахты солевой печи для рафинирования магния, крышек люков, контактных уровнемеров и стальных чехлов для термопар.

Литература/References

1. *Москвитин В.И., Николаев И.В., Фомин Б.А.* Metallurgy of light metals. М.: Интермет Инжиниринг, 2005. С. 312—324.
Moskvitin V.I., Nikolaev I.V., Fomin B.A. Metallurgy of light metals. Moscow: Intermet Inzhiniring, 2005. P. 312—324 (In Russ.).
2. *Дьяченко А.Н., Крайденко Р.И., Курченко Е.И.* Коррозионная стойкость металлов и сплавов в системе фторсолей. *Вестн. Пермского нац. исслед. политехн. ун-та. Сер. Машиностроение, материаловедение.* 2017. Т. 19. No. 4. DOI: 10.15593/2224-9877/2017.4.05.
D'achenko A.N., Kraidenko R.I., Kurchenko E.I. Corrosion resistance of metals and alloys in the system of fluorides. *Bulletin of Perm National Research Polytechnic University.* 2017. Vol. 19. No. 4. DOI: 10.15593/2224-9877/2017.4.05 (In Russ.).
3. *Барабанов В.Г., Зотиков В.С., Лимонова Л.П., Максимов Б.Н., Семерикова А.И., Степанов В.П.* Коррозия оборудования в производстве галогенсодержащих веществ: Справ. изд. Под ред. В.С. Зотикова. СПб.: ТЕЗА, 1998.
Barabanov V.G., Zotikov V.S., Limonova L.P., Maksimov B.N., Semerikova A.I., Stepanov V.P. Corrosion of equipment in the production of halogen-containing substances. Ed. V.S. Zotikov. Saint-Petersburg: TEZA, 1998 (In Russ.).
4. *Резников И.Л., Танаев А.Ф., Укше Н.С.* Коррозия чугуна, углеродистой стали и хромоникелевых сталей при 400—600 °С в воздухе, содержащем HCl, Cl₂, H₂O и SO₂. *Защита металлов.* 1972. Т. 8. No. 2. С. 157—162.
Reznikov I.L., Tanaev A.F., Ukshe N.S. Corrosion of cast iron, carbon steel and chrome-Nickel steels at 400—600 °C in air containing HCl, Cl₂, H₂O and SO₂. *Zashchita metallov.* 1972. Vol. 8. No. 2. P. 157—162 (In Russ.).
5. *Путина О.А.* Исследование коррозии никеля и сталей в расплавленных хлоридах щелочных и щелоч-

- но-земельных металлов и в жидком магнии: Дис. ... канд. хим. наук. Свердловск: УПИ, 1973.
- Putina O.A.* Investigation of nickel and steel corrosion in molten chlorides of alkaline and alkaline earth metals and in liquid magnesium: Diss. ... Cand. Sci. (Chem.). Sverdlovsk: UPI, 1973 (In Russ.).
6. *Баранник И.А., Комелин И.М., Сикорская И.Л., Журов В.В.* Способ непрерывного рафинирования магния: Пат. 41575(Укр.). 2009.
Barannik I.A., Komelin I.M., Sikorskaya I.L., Zhurov V.V. Method for the continuous refining of magnesium: Pat. 41575 (Ukr.). 2009 (In Russ.).
 7. *Николаев М.М., Язев В.Д., Кашкаров И.А., Рымкевич Д.А., Чутков А.П.* Печь для рафинирования магния: Пат. 2283886 (РФ). 2006.
Nikolaev M.M., Yazev V.D., Kashkarov I.A., Rymkevich D.A., Chutkov A.P. Furnace for refining of magnesium: Pat. 2283886 (RF). 2006 (In Russ.).
 8. *Грибов В.И., Михайлов А.О., Ряпосов Ю.А.* Печь для непрерывного рафинирования магния: Пат. 2400685 (РФ). 2010.
