

Галина ТАТАРЧЕНКО¹, Константин ЧЕРКАС²

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ МОЛИБДЕНА В ОЗОНИРУЕМЫХ РАСТВОРАХ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ

1 – Северодонецкий технологический институт

*Восточноукраинского национального университета, им. В. Даля
индекс 93400, г. Северодонецк, Луганской обл., пр. Советский 59а*

2 – Северодонецкое государственное производственное

предприятие «Объединение Азот»,

индекс 93400, г. Северодонецк, Луганской обл., ул. Пивоварова 5.

Galina TATARCHENKO¹, Konstantin CHERKAS²

ELECTROCHEMICAL MOLIBDENUM BEHAVIOUR IN OZONIZED SOLUTIONS OF SULPHURIC ACID

1-Severodonetsk Technological Institute

of the East-Ukrainian National University after V. Dull

index 93400, town of Severodonetsk, Luganskaya region, Sovetsky prospect 59a

2- Severodonetsk State Production Enterprise "Association Azot"

index 93400, town of Severodonetsk, Luganskaya region, Pivovarov street 5.

SUMMARY

Molibdenum is a saturating component which is widely used in a chemical and petrochemical industry as pure metal. It doesn't become fragile when treated with hydrogen and is able to stand thermal and mechanical loadings. Molibdenum displays a good resistance to hydrochloric, fluoric, phosphoric and sulfuric acids. But airing of these acids appreciably increases the speed of corrosion. There is a wide spectrum of the literary data about molibdenum corrosion behaviour, but they are ambiguous and complex [3].

The authors have investigate electrochemical behaviour of molibdenum in ozonized 2 %, 5 %, 10 %, 20 %, 40 %, %70 -s' solutions of a sulfuric acid.

The concentration of ozone in a gas phase made 0,1 mol/m³. Potentiodynamic investigations were carried out with the help of a potentiostat П-5848 on a standard technique with a potential display speed of 1,44 V/h. Potentiostatic measurement were carried out with the help IBM - compatible computer supplied with ADDA-14 (FLYTECH technology Co., LTD production) and with a device for electronic scaling of a taken result, that gave an opportunity to remove and to register quick-flowing electrochemical processes on a working electrode.

The authors assume, that introduction of ozone, as the strongest oxidizer into a solution of sulfuric acid promotes the discharging of hydrogen ions, with energy being released; the latter reduces the energy of metal atoms removal activation from crystal lattice, that's on the other hand. On the other hand ozone plays the direct role of a complex-performer with the metal, to which the metal transfers "its" electron in a single act.

According to the received results it is determined, that in ozonized solutions of a sulfuric acid:

- the electrochemical behaviour of molybdenum is complicated with the "abnormal" phenomena, most likely presence of chemical dissolution alongside with electrochemical;
- speed of corrosion is increased by half of order in comparison with not ozonized solutions, but molybdenum is proof enough metal to corrosion;
- up to potential-0,5 V influence of ozone on electrochemical behaviour of molybdenum is not shown;
- the potential of corrosion of molybdenum on 0,1 - 0,4 V is displaced aside positive potentials;
- at increase of concentration of a sulfuric acid at polarizing curves in the greater degree astable value of potentials of corrosion is shown.

KEY WORDS: *molibdenum, ozone, corrosion, sulfuric acid, potential, passivation.*

Ранее в работах [1,2] авторами исследовалось коррозионно-электрохимическое поведение в растворах серной кислоты в присутствии озона никеля и хрома, которые являются основными легирующими добавками в нержавеющих сталях и компонентами коррозионностойких сплавов.

Молибден также является легирующим компонентом и находит широкое применение в химической и нефтехимической промышленности в виде чистого металла. Он не подвержен водородному охрупчиванию и способен выдерживать тепловые и механические нагрузки. Молибден проявляет хорошую стойкость к соляной, плавиковой, фосфорной и серной кислотам. Но аэрирование этих кислот заметно увеличивает скорость коррозии. Имеется широкий спектр литературных данных о коррозионном поведении молибдена, но они неоднозначны и сложны [3].

