

ИЗУЧЕНИЕ В КИСЛЫХ РАСТВОРАХ УСТОЙЧИВОСТИ ПАССИВНОГО СОСТОЯНИЯ ЖЕЛЕЗА, ХРОМА И НИКЕЛЯ

А. Р. ОГАНЕСЯН и В. Н. ОВЧИЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 12 IX 1986

Исследовано влияние предварительной обработки Fe, Cr, Ni силикатными щелочными растворами на их анодное поведение в растворах серной и соляной кислот.

Установлено, что такая обработка может повысить устойчивость пассивного состояния Cr и Ni в кислых растворах. При этом скорость растворения в пассивном состоянии зависит от отношения концентраций мономерной и полимерной формы силикатных ионов.

Рис. 2, табл. 1, библиографические ссылки 12.

Электрохимическому изучению пассивного состояния хрома, никеля и железа в 1 *N* H₂SO₄ и в 1 *N* HCl посвящен ряд работ, в частности работы [1—5].

Целью настоящей статьи является исследование влияния предварительной пассивации этих металлов в щелочном (ЩР) и силикатном щелочном растворах (СЩР) на их последующее анодное поведение в 15,4 *N* H₂SO₄ и 0,3 *N* HCl.

В качестве рабочих электродов были применены хром рафинированный 8ХР-26, никель Н-О и железо армяно.

Для приготовления СЩР была использована аморфная двуокись кремния (содержание примесей менее 2×10⁻³%) производства опытного завода ИОНХ АН АрмССР.

Анодные кривые снимали при 25° с помощью потенциостата П-5827М с интервалом поляризации 100 мВ и выдержкой при каждом потенциале в течение 1 мин. Была использована трехэлектродная ячейка, в которой вспомогательным электродом служила платиновая пластина, а электродом сравнения—насыщенный хлорсеребряный электрод (потенциалы в тексте и на рисунках даны по шкале нормального водородного электрода).

Перед поляризацией образцы металлов катодно активировали в кислоте в течение 30 мин: хром при—0,5 В в соляной кислоте и при—0,4 В в серной кислоте, а никель—при 0 В, затем промывали дистиллированной водой и выдерживали в течение 30 мин при 60° в ЩР и СЩР с концентрацией NaOH 8 и 48 г/л и различным молярным отношением SiO₂:Na₂O (силикатным модулем M_{SiO_2}), для которых известно содержание различных форм растворенного SiO₂ [6].

Исследование анодных поляризационных кривых показало, что железо в растворах соляной и серной кислот изученных концентраций не пассивируется, и примененные способы обработки поверхности не оказывают влияния на его электрохимическое поведение.

Аналогично ведет себя никель в растворе соляной кислоты.

На рис. 1 представлены анодные потенциодинамические кривые хрома в растворах серной (а) и соляной (б) кислот. Кривые 1 свидетельствуют о том, что без предварительной пассивации хром подвергается активному растворению, которое протекает без заметного пере-напряжения. При более положительных потенциалах наступает пассивация, при этом хром характеризуется достаточно обширной областью пассивного состояния.

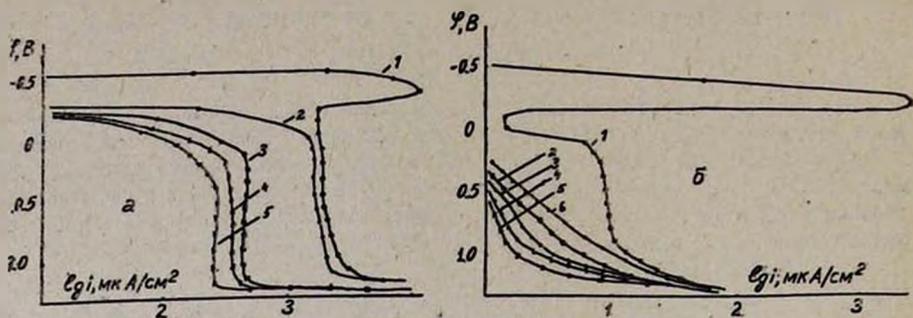


Рис. 1. Потенциодинамические кривые [Cr в растворах 15,4 н H₂SO₄ (а) и 0,3 н HCl (б) после [предварительной пассивации в ЩР и СЩР: 1 — без обработки, 2 — 48 г/л NaOH, $M_{SiO_2} = 1$; 3 — 48 г/л NaOH, $M_{SiO_2} = 3,4$; 4 — 8 г/л NaOH, $M_{SiO_2} = 3$; 5 — 8 г/л NaOH, $M_{SiO_2} = 1$; 6 — 8 г/л NaOH.

После обработки в ЩР и СЩР электрохимическое поведение хрома изменяется. Потенциал погружения смещается в положительную сторону—в область пассивного состояния, токи растворения в пассивном состоянии уменьшаются.

