

УДК 620.196

КОРРОЗИОННАЯ СТОЙКОСТЬ СПЛАВА ХАСТЕЛОЙ-В В ОЗОНИРУЕМОЙ СРЕДЕ

© 2005 г. Г. О. Татарченко*, К. В. Черкас**

*Северодонецкий технологический институт Восточно-украинского национального университета им. Владимира Даля

93400 г. Северодонецк Луганской обл., просп. Советский, 59а

**Северодонецкое государственное производственное предприятие "Объединение Азот"

93403 г. Северодонецк Луганской обл., ул. Пивоварова 5

E-mail: nior@sdtcom.lg.ua

Поступила в редакцию 25.09.2003 г.

Исследовано коррозионно-электрохимическое поведение сплава Хастелой-В и его составляющих никеля и молибдена при разных концентрациях серной кислоты в присутствии озона. Установлено, что в озонируемых растворах серной кислоты сплав является коррозионно-стойким, роль молибдена сводится к уменьшению анодного растворения никеля также как и без озона.

ВВЕДЕНИЕ

Химическая промышленность осваивает все новые экологически чистые технологические процессы. Использование в окислительных реакциях озона, как правило, повышает выход и качество целевых продуктов и снижает количество не утилизируемых отходов [1]. В настоящее время известно [2, 3], что озон, являясь деполяризатором катодных процессов, переводит нержавеющие стали в пассивное состояние в растворах серной кислоты концентрацией до 20%, повышает коррозионную стойкость титана и его сплавов в растворах соляной кислоты до 20%.

Переходные (*d*) металлы растворяются в водных растворах электролитов с образованием ионов переменной валентности и переходят в пассивное состояние за счет образования либо адсорбционно-химических связей между атомами металла и кислородом воды, либо оксидов (гидроксидов), которые тормозят процесс растворения. Сплавы на основе переходных (*d*) металлов наследуют их основные свойства. Сплав Хастелой-В разработан для изготовления сварных конструкций, работающих при высокой температуре в ряде кислот (соляной, фтористоводородной, фосфорной, серной) и других средах, характеризующихся восстановительными свойствами, устойчив в серной кислоте средних концентраций [4, 5], однако не стоек в окислительных условиях.

Цель данной работы – изучить влияние озона на коррозионное поведение сплава типа Хастелой-В и его составляющих никеля и молибдена в сернокислых растворах.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

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, сплав Хастелой-В. Химический состав (ат. %) нержавеющего сплава типа Хастелой-В Ni – основа; Mo – 27; V – 1.5; (Mn, Si, C не более 0.5; 0.2; 0.05 соответственно), плотность 9.25 г/см³, удельное электрическое сопротивлением 135 мкОм/м. Поверхность рабочего электрода зачищали до шероховатости $R_a = 2.5$ мкм, обезжиривали и катодно активировали током плотностью 10 А/м² в течение 3 мин. Испытания проводили в 2, 5, 10, 20, 30, 40 и 70%-ных растворах серной кислоты квалификации "х.ч.". Озонировали растворы, пропуская озONO-воздушную смесь через рабочий объем ячейки со скоростью 0.06 м³/ч. Концентрация озона в газовой фазе составляла 0.1 моль/м³. Потенциодинамические исследования проводили при помощи потенциостата П-5848 по стандартной методике со скоростью поляризации 1.44 В/ч. Потенциостатические измерения проводили используя компьютер, снабженный АЦ-ЦА преобразователями и устройством электронного масштабирования снимаемого сигнала, что дало возможность регистрировать быстропротекающие электрохимические процессы на рабочем электроде. Отдельно проводили гравиметрические исследования по стандартной методике.

