

Г. О. ТАТАРЧЕНКО, К. В. ЧЕРКАС, А. Н. КУЗЮКОВ

КОРРОЗИОННО-ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ НИКЕЛЯ В ОЗОНИРУЕМЫХ РАСТВОРАХ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ

Окислительные процессы синтеза карбоновых кислот интенсифицируют заменой кислорода озоном, как более сильным и активным окислителем. Озон, являясь деполяризатором катодных процессов, переводит нержавеющие стали в пассивное состояние в растворах серной кислоты до 20 % и повышает коррозионную стойкость титана и его сплавов в тех же растворах соляной кислоты [1, 2]. Ниже описано коррозионно-электрохимическое поведение никеля в озонируемых растворах серной кислоты.

Материалы и методика исследований. Изучали в трехэлектродной стеклянной ячейке с помощью потенциостата П-5848. Скорость развертки потенциала 1,44 V/h. Электрод сравнения – хлорсеребряный, вспомогательный – платина, рабочий – никель электролизный. Поверхность рабочего электрода зачищали до шероховатости $R_a = 2,5$, обезжиривали и катодно активировали током плотностью $0,1 \text{ A/m}^2$ в течение 3 min. Испытывали в 2; 5; 10; 20; 40; 70%-й серной кислоте марки "хч". Озонировали растворы, пропуская озона-воздушную смесь через рабочий объем ячейки со скоростью $70 \text{ mm}^3/\text{h}$. Концентрация озона в газовой фазе составляла $0,1 \text{ mol/m}^3$. Скорость коррозии определяли по потере массы образцов в рабочих растворах, время испытания 100 h. Наводороживание фиксировали термически, вакуумируя.

Результаты и обсуждение. Как следует из рис. 1a, с введением озона потенциал коррозии смещается в положительную сторону на 0,10...0,15 V, значения E_{cor} при изменении pH раствора практически постоянны; плотность тока анидного растворения никеля увеличивается, область пассивного состояния сужается; критические плотности тока имеют значения $\sim 10 \text{ A/m}^2$.

С увеличением концентрации серной кислоты от 10 до 70 % токи в пассивной области возрастают, при достижении E_{cor} никель наводороживается и активно растворяется (рис. 1a, b). На рис. 1b четко видна область тафелевых кривых, наклон которых не изменяется при введении озона или изменении концентрации раствора, т. е. здесь водород преимущественно восстанавливается, а электроды покрыты пузырьками газа. Анодная поляризация наводороженного никеля активизует его поверхности.

