ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XXXII, № 2, 1979

УДК 620.191/193.

КОРРОЗИЯ МОЛИБДЕНА В СТЕКЛОМАССЕ, СОДЕРЖАЩЕЙ ОКИСЬ СВИНЦА

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

Ереванский политехнический институт им. К. Маркса

Поступило 6 VI 1977

Исследована экспериментальная зависимость скорости коррозии молибдена от содержания PbO при температуре варки свинцового хрусталя. Выведено кинетическое уравнение, устанавливающее кубическую зависимость между скоростью коррозии и концентрацией PbO, что хорошо согласуется с экспериментальными данными. Вычислена энергия активации коррозии молибдена в указанной стекломассе.

Рис. 4, библ. ссылок 3.

При электроварке стекла существенной проблемой является коррозия электродов, вызванная тяжелыми термическими условиями и агрессивностью среды. При варке стекол, не содержащих высокоагрессивных компонентов (окислов металлов переменной валентности), успешно применяются молибденовые электроды. Скорость коррозии этих электродов невелика, что обеспечивает необходимый срок их службы (несколько лет). Однако при варке специальных стекол, содержащих окислы свинца, олова, титана и других металлов переменной валентности, износ молибденовых электродов возрастает настолько, что исключает их применение при электроварке указанных стекол.

Исследование коррозии молибденовых электродов в указанных средах с целью выяснения ее механизма и закономерностей может способствовать разработке метода защиты их от коррозии.

Вопросы коррозии молибдена в расплавленной стекломассе не исследованы, имеется лишь сообщение о том, что посредством анодной поляризации удалось уменьшить коррозию молибденовых электродов [1]. Это обстоятельство еще больше повышает интерес к данному вопросу как в теоретическом, так и в практическом отношении.

Настоящая работа посвящена исследованию коррозии молибдена в расплаве свинцового хрусталя в зависимости от содержания PbO, температуры стекломассы, прохождения рабочего переменного тока через металл и др.

Исследуемые образцы представляли собой отрезки из молибденовой проволоки диаметром 1 *мм*, помещенные в корундовую трубку, куда подавался азот. 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 проволочные образцы.

Скорость коррозии молибдена определялась по потере веса электрода в процессе опыта. Для этого электрод после опыта обрабатывался в плавиковой кислоте, которая снимала застывшую на нем стекломассу. Молибден, весьма стойкий в плавиковой кислоте, полностью очищался от стекломассы, что обеспечивало высокую точность определения его потерь путем взвешивания.

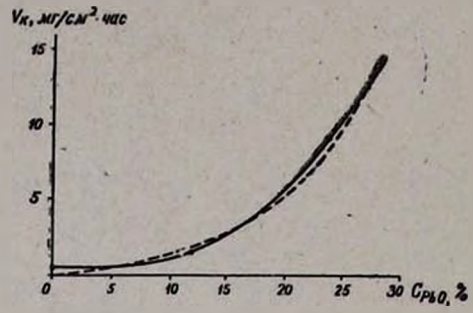

Рис. 1. Зависимость скорости коррозии молибдена от концентрации PbO в стекломассе (сплошная—экспериментальная, пунктирная—теоретическая).

На рис. 1 приведена кривая зависимости скорости коррозии от содержания окиси свинца в стекломассе при температуре варки 1430°. Из кривой следует, что по мере увеличения содержания PbO скорость коррозии резко возрастает. Так, при содержании в стекломассе 30% PbO скорость коррозии молибдена достигает 15 *мг/см²час*, тогда как в отсутствие окиси свинца (SiO_2—80%, K_2O—17%, Na_2O, ZnO, B_2O_3, по 1%) —0,035 *мг/см²час*. Таким образом, наличие в стекломассе 30% PbO приводит к увеличению скорости коррозии молибдена более чем в 40 раз.

