

УДК 620.191

ЭЛЕТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ НИКЕЛЯ, ХРОМА И МОЛИБДЕНА В ОЗОНИРУЕМЫХ РАСТВОРАХ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ

© 2005 Черкас К.В.¹, Татарченко Г.О.²

Исследовано электрохимическое поведение чистых металлов Ni, Cr, Mo, которые являются основными легирующими добавками в озонируемом растворе 10 % H₂SO₄. Определено, что озон в разной степени влияет на чистые металлы, увеличивается доля катодного контроля и снижаются токи кор-

¹ ЗАО Северодонецкое объединение Азот, ул. Пивоварова 5, г. Северодонецк 93403, Украина

² Северодонецкий технологический институт, Восточноукраинского национального университета им. В. Даля, пр. Советский 59а, г. Северодонецк 93400, Украина.

розии для Cr, Mo, увеличиваются для Ni. Повышение температуры озонируемой среды затрудняет катодные реакции на металлах и формирует пористые, слоистые пленки оксида уменьшая коррозийную стойкость металлов $\text{Cr} \leq \text{Ni} < \text{Mo}$.

В химической промышленности часто используются сильно коррозионно-активные среды (серная, соляная, азотная, уксусные кислоты), поэтому для технологического оборудования применяют высоколегированные, нержавеющие стали. Известно [1], что озон способен пассивировать стали 12Х18Н10Т, 08Х22Н6Т, 06ХН28МДТ в кислых средах. Ni, Cr, Mo являются основными легирующими добавками нержавеющих сталей, поэтому представляло интерес исследовать поведение этих металлов в озонируемой сернокислой среде.

Цель работы – исследование электрохимического поведения технически чистых металлов Ni, Cr, Mo в 10%-ном озонируемом растворе серной кислоты.

Потенциодинамические и потенциостатические исследования проводили в трехэлектродной стеклянной ячейке. Электрод сравнения – хлорид-серебряный (потенциалы пересчитаны по н.в.э.), вспомогательный электрод – платина. Рабочий электрод – молибден, никель, хром. Поверхность рабочего электрода зачищали, обезжиривали и катодно активировали током плотностью 10 A/m^2 3 мин. Испытания проводили в $10\% \text{ H}_2\text{SO}_4$ $t = 20^\circ, 40^\circ, 60^\circ \text{ C}$. Озонировали растворы, пропуская озона-воздушную смесь через рабочий объем ячейки со скоростью $0.06 \text{ m}^3/\text{ч}$. Концентрация озона в газовой фазе составляла $0.1 \text{ моль}/\text{м}^3$. Потенциодинамические исследования проводили при помощи потенциостата П-5848 по стандартной методике со скоростью поляризации $1.44 \text{ В}/\text{ч}$.

Ni термодинамически неустойчив в кислых растворах, растворение его может идти с образованием иона Ni^{2+} и освобождением водорода. Однако в электрохимическом ряду Ni лишь немногого электроотрицательнее по отношению к равновесию H^+/H_2 и это означает на практике, что скорость растворения Ni в кислых растворах будет небольшой в отсутствие более сильных окислителей, чем H^+ . Действительно, в присутствии озона скорость коррозии никеля существенно возрастает (рис.1а), хотя на поляризационных кривых существенного различия не наблюдается. Потенциал коррозии $E_{\text{кор}}$ никеля в присутствии озона немного положительнее и равен 0.1 В . Исходя из величин кинетических параметров (табл.), можно говорить, что коррозия никеля определяется диффузионным контролем, который в случае озона возрастает. Исходя из предложенного механизма действия озона [2] предполагается, что восстановление озона сопровождается генерацией OH^- -ионов как промежуточных продуктов реакции. Тогда можно предполагать, что растворение никеля усиливается за счет увеличения числа образовавшихся гидроксид-ионов:



Кроме того, в присутствии озона снижается наводороживание никеля в растворе серной кислоты [3], что также способствует усилению коррозии. С увеличением температуры усиливается анодный контроль, скорость коррозии растет, при 40° C увеличивается на порядок как с озоном, так и без него, а при 60° C с озоном увеличивается в два раза, а без него в пять по сравнению с 40° C . Тафелевские коэффициенты при увеличении температуры до 60° C изменяются $\alpha_c = 0.211$ и $\alpha_a = 0.12$ с озоном, $\alpha_c = 0.06$ и $\alpha_a = 0.06$ без озона.