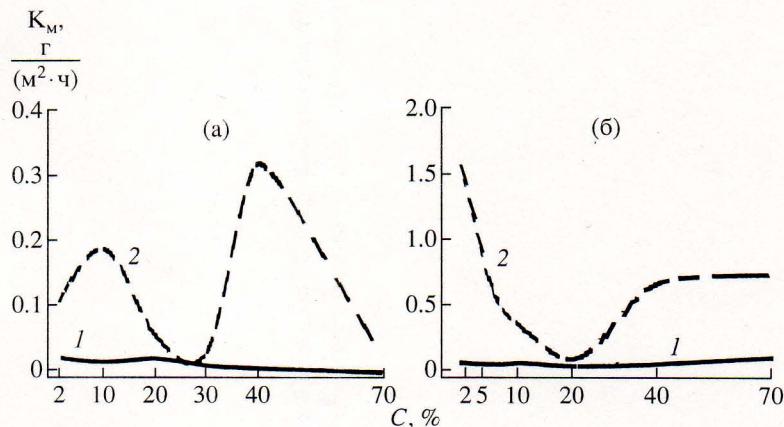


Рис. 1. Скорость коррозии сплава Хастелой-В (а) и никеля (б) в растворах серной кислоты: 1 – аэрируемые; 2 – озонируемые.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Поляризационные измерения показали, что легирование никеля молибденом мало влияет на перенапряжение водорода, но увеличивает перенапряжение анодных процессов, т.е. имеет место анодный контроль скорости коррозии сплава. Причина увеличения анодной поляризации, вероятнее всего, заключается в том, что молибден либо затрудняет гидратацию ионов металла, либо участвует в формировании пористой пленки оксида молибдена, создающей диффузионный барьер.

Скорость растворения сплава в растворах H_2SO_4 во всем диапазоне концентраций остается низкой (рис. 1а), тогда как при введении озона она увеличивается на порядок, появляются максимумы в областях концентраций 10 и 40% H_2SO_4 до 0.35 $g/(m^2 \cdot ch)$ и практически отсутствует растворение при 20–30%.

Поляризационные кривые Хастелоя-В для сред в которых наблюдается растворение с максимальными скоростями показывают (рис. 2), что при поляризации сплава в 40%-ной H_2SO_4 E_{kor} снижается на 0.2 В, плотность анодных токов i_a уменьшается по сравнению с 10%-ным раствором. С введением озона E_{kor} устанавливается ≈0.3 В для обеих концентраций, i_a вблизи E_{kor} в среднем на порядок выше, чем в неозонированной среде, что соответствует усилинию коррозии. Известно [5], что кислород воздуха ускоряет коррозию сплавов типа Ni-Mo, причем подобное влияние оказывают и другие окислители. Серная кислота умеренных концентраций относится к восстановительным средам, но с добавлением озона приобретает свойства окислительной среды. Поэтому никельмолибденовые сплавы в таких средах не пассивируются и даже небольшое повышение E_{kor} приводит к увеличению плотности анодного тока и скорости коррозии. Значения E_{kor} в зависимости от концентрации растворов H_2SO_4 (рис. 3) определяли после погружения образца в раствор и выдержки без внешней поляризации в течение 30 мин и более, пока изменение потенциала за последние 10 мин не превышало 0.03 В. E_{kor} также рассчитывали по поляризационным кривым общепринятым способом. Можно отметить, что для аэрируемых растворов с увеличением концентрации серной кислоты E_{kor} существенно не изменяются и устанавливаются в диапазоне 0.15–0.20 В. Расчетные и экспериментальные значения E_{kor} хорошо согласуются и выходят за пределы ошибки опыта

