

1. Горяев М. И.—Синтез и применение моноглицеридов. Алма-Ата, Наука, 1975.
2. Айвазов Б. В. — Практикум по химии поверхностных явлений и адсорбции. М., Высшая школа, 1973.
3. Практикум по коллоидной химии латексов и поверхностно-активных веществ/Под ред. Р. Э. Неймана — М., Высшая школа, 1972, с. 102.
4. Маркина Э. Н., Цикурина Н. Н., Задымова Н. М., Бовкун О. П., Роскете Э., Макаров К. Н., Гервиц Л. Л. — Колл. ж., 1985, т. 47, № 1, с. 63—69.
5. Справочник химика — М.-Л., ГосНТИздхимлит, 1963, т. 1, с. 966.
6. Абрамович С. Ш., Мингазова Р. А., Пряхича М. С., Тихонов В. Т., Фукс Г. И. — В сб.: Физико-химические основы применения поверхностно-активных веществ. Ташкент, ФАН, 1977, с. 201.

Армянский химический журнал, т. 39, № 2, стр. 88—93 (1986 г.)

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 620.193.423

КОРРОЗИОННО-ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЖЕЛЕЗА, ХРОМА, НИКЕЛЯ И МОЛИБДЕНА В ЩЕЛОЧНОМ И СИЛИКАТНО-ЩЕЛОЧНОМ РАСТВОРАХ

В. Н. ОВЧИЯН, Л. М. АВАНЕСОВА, С. М. СЕДРАКЯН,
Л. С. ДАНИЕЛЬЯНЦ и А. В. ЗАХАРЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 17 I 1985

Определены зависимости скорость коррозии—потенциал для Fe, Cr, Ni и Mo в щелочном и силикатно-щелочном растворах. Установлено, что полученные кривые характеризуются областями активного растворения, пассивности и перепассивации.

Рис. 4, табл. 1, библиограф. ссылок 21.

Хром, никель и молибден являются наиболее распространенными легирующими элементами в металлургии качественных сталей, определяющими все расширяющиеся масштабы применения этих сталей в агрессивных щелочных средах [1—3].

В настоящей работе предпринято коррозионно-электрохимическое изучение индивидуальных характеристик чистых железа, хрома, никеля и молибдена. Основным методом исследования являлось получение зависимостей скорости коррозии от потенциала, позволяющих надежно определить условия минимальной коррозии и выбрать метод защиты [4].

Скорость коррозии определялась гравиметрически по результатам выдержки образцов металлов в чисто щелочном растворе с концентрацией 300 г/л NaOH, а также в таком же растворе, содержащем 15 г/л SiO₂, при заданном потенциале в течение 5—6 ч и температуре 80°. Значения потенциалов в тексте и на рисунках даны по отношению к хлорсеребряному электроду сравнения.

1. Железо

На рис. 1. изображена зависимость скорости коррозии железа-армко от потенциала. Особенности приведенной полной анодной потенциостатической кривой проанализированы в работе [5]. Здесь укажем лишь, что при потенциале пассивирования $\varphi_{\text{п}} \approx -1,05 \text{ В}$ скорость активного растворения железа достигает максимума. Одновременно при этом же потенциале имеет место электрохимическое образование защитной пленки, приводящее с повышением потенциала к резкому уменьшению скорости коррозии. При потенциале полной пассивности $\varphi_{\text{пп}} \approx -0,85 \text{ В}$ формирование тончайшей защитной пленки завершается, и скорость растворения железа достигает наименьших значений. Область потенциалов от $\varphi_{\text{пп}}$ до потенциала перепассивации $\varphi_{\text{т}}$ является областью пассивного состояния, в которой можно различить два участка — первичной и вторичной пассивности (соответственно потенциалы от $-0,85$ до $-0,30 \text{ В}$ и от $-0,10$ до $0,35 \text{ В}$).

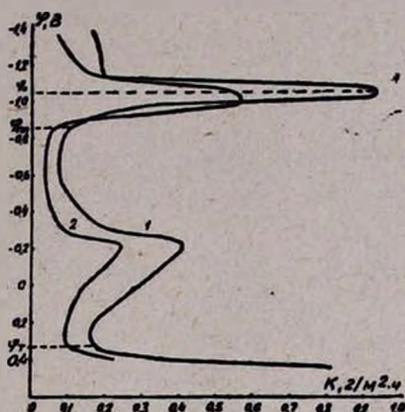


Рис. 1 Зависимость скорость коррозии—потенциал для железа в растворах 300 г/л NaOH (1) и 300 г/л NaOH + 15 г/л SiO₂.

