

# О ПАССИВАЦИИ ХРОМА В ОЗОНИРУЕМЫХ РАСТВОРАХ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ.

Г.О. Татарченко, К.В. Черкас, Павлова М.В.

Северодонецкий технологический институт  
Восточноукраинского Национального Университета  
93400 г.Северодонецк Луганской обл.,  
пр-т Советский, 59,  
тел. (факс) (06452) 4-03-42,  
электронная почта:[sti@sed.lg.ua](mailto:sti@sed.lg.ua)

## ABOUT CHROMIUM PASSIVATION IN OZONIZED SULFURIC ACID SOLUTIONS

G.O.Tatarchenko K.V.Cherkas, M.V.Pavlova

Severodonesk's technological institute  
East-Ukraine National State University  
Severodonetsk Lugansk region,  
Soviet avenue, 59  
E-mail: [sti@sed.lg.ua](mailto:sti@sed.lg.ua)

Electrochemical chrome performance has been analyzed rather effectively. It is known that cationic type oxidants  $[Fe^{3+}, Ge^{4+}]$  do not affect chrome active dissolution rate. For example,  $MnO_4^-$ ,  $SeO_4^{2-}$  anions in 0,05 m  $H_2SO_4$  promote chrome dissolution. Such promotion is related to electrolytic reduction of oxygen-containing oxidant on the chromium surface that results in OH-ions and discharge  $H^+$  ions formation and at the same time pH increase of near electrode coating is observed. Active chromium dissolution is inhibited [5] with low sulfuric acid concentrations of 0,01 m and low  $H_2O_2$  concentrations. The authors assume that it comes from metal atoms blocking by oxygen.

Chrome steel coating causes passive chrome steel performing Ozone as a strong oxidant significantly effects metal and steel corrosion rate. It promotes corrosion rate increase in 70%  $H_2SO_4$  for 12X18H10T, 10X17H13M2T, 08X22H6T steels and transits them into passive state with sulfuric acid concentration at 20% [6].

The purpose of this paper is to analyze corrosive and electrochemical chrome performances in ozonized sulfuric acid solutions.

$H_2SO_4$  active solutions are 2%, 5%, 10%, 20% and 70%. These solutions are ozonized by ozone and air mixture transmitting through with rate of 40 l/h. Ozone concentration in gas phase was  $10^{-4}$  mol/l. Silver chromium was used as a reference electrode.

Ozone introduction into sulfuric acid solutions does not change chrome  $E_{cor}$ ,  $i_{cr}$  for 2% and 5%  $H_2SO_4$  are reduced to 50 A/m<sup>2</sup> but as for the other concentrations there are no changes. Active dissolution area in 20%  $H_2SO_4$  is not available. 'Cathode loop' is getting wider at maximum current density up to 1 A/m<sup>2</sup>. It should be noticed that ozone exhibits its optimum passivation performance in 20%  $H_2SO_4$ .

The maximum time fluctuation for corrosion potential is achieved in 70%  $H_2SO_4$  what amounts to 0,20 mV/s and the minimum value of 0,05 mV/s - in 2%  $H_2SO_4$  while on the other hand in ozone presence minimum time fluctuation amounts to 0,03 mV/s in 70%  $H_2SO_4$  maximum time fluctuation amounts to 0,57 mV/s in 2%  $H_2SO_4$ .

The results confirm the assumption that hydrogen ions are taking part in ozone cathode reduction process. Chrome is found in stable passive state in ozonized fluids. Ozone used reduces chrome corrosion rate.

Хром является неблагородным металлом: в активном состоянии его потенциал отрицательнее потенциала железа. По данным Грубе и Брейтинга потенциал хрома  $E = -0,557$  В или  $E = -0,509$  В. Благодаря своей высокой твердости, хорошей стойкости к износу, малому коэффициенту трения, высокой химической стойкости и исключительной коррозионной стойкости хром принадлежит к металлам, которые являются основными легирующими элементами сплавов [1].

В присутствии воздуха хром очень легко окисляется, образуя защитный слой и фактически ведет себя как благородный металл. Он относится к металлам, которые легко пассивируются в окислительных средах с изменением отрицательного потенциала на положительный. С другой стороны в разбавленных 5%-ных растворах серной и соляной кислот коррозионная стойкость железохромистых сплавов ухудшается и тем сильнее, чем выше содержание в них хрома [2].