Авторами исследовано электрохимическое поведение молибдена в озонируемых 2%, 5%, 10%, 20%, 40%, 70%-ных растворах серной кислоты.

Материалы и методика исследований. Проводили потенциодинамические и потенциостатические исследования в трехэлектродной стеклянной ячейке. Электрод сравнения – хлор-серебряный (значения потенциалов пересчитаны по н.в.э.), вспомогательный электрод – платина, рабочий электрод – молибден. Поверхность рабочего электрода защищали до шероховатости $R_a=2,5$, обезжиривали и катодно активировали током плотностью $1 \cdot 10^3 \text{ A/m}^2$ в течение 3 min. Испытывали в 2%, 5%, 10%, 20%, 40%, 70%-ных растворах серной кислоты марки «хх». Озонировали растворы, пропуская озоно-воздушную смесь через рабочий объем ячейки со скоростью $0,07 \text{ m}^3/\text{h}$. Концентрация озона в газовой фазе составляла $0,1 \text{ mol/m}^3$. Потенциодинамические исследования проводили с помощью потенциостата П-5848 по стандартной методике со скоростью развертки потенциала $1,44 \text{ V/h}$. Потенциостатические измерения проводились с помощью IBM – совместимого компьютера, снабженного АЦП-ЦАП ADDA-14 картой (производство FLYTECH technology Co., LTD) и устройством электронного масштабирования снимаемого сигнала, что дало возможность снимать и регистрировать быстропротекающие электрохимические процессы на рабочем электроде.

Результаты и обсуждения. Согласно потенциодинамических данных (рис.1) можно отметить, что с введением озона потенциал коррозии смещается в положительную сторону на $0,1 \dots 0,4 \text{ V}$. Значения E_{cor} при изменении pH для озонируемых раствора практически постоянны и находятся около $-0,2 \text{ V}$. Для аэрируемых растворов видна тенденция установления потенциала E_{cor} на отметке $-0,5 \text{ V}$ (особенно это выражено в 2, 5, 20 %-ных растворах серной кислоты).

Катодная деполяризация электрохимической коррозии металлов в кислых средах идет преимущественно за счет водородных ионов. В большинстве случаев коррозия с водородной деполяризацией при высокой концентрации ионов H_3O^+ в растворе (концентрационная поляризация катодного процесса) незначительна. Это обусловлено большой подвижностью водородных ионов и наличием дополнительного перемешивания раствора у катода выделяющимся газообразным водородом [2].

Из рис.1 видна четко выраженная область тафелевых кривых при потенциалах от $-0,9 \text{ V}$ до $-0,6 \text{ V}$ с наклоном 20 mV , не изменяющимся при введении озона или изменения концентрации раствора, т.е. в этой области идет преимущественно восстановление водорода, и электроды покрыты пузырьками газа.

С введением озона в раствор, в большей степени проявляются аномальные явления. Наблюдается независимость скорости растворения металла (находящегося в активном состоянии), от потенциала E в той области его значения, в которой по законам электрохимии, в общем случае, должно иметь место ускорение этого процесса при смещении E в положительном направлении (в соответствии с уравнением Тафеля). Для молибдена в озонируемых растворах данная область имеет место при потенциалах $-0,6 \dots -0,3 \text{ V}$.

Согласно литературным данным существует несколько гипотез, объясняющих это явление [4]:

- растворение металлов в условиях замедленной диффузии к их поверхности компонентов раствора – участников реакции ионизации металла. В нашем случае раствор активно барботируется и перемешивается озоно-воздушной смесью и о замедленной диффузии речи идти не может;
- влияние на зависимость скорости растворения от потенциала такого вторичного явления как

