

# THE KINETICS OF THE REACTIONS ACRYLONITRILE-PIPERIDINE AND ACRYLONITRILE-MORPHOLINE IN DIMETHYLPHORMAMIDE AND WATER MEDIUM

G. S. SIMONIAN, R. M. HAKOPIAN and N. M. BEYLERIAN

The rate constants of the title reactions over 20–40° temperature range have been determined. Taking into account the literature data about the reactions between potassium persulfate and piperidine or morpholine it has been shown the bankruptcy of the assertion that those binar systems initiate polymerization of vinyl monomers. On example of acrylonitrile it has been shown that polymerization is induced by potassium persulfate-tertiary amines initiating systems (the products of interaction between acrylonitrile and piperidine or morpholine).

## ЛИТЕРАТУРА

1. Бейлерян Н. М. — Уч. зап. ЕГУ, 1971, № 1, с. 129.
2. Бейлерян Н. М., Чалтыкян О. А., Есян Г. А. — ДАН АрмССР, 1967, т. 44, № 4, с. 171.
3. Fend Xinde, Suo Xingui, Qiu Kunyuan — Гао юньцзы сюэбао. Acta Polym. Sin. 1987, № 5: p. 327. ГЖХ. 6 4:2, 1988.
4. Бюлер, Пирсон Д. — Органические синтезы, М., Мир, 1973, т. 1, с. 531.
5. Химия алкенов/под ред. С. Патая. М., Химия, 1969, с. 260.
6. Торонцева А. М., Белгородская К. В., Бондаренко В. М. — Лабораторный практикум по химии и технологии ВМС. Л., Химия, 1972.
7. Альберт А., Сержент Е. — Константы ионизации кислот и оснований, 1964, с. 137.

Армянский химический журнал, т. 44, № 6, стр. 344–350 (1991 г.)

## НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 620.193.423

### ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА ПОВЕРХНОСТИ ЛЕГИРОВАННЫХ СТАЛЕЙ—НОВЫЙ СПОСОБ ПОВЫШЕНИЯ ИХ КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ

В. Н. ОВЧИЯН, А. Р. ОГАНЕСЯН, Л. М. АВАНЕСОВА,  
С. Е. АГАБАБЯН и Ц. Р. СТЕПАНЯН

Институт общей и неорганической химии АН Республики Армения, Ереван

Поступило 26 VI 1990

Описаны теоретические предпосылки и содержание нового высокоэффективного метода повышения коррозионной стойкости легированных сталей в неокислительных кислотных средах, основанного на предварительной электрохимической обработке их поверхности в силикатных щелочных растворах.

Рис. 2, табл. 2, библиографических ссылок 13.

Одно из ведущих направлений создания методов защиты металлов и сплавов от коррозии связано с использованием способности этих материалов пассивироваться в определенных условиях.

Известно, что подавляющее большинство применяемых в технике металлических конструкционных материалов термодинамически весьма активно. Поэтому они достаточно легко вступают во взаимодействие с компонентами окружающей их среды и окисляются.

Часто поверхностные продукты коррозии, сами являясь результатом коррозионного процесса, предохраняют металл от последующего окисления. Иными словами, металлы и сплавы в определенных условиях приобретают высокую коррозионную стойкость благодаря образованию на их поверхности нерастворимых (или труднорастворимых) пленок окисной, гидроокисной или солевой природы.

Однако степень запассивированности или устойчивость пассивного состояния зависит от качества защитной пленки. Между тем, эти пленки далеко не идеальны по своей структуре и в электрохимическом отношении являются гетерогенными. Они имеют массу дефектов, которые существенно влияют на коррозионное поведение металла в целом. Так, известно, что компактный окисел  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  обладает чрезвычайно высокой устойчивостью в кислотах. Однако поверхностная пленка того же состава часто не обеспечивает достаточную коррозионную стойкость легированной стали, что объясняется дефектностью структуры защитной пленки.