Электрохимическое поведение хрома достаточно хорошо изучено. Известно [3], что окислители катионного типа ( $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ge}^{4+}$ ) не изменяют скорость активного растворения хрома в сернокислых растворах. Тогда как пероксид водорода ускоряет ионизацию хрома, причем увеличение концентрации  $\text{H}_2\text{O}_2$  приводит к возрастанию тока растворения хрома при постоянном потенциале до некоторого экстремального значения, после чего наблюдается уменьшение тока. Авторы [4] предположили, что активация растворения хрома должна наблюдаться не только в присутствии  $\text{H}_2\text{O}_2$ , но и с кислородсодержащими анионами. Например, анионы  $\text{MnO}_4^-$ ,  $\text{SeO}_4^{2-}$  в 0,05 м  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ускоряют растворение хрома. Это ускорение связывается с электровосстановлением кислородсодержащего окислителя на поверхности хрома с образованием  $\text{OH}^-$ -ионов и разрядом  $\text{H}^+$ -ионов, при этом pH приэлектродного слоя повышается. При низких концентрациях серной кислоты 0,01 N и малых концентрациях  $\text{H}_2\text{O}_2$   $5 \cdot 10^{-2}$  м активное растворение хрома тормозится [5]. Авторы предполагают, что это происходит за счет блокирования кислородом атомов металла.

Хром добавленный к железу существенно изменят его свойства и наблюдается значительное улучшение коррозионных свойств материалов при содержании хрома более 12,5%, наступает надежная пассивация с облагораживанием потенциала. Пленка из окиси хрома обуславливает пассивное поведение хромистых сталей. Являясь сильным окислителем озон существенно влияет на скорость коррозии металлов и сталей. Он способствует увеличению скорости коррозии в 70%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  сталей 12X18H10T, 10X17H13M2T, 08X22H6T и переводит их в пассивное состояние при концентрациях серной кислоты до 20% [6].

Цель работы – исследование коррозионно-электрохимических характеристик хрома в озонируемых растворах серной кислоты.

Исследования проводились на образцах хрома при температуре 20<sup>0</sup>С. Поляризационные кривые снимали при помощи потенциостата П-5848 при скорости развертки 1,44 В/ч. Образцы обрабатывали по стандартной методике и перед снятием кривых катодно поляризовали 3 минуты  $i = 0,1 \text{ A/m}^2$ . Рабочие растворы – 2%, 5%, 10%, 20% и 70%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Озонировали растворы путем пропускания через них озона-воздушной смеси со скоростью 60 л/час. Концентрация озона составляла  $10^{-4}$  моль/л в газовой фазе. Электрод сравнения – хлорсеребряный. Скорость коррозии сталей определяли по потере массы образцов в рабочих растворах за  $\tau = 100$  ч.

Поляризационные кривые хрома при разной концентрации серной кислоты представлены на рис.1. Можно отметить, что с увеличением концентрации серной кислоты потенциал коррозии  $E_{\text{кор}}$  хрома смещается в сторону положительных потенциалов; критический потенциал пассивации  $E_{\text{kp}}$  равен – 0,50 В, а плотность критического тока  $i_{\text{kp}} = 100 \text{ A/m}^2$  для 2%, 5%, 10% и 20%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , тогда как в 70%  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $E_{\text{kp}} = -0,35$  В и  $i_{\text{kp}} = 10 \text{ A/m}^2$ . С уменьшением pH раствора существует область активного растворения, в 5% и 10% - ных растворах серной кислоты имеется «катодная петля» с максимальным значением плотности тока  $i = 0,1 \text{ A/m}^2$ . Это указывает на состояние его неустойчивой пассивности. На всех кривых четко выражена пассивная область, величина токов в пассивной области близка к  $i_p = 0,1 \text{ A/m}^2$ .