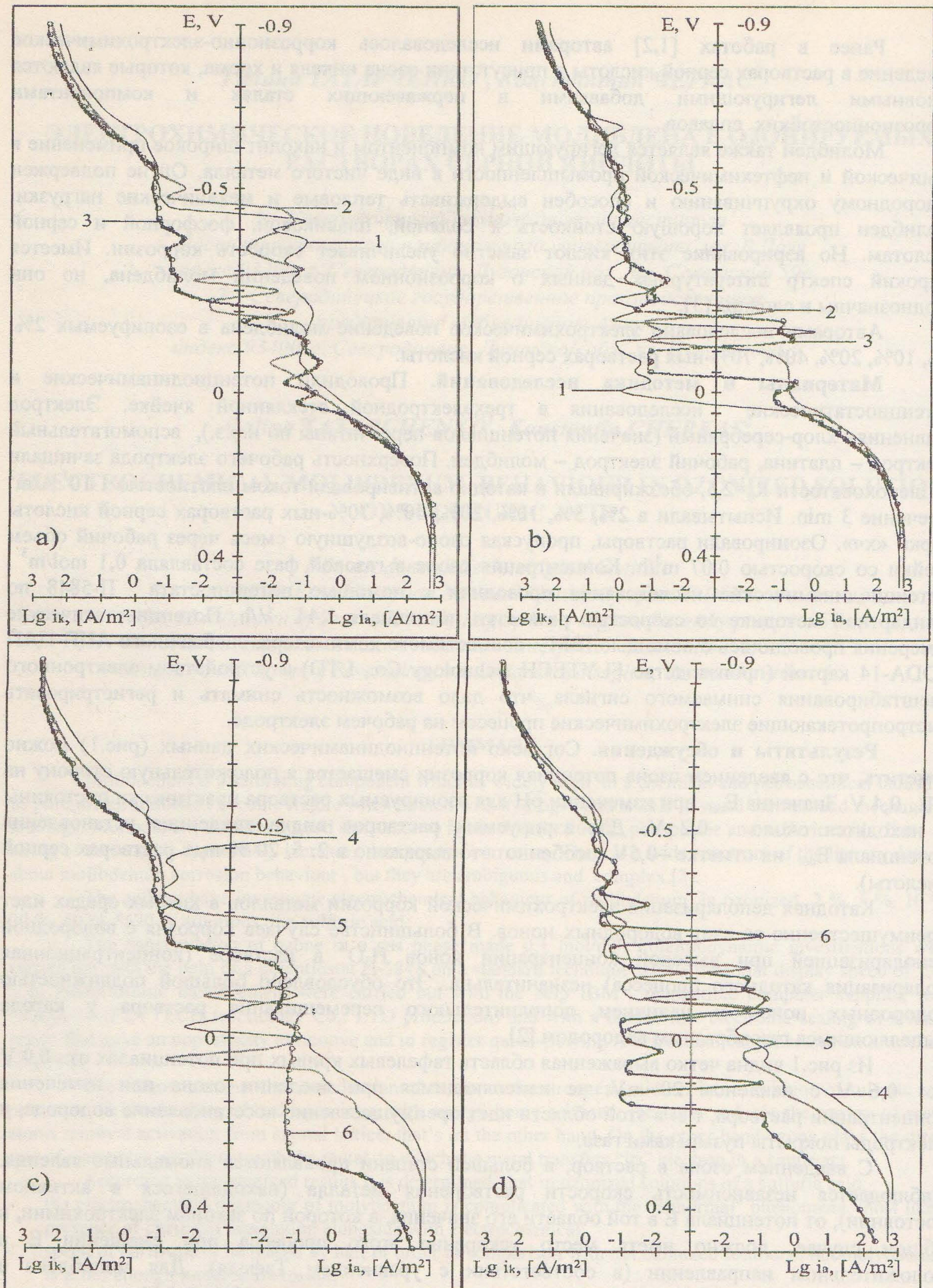


Рис.1. Поляризационные кривые молибдена в растворах H_2SO_4 при $t=20$ $^{\circ}\text{C}$: а, с - аэрируемые растворы; б, д - озонируемые растворы; 2% - кривые 1, 5% - кривые 2, 10% - кривые 3, 20% - кривые 4, 40% - кривые 5, 70% - кривые 6.