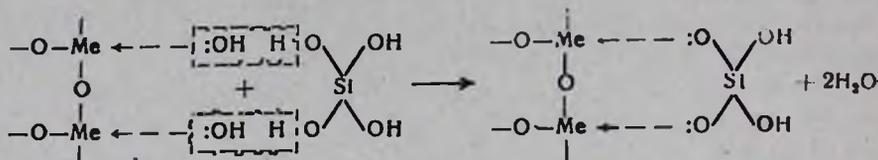
Исключить полностью эти дефекты практически невозможно, поскольку их возникновение обусловлено, в соответствии с принципом ориентационного соответствия структуры металла и возникающей пленки, несовершенством поверхностной структуры металла, с одной стороны, и возникновением дефектов в самой пленке в процессе ее формирования,—с другой.

Наличие дефектных участков, их характер, число и размеры определяют степень противокоррозионной устойчивости металла.

Изучение коррозионно-электрохимического поведения железа и углеродистой стали в щелочном и силикатном щелочном растворах (рис. 1), [1, 2] позволяет сделать следующие основные выводы: а) Указанные металлы в изученных условиях склонны к пассивации вследствие электрохимического образования защитной окисной пленки (приблизительно при потенциалах точек В и В'). Область пассивного состояния (СД и С'Д') достаточно обширна—примерно от—0,8 до 0,4 В (относительно хлорсеребряного электрода сравнения). б) Скорость коррозии металла в пассивном состоянии в силикатном щелочном растворе заметно ниже, чем в чисто щелочном растворе (ср.  $K_1$  и  $K'_1$ ); в состоянии же активного растворения (при потенциалах отрицательнее потенциалов точек В и В') эта величина оказывается относительно выше. в) Идентичность характера кривых в обоих растворах свидетельствует об идентичности природы соединения, ответственного за пассивацию металла.

В чисто щелочном растворе отдельные участки тонкой пассивной пленки с дефектной структурой, обладая наименьшей степенью насыщения свободных валентностей, становятся активными центрами предпочтительной адсорбции гидроксил-ионов.

В условиях воздействия силикатного щелочного раствора на этих участках в дальнейшем происходит адсорбционно-химическое взаимодействие окисла с силикатными ионами, обладающими донорными свойствами. В первую очередь адсорбируются мономерные ионы  $\text{SiO}_4^{4-}$  как наиболее подвижные. Этому способствует также близость значительных расстояний между ионами металла (например, Fe, Cr и Ni) в окисле и атомами кислорода в мономерном силикатном ионе (0,27 нм).



В результате происходит залечивание структурно несовершенных участков пассивной пленки, приводящее к повышению устойчивости пассивного состояния [2—4]. Далее на образовавшемся силикатном соединении происходит конденсация как мономерных, так и более сложных силикатных ионов.

Установлено [5], что роль силикатных ионов в усилении пассивного состояния заключается в образовании гидросиликатов сложного состава на отдельных, энергетически более выгодных участках поверхностной пленки пассивного металла. В результате этого пассивное состояние металла в силикатных щелочных растворах определяется уже более качественной окисной пленкой с меньшим числом дефектов.

Аналогичным образом силикатные щелочные растворы влияют на коррозионно-электрохимическое поведение ряда других металлов, в частности, хрома (рис. 2), никеля, молибдена и легированных этими элементами сталей [6, 7]. Следует лишь добавить, что особенностью кривых скорость коррозии—потенциал для хрома является более отрицательное значение начала пассивации и менее протяженная область пассивного состояния.

Накопленный экспериментальный материал делает правомерной следующую постановку вопроса: коль скоро металл в силикатном щелочном растворе приобретает высокие противокоррозионные свойства, то насколько это пассивное состояние будет устойчивым в иных, более агрессивных в коррозионном отношении условиях. Анализ и обобщение полученных данных послужили основой для разработки новых методов защиты легированных сталей от коррозии путем предварительной электрохимической обработки их поверхностей в силикатных щелочных растворах.

Предварительная электрохимическая пассивация легированных сталей в соответствии с разработанным способом повышает их коррозионную стойкость в более агрессивных средах [4, 8] (например, в неокислительных кислотных растворах) вопреки известным данным, полученным при традиционных способах пассивирования [9, 10]. Сущность описываемого нового электрохимического способа пассивирования поверхности легированных сталей заключается в последова-

тельной потенциостатической поляризации сталей в силикатных щелочных растворах при некоторых, характерных для сталей, потенциалах [13], а именно, сначала при потенциале  $-1,05 \div -0,95$ , затем дополнительно при  $0,60 \div 0,65$  и  $-0,15 \div -0,25$  В.