Таблица. Кинетические параметры Ni, Cr, Mo в растворе $10\% \text{ H}_2\text{SO}_4$ при $t=20^\circ\text{C}$

№	Параметры	Ni	$\text{Ni}+\text{O}_3$	Cr	$\text{Cr}+\text{O}_3$	Mo	$\text{Mo}+\text{O}_3$
1	a_c	0.84	0.91	0.94	1.36	0.68	1.14
2	α_c	0.16	0.23	0.14	0.18	0.12	0.19
3	a_a	0.35	0.23	1.70	0.71	0.83	0.30
4	α_a	0.07	0.06	0.25	0.09	0.14	0.05
5	$E_{\text{кор}}, \text{В}$	0.06	0.15	0.15	0.88	0.18	0.37
6	$i_{\text{кор}}, \text{A/m}^2$	0.07	0.96	1.91×10^{-3}	2.53×10^{-4}	1.69×10^{-2}	9.85×10^{-3}
7	Катодный контроль, $C_k, \%$	70.75	80.13	35.61	65.70	45.02	78.92
8	Анодный контроль, $C_a, \%$	29.25	19.87	64.39	34.30	54.98	21.08

Хром относится к металлам, которые легко пассивируются в окислительной среде с изменением отрицательного потенциала на положительный относительно н.в.э. Он легко окисляется, образуя защитный слой. В активном состоянии хром переходит в раствор в виде двухвалентных

ионов. Пассивность хрома объясняется присутствием на его поверхности защитного окисла трехвалентного хрома. С введением озона $E_{\text{кор}}$ хрома увеличивается до 0.7 В (рис.1б), при этом критическая плотность тока пассивации $i_{\text{п.кр}}$ и скорость растворения в пассивном состоянии $i_{\text{п}}$ не изменяются, существенно увеличивается "катодная петля". Наличие "катодной петли" связывают с изменением проводимости окисной пленки за счет ее дегидрирования [4], при этом пленка становится однослойной, состоящей из оксида Cr (III), обладающего р-типа проводимости. При этом на границе Cr/Cr₂O₃ реализуется n-p-контакт, обладающий вентильным действием, т. е. резко затрудняющим протекание анодного процесса, а катодный процесс протекает беспрепятственно. В присутствии озона процесс дегидрирования ускоряется и происходит усиление вентильных свойств пленки. Кинетические параметры рассчитывались вблизи наиболее положительного стационарного потенциала (табл.). У хрома за счет возможности его окисления до шестивалентного $E_{\text{кор}}$ может постепенно в течение суток и более смещаться в положительном направлении. При озонировании раствора серной кислоты потенциал коррозии устанавливался через 15÷20 мин. после подачи газа. Из таблицы видно, что введение озона изменяет контроль электрохимических реакций, в результате чего скорость коррозии хрома снижается. Проведенные весовые испытания [5] также дают снижение коррозии в присутствии озона, что можно объяснить увеличением толщины пленки:

