

5. Овчян В. Н., Восканян 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, Zaltu 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., Акользин 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 — Smialowska 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. Реми 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, библиограф. ссылок 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 кремнеземосодержащих горных пород. Электрохимическое поведение хромни-

стых и хромоникелевых сталей в щелочных растворах изучалось и ранее [1—4].

В данной работе исследованы скорости коррозии сталей в широкой области потенциалов как в чисто щелочном, так и в силикатном щелочном растворах, т. е. в тех же условиях, при которых были изучены нами чистые Fe, Cr, Ni и Mo [5].

Для этой цели использованы образцы сталей: хромистых—2Х13, ОХ17Т, Х25Т, хромоникелевых—Х17Н2, ОХ21Н5Т, Х18Н10Т и хромоникельмолибденовой—Х21Н6М2Т.

Из рассмотрения зависимости скорости коррозии—потенциал для хромистых сталей, содержащих 13, 17 и 25% Cr (рис. 1), видно, что по мере смещения электродного потенциала от $-1,2$ В к более положительным значениям (область активного растворения) наблюдается увеличение скорости анодного растворения сталей. При потенциале $\sim -1,05$ В скорость коррозии достигает максимума, а при смещении к более положительным значениям наблюдается ее уменьшение.

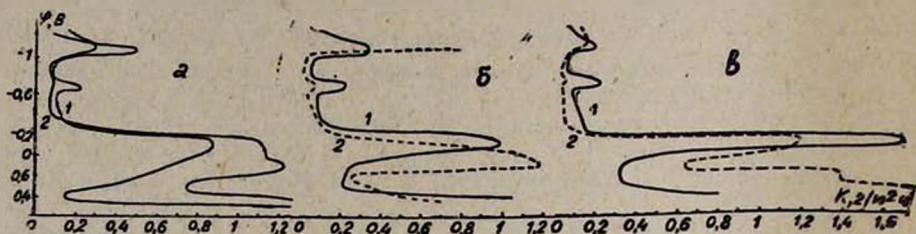


Рис. 1. Зависимость скорости коррозии—потенциал в растворах 300 г/л NaOH (1) 300 г/л NaOH + 15 г/л SiO_2 (2) для хромистых сталей: а—2Х13; б—ОХ17Т; в—Х25Т.

Потенциал $-1,05$ В является потенциалом φ_p начала пассивации железа. При этом потенциале чистый хром находится в состоянии устойчивой пассивности, характеризующейся незначительными скоростями анодного растворения [5]. По этой причине увеличение содержания хрома в стали приводит к неуклонному уменьшению скорости ее анодного растворения при потенциале φ_p , что также отмечалось в работе [6].

Стойкость хромистых сталей, дополнительно легированных никелем в количестве 2—10% (рис. 2), почти не изменяется при потенциале φ_p (за исключением стали ОХ21Н5Т).

На скорость растворения хромоникелевой стали при потенциале φ_p практически не влияет также содержание молибдена до 2% (рис. 3).

Область потенциалов приблизительно от $-0,90$ до $-0,75$ В характеризует состояние первичной пассивности для всех рассматриваемых легированных сталей. Скорость растворения при этих потенциалах наименьшая.

Молибден в небольших количествах почти не влияет на скорость растворения сталей в указанной области потенциалов пассивного состояния.

Далее при более положительных потенциалах начинается активация поверхности сталей и рост скорости их растворения, которая достигает

наибольшей величины при $-0,65 \div -0,70$ В. Увеличение скорости коррозии более отчетливо заметно на хромистых сталях. При этих потенциалах происходит изменение характера продуктов анодной реакции на хроме, приводящее к образованию более растворимых соединений [5]. Это обстоятельство отражается на стойкости хромосодержащих сталей.

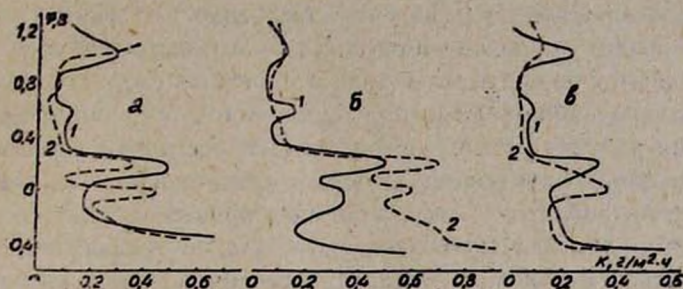


Рис. 2. То же, что и на рис. 1, для хромоникелевых сталей: а — X17H2; б — OX21H5T; в — X18H10T.

Следует также отметить, что содержание хрома (в пределах 13—25%) заметно не влияет на общую стойкость хромистых сталей при указанных потенциалах. По-видимому, здесь сказывается преобладающее влияние более высокой коррозионной стойкости основы сталей—железа. Влияние никеля на повышение стойкости сталей в рассматриваемой области потенциалов более заметно.

Хотя чистый молибден и обладает более высокой скоростью растворения при $\sim -0,70$ В однако он практически не понижает стойкости хромоникелевой стали (рис. 3).