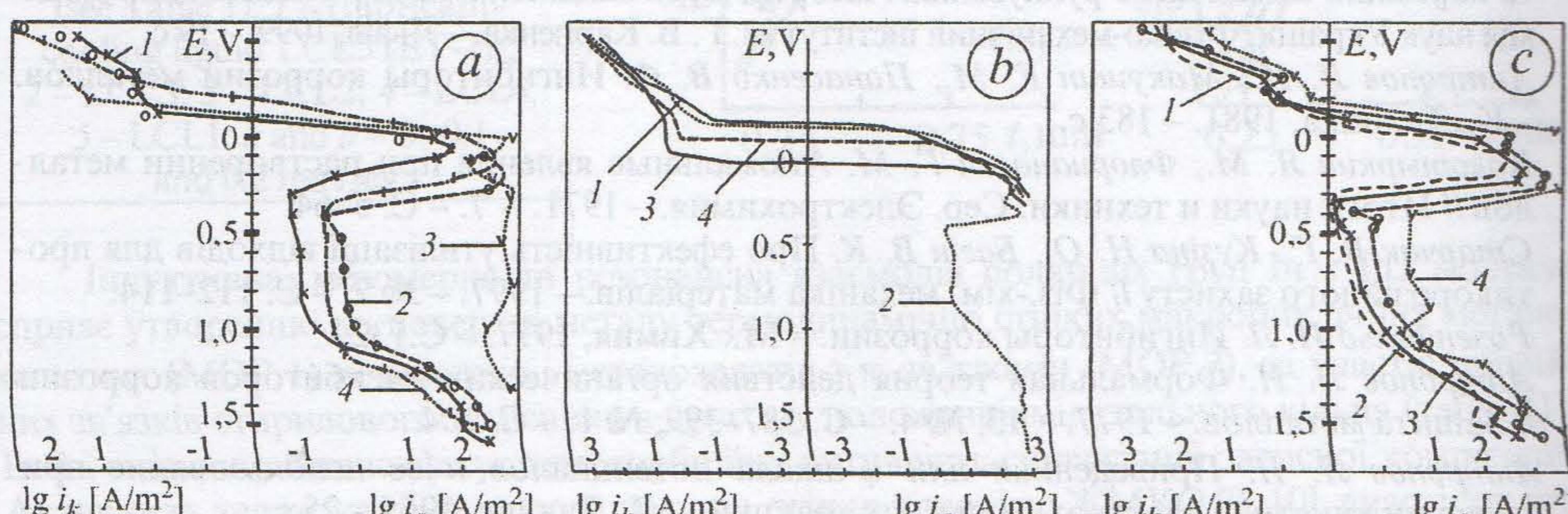


Рис. 1. Поляризационные кривые никеля в растворах H_2SO_4 (a: 1 – 2 %; 2, 4 – 10 %; 3 – 70 %; 1–3 – озонируемые; b: 1, 3 – 20 %; 2, 4 – 40 %; 1, 2 – аэрируемые; 3, 4 – озонируемые; c – озонируемый 5 %-й раствор при температурах 20 °C (1); 30 (2); 40 (3) и 60 °C (4)).

Fig. 1. Polarization curves of nickel in H_2SO_4 solution (a: 1 – 2 %; 2, 4 – 10 %; 3 – 70 %; 1–3 – ozonized solution; b: 1, 3 – 20 %; 2, 4 – 40 %; 1, 2 – aerated solution; 3, 4 – ozonized solution; c: 5 % ozonized solution at temperatures 20 °C (1); 30 (2); 40 aerated (3) and 60 °C (4)).

Катодная деполяризация электрохимической коррозии металлов в кислых средах протекает преимущественно за счет водородных ионов. В большинстве случаев коррозии с водородной деполяризацией при высоком содержании ионов H_3O^+ в растворе концентрационная поляризация катодного процесса незначительна. Это обусловлено существенной подвижностью водородных ионов и дополнительным перемешиванием раствора у катода газообразным водородом. Водород внедряется в никель, снижая при этом скорость его коррозии [3]. Этот эффект объясняется блокированием атомами водорода "активных центров" на поверхности растворяющегося никеля. При анодной поляризации по мере стравливания поверхностного слоя металла, содержащего абсорбированный водород, скорость растворения возрастает.

Введение озона в растворы серной кислоты способствует нейтрализации ионов водорода на поверхности металла [4] и ее скорость зависит от концентрации H^+ в двойном электрическом слое. Запишем катодные реакции в приэлектродном слое в присутствии озона: $\text{O}_3 \rightarrow \text{O}_2 + \text{O}$ (1); $\text{O} + 2e^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{OH}^-$ (2); $\text{O}_2 + 4e^- + 2\text{H}^+ \rightarrow 2\text{OH}^-$ (3); $\text{OH}^- + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{H}_2\text{O}$ (4), т. е. озон ускоряет разряд водородных ионов, снижая концентрацию их в приэлектродном слое и, соответственно, увеличивает скорость коррозии никеля. При коррозии с водородной поляризацией в катодной реакции $\text{H}^+ + e \rightarrow \text{H}$ (5) задействован один электрон, а при озонировании активный кислород с ионами водорода ускоряет катодный процесс в два раза (2).

Озон интенсифицирует коррозию на порядок (см. таблицу) и наиболее – в 2 %-й H_2SO_4 . С увеличением концентрации серной кислоты скорость коррозии снижается, достигая минимума в 20 %-й H_2SO_4 . Вероятнее всего, в 20 %-й H_2SO_4 концентрации ионов водорода достаточно, чтобы реакции восстановления озона с участием ионов H^+ и наводороживания металла шли одновременно, а скорость поглощения ионов водорода в первой реакции равна скорости диффузионного подвода озона к поверхности электрода. Однако скорость коррозии в этих условиях минимальна и без озона. Это можно связать с тем, что дополнительно к наводороживанию никеля увеличивается тормозящее действие анионов HSO_4^- , активность которых в данной среде высока. Возможно, что адсорбция анионов препятствует диссоциации на поверхности металла кислорода. Например, в присутствии анионов сульфита в среде небольшая добавка H_2O_2 (около 4 mol/l) резко удерживает проникновение водорода в железо. Причины этого эффекта не выяснены [5].