Введение озона в растворы серной кислоты (рис.2) не изменяет  $E_{\text{кор}}$  хрома  $i_{\text{кр}}$  для 2% и 5%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  снижаются до  $50 \text{ A/m}^2$ , а для других концентраций не изменяется. В 20%  $\text{H}_2\text{SO}_4$

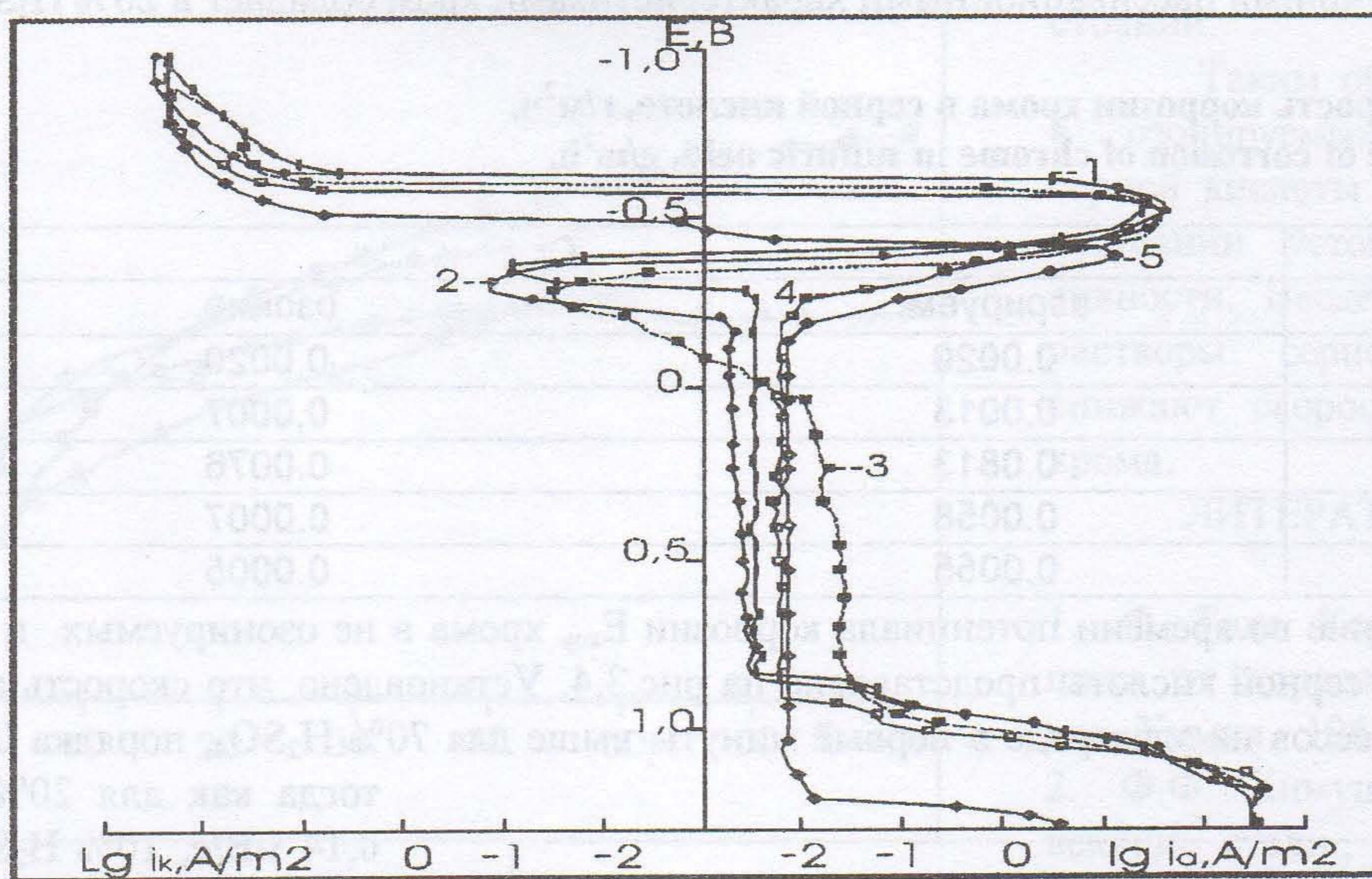


Рис. 1 Поляризационные кривые хрома в  $\text{H}_2\text{SO}_4$ : 2% – кривая 1, 5% – кривая 2; 10% – кривая 3; 20% – кривая 4; 70% – кривая 5.