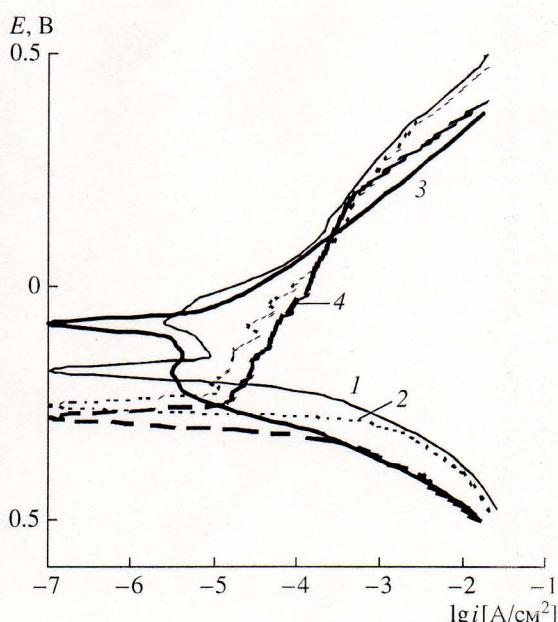


Рис. 2. Поляризационные кривые сплава Хастелой-В в растворах серной кислоты: 1, 3 – аэрируемые; 2, 4 – озонируемые растворы; 1, 2 – 10% H_2SO_4 , 3, 4 – 40% H_2SO_4 .

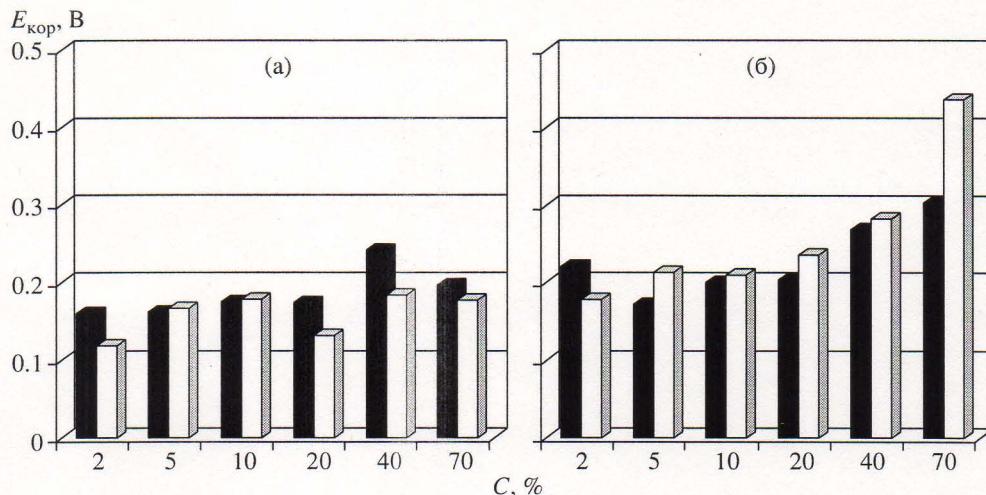


Рис. 3. Потенциалы коррозии сплава Хастелой-В в растворах серной кислоты: а – аэрируемые; б – озонируемые; ■ – $E_{\text{кор}}$ измер., □ – $E_{\text{коррасч.}}$.

только для 2 и 40%-ных растворов. В присутствии озона $E_{\text{кор}}$ повышаются на 0.1 В, причем также наблюдается тенденция к установлению близких значений $E_{\text{кор}}$ для растворов H_2SO_4 всех исследуемых концентраций, за исключением 70%-ного раствора. В целом электрохимическое поведение сплава в озонируемых растворах определяется реакциями на молибдене.

Поляризационные кривые сплава Хастелой-В, Ni, Mo в озонируемой 10%-ной H_2SO_4 показывают, что электрохимическое поведение сплава и в присутствии озона является промежуточным по сравнению с чистыми металлами (рис. 4). Под действием озона скорость коррозии никеля увеличивается примерно на порядок и имеет максимум в 2%-ной H_2SO_4 (рис. 1б). Далее, с увеличением концентрации серной кислоты, она снижается, достигая минимального значения в 20%-ной H_2SO_4 . Коррозионное поведение молибдена аналогично, с учетом того, что скорости коррозии на порядок ниже, чем у никеля. Молибден, введенный в никель, повышает общую коррозионную стойкость в особенности против кислот. Уже незначительные добавки молибдена (5–7%) уменьшают растворимость никеля в кислотах, однако только добавки 15–30% Mo приводят к получению стойких сплавов, применяемых в промышленности. В растворах серной кислоты с введением озона потенциал коррозии повышается на 0.1–0.4 В [6]. Значения $E_{\text{кор}}$ при изменении концентрации H_2SO_4 для озонируемых растворов практически постоянны, составляя ≈0.2 В. Скорость коррозии увеличивается на половину порядка по сравнению с неозонирующими растворами, но молибден является коррозионностойким металлом. В общем случае молибден – добавка облагораживающая потенциал никеля, но

