

Հիմնավորված է դիատոմիտների մոդիֆիկացման անհրաժեշտությունը՝ նրանց որպես ադսորբենտներ կիրառելու համար:

## STUDY OF ADSORPTION-STRUCTURAL CHARACTERISTICS OF DIATOMITE DEPOSITES OF ARMENIA

G. G. MARTIROSSIAN, E. B. HOVSEPIAN, E. Ch. ANAKCHIAN, A. G. MANUKIAN,  
A. G. MIKAELIAN, T. A. AVAKIAN and N. O. ZULUMIAN

Chemical and mineralogical analysis of natural diatomites of Armenian deposits have been carried out. Their sorption-structural and other physico-chemical characteristics have been studied. Pores typical for diatom's armours have been brought to light. The modification necessity of starting diatomites being used as adsorbents has been substantiated.

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Авакян Т. А. — Диатомиты Сисианского месторождения АрмССР, Ереван, АН АрмССР, 1974.
2. Сырьевая база кремнистых пород СССР и их использование в народном хозяйстве/Под ред. Петрова В. П., М., Недра, 1976.
3. Кремнистые породы СССР/Под ред. Дистанова У. Г., Казань, Татарское книжное изд., 1976.
4. Попов М. Т., Арутюнян Л. И., Гамбарян С. Г., Абовян С. Б., Бабалян С. Г. — Материалы VII Республиканского совещания по неорганической химии. Ереван, 1982, с. 57.
5. Рыжков Е. И., Горецкий Ю. К. — Происхождение и классификация кремневых опаловых пород. Диатомиты и трепелы. Росхимиздат, 1945.
6. Грег С., Синг К. — Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М., Мир, 1970.
7. Чмутов К. В. — Колл. ж., 1948, т. 10, № 1, с. 47.

Армянский химический журнал, т. 42, № 6, стр. 363—367 (1989 г.)

УДК 620.193.41

## ИССЛЕДОВАНИЕ КОРРОЗИОННО-ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ ЖЕЛЕЗА, ХРОМА И ХРОМИСТОЙ СТАЛИ В РАЗБАВЛЕННОМ СИЛИКАТНОМ ЩЕЛОЧНОМ РАСТВОРЕ

А. Р. ОГАНЕСЯН и В. Н. ОВЧИЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 3 II 1988

На основании изучения ряда коррозионно-электрохимических характеристик хромистой стали и её компонентов—железа и хрома в разбавленном силикатном щелочном растворе сделан вывод, что при потенциалах, положительнее потенциала перепассивации хрома, на стали образуются пассивирующие слои шпильной структуры, обладающие высокими защитными свойствами.

Рис. 3, библи. ссылок 12.

В настоящей работе исследовано коррозионно-электрохимическое поведение хромистой стали 08X17T и её основных составляю-

щих — железа и хрома в разбавленном силикатном щелочном растворе (СЩР). Выполненные ранее работы относились к концентрированным щелочным растворам [1—3].

Для исследования анодного поведения стали и компонентов были сняты кривые потенциал—скорость растворения в СЩР с 10 г/л NaOH и силикатным модулем  $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O} = 1$ , причем количества прокорродировавших металлов определяли после удаления  $\text{SiO}_2$  и разделения компонентов в растворе [4], в котором предварительно выдержали образец при данном потенциале в течение 3 ч.

Были изучены кинетические зависимости токов растворения стали и компонентов в области потенциалов от  $-1,4$  до  $0,7$  В (относительно хлорсеребряного электрода сравнения) при прямом и обратном ходе потенциостатических кривых, кривые спада потенциала и катодного восстановления.