Fig. 1. The polarized curves of chrome in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  : 2% - curve 1; 5% - curve 2; 10% - curve 3; 20% - curve 4; 70% - curve 5.

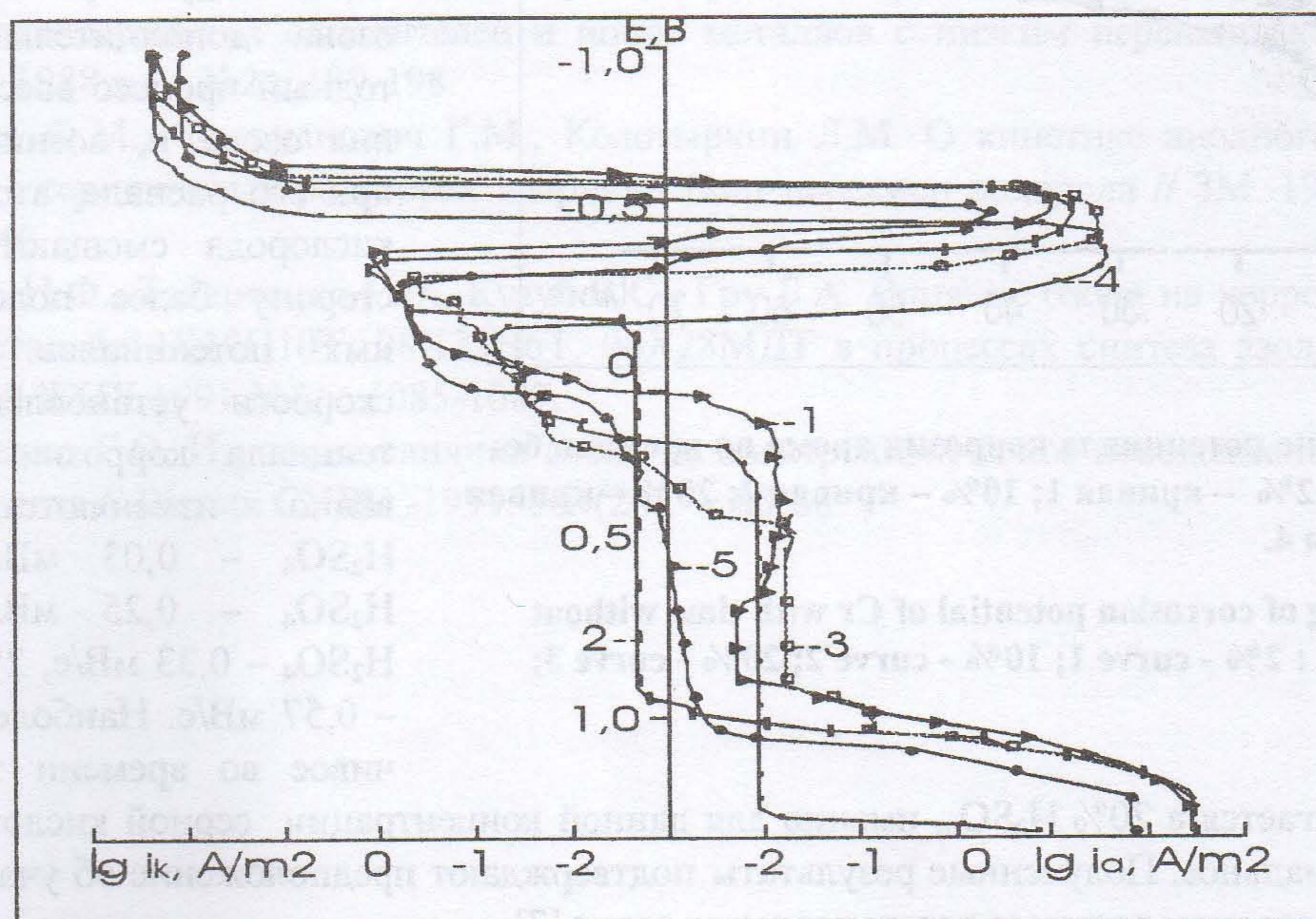


Рис. 2 Поляризационные кривые хрома с озоном в  $\text{H}_2\text{SO}_4$ : 2% – кривая 1, 5% – кривая 2; 10% – кривая 3; 20% – кривая 4; 70% – кривая 5.