Область потенциалов $-0,6 \div -0,3$ В характеризует состояние вторичной пассивности легированных сталей, при которой их электрохимическое поведение определяется суммарным влиянием достаточно высокой стойкости железа, хрома и никеля.

Молибден не вызывает понижения стойкости сплава. Однако при его большем содержании, вероятно, можно ожидать избирательной коррозии стали.

Начиная приблизительно с $-0,25$ В и при несколько более положительных потенциалах наблюдается резкое повышение скорости растворения легированных сталей. Причиной этого является перепассивация хрома и его интенсивное растворение при потенциалах, положительнее $-0,2$ В [5].

Добавки никеля оказывают благоприятное влияние на стойкость сталей, уменьшая скорость растворения при потенциалах $-0,2 \div 0$ В. Высокая скорость растворения молибдена при указанных потенциалах (об-

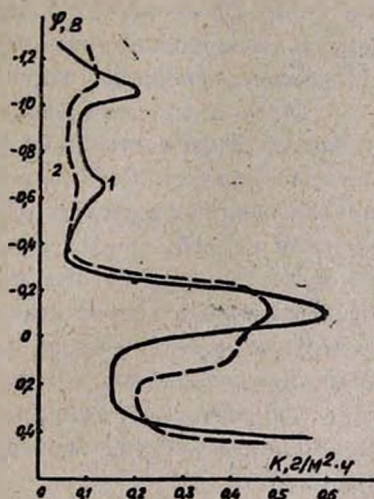


Рис. 3. То же, что и на рис. 1, для хромоникельмолибденовой стали X21H6M2T.

ласть перепассивации) в некоторой степени отражается на поведении молибденсодержащей стали (рис. 3). После достижения максимального значения скорость коррозии начинает снижаться, а при потенциалах выше 0,4 В вновь значительно возрастает.

Между потенциалами 0 и 0,4 В стали характеризуются относительно меньшими скоростями растворения. Особенностью указанного участка кривой скорость коррозии—потенциал преимущественно для хромистых сталей являются большие колебания в значениях скорости коррозии, экспериментально наблюдаемые при одних и тех же электродных потенциалах (на рисунках этот участок отмечен некоторой усредненной кривой). Указанные флуктуации особенно четко проявляются на потенциодинамических анодных поляризационных кривых, снятых со стационарного потенциала. Для хромоникелевых сталей указанные колебания проявляются в меньшей степени. При потенциале положительнее 0,4 В происходит общая перепассивация сталей, обусловленная перепассивацией железа.

В силикатном щелочном растворе, содержащем 15 г/л SiO_2 , коррозионное поведение сталей в рассмотренном широком диапазоне электродных потенциалов существенно изменяется. При потенциалах отрицательнее φ_d SiO_2 ускоряет растворение всех марок сталей. С наступлением пассивного состояния вплоть до потенциала перепассивации хрома ($-0,2$ В) скорость анодного растворения сталей в силикатных растворах, как правило, ниже, чем в чисто щелочном растворе (кр. 2 на всех диаграммах скорость коррозии— потенциал).

Далее при более положительных потенциалах, соответствующих активации, затем состояниям неустойчивой пассивности и перепассивации легированных сталей (область потенциалов от перепассивации хрома до перепассивации железа) SiO_2 , как правило, увеличивает скорость растворения сталей.

Сильные флуктуации значений скорости коррозии характерны для сталей также и в силикатном щелочном растворе. Однако для хромоникелевых сталей они проявляются в меньшей степени. Можно предположить, что содержание никеля выше 10% способно даже несколько уменьшить скорость коррозии сталей в силикатном щелочном растворе при потенциалах неустойчивой пассивности по сравнению с чисто щелочным раствором.

Механизм влияния SiO_2 на коррозию легированных сталей в щелочной среде, вероятно, тот же, что и для железа и углеродистой стали [5, 7]

Рассмотренные легированные стали представляют собой гомогенные твердые растворы хрома, никеля и молибдена в железе. Поэтому их электрохимическое и коррозионное поведение в значительной мере определяется индивидуальными свойствами легирующих компонентов. В каждом конкретном случае по крайней мере один из компонентов твердого раствора будет более устойчивым, чем другие, и его влияние на свойства сплава в целом может оказаться определяющим.

Парциальная коррозионная устойчивость может быть обусловлена либо термодинамической устойчивостью данного компонента, либо высокой его устойчивостью вследствие возникновения пассивного состоя-

ния. Если пассивируемостью обладает более чем один компонент твердого раствора, то общая устойчивость сплава будет выше. Защитная пленка в таких случаях содержит смесь окислов компонентов стали [8].

Кроме того, на поверхности двойных (железо-хром) и тройных (железо-хром-никель) сплавов возможно образование двойных окислов типа шпиннели ($Me' Me'' O_4$), обладающих повышенными противокоррозионными свойствами по сравнению с простыми окислами компонентов сплава [9].

