

АНОДНОЕ ПОВЕДЕНИЕ МОЛИБДЕНА В РАСПЛАВЛЕННОЙ
СТЕКЛОМАССЕ

Г. М. НЕРСЕСЯН, О. Б. АЛЛАВЕРДЯН и А. А. ЕДИГАРЯН

Ереванский политехнический институт им. К. Маркса

Поступило 2 III 1978

Исследовано анодное растворение молибдена в расплавленной стекломассе, содержащей окись свинца, снятием поляризационных кривых. Изучена анодная пассивация молибдена, вызванная воздействием стекломассы и кислорода воздуха. При относительно низкой температуре (1050°C) наблюдалось заметное уменьшение скорости коррозии молибдена при продолжительной анодной поляризации. При температуре варки свинцового хрусталя (1400°C) указанное явление не имело места.

Рис. 3, библиографический список 2.

При электротоварке стекол, содержащих окислы свинца, олова, титана и ряда других металлов невозможно применять молибденовые электроды из-за усиленной коррозии, вызванной деполяризующим действием ионов этих металлов.

Имеется сообщение о том, что посредством анодной пассивации можно увеличить срок службы молибденовых электродов, сделать их пригодными для электротоварки указанных стекол [1]. На образование пассивного слоя, состоящего преимущественно из SiO_2 , указывается также в [2], согласно которой, на аноде происходит следующий процесс:



Для выяснения возможности образования пассивного слоя, защищающего молибден от коррозии, в настоящей работе исследовалась анодная поляризация молибдена в расплаве свинцового хрусталя состава: SiO_2 —30, PbO —30, B_2O_3 —30, Na_2O —20% при температуре 1050°C. Последняя выбрана заметно ниже температуры варки свинцового хрусталя для облегчения условий опыта. Целесообразно было выявить явления пассивации и замедления скорости коррозии при указанной температуре, а затем исследовать их в условиях варки (~1400°C).

Электроды для исследования представляли собой отрезки из молибденовой проволоки диаметром 1 мм, помещенные в корундовую трубку для защиты от окисления. Трубка погружалась в тигель с расплавленной стекломассой, находящейся в шахтной печи. Верхний конец трубки длиной 400—500 мм и диаметром 15—20 мм закрывался резиновой пробкой, через которую пропускались молибденовые электроды (анод и ка-

тод). В трубку подавался азот, предварительно очищенный от следов кислорода. В качестве электрода сравнения применялся графитовый стержень диаметром 3 мм, помещенный в ту же корундовую трубку. Скорость коррозии молибдена определялась по потере веса электрода в процессе опыта. При этом электрод обрабатывался плавиковой кислотой для снятия застывшей на нем стекломассы. Стойкий в плавиковой кислоте молибден полностью очищался от стекломассы, что обеспечивало высокую точность определения потерь путем взвешивания. Анодные поляризационные кривые снимались на потенциостате П-5827.

Исследования показали, что анодное поведение молибдена в расплавленной стекломассе в значительной степени зависит от предыстории поверхности электрода. На рис. 1 приведены кривые анодной поляризации в начале опыта (кр. 1) и спустя 2 часа после погружения электродов в стекломассу (кр. 2). Как следует из кр. 1, в начале опыта имеет место нормальный ход анодного растворения металла без кинетических затруднений до 1,0 в против графитового электрода сравнения. После некоторого пребывания в стекломассе процесс анодного растворения замедляется, и как следует из кр. 2, при потенциале 0,25—0,3 в наступает пассивация молибдена, что приводит к заметному падению анодного тока. Однако ток коррозии (J_k на рис. 1) составляет еще значительную величину (20 $ма/см^2$ и более), что обусловлено, видимо, недостаточной прочностью пассивного слоя.

Следует отметить, что после пассивации молибдена не последовало выделения кислорода во всем интервале исследуемых потенциалов. Наблюдалось и следующее явление: если активный электрод быстро вынести из расплавленного стекла на воздух и снова погрузить в расплав, то снятая после этого поляризационная кривая будет иметь характерные признаки пассивации (кр. 3 рис. 1). При многократном пребывании на воздухе максимум кривой уменьшается, пассивация усиливается (кр. 4). Описанное явление, очевидно, вызвано доступом кислорода к поверхности электрода, хотя электрод, вынесенный на воздух, покрыт заметным слоем вязкой стекломассы. Таким образом, диффузия небольшого количества кислорода воздуха к поверхности электрода приводит к существенному изменению процесса анодного растворения молибдена—возникновению пассивации. Является ли образованная при этом пассивная пленка фазовым окислом или адсорбированным слоем кислорода—это вопрос особого исследования. Судя по незначительному доступу кислорода к поверхности электрода наиболее вероятно образование хемисорбированного кислорода, если при этом учесть также, что окислы молибдена хорошо растворяются в стекломассе.

Весьма интересны поляризационные кривые, снятые при низких скоростях изменения потенциала, приведенные на рис. 2.

Как видно из кривых, возрастание анодного тока сопровождается непрерывным возникновением и исчезновением пассивного слоя на молибдене. Рост анодного потенциала приводит к скачкообразному увеличению скорости растворения молибдена, что может быть объяснено про-

рывом пассивного слоя. Далее вновь возникает пассивный слой, задерживающий рост тока и т. д.