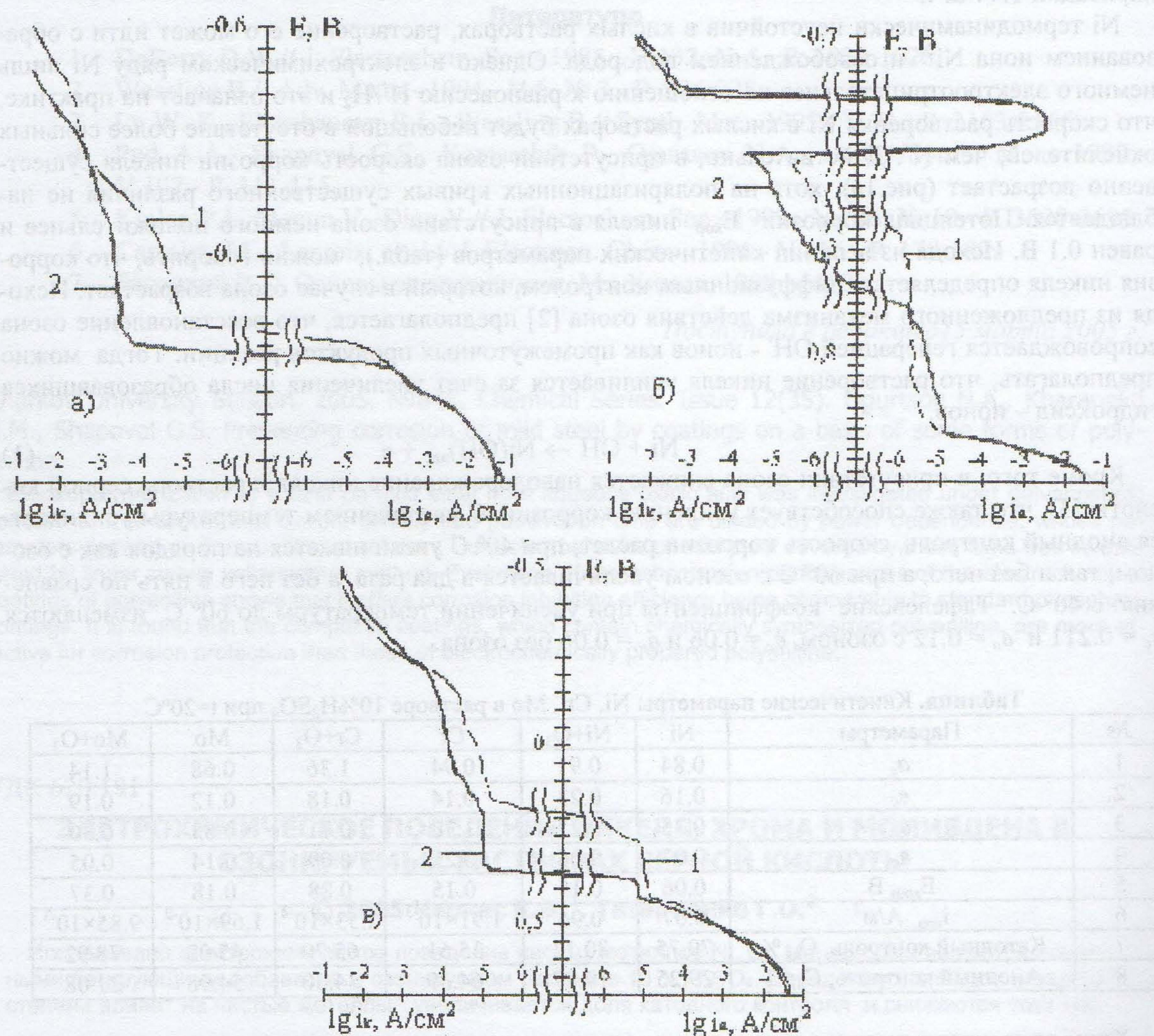


Рис. Поляризационные кривые металлов в 10% H_2SO_4 : 1- аэрируемая среда; 2 – озонированная среда.
а) Ni; б) Cr; в) Mo.