Скорость коррозии никеля, в $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h}))$ при $t = 20^\circ\text{C}$

H_2SO_4 , %	Аэрируемая	Озонированная
2	0,07	1,56
5	0,05	0,61
10	0,06	0,31
20	0,04	0,10
40	0,05	0,64
70	0,08	0,73

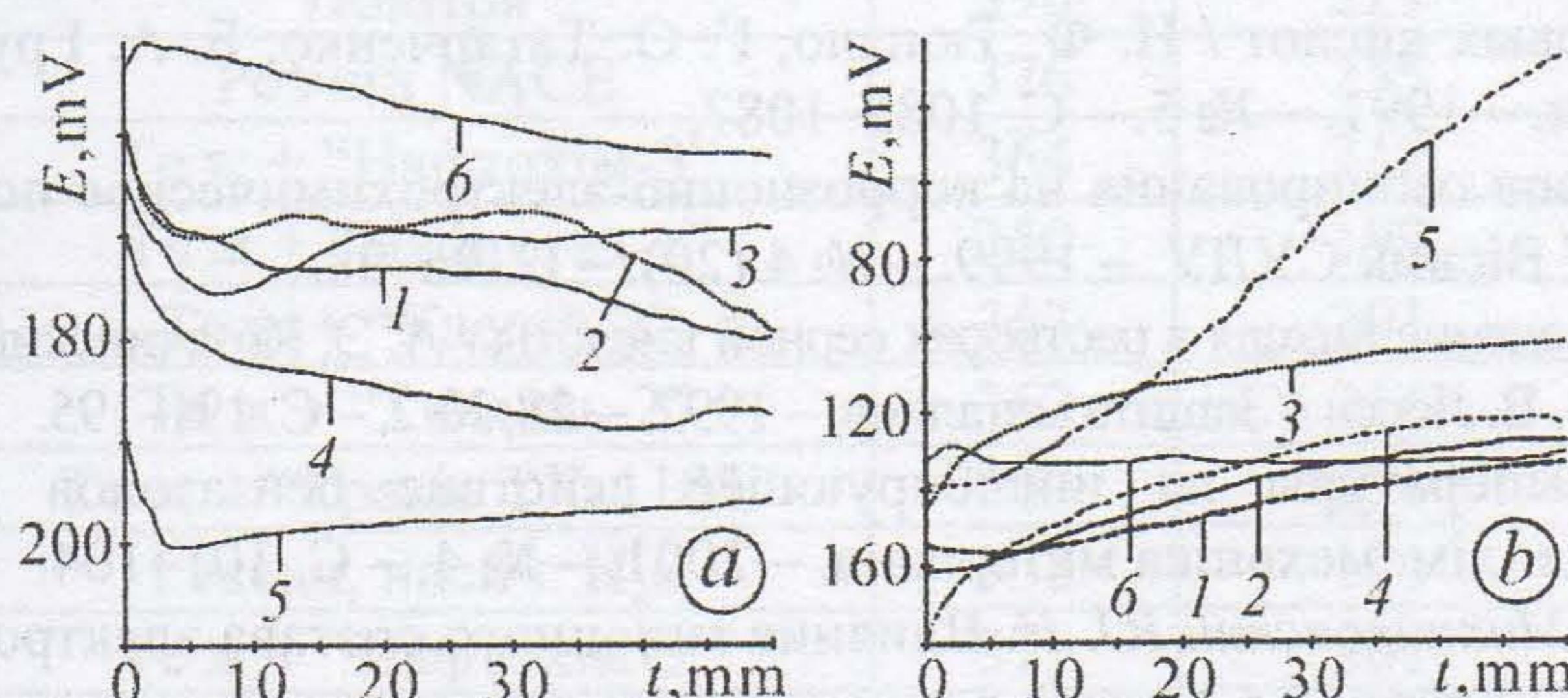


Рис. 2. Изменение потенциала коррозии во времени в H_2SO_4 при температурах 20°C : 1 – 2 %; 2 – 5%; 3 – 10%; 4 – 20%; 5 – 40%; 6 – 70 %; a – аэрируемая среда; b – озонированная.

Fig. 2. Change of corrosion potential with time in H_2SO_4 at temperatures 20°C : 1 – 2 %; 2 – 5%; 3 – 10%; 4 – 20%; 5 – 40%; 6 – 70 %; a – aerated solution ; b – ozonized solution .

сравнению с найденными экстраполяцией тафелевских прямых.

Растворению никеля в серной кислоте при концентрациях выше 10 % сопутствуют "аномальные явления" [6, 7]: отсутствие фарадеевского соответствия между пропущенным через никель электричеством и количеством продуктов анодного растворения металла (рис. 1a, b, таблица). Растворение никеля возможно, когда восстановление окислителя и ионизация металла происходят одновременно и в одном и том же месте. В результате скорости коррозии в 2- и 5 %-х растворах озонированной серной кислоты завышены и занижены в 10-, 20 и 40 %-х, определенные прямыми методами, по сравне-

Если предположить [4], что катодные процессы в озонируемых кислых средах обусловлены активным участием ионов водорода при восстановлении озона с образованием в приэлектродном слое гидроксид-ионов и пероксида водорода, то в присутствии озона наводороживание металлов должно снижаться. Наводороживание никеля определяли после пребывания образцов в 5 %-й H_2SO_4 с озоном и без него. Результаты подтвердили наше предположение: в 5 % H_2SO_4 наводороживание составило 100 cm^3 на 1 kg металла, а в 5 % $H_2SO_4 + O_3$ – ($20\text{--}30$) cm^3 на 1 kg металла.