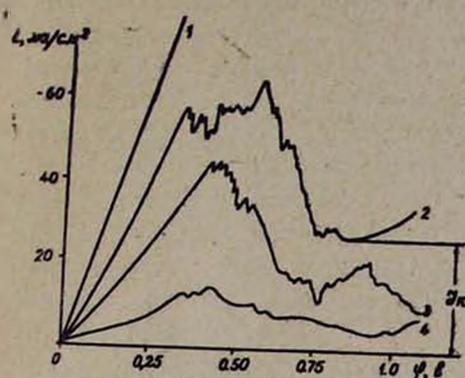


Рис. 1. Анодные поляризационные кривые молибдена в расплавленной стекломассе.

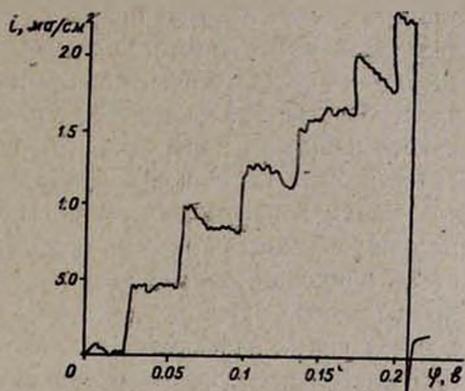
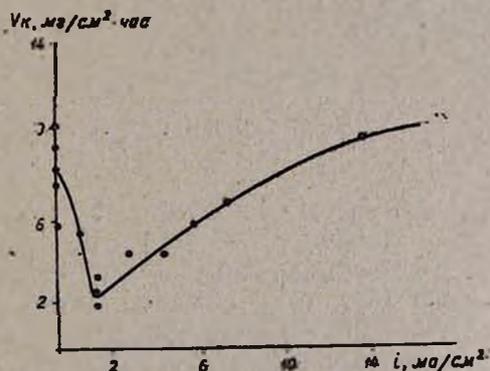


Рис. 2. Анодная поляризационная кривая при развертке 0,004 в/мин.

С целью получения прочного пассивного слоя электроды подвергались анодной поляризации в потенциостатическом режиме и снимались кривые ток—время для ряда значений анодного потенциала. Ни в одном из указанных случаев не наблюдался спад тока, указывающий на образование прочного пассивного слоя. Возможность образования этого слоя за более продолжительное время оценивалась также по убыли веса электродов, находящихся под анодным током различной величины в течение 10 час. Полученная зависимость скорости коррозии от плотности тока при 1050°C приведена на рис. 3. Несмотря на низкую воспроиз-

Рис. 3. Зависимость скорости коррозии молибденовых электродов от плотности анодного тока.



димость данных, из кривых следует, что имеется минимум коррозии при плотности тока 1,3 ма/см^2 . Скорость коррозии при этом в 4 раза меньше, чем в отсутствие анодного тока. Отметим, что влияние анодной поляризации на скорость коррозии молибденовых электродов одинаково как при наличии рабочего переменного тока, так и в отсутствие его.

С повышением температуры исчезает вышеприведенный эффект уменьшения коррозии вследствие продолжительной анодной поляриза-

ция. Проведенные нами измерения при 1430°C (температура варки свинцового хрустала) уже не обнаружили снижения скорости коррозии электродов, подвергнувшихся анодной поляризации током различной величины. Более того, наложение при этой температуре анодного тока $1,3 \text{ ма/см}^2$, соответствующего минимуму кр. 3, на рабочий молибденовый электрод (стержень диаметром 20 мм) в течение 45 дней не оказало никакого защитного действия. Скорость коррозии этого электрода практически была такой же, как и электрода без анодной поляризации.

Таким образом, при температуре варки свинцового хрустала невозможно уменьшить скорость коррозии молибденовых электродов посредством продолжительной анодной поляризации. В связи с этим непонятно сообщение [1] о том, что анодной поляризацией достигнута защита молибденовых электродов от коррозии при варке свинцового хрустала или других стекол, содержащих окислы металлов переменной валентности.

ՄՈԼԻԲԴԵՆԻ ԱՆՈԴԱՅԻՆ ՎԱՐՔԸ ՀԱԼՎԱՍԾ ԱՊԱԿԵ ԶԱՆԳՎԱԾՈՒՄ

Գ. Մ. ՆԵՐՍԵՍՅԱՆ, Օ. Բ. ԱԼԱՎԵՐԴՅԱՆ և Ա. Ա. ԵԴԻԳԱՐՅԱՆ

Հետազոտված է մոլիբդենի անոդային լուծումը կապարի օքսիդ պարունակող ապակու հալույթում՝ բևեռացման կորերի միջոցով:

Ուսումնասիրված է մոլիբդենի անոդային պասիվացումը, որն առաջանում է ապակե զանգվածի և օդի թթվածնի ազդեցությամբ: Համեմատարար ցածր ջերմաստիճանում (1050°C) նկատվում է մոլիբդենի կոռոզիայի արագության զգալի նվազում երկարատև անոդային բևեռացման դեպքում: Կապարային բյուրեղապակու եփման ջերմաստիճանում (1400°C) նշված երեվույթը տեղի չի ունենում:

THE ANODIC BEHAVIOUR OF MOLYBDENUM IN MELTED GLASS

G. M. NERSESSIAN, O. B. ALAVERDIAN and A. A. EDIGARIAN

The anodic dissolution of molybdenum in melted lead glass was investigated by polarization curves. The anodic passivation of molybdenum caused by the melted glass and air oxygen was studied.

A considerable decrease in the corrosion rate of molybdenum was observed in the case of a prolonged anodic polarization at a comparatively low temperature (1050°). This did not occur at the lead crystal boiling temperature (1400°).

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. V. Süsser, Z. Habrman, I. Ladr, H. Kralove, Sklar a Keramik, 8, 27, 228. 1977.
2. В. П. Эйтель, Физическая химия силикатов, ИЛ, М., 1962, стр. 138, 143.