В соответствии с [10] влияние легирующих добавок на устойчивость сталей можно представить следующим образом. После непродолжительного действия раствора и избирательного перехода в электролит менее устойчивого окисла поверхностный слой сплава оказывается состоящим преимущественно из более устойчивого окисла компонента твердого раствора, а также некоторого количества более устойчивых двойных окислов шпиннельной структуры. В результате возникает защитный барьерный слой, препятствующий доступу электролита к внутренним менее устойчивым узлам кристаллической решетки сплава.

С этих позиций можно объяснить наблюдаемое повышение стойкости легированных сталей в щелочных растворах в области потенциалов от $-1,2$ до $-0,3$ В. В указанной области потенциалов, исключая небольшой участок от $-0,8$ до $-0,6$ В, повышение стойкости стали обусловлено положительным влиянием хрома. Интервал потенциалов от $-0,8$ до $-0,6$ В характеризуется повышением скорости растворения окисла хрома. Здесь защитные функции выполняют окислы железа, которые в указанной области потенциала более устойчивы.

То же относится к области потенциалов положительнее потенциала перепассивации хрома ($> -0,2$ В).

В зоне потенциалов неустойчивого пассивного состояния ($-0,2 \div -0,4$ В) происходит интенсивное растворение, в первую очередь, поверхностного окисла хрома. Поверхность стали сразу же оказывается обогащенной окислами железа, вследствие чего скорость растворения скачкообразно падает. По мере разрушения защитного слоя окисла железа постепенно обнажаются участки поверхности сплава, обогащенные соединениями хрома, которые тут же переходят в раствор и т. д.

В результате такого чередования процессов растворения окислов железа и хрома наблюдаются скачкообразные изменения скорости коррозии сталей.

Никель несколько уменьшает флуктуации скорости коррозии, т. к. в рассматриваемых условиях находится в пассивном состоянии. Кроме того, он образует с другими компонентами сплава двойные, а возможно, и более сложные окислы, потенциалы растворения которых имеют более положительное значение.

ԱԼԿԱԼԻԱԿԱՆ ԵՎ ՍԻԼԻԿԱՏԱԿԱԼԻԱԿԱՆ ԼՈՒԾՈՒՅԹՆԵՐՈՒՄ ԼԵԳԻՐԱՑՎԱԾ
ՊՈԴՊԱՏՆԵՐԻ ԿՈՌՈԶԻՈՆ-ԷԼԵԿՏՐԱՔԻՄԻԱԿԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Վ. Ն. ՕՎՉԻՅԱՆ, Լ. Ս. ԴԱՆԵԼՅԱՆ, Ս. Մ. ՍԵԴՐԱԿՅԱՆ,
Լ. Մ. ԱՎԱՆԵՍՈՎԱ և Ա. Վ. ՋԱԽԱՐՅԱՆ

Ալկալիական և սիլիկատալկալիական լուծույթներում ուսումնասիրված է մի շարք բրոմային, բրոմանիկելային, բրոմանիկելմոլիբդենային պողպատ-ների կոռոզիայի արագություն—պոտենցիալ կախվածությունը:

CORROSSIVE AND ELECTROCHEMICAL INVESTIGATIONS OF ALLOYED STEELS IN ALKALINE AND SILICATE-ALKALINE SOLUTIONS

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

The dependence of corrossion rate on potential for a series of chromic, chromonickel, chromonickelmolybdenum steels in alkaline and silicate-alkaline solutions has been investigated.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Журавлев В. К., Аратова Е. М., Розенфельд А. М. — Сб. научн. тр. ВНИИ по защите металлов от коррозии, 1977, № 5, с. 9.
2. Agrowal A. K., Sheth K. G., Poteet K., Staehle R. W. — J. Electrochem. Soc. 1972, vol. 119, p. 1937.
3. Журавлев В. К. — Исследование по защите металлов от коррозии в хим. промышл. М., Металлургия, 1980, с. 31.
4. Фокин М. Н., Журавлев В. К., Мосолов А. В., Мазурин И. И. — Защита металлов от коррозии в хим. промышл. М., Металлургия, 1979, с. 30.
5. Овчян В. Н., Аванесова Л. М., Седракан С. М., Даниелянц Л. С., Захарян А. В. — Арм. хим. ж., 1986, т. 39, № 2, с. 88.
6. Sakaki Takashi, Sakiyama Kazutaka — J. Jap. Inst. Metals, 1979, vol. 43, p. 527.
7. Овчян В. Н., Восканян С. С., Даниелянц Л. С., Аванесова Л. М. — Арм. хим. ж., 1978, т. 31, № 6, с. 393.
8. Акимов А. Г., Розенфельд И. Л., Казанский Л. П., Мачавариани П. В. — Изв. АН СССР, сер. хим., 1978, № 7, с. 1482.
9. Жук Н. П. — Курс теории коррозии и защиты металлов. М., Металлургия, 1976, с. 115.
10. Томашов Н. Д. — Теория коррозии и защиты металлов. М., АН СССР, 1960, с. 248.