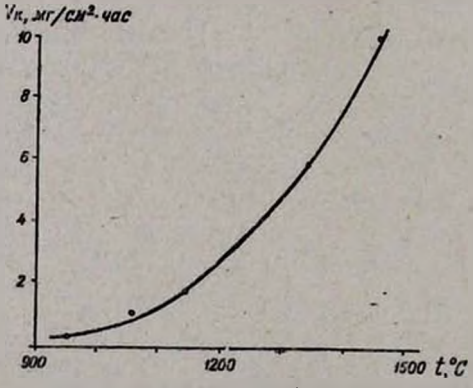

Рис. 2. Зависимость скорости коррозии молибдена от температуры стекломассы. Содержание PbO 24%.

Значительно также влияние температуры стекломассы на скорость коррозии молибдена. Судя по кривой 2, она особенно чувствительна к температуре выше 1200°.

Важно было определить скорость коррозии молибдена в стекломассе при наличии рабочего переменного тока и без него. Значение последнего выбиралось исходя из практической плотности тока—1,0 $А/см^2$. Как показали опыты, в пределах точности измерений скорость коррозии молибдена не зависит от наличия переменного тока для варки стекла.

Коррозия молибдена в стекломассе, содержащей окись свинца, сопровождалась выделением металлического свинца, что вызвано, очевидно, переходом молибдена в стекломассу. Для установления реакций взаимодействия молибдена со стекломассой исследовалась зависимость количества выделившегося свинца от количества прокорродировавшего молибдена (свинец легко извлекался из застывшей стекломассы, куда он стекал с молибдена в виде капель и собирался на дне тигля). На рис. 3 приведены экспериментальные точки указанной зависимости, для которых трудно установить какую-либо закономерность. Там же пунктирной линией показана зависимость, соответствующая наиболее вероятной реакции между молибденом и стекломассой:

$$Mo + 3PbO \longrightarrow 3Pb + MoO_3 \qquad (1)$$

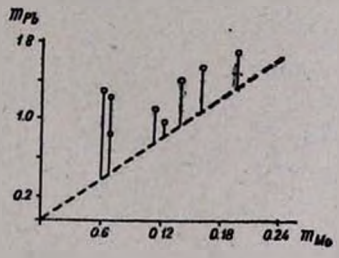

Рис. 3. Теоретическая прямая зависимости количества выделившегося свинца от количества растворенного молибдена. Точками показаны экспериментальные значения.

Из рис. 3 видно, что количество выделившегося свинца больше, чем следует по реакции (1). Отметим, что это расхождение было бы большим, если бы молибдену приписали валентность меньше шести. Однако, судя по природным соединениям [2] и по свободной энергии образования окислов молибдена [3], шестивалентность его в наших условиях можно считать более вероятной.

Обсуждение результатов

Коррозия молибдена в стекломассе, содержащей PbO, вызвана, очевидно, окисляющим действием ионов свинца по схеме

$$Mo \longrightarrow Mo^{6+} + 6e \qquad (а)$$

$$3Pb^{2+} + 6e \longrightarrow 3Pb \qquad (б)$$

В результате

$$Mo + 3Pb^{2+} \longrightarrow Mo^{6+} + 3Pb$$

что отражает реакцию (1).

Подобным образом могут действовать любые катионы, потенциал разряда которых более электроположителен, чем стационарный потенциал молибденового электрода в стекломассе. В этом смысле разряд остальных ионов K^+, Na^+, Zn^{++} как электроотрицательных исключается.

Скорость коррозии молибдена по реакции (1) выразится

$$V_k = k_1 \cdot C_{PbO}^3 \cdot e^{-\frac{U_1}{RT}} - k_2 C_{MoO_2} \cdot e^{-\frac{U_2}{RT}} \qquad (2)$$

где первый член соответствует скорости прямого процесса, а второй — обратного. Учитывая, что в стекломассе $C_{MoO_2} \to 0$ (особенно в начале опыта), для скорости коррозии вместо (2) можно написать

$$V_k = k_1 \cdot C_{PbO}^3 \cdot e^{-\frac{U_1}{RT}} \qquad (3)$$

Зная k_1 и энергию активации U_1, можно установить аналитическую зависимость скорости коррозии от содержания PbO в стекломассе и сопоставить ее с экспериментальными данными, приведенными на рис. 1. Энергию активации находим по зависимости $\lg V_k$ от $1/T$, приведенной на рис. 4. Этот график построен по данным, указанным на рис. 2 (для стекломассы, содержащей 24% PbO). Наклон прямой, характеризующий зависимость $\lg V_k$ от $1/T$, как известно, равен $U_1/2{,}3R$, отсюда энергия активации $U_1 = 30{,}0$ *ккал/моль*.

