

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 543.42+543.226 : 553.678

ИК СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ И ТЕРМОГРАФИЧЕСКОЕ  
ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОДУКТОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ  
ЖЕЛЕЗА С ЩЕЛОЧНЫМИ И СИЛИКАТНО-  
ЩЕЛОЧНЫМИ РАСТВОРАМИ

Ц. Р. СТЕПАНЯН, Н. О. ЗУЛУМЯН, Э. Х. АНАКЧЯН,  
А. Р. ОГАНЕСЯН и В. Н. ОВЧИЯН

Институт общей и неорганической химии  
АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 22 XII 1986

Изучены продукты взаимодействия  $\alpha$ -Fe с концентрированными растворами KOH, содержащими различные количества SiO<sub>2</sub>. Установлено, что в общем случае они представляют собой преимущественно аморфные окислы и гидросиликаты Fe сложного состава и структуры.

Рис. 2, библ. ссылок 13.

На поверхности компактного железа, контактирующего с щелочным (ЩР) и силикатным щелочным раствором (СЩР), при невысоких температурах образуются соединения, которые существенно затрудняют дальнейшее окисление металла и вызывают тем самым его пассивацию [1, 2].

Сведения о характере защитных пленок, образованных на Fe в чисто ЩР и особенно в СЩР, противоречивы и недостаточны [3—5].

В данной работе предпринято изучение продуктов взаимодействия (продуктов коррозии) Fe с ЩР и СЩР ИК спектроскопическим и термографическим методами.

Указанные продукты были получены в результате испытания навесок порошка  $\alpha$ -Fe ПЖ-1 в щелочной среде в фторопластовых стаканах в течение 21 суток. Испытания были проведены в циклическом режиме: ежедневно в течение 7 ч при 80°, остальное время—в интервале температур 22—80°.

Величина частиц порошка Fe составляла 0,056—0,063 мкм. В качестве реакционной среды были использованы растворы 5,36 н KOH с различным силикатным модулем SiO<sub>2</sub>/K<sub>2</sub>O : 0; 0,04; 0,12; 0,26; 0,40; 1,20.

ИК спектры поглощения снимали на спектрофотометрах марки UR-20 и «Spercod 75-IR» в области 1800—400 см<sup>-1</sup> с использованием предварительно приготовленных прессовок продуктов коррозии в KBr (диаметр образца 20 мм, общий вес 700 мг, содержание исследуемого продукта 6 мг), а также суспензий в вазелиновом масле.

Термограммы снимали на дериватографе марки ОД-103 с использованием керамических тиглей и навесок продуктов 1700 мг. В качестве эталона применяли  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Скорость нагрева 10°/мин, атмосфера воздушная. Чувствительность ДТА 1/10.

*Результаты анализов и их интерпретация.* Исходя из общих представлений следует ожидать, что взаимодействие Fe с ЩР приведет к образованию окислов и гидратов окислов Fe. Однако отсутствие в ИК спектре полос поглощения, характерных для гематита  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , гетита  $\alpha\text{-FeOОН}$ , лепидокрокита  $\gamma\text{-FeOОН}$  (рис. 1, а), и экзотермических эффектов при  $310^\circ$  для магнетита  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и при  $550^\circ$  для магемита  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , а также характерных эффектов для гетита и лепидокрокита на кривой ДТА (рис. 2, а), дает основание предполагать, что при окислении Fe образуются главным образом аморфные гидратированные окислы и гидроокиси [6—8]. Это предположение подтверждается положим эффектом удаления воды в интервале  $40\text{—}130^\circ$  и экзотермическими эффектами приблизительно при  $580$  и  $800^\circ$ , обусловленными преобразованием продукта и формированием решетки гематита [7]. Указанные эффекты на кривой ДТА накладываются на общий фон экзотермического эффекта окисления, имеющегося в пробах продуктов коррозии непрореагировавшего Fe.

ИК спектр того же образца имеет одну широкую полосу поглощения при  $1120\text{—}875\text{ см}^{-1}$ , которая на основании вышеизложенного может быть приписана колебанию гидратированного продукта окисления Fe, а именно, деформационным колебаниям структурных гидроксильных групп. Кроме того, наблюдаются малозаметные низкочастотные полосы при  $615\text{—}565$  и  $495\text{—}450\text{ см}^{-1}$ , которые могут быть отнесены к колебаниям сетки железо-кислородных октаэдров [9].