Fig. 1. Polarizing curves of molybdenum in solutions H_2SO_4 at $t=20$ $^{\circ}\text{C}$: a, c - aerated solutions; b, d - ozonized solutions; 2 % - curves 1, 5 % - curves 2, 10 % - curves 3, 20 % - curves 4, 40 % - curves 5, 70 % - curves 6.

изменения pH в приэлектродном слое. Из рис.1 видно, что при изменении pH раствора особого изменения в величине катодных токов не наблюдается, т.е. pH приэлектродного слоя и раствора в целом на данный эффект влияния не оказывает;

- влияние стадийного растворения металла с промежуточной химической стадией, лимитирующей суммарную скорость процесса растворения. Объяснить этим данное явление также невозможно, т.к. согласно диаграмме Пурбе для молибдена при данных потенциалах возможны только одностадийные реакции с образованием оксидов и ионов молибдена с выделением водорода. Также следует отметить, что в процессе эксперимента различные дезинтеграционные явления на поверхности молибдена не наблюдались.

Число работ, в которых установленные эффекты независимости скорости растворения металлов от потенциала пока не нашли однозначного объяснения на основе известных электрохимических подходов, в настоящее время весьма велико [5-7]. Это относится к таким металлам как железо, никель, хром, цинк, алюминий, титан, германий, медь, сплавы на основе железа, стали.

Наиболее вероятной теорией, объясняющей аномальное растворение металлов, является теория о возможном растворении металлов по химическому механизму, наряду с протеканием процессов по электрохимическому пути. Также по современным представлениям науки в области растворения металлов при истолковании химического механизма растворения является возможным протекание этого процесса через стадии комплексообразования металла с компонентами раствора. В качестве таких комплексообразователей способны выступать компоненты, обладающие окислительными свойствами. В этом случае химическое растворение можно рассматривать как процесс непосредственной передачи (в едином акте) электрона от металла лиганду в адсорбированном промежуточном комплексе металл-окислитель. Такая физическая картина явления не противоречит экспериментально установленной независимости скорости химического растворения от потенциала.

Авторы предполагают, что введение озона, как сильнейшего окислителя, в раствор серной кислоты, с одной стороны способствует разряду ионов водорода с высвобождением энергии, что снижает энергию активации удаления атомов металла из кристаллической решетки, а с другой стороны озон непосредственно выступает в роли комплексообразователя с металлом, которому металл в едином акте передает «свой» электрон. Ещё А.Н.Фрумкин обосновал саму возможность протекания непосредственно химической реакции. Т.е. введение озона в смесь повышает вероятность протекания химической реакции наряду с электрохимической, что и объясняет усиливающийся эффект аномального растворения молибдена в озонируемых растворах при потенциалах $-0,6 \div -0,3$ V.

Согласно современным электрохимическим представлениям роль кислородсодержащего окислителя в коррозионном процессе неоднозначна (озон, являясь сильным окислителем существенно влияет на коррозию металлов и сплавов как в нейтральных, так и в кислых растворах): он может переводить поверхность металла в пассивное состояние, когда плотность тока его восстановления превысит плотность критического тока пассивации или же может непосредственно участвовать в пассивирующих реакциях с поверхностными атомами металла. И в первом, и во втором случаях, если концентрация окислителя недостаточна для пассивации – он способствует увеличению скорости коррозии. Также скорость коррозии возрастает, если окислитель сдвигает потенциал коррозии в область перепассивации. Предыдущие работы с хромом и никелем показали, что озон облегчает пассивацию хрома, за счет возникновения дополнительного катодного процесса восстановления озона с участием ионов водорода, что смещает потенциал коррозии в положительную сторону [1] и увеличивает скорость коррозии никеля в результате нейтрализации ионов водорода в приэлектродном слое (концентрация H^+ является одним из лимитирующих факторов, определяющих скорость коррозии никеля) с образованием гидроксид-ионов и пероксида водорода [2]. Следует отметить, что в эксперименте концентрация озона в газовой фазе составляла около 0,25 %, а растворимость озона на порядок выше, чем кислорода [8], т.е. концентрация озона в растворе составила порядка 0,5 мл на 1 литр раствора и её достаточно для пассивации молибдена.