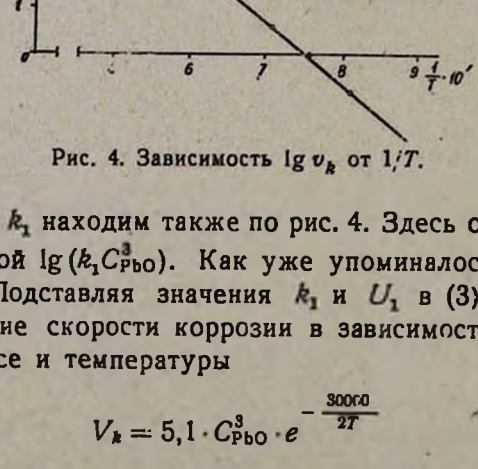

Рис. 4. Зависимость $\lg v_k$ от $1/T$.

Коэффициент k_1 находим также по рис. 4. Здесь отрезок OM = 4,85 представляет собой $\lg(k_1 C_{PbO}^3)$. Как уже упоминалось, $C_{PbO} = 24\%$ и тогда $k_1 = 5{,}1$. Подставляя значения k_1 и U_1 в (3), получим кинетическое уравнение скорости коррозии в зависимости от содержания PbO в стекломассе и температуры

$$V_k = 5{,}1 \cdot C_{PbO}^3 \cdot e^{-\frac{30000}{2T}} \qquad (4)$$

Полученное уравнение легко проверить для экспериментальной зависимости (сплошная кривая), приведенной на рис. 1 и найденной для

температуры варки хрусталя—1430° (1703°K). Подставив в (4) $T=1703$, получим

$$V_{\text{к}} = 8{,}08 \cdot 10^{-2} \cdot C^{3}_{\text{PbO}} \qquad (5)$$

На рис. 1 пунктиром показана теоретическая кривая скорости коррозии, построенная по уравнению (5). Как следует из рис. 1, совпадение (5) с экспериментальными данными вполне удовлетворительное. Таким образом, коррозия молибдена в стекломассе, содержащей окись свинца, описывается реакцией (1).

Что же касается несоответствия количества выделившегося свинца по реакции (1), то это может быть объяснено процессом диспропорционирования:

$$2Pb^{2+} \longrightarrow Pb + Pb^{++++}$$

что свойственно металлам переменной валентности.
Однако этот вопрос требует дополнительного изучения.

ՄՈԼԻԲԴԵՆԻ ԿՈՌՈԶԻԱՆ ԿԱՊԱՐԻ ՕՔՍԻԴ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ԱՊԱԿԵ ՋԱՆԳՎԱԾՈՒՄ

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

Հետազոտված է մոլիբդենի կոռոզիայի արագության էքսպերիմենտալ կախվածությունը կապարային բյուրեղապակու եփման ժամանակ PbO-*ի պարունակությունից։ Դուրս է բերված կոռոզիայի արագության և* PbO-*ի կոնցենտրացիայի միջև կախում հաստատող մի կինետիկական հավասարում, որը բավարարում է փորձնական տվյալներին։ Հաշվարկված է մոլիբդենի լուծման ակտիվացման էներգիան։*

CORROSION OF MOLYBDENUM IN MELTED LEAD GLASS

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

The dependence of the molybdenum corrosion rate upon the composition of PbO during the lead glass melting process has been investigated.

It has been shown that the corrosion rate is best expressed by a third power PbO concentration relationship. The dissolution activation energy of molybdenum has been evaluated.

ЛИТЕРАТУРА

1. Стекло и керамика, № 2, 39 (1975).
2. *К. Агте, и Вацек,* Вольфрам и молибден, Изд. «Энергия», М., 1964, стр. 29.
3. *В. Латимер,* Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах, ИЛ, М., 1954, стр. 259.