

radical and radical-chain mechanisms. The reaction rate is expressed by the following equation: $W_{th} = K_{ef} [ROOH]^2$. The temperature dependence of the rate constant is expressed by the following equations:

$$K_{ef} (\text{in air}) = 1,07 \pm 0,04 \cdot 10^{13} \exp(-21000 \pm 5000/RT)$$

and

$$K_{ef} (\text{He}) = 2,46 \pm 0,04 \cdot 10^{11} \exp(-19000 \pm 500/RT) \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

CH decomposes catalytically at a lower temperature of thermic decomposition (60°) by a radical-chain mechanisms under the action of cupric ions. Its decomposition rate is expressed by $W_{cat} [Cu^{2+}]^{0.5} [ROOH] = K_{ef} [ROOH]^2$, while the temperature dependence of the rate constant is expressed by the following equations:

$$K_{ef} (\text{in air}) = 7,3 \pm 0,04 \cdot 10^{16} \exp(-29500 \pm 500/RT)$$

and

$$K_{ef} (\text{He}) = 1,57 \pm 0,04 \cdot 10^{15} \exp(-25000 \pm 500/RT) \text{ min}^{-1}$$

The main stable final products have been proved by chromatography to be dimethylphenylcarbinol and oxygen, both in thermic and catalytic decompositions of cumene hydroperoxide.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. К. Григорян, Е. Я. Варданян, Л. Т. Мелконян, Уч. зап. ЕГУ (естест. науки), № 3, 70 (1973).
2. С. К. Григорян, Е. Я. Варданян, Уч. зап. ЕГУ (естест. науки), № 2, 75 (1976).
3. С. К. Григорян, Е. Я. Варданян, Арм. хим. ж., 33, 452 (1980).

Армянский химический журнал, т. 38, № 2, стр. 84—88 (1985 г.)

УДК 620.193.423

ИССЛЕДОВАНИЕ СКЛОННОСТИ УГЛЕРОДИСТЫХ СТАЛЕЙ К КОРРОЗИОННОМУ РАСТРЕСКИВАНИЮ В СИЛИКАТНЫХ ЩЕЛОЧНЫХ РАСТВОРАХ

В. Н. ОВЧИЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 13 XII 1983

Изучена склонность углеродистых сталей к коррозионному растрескиванию в силикатных щелочных растворах. На основании кривых анодного заряжения интерпретирована роль SiO_2 в щелочном растворе при повышении стойкости стали к коррозионному растрескиванию. Показано, что по величине электродного потенциала можно судить о возможности процесса коррозионного растрескивания.

Рис. 3, библи. ссылок 11.

Среди различных видов коррозионного разрушения одним из чрезвычайно опасных является коррозионное растрескивание (КР), наблюдаемое для многих металлов и сплавов в условиях одновременного

воздействия коррозионной среды и растягивающих механических напряжений [1—3]. В практике эксплуатации аппаратуры в нагретых щелочных растворах (концентрация более 15%, температура выше 65°) [4, 5] известны многочисленные случаи появления коррозионных трещин.

В данном сообщении представлены результаты изучения КР углеродистых сталей в силикатных щелочных растворах (СЩР), являющихся основной технологической средой при комплексной переработке кремниеземсодержащих горных пород.

В исследовательской практике применяются два метода создания в испытуемых образцах растягивающих напряжений—сообщение образцу постоянной деформации и приложение к нему постоянной нагрузки (одноосное растяжение).

В ранее проведенных исследованиях при постоянной деформации [6] были испытаны пластинчатые образцы сталей марок Ст. 3 и сталь 45 в чисто щелочном растворе (300 г/л NaOH) и в СЩР с содержанием SiO₂ до 50 г/л при 230° в течение 245 ч. Было установлено, что мягкая углеродистая сталь Ст. 2 в условиях воздействия растягивающих напряжений, выходящих за пределы области пластической деформации, не обнаруживает склонности к КР. Менее пластичная и более прочная сталь 45 подвергается КР в чисто щелочном растворе и в растворе с содержанием SiO₂ до 15 г/л. При более высоких содержаниях SiO₂ КР не наблюдается.

Стойкость стали 45 повышается при проведении испытаний в тех же растворах в циклическом температурном режиме—при ежедневной выдержке при 230° в течение 8 ч, а в остальное время—в интервале 100÷230°. При этом КР не наблюдается в течение 75 суток. Дальнейшее продолжение эксперимента в непрерывном температурном режиме приводит к появлению КР лишь на 30-ые сутки.

Испытания проволочных образцов стали 10 в условиях постоянства растягивающих усилий проводились на установке, принципиальная схема которой изображена на рис. 1 (рабочее напряжение—85% предела прочности). Требуемое усилие растяжения на проволочном образце 1 создавалось вращением рукоятки 5 шпинделя, проходящего через резьбовое отверстие в корпусе рамы 6, и контролировалось по динамометру 4. Закрепление испытуемой проволоки к основанию рамы и динамометру осуществлялось с помощью фарфоровых изоляторов 7. Проволочный образец с помощью фторопластовых пробок 3 пропущен через сосуд с электролитом 2, снабженный снаружи спиралью для обогрева и приспособленный для электрохимических измерений.