Из рис.2 видно, что потенциал коррозии молибдена в присутствии озона смещается положительнее, чем в аэрируемых растворах, а скорость коррозионного процесса ($t=30\text{min}$) на порядок выше в озонируемых растворах, чем в аэрируемых табл.1. Очевидно, что озон стимулирует протекание коррозионного процесса в начальный момент времени с последующим его замедлением и способствует «облагораживанию» молибдена, выступая тем самым в роли

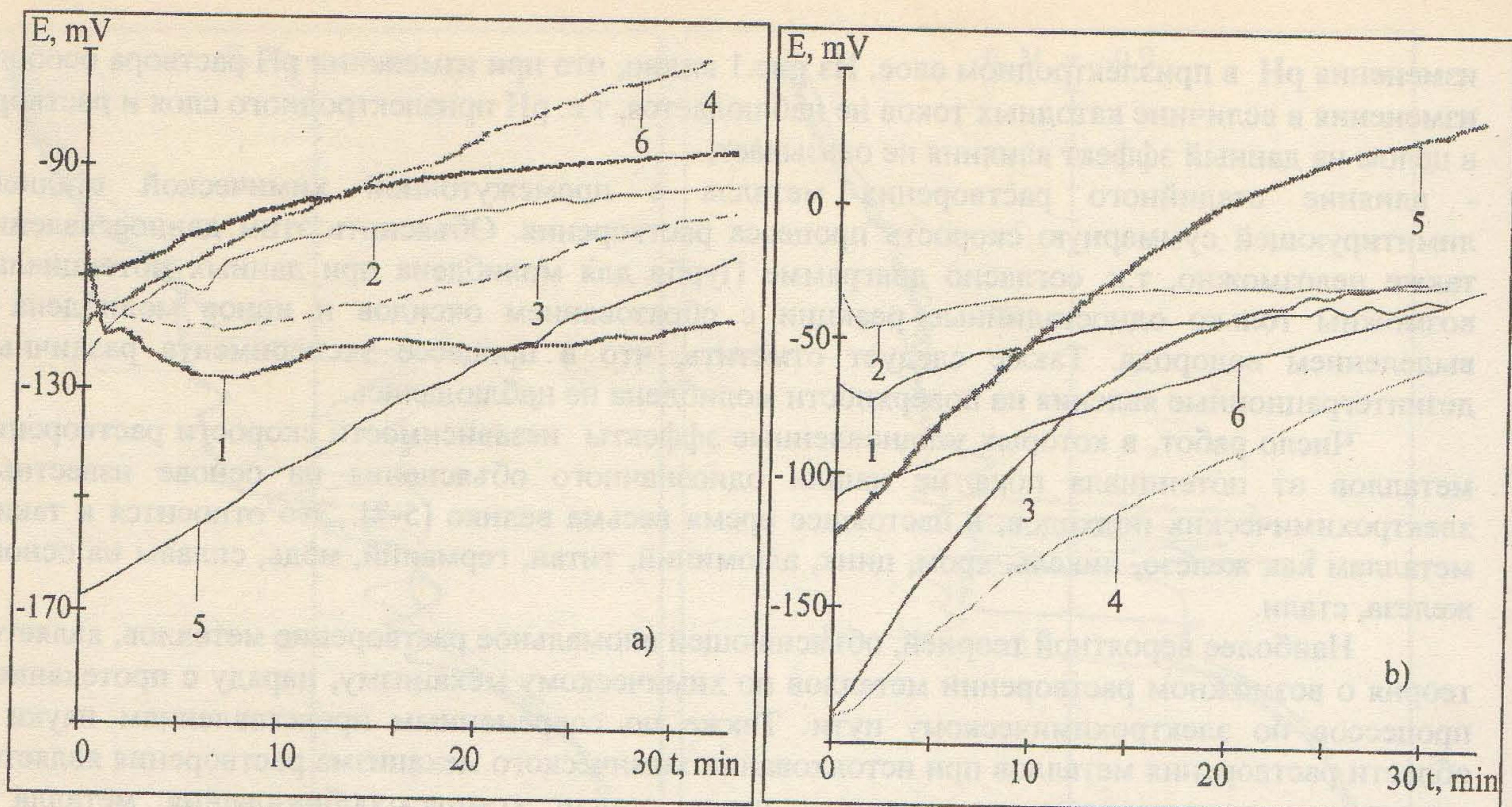


Рис.2. Изменение потенциала коррозии во времени в растворах H_2SO_4 при $t=20^\circ C$: 1 - 2%; 2 - 5%; 3 - 10%; 4 - 20%; 5-40%; 6 - 70%; а) аэрируемая среда; б) озонированная среда.

Fig. 2. Changing of corrosion potential with time in solutions H_2SO_4 at $t=20^\circ C$: 1 - 2%; 2 - 5%; 3 - 10%; 4 - 20%; 5-40%; 6 - 70%. a) the solution airier; b) the solution ozonized .

пассиватора коррозионного процесса. Причем с увеличением концентрации серной кислоты разница в скорости изменения потенциала коррозии заметно уменьшается и в 70%-ной кислоте отличается всего в два раза. Известно, что два фактора – изменение концентраций серной кислоты и сульфата – в коррозионном процессе играют противоположные роли [9]. Суммарный эффект изменения E_{cor} , очевидно, будет определяться тем, какая из двух составляющих будет оказывать большее влияние. Проведённые исследования пока не позволяют сделать однозначного вывода, какое влияние оказывают pH и концентрация сульфата на процесс коррозии, но данные работы планируется провести в будущем.