На основании приведенных данных можно утверждать, что в ЩР при окислении Fe образуются как Fe—ОН поверхностные группы, так и группы Fe—O(Fe), в которых Fe находится в октаэдрической координации. Группы Fe—O составляют промежуточное и связующее звено между неокисленным (глубинным) Fe и поверхностным слоями Fe—ОН.

При анализе продуктов коррозии, полученных в ЩР с использованием в качестве исходного более мелкого порошка Fe с размером частиц  $<0,05\text{ мм}$ , было обнаружено следующее. Со временем, при старении на воздухе в течение более 2 лет гидратированные продукты взаимодействия  $\alpha\text{-Fe}$  с ЩР кристаллизуются. Они превращаются в гидрогетит  $\alpha\text{-FeOОН}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ , который однозначно фиксируется на ДТА характерными эндотермическими эффектами при  $120^\circ$  и  $320^\circ$  (рис. 2, е), а также максимумами поглощения при  $898, 800\text{ см}^{-1}$  в ИК спектре, и в гематит  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , который является термоинертным, но в ИК спектре имеет довольно интенсивное поглощение вблизи  $550\text{ см}^{-1}$  (рис. 1, е). Кроме того, в пробе не обнаружено чистое Fe, о чем свидетельствует отсутствие экзотермического эффекта окисления Fe (рис. 2, е) и увеличения массы образца при термоанализе.

Вероятно, свободные от подложки аморфные продукты окисления Fe легче подвергаются кристаллизации, нежели прочно сцепленные с поверхностью железной основы.

Кривые термического анализа продуктов окисления Fe в СЩР с различным силикатным модулем также свидетельствуют об образовании преимущественно аморфных гидратированных форм оксида Fe

(рис. 2, б, в, г, д). Это согласуется с данными, полученными ранее рентгенометрическим методом [10].

В ИК спектрах этих образцов наблюдаются более или менее интенсивные полосы с максимумами поглощения при 1170, 1095, 1060, 885, 805, 785, 585, 520, 470 и 435  $\text{см}^{-1}$  (рис. 1, б, в, г, д). Несомненно, частоты 1170, 1095, 1060, 805, 785 и 470  $\text{см}^{-1}$  можно связать с валентными и деформационными колебаниями связей Si—O и Si—O(Si), из которых 1060, 885, 785 и 470  $\text{см}^{-1}$  с достаточной уверенностью можно приписать колебаниям тех группировок Si—O и Si—O(Si), которые через концевые или мостиковые кислородные атомы прочно связаны с ионами  $\text{Fe}^{3+}$ . Необходимо обратить внимание на частоту 435  $\text{см}^{-1}$ , которая нередко проявляется в ИК спектрах силикатных минералов, содержащих Fe в значительных количествах. Она связывается с колебаниями Fe—O(Si), где Fe находится в октаэдрической координации [11].

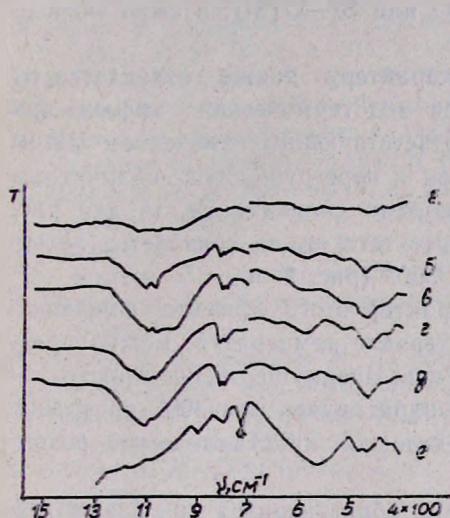


Рис. 1. ИК спектры поглощения образцов продуктов коррозии, полученных в: а—ЩР; б—СЩР, модуль 0,04; в—СЩР, модуль 0,12; г—СЩР, модуль 0,4; д—СЩР, модуль 1,2; е—ЩР после старения (\*—полоса вазелина).