Fig. 2. The polarized curves of chrome with ozone in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  : 2% - curve 1; 5% - curve 2; 10% - curve 3; 20% - curve 4; 70% - curve 5.

область активного растворения отсутствует с увеличением концентрации серной кислоты. «Катодная петля» становится шире с максимальными плотностями токов до  $1 \text{ A/m}^2$ . Следует отметить, что наилучшими пассивационными характеристиками хром обладает в 20%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

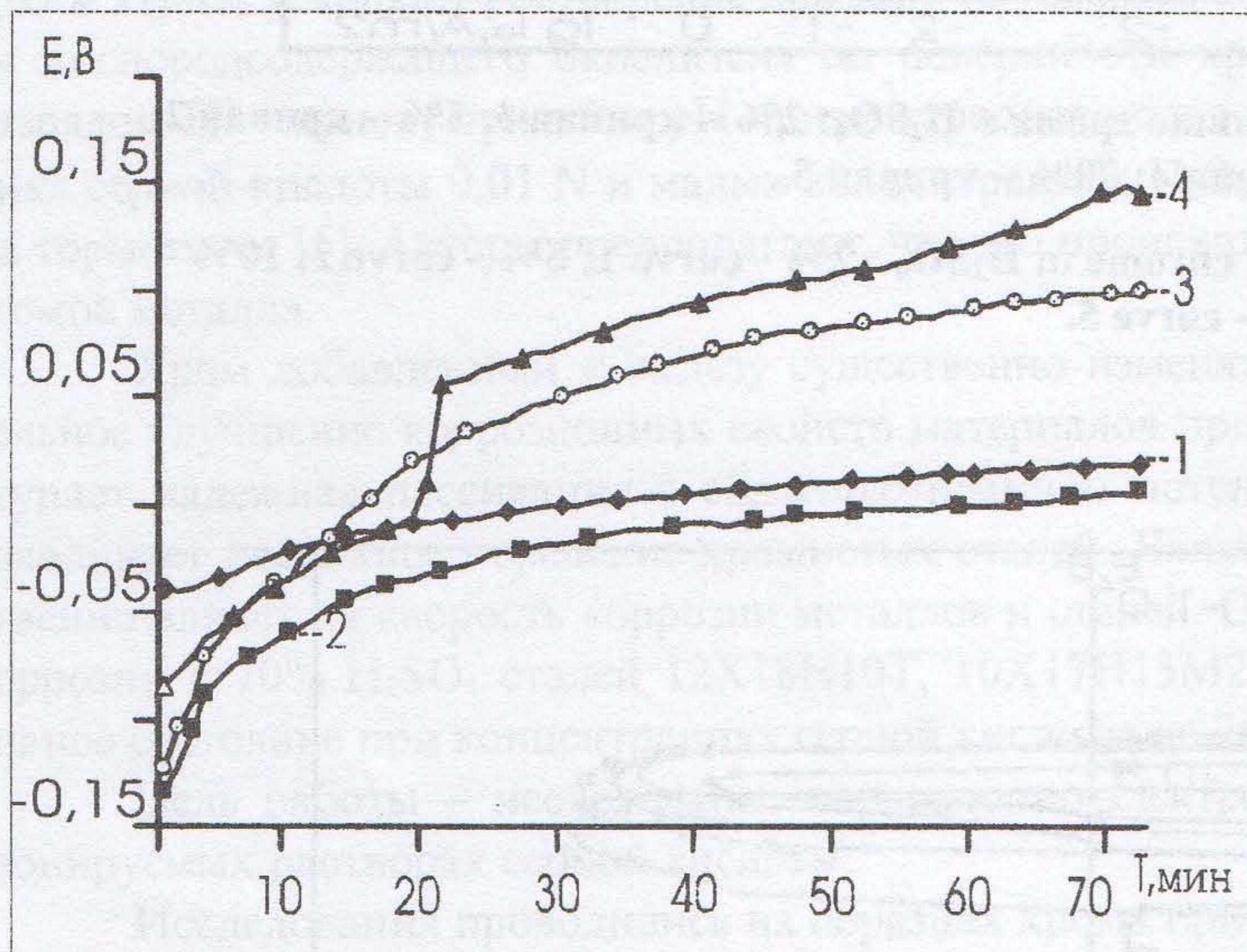
**Таблица. 1 Скорость коррозии хрома в серной кислоте, г/м<sup>2</sup>ч.**