В качестве силикатного щелочного раствора был взят раствор, содержащий  $10 \div 15$  г/л NaOH, с силикатным модулем  $(0,5 \div 1):1$ ; температура  $70 \div 80^\circ$ , продолжительность на каждом этапе  $15 \div 45$  мин (стационарный потенциал сталей в указанных условиях составляет  $-0,3$  В).

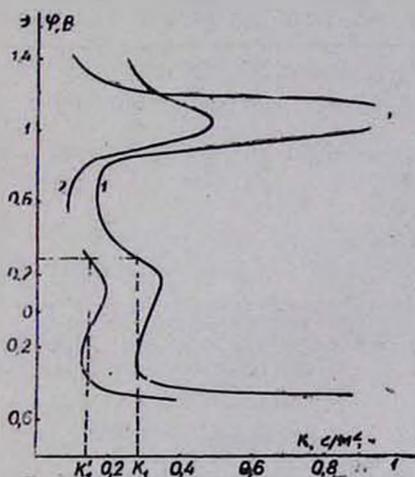


Рис. 1. Зависимость скорости коррозии—потенциал для железа в растворах г/л: 300 NaOH (1) и 300 NaOH + 15 SiO<sub>2</sub>.

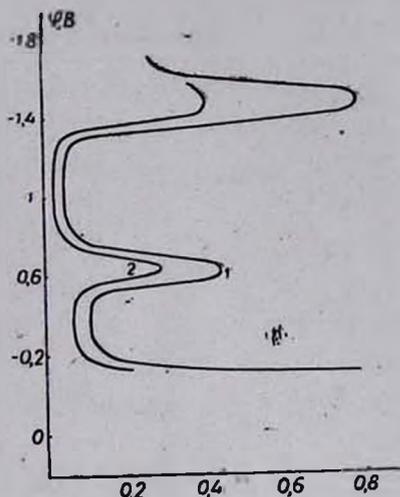


Рис. 2. То же, что и на рис. 1, для хрома.

Исходя из особенностей электрохимического поведения Fe и Cr, отражающихся на свойствах хромистой стали в целом, при катодных потенциалах  $-1,05 \div -0,95$  В индивидуальное Fe находится в состоянии активного растворения (рис. 1), а Cr—в пассивном состоянии (рис. 2). Благодаря этому на 1-ом этапе поляризации достигается преимущественное растворение поверхностного Fe, обогащение поверхности стали хромом и частичное (неполное) его окисление.

Последующая поляризация при потенциалах пассивного состояния хромистой стали  $(0,6 \div 0,65$  В) [7] способствует формированию качественного поверхностного слоя с высокими защитными свойствами. Предполагается, что эти свойства стали сообщаются образующейся смесью окислов Fe и Cr шпинельной структуры с близкими химическими составами и электрохимическими свойствами [12].

Заключительная стадия выдержки при анодных потенциалах в пределах  $-0,15 \div -0,25$  В, близких к стационарному, способствует стабилизации полученного защитного слоя.

В результате электрохимической обработки легированные стали приобретают чрезвычайно высокую коррозионную стойкость в серной (до 50%) и соляной (до 5%) кислотах, сохраняющуюся достаточно долго.



Устойчивость пассивного состояния оценивали как по скорости коррозии, так и по времени до начала интенсивного растворения сталей. По этим показателям описанный способ обработки намного эффективнее известных, что подтверждается данными табл. 1 и 2.