Таблица 1. Потенциалы коррозии и скорости изменения потенциалов коррозии в озонируемых и аэрируемых растворах серной кислоты

Table 1. Potentials of corrosion and speed of change of potentials of corrosion in ozonized and aerated solutions of a sulfuric acid

конц. H_2SO_4 , mol/l	озонируемые растворы				аэрируемые растворы			
	$E_{cor}(t=0)$ mV	$E_{cor}(t=30)$ mV	$V(t=10)$ mV/c	$V(t=30)$ mV/c	$E_{cor}(t=0)$ mV	$E_{cor}(t=30)$ mV	$V(t=10)$ mV/c	$V(t=30)$ mV/c
0,207	-66,8	-34	0,0260	0,0182	-103,8	-118,2	-0,0367	-0,0080
0,526	-32	-29	-0,0033	0,0017	-125,4	-93,6	0,0360	0,0177
1,085	-189,4	-27	0,1640	0,0902	-114,2	-98,8	-0,0057	0,0086
2,325	-190,4	-59,6	0,0953	0,0727	-109	-87,2	0,0197	0,0121
5,313	-123,6	27,4	0,1227	0,0839	-167,6	-109,4	0,0380	0,0323
11,49	-109,8	-37,4	0,0463	0,0402	-119,6	-72,2	0,0343	0,0263

На поляризационных кривых молибдена в анодной части кривых не наблюдается промежуточной области перехода к предельным токам (рис.1), которая характерна для железосодержащих сплавов. Подобные участки на кривых появляются обычно при образовании на поверхности металла труднорастворимых солевых слоёв. Пассивность же молибдена, очевидно, схожа с пассивностью хрома, т.е. обеспечивается слоями адсорбционной природы.