Результаты экспериментов, представленные на рис. 2, свидетельствуют о том, что увеличение содержания SiO₂ в щелочном растворе (80—85°) приводит к неуклонному повышению стойкости стали к КР. Зависимость времени разрушения (τ) образцов стали от концентрации SiO₂ (c) удовлетворительно описывается эмпирической формулой:

$$\tau = 9c^{0.5} + 8$$

При изучении кривых анодного заряжения (рис. 3) предварительно проводилась катодная поляризация испытуемого образца при $-1,3$ В для восстановления имеющихся на стали окисных пленок (здесь и далее потенциалы приведены по хлорсеребряному электроду). Вспомогательным электродом служила внутренняя поверхность сосуда. Плотность тока анодного заряжения составляла 36 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$.

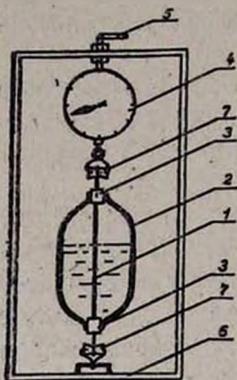


Рис. 1. Схема установки по изучению КР проволочных образцов стали в условиях растяжения: 1 — испытуемый образец, 2 — сосуд с электролитом, 3 — фторопластовые пробки, 4 — динамометр, 5 — рукоятка шпинделя, 6 — рама, 7 — изоляторы.

Из кр. 2 и 3 следует, что растягивающие нагрузки увеличивают продолжительность второй задержки потенциала, обусловленной образованием пассивирующего окисла ($\sim -0,9$ В) [7]. Механические напряжения ухудшают условия образования сплошных поверхностных пленок, увеличивая количество электричества, необходимое для полного завершения процесса. Присутствие SiO_2 в щелочном растворе также увеличивает длину задержки потенциала, при которой образуется защитный окисел (кр. 1,3).

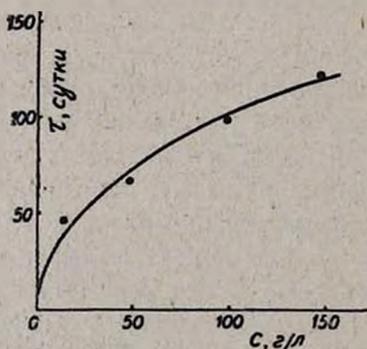


Рис. 2. Зависимость времени разрушения проволоки из стали 10 от концентрации SiO_2 в растворе 300 г/л NaOH ($\sigma = 0,85\sigma_v$, 80°).

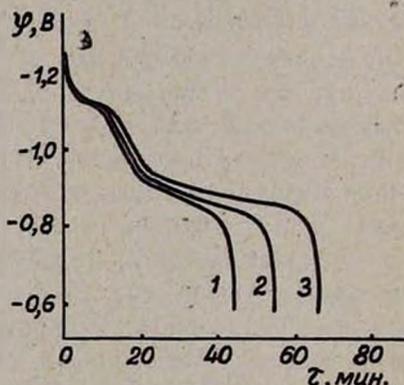


Рис. 3. Кривые анодного заряжения стали в щелочной среде при 100° ($I = 36$ $\mu\text{A}/\text{cm}^2$). 1 — $\text{SiO}_2 = 0$, $\sigma = 0,85\sigma_v$, 2 — $\text{SiO}_2 = 15$ г/л, $\sigma = 0$, 3 — $\text{SiO}_2 = 15$ г/л, $\sigma = 0,85\sigma_v$.

Ранее было установлено [8], что усиление пассивации стали в СЩР не связано с участием SiO_2 в образовании качественно новых поверхностных слоев с большей коррозионной стойкостью. Оно является лишь результатом образования сложных ферросиликатов в тех зонах защит-

ной пленки, которые имеют дефектную структуру. Таким путем происходят «залечивание» защитной пленки в ее структурно несовершенных местах и образование более компактного защитного слоя. Следовательно, участие SiO_2 в формировании пассивирующей пленки начинается с появлением первых порций окисного поверхностного соединения и продолжается с продолжением этого процесса. Поэтому на кри-
вых анодного заряжения нет новой задержки потенциала, а наблюд-
дается лишь удлинение все той же второй задержки, поскольку
электрохимическое взаимодействие силикатных ионов с окислом желе-
за требует дополнительного количества электричества*.

Таким образом, благодаря SiO_2 в значительной степени устра-
няются электрохимически гетерогенные участки на поверхности окис-
ной пленки, исключается локализация коррозионного процесса и соот-
ветственно повышается стойкость сталей к КР.