В целом предварительная обработка в СЩР по сравнению с ЩР сильнее изменяет электрохимическое поведение хрома. При этом наименьшие токи анодного растворения в пассивном состоянии характерны для образцов, обработанных в СЩР с концентрацией 8 г/л NaOH и низким силикатным модулем (кр. 5). Более концентрированные растворы лучше пассивируют металл в случае высокого силикатного модуля.

Изучение кинетики изменения плотности анодных токов хрома в 0,3 н HCl при 0,8 В (пассивная область) после предварительной обработки в различных условиях показало, что в течение первых 30 с наблюдается резкое уменьшение величин плотностей токов. После 5 мин поляризации скорости анодных процессов стабилизируются, и относительное расположение кривых, соответствующее различным способам пассивации, полностью повторяет закономерности, приведенные на рис. 1.

В таблице отражено влияние различных условий предварительной пассивации на величину коэффициента торможения скорости анодного процесса γ , показывающего, во сколько раз уменьшается плотность тока после обработки по сравнению со случаем без обработки.

Кривые спада потенциала хрома, полученные после предварительной обработки и последующей поляризации в течение 5 мин в растворе соляной кислоты при 0,8 В, показывают, что потенциалы достаточно быстро стабилизируются и их значения хорошо согласуются со сте-

пению устойчивости пассивного состояния, приобретенного выдержкой в ЩР и СЩР. Условия, обеспечивающие лучшую устойчивость пассивного состояния (меньшие значения анодных токов), приводят к установлению более положительных потенциалов.

Таблица

Влияние условий предварительной обработки на величину γ для хрома в 0,3 н НСl при 0,8 В

Пассивирующий раствор		γ	$\frac{[M]}{[П]}$
концентрация NaOH, г/л	M_{SiO_2}		
8	1,0	8,13	2,61
	3,4	2,73	1,41
48	1,0	2,00	0,5
	3,4	2,35	1,14
8	0	1,66	—

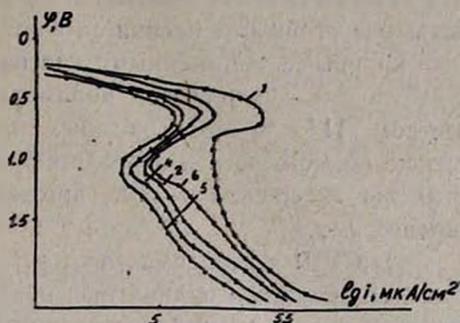


Рис. 2. То же, что и на рис. 1, для Ni в 15,4 н H_2SO_4 .

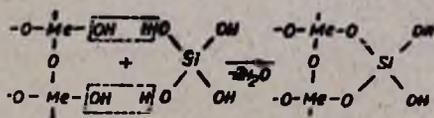
Никель в растворе серной кислоты в стационарном состоянии активно растворяется. При смещении потенциала в положительную сторону он пассивируется (рис. 2). Скорость анодного процесса в области потенциалов пассивного состояния довольно велика.

После обработки в СЩР потенциал погружения никеля несколько смещается в положительную сторону, оставаясь однако в области активного состояния. Скорость растворения в пассивном состоянии зависит от условий предварительной пассивации и в общем подчиняется той же закономерности, которая характерна для хрома.

Полученный экспериментальный материал позволяет сделать некоторые выводы.

Как известно, в щелочных растворах хром и никель самопроизвольно пассивируются вследствие электрохимического образования поверхностных окисных пленок, обладающих защитными свойствами [7]. Тонкая пассивирующая пленка по структуре и электрохимическим свойствам не является гомогенной. Ее отдельные участки с дефектной структурой, обладая наименьшей степенью насыщения свободных валентностей, становятся активными центрами предпочтительной адсорбции гидроксил-ионов [8]. На этих участках в дальнейшем в условиях обработки СЩР происходит адсорбционно-химическое взаимодействие окисла с силикатными ионами, обладающими донорными свойствами.

В первую очередь адсорбируются мономерные ионы SiO_4^{4-} как наиболее подвижные. Этому способствует также близость значений расстояний между ионами металла (Cr, Ni) в окисле и атомами кислорода в мономерном силикатном ионе (2,7 Å).



В результате воздействия силикатных ионов имеет место залечивание структурно несовершенных участков пассивирующей окисной пленки, кинетическим эффектом которого является повышение устойчивости пассивного состояния металла в кислых растворах.

Данее происходит конденсация как мономерных, так и более сложных силикатных ионов на образовавшемся силикатном соединении [9]. На первоначальный эффект защиты накладывается дополнительное повышение стойкости пленки за счет экранирования участков окисла более крупными полимерными частицами. Как известно [9], в растворах с $M_{SiO_2} > 2$ появляются полимерные разновидности силиката с диаметром 11Å , в состав которых входит до 15 атомов Si. Не исключена также возможность непосредственного блокирования уже менее активных зон в окисной пленке, протекающего параллельно с описанными процессами.