не повышающая его пассивируемость. Действие молибдена сводится к уменьшению скорости анодного растворения никеля, как с озоном, так и без него. Интересным является факт низкой скорости коррозии сплава в области 20–30%-ных концентраций H_2SO_4 (рис. 1а).

Благоприятная конфигурация *d*-электронов, обеспечивает хемосорбцию и пассивность сплавов. Считается, что более пассивный компонент сплава является акцептором электронов, а менее

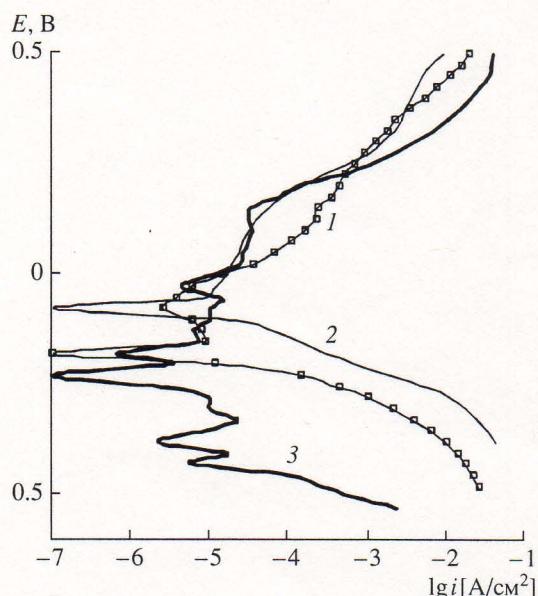
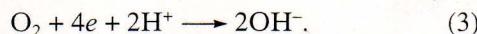


Рис. 4. Поляризационные кривые сплава Хастелой-В и металлов Ni, Mo в 10%-ных растворах серной кислоты: 1 – Хастелой-В; 2 – Ni; 3 – Mo.

пассивный – донором. Молибденовые сплавы сохраняют коррозионную устойчивость до тех пор, пока d -орбиталь молибдена остается незаполненной. Известно [7], что основной причиной снижения коррозии никеля во времени является адсорбция атомарного водорода на атомах, находящихся в полукристаллических положениях. Растворившийся в металле водород частично диссоциирован на протоны и электроны, а электроны способны заполнять вакансии d -орбитали атома никеля. Соответственно, металл, содержащий достаточное количество водорода более не в состоянии хемосорбировать кислород и пассивироваться, так как у него заполнена d -орбиталь. Никель содержит 0,6 электронных вакансий на один атом [8], поэтому он склонен к наводороживанию в кислых средах и при всех исследуемых концентрациях серной кислоты он не растворяется (рис. 1б). Озон разрушает металл при низких и высоких концентрациях H_2SO_4 , а при концентрации H_2SO_4 20% наблюдается минимальная скорость коррозии сплава Хастелой-В. Методом вакуумирования было определено наводороживание образцов никеля после 24-часового пребывания их в 5%-ной H_2SO_4 с озоном и без него. Содержание водорода в образцах составило 100 см³ на 1 кг металла в растворах без озона и 20–30 см³ в озонированной среде [9]. Авторы [10] определили, что при коррозии наводороженного никеля с кислородной деполяризацией в начальный момент времени кислород взаимодействует преимущественно с водородом, дифундирующими из объема электрода, а растворение никеля заторможено. Следовательно, озон ускоряет коррозию Ni за счет больших скоростей взаимодействия с водородом металла.