Таблица 1

Влияние электрохимической обработки на скорость коррозии ( $г/м^2 \cdot ч$ ) легированных сталей в растворах кислот (температура: 21–22°, продолжительность испытания 24 ч)

Марка стали	1% HCl		6% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		30% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	
	без обработки	после обработки	без обработки	после обработки	без обработки	после обработки
08X17T	3.7	0.03	10.9	0.006	—	—
14X17H2	3.0	0.03	16.1	0.005	—	—
15X25T	8.4	0.08	4.5	0.005	—	—
12X18H10T	0.9	0.003	—	—	12.8	0.01

Таблица 2

Марка стали	Коррозионная среда, %	Продолжительность пассивного состояния при скорости коррозии 0,013 + 0,18 $г/м^2 \cdot ч$ согласно способу		
		предлагаемому	известному [13]	
08X17T	Олеяная кислота			
	1	41 сут	11 ч	
	2	9 сут	—	
	5	14 ч	—	
15X25T	Серная кислота			
	10	29 сут	—	
14X17H2	10	56 сут	—	
12X18H10T	50	63 сут	—	

Данные табл. 2 показывают время, в течение которого в кислотных растворах сохраняется устойчивое пассивное состояние легированных сталей после их предварительной электрохимической обработки, а также после обработки по известному способу [13] (стали без предварительной пассивации сразу же после их погружения в кислотные растворы начинают интенсивно растворяться).

Отдельные образцы сталей после электрохимической обработки проявили «рекордную» по продолжительности стойкость в растворах кислот: сталь 08X17T в 2% HCl—до 27 суток; сталь 15X25T в 5% HCl—до 200 ч; сталь 14X17H2 в 10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>—до 2 лет; сталь 12X18H10T в 50% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>—2,5 года.

Одновременно следует отметить, что анодное пассивирование, согласно близкому по сути известному способу [13], позволяет сохранить

устойчивое состояние лишь в течение 11 ч, после чего наступает интенсивное растворение хромистой стали.

Описанный способ электрохимической обработки поверхности легированных сталей, отличающийся высокой эффективностью, может служить основой для модификации и улучшения способа, в частности, путем последующей сразу же после катодной обработки при потенциалах  $-1,05 \div -0,95$  В термической обработки в воздушной атмосфере при температурах выше  $150^\circ$  в течение  $1 \div 1,5$  ч. При этом увеличивается время сохранения пассивного состояния в неокислительных кислотных растворах.

## ԼԵԳԻՐԱՑՎԱԾ ՊՈԼՊԱՏՆԵՐԻ ՄԱԿԵՐԵՍԻ ԷԼԵԿՏՐՈՔԻՄԻԱԿԱՆ ՄՇԱԿՈՒՄԸ ՈՐՊԵՍ ԿՈՌՈԶԻՈՆ ԿԱՅՈՒՆՈՒԹՅԱՆ ԲԱՐՁՐԱՑՄԱՆ ՆՈՐ ԵՂԱՆԱԿ

Վ. Ն. ՕՎՉԻԱՆ, Հ. Ռ. ՀՈՎՀԱՆՆԻՍՅԱՆ, Լ. Մ. ԱՎԱՆԵՍՈՎԱ, Ս. Ե. ԱՂԱԲԱԲԻԱՆ ԵՎ Ց. Ռ. ՍՏԵՓԱՆԻԱՆ

Նկարագրված են չօքսիդացնող թթվային լուծույթներում լեգիրացված պողպատների կոռոզիոն կայունության բարձրացման նոր քարձր արդյունավետությամբ եղանակի տեսական նախադրյալները և էությունը: Եղանակը հիմնված է սիլիկատաալկալիական լուծույթներում պողպատների մակերեսների նախնական էլեկտրաքիմիական մշակման վրա:

## A NEW METHOD OF THE INCREASE OF CORROSION-RESISTANCE OF THE ALLOYED STEELS BY SURFACE ELECTROCHEMICAL TREATMENT

V. N. OVCHIAN, H. R. HOVHANNISIAN, L. M. AVANESOVA,  
S. E. AGHABABIAN and Ts. R. STEPANIAN

The theoretical reasons and the essence of a new high-effective method of the increase of corrosion-resistance of the alloyed steels in non-oxidative acid media, based on preliminary electrochemical treatment of their surfaces in silicate alkaline solutions, have been described.