Свободный потенциал коррозии во всех средах в течение первых 10 min резко изменяется и далее – очень медленно (рис. 2). Скорость изменения E_{cor} в серной кислоте без озона (рис. 2a) постоянна, потенциал коррозии смещается в отрицательную сторону. Исключение составляет только зависимость в 70 %-й H_2SO_4 , где активность ионов среды значительно ниже. Далее в течение часа E_{cor} в 2- и 5 %-х растворах становится более отрицательным, в 10- и 20 %-х стабилизируется, а в 40- и 70 %-х начинает смещаться в положительном направлении. Озон (рис. 2b) заметно изменяет характер зависимости, первые 10 min наибольшая скорость достигается в 20 %-й H_2SO_4 , а минимальная – в 2- и 70 %-й. Причем в 2- и 5 %-й E_{cor} сначала смещается в отрицательном направлении, а затем – в сторону положительных потенциалов, а в 70 %-й наоборот. В целом зависимость $E_{cor} = f(t)$ свидетельствует о торможении растворения никеля в озонируемых 2- и 40 %-х растворах серной кислоты.

С увеличением температуры 5 %-й озонируемой серной кислоты значительно увеличивается плотность анодных токов (рис. 1c). Потенциал коррозии немного смещается в более отрицательную сторону, существенно увеличивается область активного растворения никеля и возрастают критические токи. Важно отметить, что с повышением температуры растворимость озона в среде снижается так же, как и кислорода [8]. Следовательно, увеличение плотности анодных токов с ростом температуры в большей степени определяется водородной деполяризацией.

ВЫВОДЫ

С введением озона в раствор серной кислоты увеличивается скорость коррозии никеля вследствие нейтрализации в приэлектродном слое ионов водорода и снижается его наводороживание. Можно предположить, что концентрация H^+ является одним из лимитирующих факторов, определяющих скорость коррозии никеля в озонируемой серной кислоте.

РЕЗЮМЕ. Озонування розчинів сірчаної кислоти збільшує швидкість корозії нікелю в середньому на порядок, але знижує його наводнювання. Катодні процеси визначають активну участь іонів водню у відновленні озону з утворенням у приелектродному шарі гідроксидонів і пероксиду водню.

SUMMARY. The ozonization of sulfuric acid solutions increases the corrosion rate of nickel. The cathodic processes depend on the active hydrogen ions participation in the ozone recovering with formation of the OH^- ions and H_2O_2 in the near-electrode layer but reduces the penetration of hydrogen into nickel.

1. Влияние озона на коррозионное поведение сталей 12Х18Н10Т, 08Х22Н10Т, 06ХН28МДТ в процессах синтеза азольдикарбоновых кислот / Н. Ф. Тюпalo, Г. О. Татарченко, Б. А. Гру, В. С. Кузуб // Журн. прикл. химии. – 1991. – № 5. – С. 1085–1087.
2. Макарова Ж. Г. Влияние процессов озонирования на коррозионно-электрохимическое поведение титана в кислых средах // Вісник СУДУ. – 1999. – № 4 (20). – С. 96–98.
3. Коррозионно-электрохимическое поведение никеля в растворах серной кислоты / А. Э. Козачинский, А. П. Пчельников, Я. Б. Скуратник, В. В. Лосев // Захиста металів. – 1992. – № 2. – С. 191–195.
4. Татарченко Г. О. Влияние температуры на ингибирующее действие бензазолов в озонируемой серной кислоте // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2001. – № 4. – С. 101–104.
5. Маршаков А. И., Максаева Л. Б., Михайловский Ю. Н. Влияние анионного состава электролита на скорость проникновения водорода в железо в присутствии пероксида водорода // Защита металлов. – 1997. – № 3. – С. 278–280.
6. Маркосьян Г. Н., Пчельников А. П., Лосев В. В. Коррозионное поведение наводороживающего никеля в растворе серной кислоты // Там же. – 1997. – № 5. – С. 503–505.
7. Зарчин И. Д., Шугуров А. Е., Маршаков И. К. Парциальные реакции окисления металлов и восстановления окислителя при адсорбционно-химическом взаимодействии их компонентов // Там же. – 1977. – № 5. – С. 453–459.
8. Тюпalo Н. Ф., Бернашевский Н. В., Степанян А. А. Растворимость озона в серной кислоте // Журн. прикл. химии. – 1978. – № 3. – С. 700–702.