В СЦР в зависимости от рН, силикатного модуля и т. д. присутствует семейство силикатных ионов, представленных как в виде мономерных ионов, так и более сложных форм (линейных и циклических) в различных количествах [6], находящихся в равновесии друг с другом и определяющих пассивирующие свойства СЦР. Существование изолированно какого-либо одного вида ионов невозможно.

Поэтому зависимость скорости анодного процесса в кислых растворах лучше всего коррелируется с отношением концентраций мономерных силикатных ионов к полимерным $[M] : [П]$ в пассивирующем СЦР (табл.).

Зависимость скорости анодного процесса для хрома в растворах серной и соляной кислот и никеля в серной кислоте после различных условий предварительного пассивирования удовлетворительно описывается эмпирическим уравнением:

$$\lg i_a = \frac{1}{a + b \frac{[M]}{[П]}}$$

В качестве полимерных ионов учитывалась сумма концентраций силикатных ионов с содержанием 2—4 атомов кремния.

Для хрома в растворе серной кислоты, в частности, были найдены следующие значения постоянных: $a=0,47$, $b=-0,07$ (при потенциалах 0,5 и 1,2 В).

ՆՐԿԱԹԻ, ՔՐՈՄԻ ԵՎ ՆԻԿԵԼԻ ՊԱՍԻՎ ՎԻՃԱԿԻ ԿԱՅՈՒՆՈՒԹՅԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ ԹԹՎԱՅԻՆ ԼՈՒԾՈՒՅԹՆԵՐՈՒՄ

Հ. Ռ. ՀՈՎՀԱՆՆԻՍՅԱՆ և Վ. Ն. ՕՂԵՅԱՆ

Ուսումնասիրված է սիլիկատային ալկալիական լուծույթներով նախապես մշակված Fe, Cr և Ni անոդային վարքը թթվային լուծույթներում: Հաստատված է, որ այդպիսի մշակումը կարող է բարձրացնել Cr և Ni պասիվ վիճակի կայունությունը: Հնդ որում, լուծման արագությունը պասիվ վիճակում կախված է սիլիկատային իոնների մոնոմերային և պոլիմերային ձևերի խտությունների հարաբերությունից:

AN INVESTIGATION OF PASSIVE STATE STABILITY OF IRON, CHROMIUM AND NICKEL IN ACID SOLUTIONS

H. R. OGANESSIAN and V. N. OVCHIYAN

The influence of preliminary treatment by Fe, Cr, Ni silicate alkaline solutions on their anodic behaviour in the solutions of muriatic and sulfuric acids has been investigated.

It has been established that such treatment makes it possible to increase the passive state stability of Cr and Ni in acid solutions. It has also been noticed that a rate of dissolution in passive state depends on concentration ratio of monomeric and polymeric forms of silicate ions.

ЛИТЕРАТУРА

1. Андреев В. В., Степанова Т. П. — Сб. «Коррозия металлов и сплавов». М., Металлургия, 1963, с. 44.
2. Okamoto G. — Z. Electrochem. Ber. der Bunsengesellschaft für Physikalische Chemie, 1958, Bd. 62, № 6/7, p. 775.
3. Княжева В. М., Бабич С. Г., Дембровский М. А. — Защита металлов, 1985, т. 21, № 4, с. 515.
4. Сухотин А. М., Михалева М. В. — Пассивность и коррозия металлов. Тр. ГИПХ, Л., Химия, 1971, вып. 67, с. 51.
5. Томашов Н. Д., Чернова Г. П. — Пассивность и защита металлов от коррозии. М., Наука, 1965, с. 98.
6. Glasser L. S. D., Lachowski E. E., Cameron G. — J. Appl. Chem. Biotechnol., 1977, vol. 27, p. 39.
7. Овчян В. Н., Аванесова Л. М., Седракян С. М., Даниельянц Л. С., Захарян А. В. — Арм. хим. ж., 1986, т. 39, № 2, с. 88.
8. Леонтьев И. П., Хидикель М. А. — Усп. хим., 1983, т. 52, вып. 4, с. 596.
9. Айлер Р. — Химия кремнезема. М., Мир, 1982, с. 117, 167.

Армянский химический журнал, т. 40, № 12, стр. 741—745 (1987 г.)

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 54—39.547.313.4.113

СИНТЕЗ 1,4-ДИХЛОР-3-БУТЕН-2-ГИДРОПЕРОКСИДА СОПРЯЖЕННЫМ ПРИСОЕДИНЕНИЕМ ХЛОРА И ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА К α -ХЛОРОПРЕНУ

Г. С. ГРИГОРЯН, Л. Н. САФАРЯН, А. И. ТАМОЕВА,
А. Ц. МАЛХАСЯН и Г. Т. МАРТИРОСЯН

Научно-производственное объединение «Наирит», Ереван

Поступило 26 VI 1986

Осуществлен синтез 1,4-дихлор-3-бутен-2-гидропероксида сопряженным присоединением хлора и пероксида водорода к α -хлоропрену. Реакция преимущественно идет как 3,4-присоединение с выходом основного продукта до 84%.

Табл. 1, библиограф. ссылок 8.