В заключении хотелось бы отметить обнаруженный эффект динамической нестабильности в области предельного тока электрохимического растворения молибдена. Данная нестабильность является быстропротекающим процессом, и обнаружить её можно с помощью потенциостата П-5848 (в виде мелкой вибрации стрелки миллиамперметра), но практически невозможно зарегистрировать. Поэтому показания в области колебаний (-0,4÷0,2V) снимались с помощью платы АЦП-ЦАП и IBM-совместимого компьютера в течении $t = 90$ min. Частота и амплитуда колебаний для условий каждого эксперимента (вариация pH раствора, наличие озона или его отсутствие) устанавливались свои и на протяжении эксперимента оставались неизменными. Исходя из наблюдений, можно сделать выводы, что для аэрируемых растворов амплитуда данных колебаний увеличивается с уменьшением pH раствора. Для озонируемых же растворов наблюдается обратная тенденция, хотя можно отметить, что озонирование растворов раздвигает границы, в которых возникают данные колебания.

Подобные явления динамической нестабильности колебаний тока или потенциала для железа описаны в [10], а также в других работах для иных условий и металлов [11,12].

Систематические экспериментальные данные об условиях возникновения данных колебаний пока отсутствуют, однозначных объяснений данного эффекта также на настоящий момент нет. Определение условий и причин возникновения колебаний в озонируемых и неозонируемых системах в области предельного тока и в области Фладе-потенциала авторы планируют провести в последующих работах.

Выводы. Согласно полученным результатам определено, что в озонируемых растворах серной кислоты:

- электрохимическое поведение молибдена осложнено «аномальными» явлениями, вероятнее всего наличием химического растворения наряду с электрохимическим;
- скорость коррозии увеличивается на половину порядка по сравнению с неозонируемыми растворами, но молибден является достаточно коррозионностойким металлом;
- до потенциала -0,5 V (н.в.э.) влияние озона на электрохимическое поведение молибдена не проявляется;
- потенциал коррозии молибдена на 0,1 – 0,4 V смещается в сторону положительных потенциалов;
- при увеличении концентрации серной кислоты на поляризационных кривых в большей степени проявляется нестабильное значение потенциалов коррозии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Татарченко Г.О., Черкас К.В., Павлова М.В. О пассивации хрома в озонируемых растворах серной кислоты. // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2001. – Спец. вып. № 2. – С. 97 – 102.
2. Татарченко Г.О., Черкас К.В., Кузюков А.Н. Коррозионно-электрохимическое поведение никеля в озонируемых растворах серной кислоты. // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2002. – в печати.
3. Коррозия. Справ. изд. Под ред. Л.Л. Шрайера. // М.: Металлургия, 1081. С. 632.
4. Колотыркин Я.М., Фролианович Г.М. // Итоги науки. Электрохимия. М.: ВИНИТИ, 1971. Т.7. С.5.
5. Пенов Г.Г., Косаковская З.Я., Ботнева А.П., Андреева Л.А., Жук Н.П. // Защита металлов. 1970. Т. 6. С. 544.
6. Колотыркин Я.М., Фролианович Г.М. // Защита металлов. 1965. Т. 1. С. 7.
7. Флорианович Г.М. Химический механизм растворения металлов. Обоснование и альтернативные представления. Электрохимия, 2000, том 36, № 10, С.1175 – 1181.
8. Разумовский С.Д., Заиков Г.Е. Озон и его реакции с органическими соединениями // М. – Наука. – 1974. – С.322.
9. Г.М.Флорианович, В.Б.Макеев. Влияние концентрации и кислотности сульфатного раствора на анодную пассивацию железохромовых сплавов. Защита металлов. 1998. Т. 34, №5, с. 491.
10. Д.Сазоу, А. Диамантопулоу, М. Пагитсас. Условия возникновения колебаний предельного тока электрохимического растворения железа в серной кислоте. Электрохимия, 2000, том 36, № 10, С.1215 – 1228.
11. Hudson J.L., Tsotsis T.T. // Chem. Eng. Sci. 1994. V. 49. p.1493.
12. Fahidy T.Z., Cu Z.H. // Modern Aspect of Electrochemistry. V.27 / Eds White R.E., Bockris J.O'M., Conway B.E. N. Y.: Plenum, 1995. P. 383.