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Овчян В. Н., Восканян С. С. — Арм. хим. ж., 1977, т. 30, № 5, с. 380.
2. Овчян В. Н., Восканян С. С., Даниельяңц Э. С., Аванесова Л. М. — Арм. хим. ж., 1978, т. 31, № 6, с. 393.
3. Овчян В. Н., Оганесян А. Р. — Тезисы докл. 7-й Закавказской конференции по адсорбции и хроматографии, Тбилиси, 1983, с. 15.
4. Оганесян А. Р., Овчян В. Н. — Арм. хим. ж., 1982, т. 40, № 12, с. 737.
5. Степанян Ц. Р., Зулумян Н. О., Анакчян Э. Х., Оганесян А. Р., Овчян В. Н. — Арм. хим. ж., 1988, т. 41, № 5, с. 255.
6. Овчян В. Н., Аванесова Л. М., Седракян С. М., Даниельяңц Л. С., Захарян А. В. — Арм. хим. ж., 1986, т. 39, № 2, с. 88.
7. Овчян В. Н., Даниельяңц Л. С., Седракян С. М., Аванесова Л. М., Захарян А. В. — Арм. хим. ж., 1986, т. 39, № 2, с. 93.
8. Оганесян А. Р., Овчян В. Н. — Тезисы докл. конференции «Современные методы борьбы с коррозией в машиностроении», Ереван, 1987, с. 38.
9. Mah  $\bar{c}$  I. I., N'atseч N. A. — T a is. Electrochem, Soc., 1946. v. 89. p. 167.

10. Томашов Н. Д., Розов Л. К., Альтовский Р. М., Москвичева А. Ф.—Коррозия и защита сталей. М., Машгиз, 1959, с. 198.
11. Авт. свид. 1541310 (1987), СССР/Овчян В. Н., Аванесова Л. М., Агабабян С. Е., Степанян Ц. Р.—Бюлл. изобр., 1990, № 5.
12. Оганесян А. Р., Овчян В. Н.—Арм. хим. ж., 1989, т. 42, № 6, с. 363.
13. Заявка Японии № 57-155395, 1982—РЖ «Коррозия и защита от коррозии», М., № 1, 1984.

Армянский химический журнал, т. 44, № 6, стр. 350—355 (1991 г.)

## АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 542.61

### РАСПРЕДЕЛЕНИЕ И СОСТОЯНИЕ МЕТИЛОВОГО КРАСНОГО В ТРЕХФАЗНОЙ СИСТЕМЕ ВОДНЫЙ РАСТВОР СУЛЬФАТА АММОНИЯ—АЦЕТОН—ГЕКСАН

В. А. ФРАНКОВСКИЙ, М. С. БОНДАРЕНКО и Э. Т. ОГАНЕСЯН

Киевский государственный университет им. Т. Г. Шевченко  
Пятигорский НИИ курортологии и физиотерапии

Поступило 18 VII 1989

Изучено экстракционное поведение метилового красного в трехфазной системе водный раствор сульфата аммония—ацетон—гексан. Экспериментально установлено влияние химического состава фаз, добавок сульфата аммония на спектральные характеристики красителя ( $\lambda_{\text{max}}$  и  $\Sigma$ ).

Рис. 3, табл. 1, библиографические ссылки 10.

Ранее [1] было показано, что трехфазная экстракционная система (ТЭС) типа водный раствор хлорида натрия—ацетонитрил—гексан успешно применяется для анализа сточных вод текстильных предприятий, содержащих красители и ряд других органических веществ. В работе [2] описано влияние изменения химического состава фаз на спектральные характеристики красителей ( $\lambda_{\text{max}}$  и  $\Sigma$ ).

Эти данные [1, 2] относятся к поведению красителей в системе водный раствор NaCl—ацетонитрил—гексан. Несомненный интерес представляют результаты исследований поведения красителей в ТЭС водный раствор сульфата аммония—ацетон—гексан, т. к. в этих системах органические вещества, в том числе и красители, распределяются не только между водной и средней фазами системы, но и при определенных условиях экстрагируются в фазу гексана.

В настоящей работе представлены экспериментальные данные о влиянии химической природы равновесных фаз, pH и солевого фона на оптические электронные спектры метилового красного, распределяющегося между тремя жидкими фазами: водный раствор сульфата аммония—ацетон—гексан.