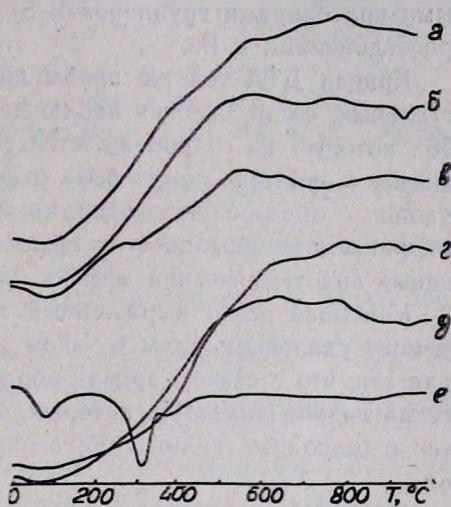


Рис. 2. Кривые ДТА образцов продуктов коррозии (обозначения те же, что и на рис. 1).

Учитывая наличие в СЩР силикатных олиго- и полимерных анионов [12, 13], полосы с частотами 1170, 1095, 805 и 470  $\text{см}^{-1}$  можно отнести также к колебаниям таких связей Si—O(Si), которые значительно удалены от атомов Fe и тем самым почти не испытывают на себе влияния  $\text{Fe}^{3+}$ , т. е. в некотором приближении проявляют себя как связи Si—O(Si) аморфного  $\text{SiO}_2$  [6].

Постепенное повышение в ИК спектрах интенсивностей полос с частотами 1170 и 1095  $\text{см}^{-1}$  с ростом силикатного модуля (это особенно заметно для модулей 0,26 и 0,40) указывает на правомерность такого предположения.

Частоты 585 и 520  $\text{см}^{-1}$ , как и в случае продукта, полученного в чисто ЦР, можно отнести к колебаниям сетки железо-кислородных октаэдров, в которых связи Fe—O соседствуют с Fe.

Исходя из изложенного механизм окисления Fe в СЩР и структуру пассивирующего слоя можно представить следующим образом. Непосредственно к поверхности Fe прилегает железо-кислородный слой, который затем приобретает снаружи гидроксильный покров. Далее происходит связывание силикатных анионов раствора с поверхностью гидроксильной матрицы Fe.



В ИК спектре продукта, полученного в СЩР с модулем 0,12, в отличие от других образцов, проявляются интенсивная полоса с частотой 975  $\text{см}^{-1}$  и малозаметное плечо с частотой 485  $\text{см}^{-1}$  (рис. 1, в). Эти полосы, без сомнения, также обусловлены валентными и деформационными колебаниями группировок Si—O или Si—O(Si), в свою очередь присоединенных к Fe.

Кривая ДТА той же пробы по характеру также отличается от остальных. Если обычно наблюдается эндотермический эффект при 950°, который не сопровождается соответствующим изменением массы образца и поэтому может быть отнесен к перегруппировке силикатных анионов с образованием решетки какого-то силиката Fe, то для рассматриваемого образца этот эффект отсутствует, но появляется интенсивный эндотермический эффект при 300° (рис. 2, в).

Учитывая резко выраженный характер этого эффекта, сопровождаемого удалением воды в узком интервале температур, можно предполагать, что с самого начала образуется преимущественно кристаллический гидросиликат Fe, который, дегидратируясь при 300°, превращается в безводный силикат Fe с определенной кристаллической решеткой.

Объяснение особенности продуктов, образующихся при взаимодействии  $\alpha$ -Fe и СЩР с модулем 0,12, по-видимому, следует искать в характере присутствующих в растворе силикатных ионов и их количественном соотношении.

**ԵՐԿԱԹԻ ԵՎ ԱԼԿԱԼԻԱԿԱՆ ՈՒ ՍԻԼԻԿԱՏԱ-ԱԼԿԱԼԻԱԿԱՆ ԼՈՒՄՈՒՅԹՆԵՐԻ ՓՈՆԱԶԴԵՑՈՒԹՅԱՄԲ ԱՌԱՋԱՑԱԾ ՆՅՈՒԹԵՐԻ ԻԿ ՍՊԵԿՏՐՈՍԿՈՊԻԿ ԵՎ ԹԵՐՄՈԳՐԱՖԻԿ ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆԸ**