**Table.1 The rate of corrosion of chrome in sulfuric acid, g/m<sup>2</sup>h.**

Среда $\text{H}_2\text{SO}_4$	Cr	
	аэрируем.	озонир.
2%	0.0020	0.0020
5%	0.0013	0,0007
10%	0.0813	0.0076
20%	0.0058	0.0007
70%	0.0055	0.0005

Изменение во времени потенциала коррозии  $E_{\text{кор}}$  хрома в не озонируемых и озонируемых растворах серной кислоты представлено на рис.3,4. Установлено, что скорость анодных и катодных процессов на электроде в первые минуты выше для 70%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , порядка 0,20 мВ/с ,

тогда как для 20%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  – 0,14 мВ/с, 10%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  – 0,10 мВ/с, а для 2%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  – 0,05 мВ/с. Наиболее устойчивое во времени значение потенциала коррозии хрома достигается в 2%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . В 70%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  устанавливается наиболее положительное значение  $E_{\text{кор}}$ . При введении озона дополнительный катодный процесс восстановления озона и, возникающего при его распаде, атомарного кислорода смешают  $E_{\text{кор}}$  в сторону более положительных потенциалов. Однако скорости установления потенциала коррозии существенно изменяются: 70%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  – 0,03 мВ/с, 20%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  – 0,25 мВ/с, 10%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  – 0,33 мВ/с, 2%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  – 0,57 мВ/с. Наиболее устойчивое во времени значение



**Рис. 3 Изменение потенциала коррозии хрома во времени без озона в  $\text{H}_2\text{SO}_4$  :2% – кривая 1; 10% – кривая 2; 20% – кривая 3; 70%– кривая 4.**

**Fig. 3. Changing of corrosion potential of Cr with time without ozone in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  : 2% - curve 1; 10% - curve 2; 20% - curve 3; 70% - curve 4.**

$E_{\text{кор}}$  хрома достигается в 70%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , именно для данной концентрации серной кислоты влияние озона минимальное. Полученные результаты подтверждают предположение об участии ионов водорода в катодном процессе восстановления озона [7].

Согласно полученным результатам табл.1 скорость коррозии хрома достигает максимального значения в 10%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при введении озона снижается на порядок. Хотя в целом можно отметить, что хром находится в состоянии устойчивой пассивности в серной кислоте исследуемых концентраций.

При контакте хрома с раствором, содержащим кислород, практически все атомы металла из-за высокого сродства к кислороду блокируются кислородом окислителя. При достижении

потенциала, обеспечивающего прочность связи, достаточную для проявления хемосорбционным кислородом тормозящего действия, активное электрохимическое растворение практически полностью прекращается. Хром начинает растворяться по законам, свойственным растворению металлов в пассивном состоянии.

Таким образом, хром в озонируемых растворах серной кислоты находится в состоянии устойчивой пассивности. Введение озона в растворы серной кислоты снижает скорость коррозии хрома.