Как было установлено [5—9], пассивное состояние определяется слоем высоковалентного окисла $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. При $\varphi_{\text{т}}$ начинаются интенсивное растворение защитной пленки и переход железа в раствор в виде комплексных ионов феррата.

Ход кр. 2 рис. 1 свидетельствует о том, что в силикатном щелочном растворе скорость коррозии железа в области потенциалов пассивного состояния меньше, нежели в чистом щелочном растворе.

Ранее было высказано предположение [10], что замедление коррозии железа в щелочном растворе в присутствии SiO₂ обусловлено «залечиванием» дефектов в поверхностной пассивирующей пленке $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Именно в дефектных местах происходит анодное растворение в целом пассивного металла и образование в конечном счете устойчивых продуктов взаимодействия его с анионами раствора [11]. Такими соединениями, по-видимому, являются ферросиликаты сложного состава, наличие которых на очагах коррозии было установлено в работах [12—14].

Известно, что вероятность образования пассивирующей пленки с большим числом дефектов и пор выше на углеродистых сталях, чем на чистом железе. Поэтому следует ожидать, что разница в скоростях коррозии в чисто щелочном и силикатном щелочном растворах для углеродистой стали будет больше, чем для железа-армко. Результаты, приведенные в таблице, подтверждают предложенный механизм повышения стойкости металла в силикатном щелочном растворе.

Марка металла	Скорость коррозии, $г/м^2$ при 25° и продолжительности испытания 143 ч		$\frac{K_1 - K_2}{K_1} \cdot 100, \%$
	K_1 в 300 $г/л$ NaOH	K_2 в 300 $г/л$ NaOH + 50 $г/л$ SiO ₂	
Ст. 3	0,0030	0,0018	40
Fe-армко	0,0018	0,0014	22

2. Хром

На кр. 1 зависимости скорости растворения хрома от потенциала (рис. 2) в чисто щелочном растворе отчетливо видны области активного растворения (потенциалы ниже $-1,55$ В), первичного пассивного состояния (потенциалы $-1,3$ до $-0,8$ В), активации, вторичной пассивности (потенциалы от $-0,55$ до $-0,25$ В) и перепассивации. Как видно, пассивное состояние хрома наступает при достаточно отрицательных потенциалах ($\varphi_{п} = -1,55 + -1,50$ В).

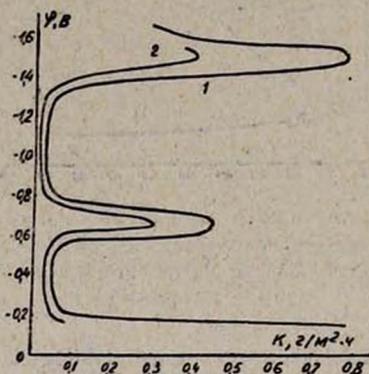


Рис. 2. То же, что и на рис. 1, для Ст.

Сведения о процессах, приводящих к пассивации хрома, и составе пассивирующей пленки довольно противоречивы. В работе [15] предполагается, что в активном состоянии при pH 0 хром покрыт слоем CrH , который анодно растворяется до Cr^{2+} и Cr^{3+} .

С известным приближением это предположение можно применить и для щелочных растворов, поскольку потенциал выделения водорода ($\sim -1,05$ В [16]) намного положительнее потенциала начала пассивации $\varphi_{п}$. По достижении потенциала $\varphi_{п}$ ($-1,55$ В) начинается торможение процесса анодного растворения хрома вследствие электрохимического перехода CrH в Cr_2O_3 .

В интервале потенциалов от $-1,55$ до $-1,30$ В происходит постепенное заполнение поверхности хрома пленкой Cr_2O_3 и уменьшение доли активной поверхности, заполненной гидридом.

В пассивном состоянии скорость растворения металла полностью определяется скоростью растворения пленки Cr_2O_3 .

Начало активирования хрома при $\sim -0,8$ В обусловлено окислением Cr_2O_3 до CrO_2 .

При потенциалах вторичной пассивности от $-0,55$ до $-0,25$ В анодное поведение хрома зависит от устойчивости поверхностной пленки CrO_2 [15].

Далее, анодное активирование и перепассивация обусловлены растворением CrO_2 и переходом в щелочной раствор в виде $Cr_2O_7^{2-}$.

Кривая 2 (рис. 2) показывает, что SiO_2 , растворенная в щелочной среде, в широкой области потенциалов от $-1,5$ до $-0,2$ В способствует уменьшению скорости анодного растворения хрома.

3. Никель

Рис. 3 иллюстрирует изменение скорости коррозии никеля при различных потенциалах в чисто щелочном и силикатном щелочном растворах.