Յ. Ռ. ՍՏԵՓԱՆՅԱՆ, Ն. Հ. ԶՈՒՂՈՒՄՅԱՆ, Է. Ք. ՀԱՆԱՔՅԱՆ  
Հ. Ռ. ՀՈՎՀԱՆՆԻՍՅԱՆ և Վ. Ն. ՕՎԶԻՅԱՆ

*Առումնասիրված են  $\alpha$ -Fe-ի և տարբեր քանակություներով  $\text{SiO}_2$  պարունակող KOH-ի լուծույթների փոխազդեցությունից ստացված նյութերը: Պարզված է, որ ընդհանուր առմամբ այդ նյութերն իրենցից ներկայացնում են հիմնականում Fe-ի բարդ բաղադրության ու կառուցվածք ունեցող ամորֆ հիդրատացված օքսիդներ և հիդրոսիլիկատներ:*

# IR SPECTRAL AND THERMOGRAPHIC INVESTIGATIONS OF THE PRODUCTS OF IRON INTERACTION WITH ALKALINE AND SILICATE-ALKALINE SOLUTIONS

Ts. R. STEPANIAN, N. O. ZULUMIAN, E. Kh. ANAKCHIAN,  
A. P. HOVHANNISSIAN and V. N. OVCHIAN

The products of  $\alpha$ -Fe interaction with concentrated solutions of KOH containing various amounts of  $\text{SiO}_2$  have been investigated.

It has been established that generally they are amorphous oxides and hydrosilicates with complex composition and structure.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Овчян В. П., Восканян С. С. — Арм. хим. ж., 1977, т. 30, № 5, с. 380.
2. Овчян В. Н., Восканян С. С., Данильянц Э. С., Аванесова Л. М. — Арм. хим. ж., 1978, т. 31, № 6, с. 393.
3. Беляев В. П., Парпуц И. В., Артемьев В. И., Сухотин А. М. — Защита металлов, 1984, т. 20, № 6, с. 914.
4. Tsuji T., Naruyama S. — Corros. Sci., 1976, v. 16, № 9, p. 621.
5. Loechel B., Strehlow H. — Electrochim. Acta, 1983, v. 28, № 4, p. 565.
6. Moenke H. — Mineralspektren I. Akad-Verlag, Berlin, 1962; Moenke H. — Mineralspektren II. Akad-Verlag, Berlin, 1936.
7. Пашкевич Л. А., Броневои В. А., Краус И. П. — Термография продуктов глиноземного производства. М., Металлургия, 1983, с. 125.
8. Горшков В. С., Тимашев В. В. — Методы физико-химического анализа вяжущих веществ. М., Высшая школа, 1963, с. 285.
9. Лазарев А. И. — Колебательные спектры и строение силикатов. Л., Наука, 1968, с. 347.
10. Овчян В. Н., Барсегян М. Д., Егишарян А. Г., Степанян Ц. Р. — Изв. АН АрмССР. серия техн. наук, 1976, т. 29, № 6, с. 58.
11. Тарасевич Ю. И., Овчаренко Ф. Д. — Адсорбция на глинистых минералах. Киев, Наукова думка, 1975, с. 41.
12. Sharma S. K., Dent Glasser L. S., Masson C. R. — J. Chem. Soc. Dalton, 1973 p. 1321.
13. Dent Glasser L. S., Luchowski E. E., Cameron G. G. — J. Appl. Chem. Biotechnol., 1977, v. 27, p. 39.

Армянский химический журнал, т. 41, № 5, стр. 259—262 (1988 г.)

УДК 541.11/1

## ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРИМОСТИ В СИСТЕМАХ $\text{K}_2\text{SiO}_3$ — $\text{K}_2\text{SO}_4$ (KCl)— $\text{H}_2\text{O}$ ПРИ 25°C

Г. О. ГРИГОРЯН, А. С. КАРАХАНИЯН и О. Е. АРТЕМОВА

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 3 VII 1986

Изотермическим методом при 25° исследована растворимость в системах  $\text{K}_2\text{SiO}_3$ — $\text{K}_2\text{SO}_4$  (KCl)— $\text{H}_2\text{O}$ . Системы эвтонического типа. Определены области кристаллизации  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , KCl,  $\text{K}_2\text{SiO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Показано, что на процесс кристаллизации силиката кальция оказывают влияние анионы калийных солей.

Рис. 1, табл. 2, библиографические ссылки 6.