Gribov V.I., Mikhailov A.O., Ryaposov Yu.A. Furnace for the continuous refining of magnesium: Pat. 2400685 (RF). 2010 (In Russ.).
 9. *Gilad Golub, Katsnelson Gennady, Zinn Menachem, Aghion Eliyahu.* Bromide salts as weightening agents for molten salts: Pat. 6132490 (USA). 2000.
 10. *Комелин И.М., Баранник И.А., Петрив М.И., Журов В.В.* Флюс для плавки и рафинирования магния и его сплавов: Пат. 36141 А (Укр.). 1999.
Komelin I.M., Barannik I.A., Petriv M.I., Zhurov V.V. Flux for melting and refining of magnesium and its alloys: Pat. 36141 A (Ukr.). 1999 (In Russ.).
 11. *Баранник И.А., Комелин И.М., Герб А.П., Петрив М.И.* Способ приготовления флюса для плавки и рафинирования магния и его сплавов: Пат. 12704 (Укр.). 2005.
Barannik I.A., Komelin I.M., Gerb A.P., Petriv M.I. Method of preparation of flux for melting and refining of magnesium and its alloys: Pat. 12704 (Ukr.). 2005 (In Russ.).
 12. *Путина О.А., Путин А.А., Гулякин А.И., Нечаев Н.П., Рубель О.А., Лямин С.Г., Новиков С.М., Жуланов Н.К., Белкин Н.А., Темников В.В., Ремеслов М.Н.* Флюс для рафинирования и защиты от горения магния и его сплавов: Пат. 2217512 (РФ). 2002.
Putina O.A., Putin A.A., Gulyakin A.I., Nechaev N.P., Rubel' O.A., Lyamin S.G., Novikov S.M., Zhulanov N.K., Belkin N.A., Temnikov V.V., Remeslov M.N. Flux for refining and protection against burning of magnesium and its alloys: Pat. 2217512 (RF). 2002 (In Russ.).
 13. *Тетерин В.В., Бездоля И.Н., Шундииков Н.А., Михайлов Э.Ф., Падерина Н.С.* Способ получения флюса для плавки и рафинирования магния или его сплавов: Пат. 2407813 (РФ). 2009.
Teterin V.V., Bezdyola I.N., Shundikov N.A., Mikhailov E.F., Paderina N.S. Method of obtaining flux for melting and refining of magnesium or its alloys: Pat. 2407813 (RF). 2009 (In Russ.).
 14. *Кочергин В.П.* Высокотемпературная коррозия переходных металлов в ионных расплавах. *Сорос. образ. журн.* 1997. No. 8. С. 60—65.
Kochergin V.P. High-temperature corrosion of transition metals in ion melts. *Sorosovskii obrazovatel'nyi zhurnal.* 1997. No. 8. P. 60—65 (In Russ.).
 15. *Кочергин В.П., Путина О.А., Девяткин В.Н., Канаева Е.Т.* О стационарном потенциале стали 3 в расплавленных хлоридах натрия, калия и щелочно-земельных металлов. *Тр. ВАМИ.* 1971. No. 75. С. 51—55.
Kochergin V.P., Putina O.A., Devyatkin V.N., Kanaeva E.T. On the stationary potential of steel 3 in molten sodium, potassium and alkaline earth metal chlorides. *Trudy VAMI.* 1971. No. 75. P. 51—55 (In Russ.).
 16. *Кочергин В.П., Столярова Г.И.* Растворение железа в расплавленных смесях хлоридов лития и калия, натрия и калия. *Журн. прикл. химии.* 1956. No. 5. С. 730—733.
Kochergin V.P., Stolyarova G.I. Iron dissolution in molten mixtures of lithium and potassium, sodium and potassium chlorides. *Zhurnal prikladnoi khimii.* 1956. No. 5. P. 730—733 (In Russ.).