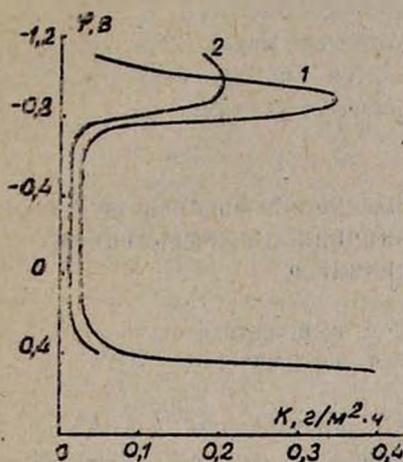


Рис. 3. То же, что и на рис. 1, для Ni.

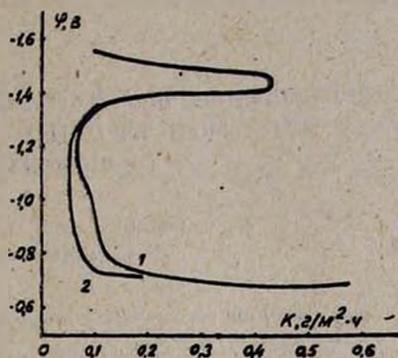
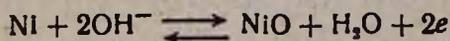


Рис. 4. То же, что и на рис. 1, для Mo.

Представленные зависимости свидетельствуют о том, что в щелочных средах никель является типичным пассивирующимся металлом. Потенциал пассивации никеля лежит в пределах $0,85 \div -0,90$ В, что соответствует расчетному значению равновесного потенциала реакции



К аналогичному заключению пришли авторы работы [17].

В статье [18] методами эллипсометрии и отражения установлено, что пассивирующая пленка на никеле в $0,1$ M NaOH состоит из $\text{Ni}(\text{OH})_2$, частично дегидратированной до NiO .

В области пассивного состояния скорость анодного растворения никеля весьма незначительна. При потенциале $\sim 0,3$ В наступают перепассивация никеля и увеличение скорости его растворения, обусловленные, по-видимому, окислением NiO до NiO_2 [19].

В силикатном щелочном растворе скорость коррозии никеля в пассивном состоянии меньше, нежели в чисто щелочном растворе.

4. Молибден

Зависимость скорости коррозии молибдена от потенциала (рис. 4) представляет собой типичную кривую для пассивирующегося металла.

Пассивация молибдена начинается при достаточно отрицательном потенциале—1,45 В. Можно предположить, что она обусловлена образованием окисной пленки MoO_2 , весьма устойчивой в щелочных средах [20]. Однако фазовый состав защитной пленки является более сложным [21]. При—0,8 В и более положительных потенциалах пассивное состояние нарушается, наступает перепассивация, и молибден начинает заметно растворяться. По-видимому, имеет место окисление MoO_2 до MoO_3 с последующим растворением в виде MoO_4^{2-} [16].

Присутствие SiO_2 в щелочном растворе несколько уменьшает скорость растворения молибдена в пассивном состоянии.

Уменьшение скорости коррозии изученных металлов в силикатных щелочных растворах, вероятно, подчиняется тому же механизму, который был рассмотрен для железа и углеродистой стали.

ԱԿՎԱԼԻԱԿԱՆ ԵՎ ՍԻԼԻԿԱՏԱԱԿՎԱԼԻԱԿԱՆ ԼՈՒՄՈՒՅՔՆԵՐՈՒՄ ԵՐԿԱՔԻ, ԶՐՈՄԻ, ՆԻԿԵԼԻ ԵՎ ՄՈԼԻԲԴԵՆԻ ԿՈՌՈԶԻՈՆ-ԷԼԵԿՏՐԱՔԻՄԻԱԿԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Վ. Ն. ՕՎՉԻՅԱՆ, Լ. Մ. ԱՎԱՆԵՍՈՎԱ, Ս. Մ. ՍԵԴՐԱԿՅԱՆ,
Լ. Ս. ԴԱՆԻԵԼՅԱՆՑ և Ա. Վ. ԶԱԽԱՐՅԱՆ

Ակվալիական և սիլիկատաակվալիական լուծույթներում երկաթի, զրոմի, նիկելի և մոլիբդենի համար որոշված է կոռոզիայի արագություն-պոտենցիալ կախվածությունը:

Ցույց է տրված, որ ստացված կորերը բնութագրվում են լուծման, պասիվացման և գերպասիվացման շրջաններով:

CORROSSIVE AND ELECTROCHEMICAL INVESTIGATIONS OF IRON, CHROMIUM, NICKEL AND MOLYBDENUM IN ALKALINE AND SILICATE-ALKALINE SOLUTIONS

V. N. OVCHIYAN, L. M. AVANESOVA, S. M. SEDRAKIAN, L. S. DANIELIANTS
and A. V. ZAKHARIAN

The dependence of corrosion rate on potential for iron, chromium, nickel and molybdenum in alkaline and silicate-alkaline solutions has been determined. It has been shown that the obtained curves are characterized by solubility, passivity and superpassivity regions.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Журавлев В. К. — Исследование по защите металлов от коррозии в химической промышленности. М., Металлургия, 1980, с. 31.
2. Фокин М. Н., Журавлев В. К., Мосолов А. В. — Защита металлов, 1978, т. 14, с. 690.
3. Sakaki Takashi, Sakiyama Kazutaka — J. Jap. Inst. Metals, 1979, vol. 43, № 6, p. 527.
4. Томашов Н. Д., Чернова Г. П. — Пассивность и защита металлов от коррозии. М., Наука, 1965, с. 65.

5. Овчян В. Н., Воскамян С. С. — Арм. хим. ж., 1977, т. 30, № 5, с. 380.
6. Sato N., Noda T., — 5^{ème} Congr. eur. corros. Paris, 1973, vol. 1, p. 181.
7. Cohen Morris — J. Electrochem. Soc., 1974, vol. 121, № 6, p. 191.
8. Tsuru Tooru, Zaltzu Tomohisa, Masamura Katsumi, Haruyama Shiro — J. Jap Inst. Metals. 1978, vol. 42, № 2, p. 197.
9. Sato N. — Surface Electrochem. Adv. Meth. and Conc., Tokyo, 1978, p. 65.
10. Овчян В. Н., Даниельянц Л. С., Аванесова Л. М. — Арм. хим. ж., 1978, т. 31, № 6, с. 393.
11. Давыдов А. Д. — Электрохимия, 1980, т. 16, с. 1542.
12. Lahodny-Sarc O., Kastelan L. — 27-th Meet. Inst. Electrochem. Zürich, 1976. Extended Abstr., S. L., S. A., № 158.
13. Акользин П. А., Варфоломеев Ю. М., Ляхов О. Г. — В сб.: Водоподготовка, водный режим и химический контроль на паросиловых установках. М., Энергия, 1974, вып. 5, с. 35.
14. Хомутов Е. Н., Аколзин А. П. — Изв. вузов, сер. хим. и химич. технол., 1976, с. 19, с. 1285.
15. Сухотин А. М., Хорева Н. К. — Тезисы докл. VIII Всес. научно-техн. конф. по электрохим. технологии. Казань, 1977, с. 86.
16. Справочник химика.—М., Химия, 1964, т. 3, с. 815, 790.
17. Ронжин М. Н., Голубев А. И. — Коррозия металлов и сплавов. М., Металлургия, 1965, сб. № 2, с. 172.
18. Palk W., Szklarska — Smlalowska Z. Surface Sci., 1980, vol. 96, № 1—3, p. 401.
19. Латимер В. — Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах. М., ИЛ, 1954, с. 208.
20. Рами Г. — Курс неорганической химии. М., Мир, 1974, с. 173.
21. Атанасянц А. Г., Савова А. С., Демехина Н. Г., Осипова А. И. — Тр. Моск. хим.-техн. ин-та им. Д. И. Менделеева, 1977, № 95, с. 115.

Армянский химический журнал, т. 39, № 2, стр. 93—98 (1986 г.)

УДК 620.193.423

КОРРОЗИОННО-ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЛЕГИРОВАННЫХ СТАЛЕЙ В ЩЕЛОЧНОМ И СИЛИКАТНОМ ЩЕЛОЧНОМ РАСТВОРАХ

В. Н. ОВЧИЯН, Л. С. ДАНИЕЛЬЯНЦ, С. М. СЕДРАКЯН,
Л. М. АВАНЕСОВА и А. В. ЗАХАРЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 17 I 1985

Изучены зависимости скорость коррозии—потенциал для ряда хромистых, хромоникелевых и хромоникельмолибденовой сталей в щелочном и силикатно-щелочном растворах. Дан анализ особенностей их коррозионного поведения.

Рис. 3, библиографические ссылки 10.

В связи с расширением масштабов применения легированных сталей в агрессивных щелочных средах представляет интерес изучение их коррозионного и электрохимического поведения в щелочных и силикатных щелочных растворах, встречающихся при комплексной переработке кремнеземсодержащих горных пород. Электрохимическое поведение хромни-