Авторы [6] определили, что идет активация растворения хрома в присутствии H_2O_2 и с кислородсодержащими анионами MnO_4^- , SeO_4^{2-} в 0.05 м H_2SO_4 . Ускорение растворения хрома связывается с электровосстановлением кислородсодержащего окислителя на поверхности хрома с образованием OH^- -ионов. Это не противоречит полученным нами результатам, т.к. высокая окислительная способность озона позволяет настолько увеличить скорость катодной реакции, что навязывает металлу более положительный потенциал, чем другие окислители. При потенциале 0.7 В происходит восстановление на поверхности электрода не активных форм кислорода, а непосредственно озона. Действие озона, как ингибитора коррозии, сводится к притоку электронной плотности к поверхностным атомам металла и окислению его до высших валентностей. При этом скорость образования защитной пленки больше, чем скорость ее растворения. С увеличением температуры до 40° С v_c и v_a в присутствии озона мало изменяются, скорость коррозии немного увеличивается. Тогда как при 60° С исчезает "катодная петля", E_{cor} устанавливается на значении -0.385 В, что предопределяет основную катодную реакцию – восстановление водорода. Скорость коррозии при этом становится такой же, как и без озона.

Молибден также является легирующим компонентом и находит широкое применение в химической и нефтехимической промышленности в виде чистого металла. В присутствии озона (рис. 1в) E_{cor} молибдена увеличивается на 0.15–0.20 В, снижается немнога скорость растворения, появляется небольшая область предельных катодных токов. Анодное растворение молибдена происходит путем электрохимического окисления соединений Mo (III) в Mo (VI) с последующим химическим растворением. Озон стимулирует окисление с последующим переводом оксидов в более высокую степень (MoO_3) и растворением образовавшихся продуктов реакции. Увеличение температуры озонируемой среды приводит также к снижению тафелевых коэффициентов, облегчает анодные процессы, в результате чего быстро образуются оксидные слои отслаивающиеся и хорошо растворимые. Скорость коррозии молибдена в озонируемой кислоте при повышенных температурах высокая [7].

На основании полученных данных и кинетических расчетов определено, что введение озона в 10%-ный раствор серной кислоты: приводит к снижению скорости коррозии Cr, Mo и увеличению – Ni при $t=20^{\circ} C$; перенапряжение катодных реакций увеличивается, а анодных уменьшается, что приводит к увеличению доли катодного контроля на Ni, Cr, Mo; сопротивление катодных реакций увеличивается, анодных снижается, с увеличением температуры уменьшаются и катодных, и анодных. Увеличение температуры озонируемой среды затрудняет катодные реакции на металлах и формирует пористые, слоистые пленки оксида уменьшая коррозионную стойкость металлов $Cr \leq Ni \ll Mo$. Предполагается, что при потенциалах до 0.7 В восстановление озона сопровождается генерацией OH^- -ионов как промежуточных продуктов реакции, а положительнее – происходит восстановление на поверхности металла не активных форм кислорода, а непосредственно озона.

Література

1. Тюпalo Н.Ф., Татарченко Г.О., Гру Б.А., Кузуб В.С. Влияние озона на коррозионное поведение сталей 12Х18Н10Т, 08Х22Н6Т, 06ХН28МДТ в процессах синтеза азодикарбоновых кислот. // Ж.П.Х. -1991. №5. С.1085-1087.
2. Татарченко Г. Определение кинетических параметров коррозии в озонируемых кислых средах. // Физ.-хим. механика материалов. –2004. - №5. - С.43-47.
3. Татарченко Г., Черкас К., Кузюков А. Коррозионно-электрохимическое поведение никеля в озонируемых растворах серной кислоты. // Физ.-хим. механика материалов. –2002. - №1. - С.98-100.
4. Сухотин А.М., Шлепаков М. Н., Попов В. И. О границе обратимости пассивации хрома. // Электрохимия. - 1985. - Т. 21. - С. 1673-1675.
5. Татарченко Г., Черкас К., Павлова М. О пассивации хрома в озонируемых растворах серной кислоты. // Физ.-хим. механика материалов. – 2001. – Спец. выпуск №2. - С.97-101.
6. Маршаков А.И., Высоцкий А.П., Михайловский Ю.Н. Особенности активного растворения хрома в сернокислых растворах в присутствии кислородсодержащих окислителей и ионов металлов с низким перенапряжением водорода. // Защита металлов - 1988, - Т.14. - №2. - С.189-198.