 17. *Смирнов М.В., Красильникова Н.А., Озеряная И.Н.* Взаимодействие железа с чистыми хлоридами щелочных металлов и с растворами в них хлористого водорода. *Тр. Ин-та электрохимии УНЦ АН СССР.* 1970. Вып. 16. С. 78—81
Smirnov M.V., Krasil'nikova N.A., Ozeryanaya I.N. Interaction of iron with pure chlorides of alkali metals and with solutions in them hydrogen chloride. *Trudy Instituta elektrokhimii UNTs AN SSSR.* 1970. Vol. 16. P. 78—81 (In Russ.).
 18. *Лукманова Г.Л., Вильнянский Я.Е.* Растворимость некоторых газов в расплаве хлоридов металлов. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 1966. Т. 9. No. 4. С. 537—540.
Lukmanova G.L., Vil'nyanskii Ya.E. The solubility of some gases in the melt of metal chlorides. *Izv. vuzov. Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya.* 1966. Vol. 9. No. 4. P. 537—540 (In Russ.).
 19. *Озеряная И.Н., Тхай В., Смирнов М.В.* Растворимость хлористого водорода в расплавленных хлоридах магния и стронция. В сб.: *Электрохимия рас-*

- плавленных солевых и твердых электролитов: Тр. Ин-та электрохимии УНЦ АН СССР. 1973. Вып. 19. С. 13—16.
- Ozeryanaya I.N., Thai V., Smirnov M.V.* Solubility of hydrogen chloride in molten magnesium and strontium chlorides. In: *Electrochemistry of molten salt and solid electrolytes*. 1973. Iss. 19. P. 13—16 (In Russ.).
20. *Некрасов В.Н.* Физическая химия растворов галогенов в галогенидных расплавах. М.: Наука, 1992.
- Nekrasov V.N.* Physical chemistry of halogen solutions in halide melts. Moscow: Nauka, 1992 (In Russ.).
21. *Новожилов А.Л.* Термодинамика и строение растворов газов и паров воды в расплавленных солях: Автореф. ... дис. докт. хим. наук. Свердловск: Ин-т электрохимии УНЦ АН СССР, 1988.
- Novozhilov A.L.* Thermodynamics and structure of solutions of gases and water vapors in molten salts: Abstract of the dissertation of Dr. Sci. (Chem.). Sverdlovsk: Institut elektrokhimii UNTs AN SSSR, 1988 (In Russ.).
22. *Новожилов А.Л., Грибова Э.И., Девяткин В.Н.* Исследование состояния HCl в расплавленных хлоридах щелочных и щелочно-земельных металлов методом ИК-спектроскопии. *Журн. неорган. химии*. 1972. Т. 17. No. 8. С. 2078—2080.
- Novozhilov A.L., Gribova E.I., Devyatkin V.N.* The study of the state of HCl in molten chlorides of alkali and alkaline earth metals by the method of IR-spectroscopy. *Zhurnal neorganicheskoi khimii*. 1972. Vol. 17. No. 8. P. 2078—2080 (In Russ.).
23. *Новожилов А.Л.* Растворимость хлористого водорода в расплавах системы KCl—MgCl₂. *Журн. неорган. химии*. 1984. Т. 29. No. 1. С. 218—221.
- Novozhilov A.L.* The solubility of hydrogen chloride in the melts of the system KCl—MgCl₂. *Zhurnal neorganicheskoi khimii*. 1984. Vol. 29. No. 1. P. 218—221 (In Russ.).
24. *Новожилов А.Л., Грибова Э.И., Девяткин В.Н.* Растворимость хлористого водорода в расплавленных хлоридах щелочно-земельных металлов. *Журн. неорган. химии*. 1972. Т. 17. No. 9. С. 2570—2572.
- Novozhilov A.L., Gribova E.I., Devyatkin V.N.* Solubility of hydrogen chloride in molten chlorides of alkaline earth metals. *Zhurnal neorganicheskoi khimii*. 1972. Vol. 17. No. 9. P. 2570—2572 (In Russ.).