Исходя из предложенного механизма [11], в кислой среде в приэлектродном слое возможно образование OH^- -ионов:



В то же время анодное растворение никеля в кислых растворах ускоряется ионами OH^- и проходит по следующей цепочке реакций [12]:



в которой скорость суммарной реакции определяется концентрацией ионов OH^- . Эти реакции хорошо объясняют растворение никеля, а следовательно, и сплавов типа Ni-Mo в озонируемых растворах серной кислоты.

Здесь также необходимо учитывать, что растворимость озона с увеличением концентрации серной кислоты до 40% уменьшается почти до нуля [13]. Следовательно, можно полагать, что введение озона в растворы серной кислоты способствует реакции нейтрализации ионов водорода на поверхности металла [11] и скорость ее зависит от концентрации H^+ в двойном электрическом слое т.е. озон ускоряет разряд водородных ионов, снижая их концентрацию в приэлектродном слое. Однако в 20–30%-ных растворах H_2SO_4 концентрации ионов водорода и озона таковы, что скорость поглощения ионов водорода в реакции восстановления озона, равна скорости диффузионного подвода озона к поверхности электрода, что определяет низкую скорость растворения никеля и его сплава.

ВЫВОДЫ

Показано, что в озонируемых растворах серной кислоты скорость коррозии сплава Хастелой-В увеличивается, но он является коррозионно-стойким в растворах серной кислоты с концентрацией до 30% и достаточно стойким при концентрации от 30 до 70%. По своему коррозионно-электрохимическому поведению сплав занимает промежуточное положение между чистыми металлами Ni, Mo. Присутствие озона в растворах серной кислоты в три-четыре раза снижает наводороживание никеля. Действие Mo, являющегося добавкой придающей никелю более благородный потенциал, сводится к уменьшению скорости анодного растворения, как с озоном, так и без него.

В озонируемых сернокислотных средах выгоднее использовать сплавы Хастелой-Н, С, с легирующими элементами Cr, Si, Ti, усиливающими пассивируемость никеля и повышающими его коррозионную стойкость к окислительным средам.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тюпalo Н.Ф., В.А. Якоби, Л.А. Козорез и др. / А. с. № 306848 СССР, А61К27/00, С07d43/02 // Опубл. 21.06.71. Б.И. № 20.
2. Тюпalo Н.Ф., Татарченко Г.О., Гру Б.А., и др. // Журн. прикл. химии. 1991. № 5. С. 1085.
3. Макарова Ж.Г. // Вісник СУДУ. 1999. № 4 (20). С. 96.
4. Воробьев Г.Я. Коррозионная стойкость металлов в агрессивных средах химической производств. М.: Химия, 1975. 815 с.
5. Туфанов Д.Г. Коррозионная стойкость нержавеющих сталей и чистых металлов. М.: Металлургия, 1973. 351 с.
6. Татарченко Г.О., Черкас К.В. // Фізико-хімічна механіка матеріалів. 2002. Спец. вип. № 3. С. 148.

7. Козачинский А.Э., Пчельников А.П., Скуратник Я.Б. и др. // Защита металлов. 1992. Т. 28. № 2. С. 191.
8. Егорушкин В.Е., Хон Ю.А. Электронная теория сплавов переходных металлов. Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1985.
9. Татарченко Г.О., Черкас К.В., Кузюков А.Н. // Фізико-хімічна механіка матеріалів. 2002. № 1. С. 98.
10. Маркосьян Г.Н., Пчельников А.П., Лосев В.В. // Защита металлов. 1997. Т. 53. № 5. С. 503.
11. Татарченко Г.О. // Фізико-хімічна механіка матеріалів. 2000. Спец. вып. № 1. С. 93.
12. Sato N., Okamoto G. // J. Electrochem. Soc. 1964. V. 11. P. 897.
13. Тюпalo Н.Ф., Бернашевский Н.В., Степанян A.A. // Журн. прикл. химии. 1979. Т. 52. № 3. С. 700.