В соответствии с электрохимической теорией КР [9] различают
3 периода развития коррозионной трещины: первый—инкубационный,
в течение которого в результате локализации коррозионного процесса
и растягивающих напряжений зарождается трещина; второй—развитие
коррозионной трещины под действием электрохимического воздейст-
вия коррозионной среды и растягивающих напряжений в металле; тре-
тий—катастрофический рост трещины и разрушение детали вследст-
вие местного накопления растягивающих напряжений. Иначе говоря,
зарождение и развитие трещины (первые два периода) рассматри-
ваются как непрерывный электрохимический процесс, сильно интен-
сифицированный напряжениями растяжения.

Исходя из сказанного нами были измерены электродные потенциа-
лы стальной проволоки как в глубине раствора, так и вблизи границы
раздела раствор-пар, поскольку КР наблюдалось, как правило, в зоне,
прилегающей к границе раздела фаз. Было установлено, что электрод-
ный потенциал в условиях отсутствия КР (как в растворе, так и в зоне,
прилегающей к границе раствор-пар) составляет $-0,40 \div -0,62$ В, а при
появлении коррозионных трещин (вблизи границы раствор-пар)—
 $-0,68 \div -0,93$ В. Полученные результаты согласуются с известными дан-
ными [10, 11] относительно чувствительности пластичных сталей к ще-
лочному растрескиванию в узкой области потенциалов, соответствую-
щей пассивно-активному состоянию [8].

ՄԻԿՐՈՍԿՈՒՍԿՈՒՄ ԱՆՎԱԼԻԱԿԱՆ ԼՈՒՄԻՆՅՔՆԵՐՈՒՄ ԱՄԵԱՄՆԱՑԻՆ ՊՈՂՊԱՏՆԵՐԻ
ԿՈՌՈՉԻՈՆ ԶԱՔՃՔՄԱՆ ԵՆԹԱՐԿՎԵԼՈՒ ՀԱԿՄԱՆ ՀԵՏԱԶՏՈՒԹՅՈՒՆԸ

Վ. Ե. ՕՎԻՅԱՆ

Ուսումնասիրված է սիլիկատային ալիալիական լուծույթներում ածխած-
նային պողպատների կոռոզիոն ճաքճքման ենթարկվելու հակումը:

* Вероятность образования при одном и том же потенциале на поверхности ме-
талла соединений SiO_2 с железом или компонентами раствора одновременно с обра-
зованием пассивирующего окисла очень мала.

Անոդային լիցքավորման կորերի հիման վրա մեկնարանված է SiO_2 -ի քիմիկ ալկալիական լուծույթում կոռոզիոն ճաքճքման նկատմամբ պողպատի կայունության բարձրացման մեջ:

Յույց է տրված որ ըստ էլեկտրոդային պոտենցիալի մեծության հնարավոր է եզրակացնել ընթանում է կոռոզիոն ճաքճքում, թե ոչ:

INVESTIGATION OF THE INCLINATION OF CARBON STEELS TO STRESS CORROSION CRACKING IN SILICA ALKALINE SOLUTIONS

V. N. OVCHIAN

The inclination of carbon steels to stress corrosion cracking in silica alkaline solutions has been investigated.

The role of silicon dioxide in the increase in the stability of steel towards stress corrosion cracking has been interpreted on the basis of anodic charging curves.

It has been shown that the electrode potential magnitude permits to make a conclusion whether stress corrosion on cracking will occur or not.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. В. Романов, Коррозионное растрескивание металлов, Машгиз, М., 1960.
2. Ф. Ф. Ажогин, Коррозионное растрескивание и защита высокопрочных сталей, Изд. «Металлургия», М., 1974.
3. П. А. Акользин, В. Н. Гуляев, Коррозионное растрескивание аустенитных сталей, Госэнергоиздат, М.—Л., 1963.
4. И. Я. Клинов, Коррозия химической аппаратуры и коррозионностойкие материалы, Изд. «Машиностроение», М., 1967, стр. 111.
5. Н. Н. Жагалак, Канд. дисс., Львов, 1975.
6. В. Н. Овчян, А. С. Тавакалова, Промышл. Армения, № 2, 1978, стр. 35.
7. В. Н. Овчян, С. С. Восканян, Арм. хим. ж., 30, 380 (1977).
8. В. Н. Овчян, С. С. Восканян, Э. С. Даниельянц, Л. М. Аванесова, Арм. хим. ж., 31, 393 (1978).
9. Н. Д. Томашов, Г. П. Чернова, Коррозия и коррозионностойкие сплавы, Изд. «Металлургия», М., 1973, стр. 122.
10. M. J. Humphries, R. N. Parkins, Corros. Sci., 7, 747 (1967).
11. J. R. Reinohl, W. E. Berry, Corrosion, 28, № 4, 151 (1972).