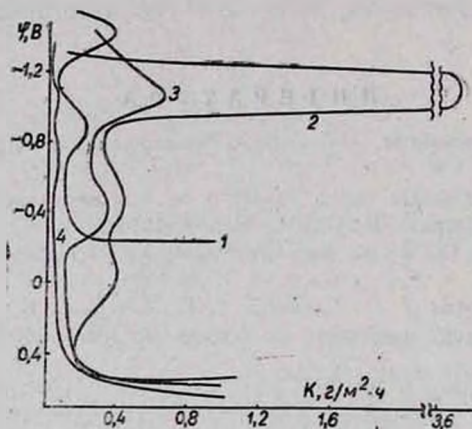


Рис. 1. Кривые потенциал—коррозия в СЩР: 1 — Cr индивидуальный, 2 — Fe индивидуальное, 3 — Fe из стали 08X17T, 4 — Cr из стали 08X17T.

При рассмотрении кривых парциального растворения Fe и Cr из стали можно отметить, что они сильно различаются от их индивидуальных характеристик. Так, если чистый хром максимально растворяется при  $-1,4$  В и его пассивное состояние охватывает потенциалы  $-1,2 \div -0,2$  В, то на кривых парциального растворения Cr отсутствует пик скорости растворения при  $-1,4$  В, а пассивное состояние сохраняется вплоть до  $0,6$  В (рис. 1, кр. 1, 4). Рассчитанный на основе экспериментально полученного значения потенциала начала пассивации Cr стандартный потенциал образования пассивирующего соединения ( $-1,1 \div -1,05$  В), которому соответствует  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  [5], подтверждает данные работы [6].

Максимум скорости растворения Fe из стали при  $-1,0$  В почти в пять раз меньше соответствующей скорости растворения чистого железа; в области пассивного состояния на кр. 2 имеются две зоны пассивности [7], при  $-0,4 \div -0,2$  В на кр. 3 наблюдается ускорение коррозионного процесса, а затем разкое его замедление. Перепассивация происходит при  $0,6$  В (рис. 1).

Эти результаты можно объяснить, исходя из электронного строения и первоначального соотношения компонентов стали, а также возможных структурных образований на поверхности в области пассивного состояния.

Исходя из количественного соотношения атомов Cr и Fe в стали (1:4,5) и строения их  $d$ -электронных подуровней, можно предположить, что компоненты в сплаве распределены не хаотично, а являются собой упорядоченную структуру, в которой каждый атом хрома координирует вокруг себя пять атомов железа. Об упорядоченности кристаллической решетки в твердом растворе указывается также в работе [8].

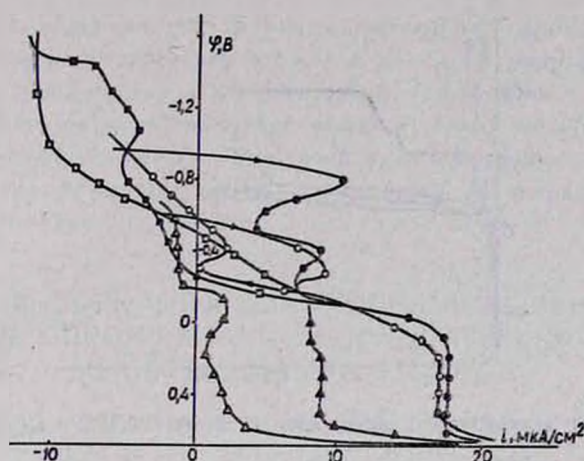


Рис. 2. Потенциостатические кривые прямого и обратного хода для Fe, Cr и стали 08X17T в 0,1N HCl при 80° (построены по стационарным значениям токов): ● — Fe, прямой ход, ○ — Fe, обратный ход, ■ — Cr, прямой ход, □ — Cr, обратный ход, ▲ — 08X17T, прямой ход, △ — 08X17T, обратный ход.