#### ЛИТЕРАТУРА:

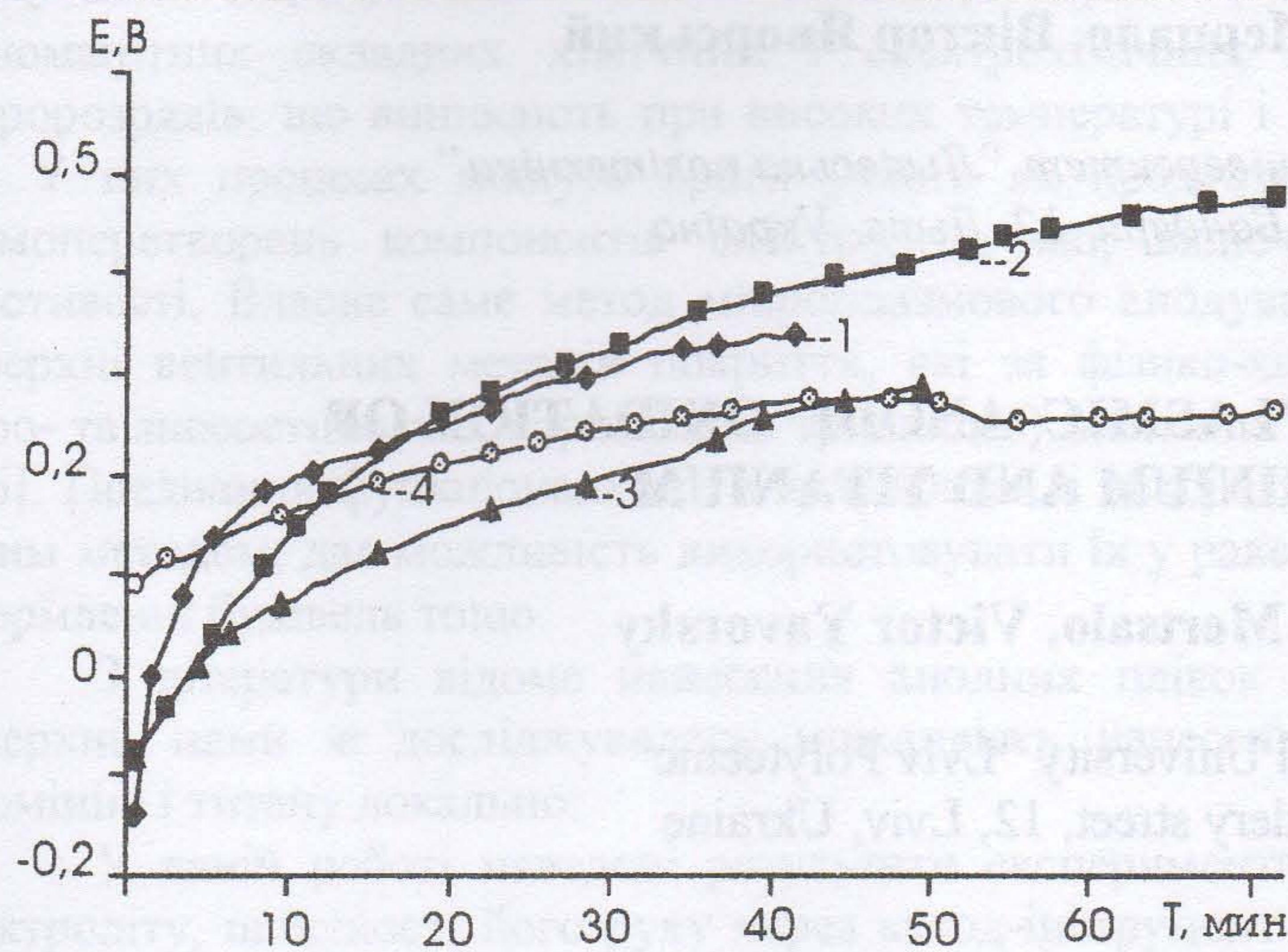


Рис. 4 Изменение потенциала коррозии хрома во времени с озоном в  $H_2SO_4$ : 2% – кривая 1; 10% – кривая 2; 20% – кривая 3; 70% – кривая 4.

Fig. 4. Changing of corrosion potential of Cr with time with ozone in  $H_2SO_4$ : 2% - curve 1; 10% - curve 2; 20% - curve 3; 70% - curve 4.

Ю.Н. Особенности активного растворения хрома в сернокислых растворах в присутствии кислородсодержащих окислителей и ионов металлов с низким перенапряжением водорода // ЗМ. 1988, т. 14 №2 с. 189-198.

5. Михеева Ф.М., Флорианович Г.М., Колотыркин Л.М. О кинетике анодного растворения железа в сернокислых растворах в присутствии перекиси водорода // ЗМ.-1979.-т.15. №4.- с.437-440.
6. Тюпalo Н.Ф., Татарченко Г.О., Кузуб В.С., Гру Б.А. Влияние озона на коррозионное поведение сталей 12Х18Н10Т, 08Х22Н6Т, 06Х28МДТ в процессах синтеза азольдикарбоновых кислот // ЖПХ, 1991, №5, с. 1085-1087.
7. Татарченко Г.О. Изучение влияния озона на электрохимическое поведение платины в серной кислоте // Вісник СУДУ.-1999.-№4(20).- с.85-88.