25. *Путина О.А., Бондарев С.Н., Вяткин И.П., Канаев И.Е., Брандман О.И.* Коррозионная стойкость металлических конструкций печи непрерывного рафинирования магния. В сб.: *Производство магния и титана: Труды ВАМИ*. 1972. No. 883. С. 64—68.
- Putina O.A., Bondarev S.N., Vyatkin I.P., Kanaev I.E., Brandman O.I.* The corrosion resistance of metal structures of the furnace for the continuous refining of magnesium. In: *Magnesium and titanium production: Proc. VAMI*. 1972. No. 883. P. 64—68 (In Russ.).
26. *Стрелец Х.Л., Десятников О.Г.* Плотность расплавленных солей изоконцентрационного разреза [10 % (вес.) MgCl₂] системы MgCl₂—CaCl₂—NaCl—KCl. Тр. ВАМИ. 1957. No. 39. С. 401—412.
- Strelets Kh.L., Desyatnikov O.G.* Density of molten salts in the isoconcentration section [10 % (wt.) MgCl₂] of the system MgCl₂—CaCl₂—NaCl—KCl. *Trudy VAMI*. 1957. No. 39. P. 401—412 (In Russ.).
27. *Томашов Н.Д., Жук Н.П., Титов В.А., Веденева М.А.* Лабораторные работы по коррозии и защите металлов. М.: Metallurgia, 1971.
- Tomashov N.D., Zhuk N.P., Titov V.A., Vedeneva M.A.* Laboratory work on corrosion and protection of metals. Moscow: Metallurgiya, 1971 (In Russ.).
28. *Забельин И.В., Комелин И.М., Баранник И.А., Сикорская И.Л.* On specific features of operating crucibleless salt-bath furnaces. In: *Magnesium — science, technology and applications*: Mater. Sci. Forum. 2005. Vol. 488-489. P. 89—94. DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.488-489.89.
29. *Фурман А.А.* Неорганические хлориды. М.: Химия, 1980. С. 382—394.
- Furman A.A.* Inorganic chlorides. Moscow: Khimiya, 1980. P. 382—394 (In Russ.).
30. *Печковский В.В., Александрович Х.М., Пинаев Г.Ф.* Технология калийных удобрений. Минск: Выш. школа, 1968.
- Pechkovskii V.V., Aleksandrovich Kh.M., Pinaev G.F.* The technology of potash fertilizer. Minsk: Vysheishaya shkola, 1968 (In Russ.).
31. *Логинов Н.А., Олейникова В.А.* Равновесная концентрация Fe³⁺ в расплавах NaCl, (NaCl—KCl), KCl и CsCl, находящегося в равновесии с железом. *Расплавы*. 2000. No. 6. С. 27—30.
- Loginov N.A., Oleinikova V.A.* Equilibrium concentration of Fe³⁺ in NaCl, (NaCl—KCl), KCl and CsCl melts in equilibrium with iron. *Raspilavy*. 2000. No. 6. P. 27—30 (In Russ.).
32. *Печковский В.В., Воробьев Н.И.* Термохимические превращения хлоридов железа. *Журн. неорган. химии*. 1964. Т. IX. Вып. 1. С. 12—19.
- Pechkovskii V.V., Vorob'ev N.I.* Thermochemical transformations of iron chlorides. *Zhurnal neorganicheskoi khimii*. 1964. Vol. IX. Iss. 1. P. 12—19 (In Russ.).
33. *Латина З.И., Фурман А.А.* Взаимодействие хлорного железа с окисью железа. *Журн. прикл. химии*. 1970. No. 4. С. 830—834.
- Latina Z.I., Furman A.A.* The interaction of ferric chloride with iron oxide. *Zhurnal prikladnoi khimii*. 1970. No. 4. P. 830—834 (In Russ.).