Рассмотрим с указанных позиций коррозионное поведение стали при характерных потенциалах. При потенциалах активного растворения хрома «выпадение» его атомов из кристаллической решетки на поверхности повлечет за собой растворение окружающих его атомов железа. Сильное растворение Fe, а следовательно, и стали в целом, в области активного растворения железа будет тормозиться за счет связывания его по координационному механизму атомами хрома. В области пассивного состояния на поверхности образуется защитная пленка сложного состава и строения [9, 10]. О защитных свойствах пленки свидетельствует наличие гистерезиса при снятии потенциостатических кривых прямого и обратного хода, причем вышеуказанные свойства сильнее с ростом величины относительного уменьшения скорости анодного процесса при обратном ходе (рис. 2). Токи поляризации при прямом ходе стабилизируются за 1,5—3 мин, тогда как при обратном ходе на это требуется 10 с. Стационарный потенциал устанавливается в пассивной области независимо от потенциала предварительной поляризации, причем чем положительнее последний, тем быстрее стабилизируется потенциал.

По данным электронной спектроскопии [11], на хромистой стали образуется двуслойная пленка, внешний слой которой состоит преимущественно из  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ , а внутренний, шпинельный, имеет состав  $\text{Fe}_{1+x}\text{Cr}_{2x}\text{O}_4$ . Облагораживание потенциала в пассивной области до  $-0,2 \text{ В}$  приведет к незначительному увеличению содержания хрома в поверхностной пленке, защитные свойства которой определяются здесь главным образом свойствами окисла железа. При потенциалах положительнее  $-0,2 \text{ В}$  сталь переходит в устойчивое пассивное состояние,

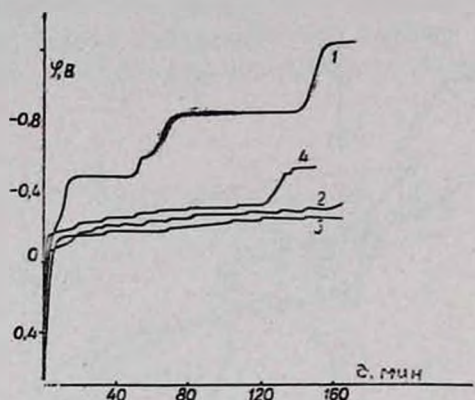


Рис. 3. Кривые катодного заряжения для стали 08Х17Т в СЦР при  $80^\circ$ :

- 1 —  $\varphi_{\text{пред.}} = 0,7 \text{ В}$ ,  $\tau_{\text{пред.}} = 1 \text{ ч}$ ,  $i = 3 \text{ мкА/см}^2$ ;
- 2 —  $\varphi_{\text{пред.}} = 0,2 \text{ В}$ ,  $\tau_{\text{пред.}} = 0,5 \text{ ч}$ ,  $i = 20 \text{ мкА/см}^2$ ;
- 3 —  $\varphi_{\text{пред.}} = 0,4 \text{ В}$ ,  $\tau_{\text{пред.}} = 0,5 \text{ ч}$ ,  $i = 20 \text{ мкА/см}^2$ ;
- 4 —  $\varphi_{\text{пред.}} = 0,0 \text{ В}$ ,  $\tau_{\text{пред.}} = 0,5 \text{ ч}$ ,  $i = 20 \text{ мкА/см}^2$ .

обусловленное образованием шпинели с значительным содержанием хрома и сохраняющееся вплоть до  $0,6 \text{ В}$ , чего не наблюдалось в концентрированных СЦР [3]. На возникшее пассивное состояние оказывали также влияние присутствующие в растворе силикатные ионы, особенности защитного действия которых изучались в работе [12].

Задержки потенциалов на кривых катодного заряжения связаны с последовательным восстановлением поверхностных соединений (рис. 3). Особый интерес представляет первая задержка на кр. 1 ( $-0,18 \div -0,25 \text{ В}$ ), обеспечивающая, несмотря на незначительную толщину (25% от общей толщины защитного слоя), устойчивость пассивного состояния при потенциалах положительнее  $-0,2 \text{ В}$ . Более детальное изучение этого участка при меньших плотностях катодного тока (кр. 2—4) показало, что он состоит из ряда ступенек, характеризующихся шпинельными окислами с близкими электрохимическими свойствами.

Рост потенциала и продолжительности предварительной анодной поляризации приводит к возникновению более толстых слоев. Расчеты показали, что максимальная толщина пассивирующей пленки при описанных режимах предварительной обработки составляет  $\sim 700 \text{ \AA}$ .

Таким образом, установлено, что в разбавленных СЦР на хромистой стали 08Х17Т в области потенциалов перепассивации чистого

хрома образуются пассивирующие слои с высокими защитными свойствами, представляющие собой, по-видимому, смесь шпинельных оксидов хрома и железа.

**ՆՈՍՐ ՍԻԼԻԿԱՏԱ—ՀԻՄՆԱՅԻՆ ԼՈՒՍՈՒՅԹՈՒՄ ԵՐԿԱԹԻ, ՔՐՈՄԻ ԵՎ ՔՐՈՄ  
ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ՊՈՂՊՈՍԻ ԿՈՌՈԶԻՈՆ—ԷԼԵԿՏՐՈՔԵՄԻԱԿԱՆ ՎԱՐՔԻ  
ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ**

**Հ. Ռ. ՀՈՎՀԱՆՆԻՍՅԱՆ Լ Վ. Ն. ՕՎՉԻԱՆ**

Նոսրացված սիլիկատային հիմնային լուծույթում քրոմ պարունակող պողպատի և նրա բաղադրիչների՝ երկաթի և քրոմի մի շարք կոռոզիոն-էլեկտրոքիմիական բնութագրերի ուսումնասիրման հիման վրա բացատրված է այն հետևությունը, որ պոտենցիալների դեպքում, որոնք առավել դրական են, բան քրոմի վերապասիվացումը, պողպատի վրա առաջանում են շպինելային կառուցվածքի պասիվացնող շերտեր, որոնք կրում են բարձր պաշտպանական հատկություններ:

**STUDY OF CORROSION-ELECTROCHEMICAL BEHAVIOUR  
OF IRON, CHROMIUM AND CHROMIC STEEL IN DILUTE  
SILICATE ALKALINE SOLUTION**

**A. R. HOVHANNISSIAN and V. N. OVCHIAN**

The corrosion-electrochemical characteristics of chromic steel and its components such as iron and chromium, have been studied in dilute silicate alkaline solution. It has been found that at potentials more positive than the passivation potential of chromium a passivating film with spinel structure is formed on the steel displaying high protective properties.

**Л И Т Е Р А Т У Р А**

1. Фокин М. Н., Журавлев В. К., Мосолов А. В., Мазурин И. И. — Защита металлов от коррозии в хим. промышленности, М., Металлургия, 1979, с. 30.
2. Овчян В. Н., Аванесова Л. М., Седракян С. М., Даниелянц Л. С., Захарян А. В. — Арм. хим. ж., 1986, т. 39, № 2, с. 88.
3. Овчян В. Н., Даниелянц Л. С., Седракян С. М., Аванесова Л. М., Захарян А. В. — Арм. хим. ж., 1986, т. 39, № 2, с. 93.
4. Книпович Ю. В., Морачевский Ю. В. — Анализ силикатов, Л., Научно-технич. литература, 1956, с. 401.
5. Рабинович В. А., Хавин Э. Я. — Краткий химический справочник, Л., Химия, 1978, с. 332.
6. Lee J. B. — Corrosion, USA, 1981, v. 37, № 8, p. 467.
7. Парпуц И. В., Сухотин А. М. — Защита металлов, 1985, т. 21, № 6, с. 953.
8. Меськин В. С. — Основы легирования сталей, М., Металлургия, 1964, с.
9. Журавлев В. К., Аратова Е. М., Розенфельд А. М. — Сб. научн. тр. ВНИИ по защите металлов от коррозии, 1977, № 5, с. 9.
10. Степанян Ц. Р., Зулумян Н. О., Анакян Э. А., Оганесян А. Р., Овчян В. Н. — Арм. хим. ж., 1988, т. 41, № 5, с. 255.
11. Olefford D., Fischmeister H. — Corrosion sci., 1975, v. 13, № 11—12, p. 697.
12. Оганесян А. Р., Овчян В. Н. — Арм. хим. ж., 1987, т. 40, № 12, с. 737.