

УДК 620.193.3

**АНОМАЛЬНОЕ РАСТВОРЕНИЕ СПЛАВОВ ЖЕЛЕЗА, ХРОМА, НИКЕЛЯ И
МАРГАНЦА В КИСЛЫХ СРЕДАХ****Т.И.Ширинов, Г.М.Тагирли*, М.Ч.Гусейнов, С.Ч.Вердиев*, С.З.Джафарова***Азербайджанский технический университет***Институт химических проблем Национальной АН Азербайджана
e-mail:itpcht@lan.ab.az*

Исследовано влияние легирующих компонентов на аномальное растворение хромникельмарганцевых сплавов в растворах серной кислоты при комнатной температуре. Определяли парциальные скорости перехода в раствор железа, хрома, никеля и марганца при растворении сплавов Fe-Cr-Ni-Mn при потенциалах, соответствующих области аномального растворения. Проанализированы возможные объяснения аномального растворения четырехкомпонентных аустенитных сплавов на основе железа (Fe-Cr-Ni-Mn) в условиях катодного выделения водорода. Установлено, что скорость аномального растворения сплавов возрастает с увеличением концентрации марганца и никеля (до 12% Ni) в исследованных сплавах. Скорость аномального растворения металлов не зависит от наличия в растворе неокислительных анионо и при прочих равных условиях изменяется в ряду Ni < Fe < Cr < Mn [1, 2].

Ключевые слова: *коррозия, аномальное растворение, парциальные потенциостатические кривые, электролит, хромникельмарганцевые сплавы.*

Известно, что процесс растворения сплавов осуществляется не только по электрохимическому, но одновременно и по химическому механизму [1–3]. Необходимо подчеркнуть, что понятие химического растворения не следует отождествлять с понятием аномального растворения, которое в частном случае может иметь и другую природу.

В основе современной теории коррозии металлов в растворах электролитов лежит представление об электрохимической природе коррозионного процесса. Этот процесс представляет собой протекание двух сопряженных и взаимозависимых электрохимических реакций (анодной ионизации металла и катодного восстановления окислительного компонента раствора). Согласно этой теории, анодное растворение должно закономерно ускоряться при смещении потенциала в положительном направлении и замедлиться при обратном его смещении, в то время как скорость анодной реакции увеличивается при смещении потенциала сторону более положительных значений, скорость катодной реакции при этом уменьшается. В обычных условиях, когда металл находится в рас-

творе в отсутствии внешней поляризации, на его поверхности устанавливается потенциал, называемый стационарным или коррозионным, соответствующий равенству скорости анодной и катодной реакций.

Применительно к растворению металла в кислоте это означает, что при коррозионном потенциале скорость анодного растворения металла компенсируется скоростью катодного процесса, например как восстановление водорода.

При потенциалах отличных от коррозионного, баланс электрических зарядов на поверхности металла нарушается. Избыточные электроны должны в этом случае подводиться или отводиться от металла за счет внешнего тока, величина которого определяется разностью скоростей катодного и анодного процессов.

Учитывая неодинаковую зависимость от потенциала скоростей катодной и анодной реакции, всегда можно подобрать такую область потенциалов, где практически будет осуществляться только одна из них. В этом случае величина внешнего тока будет соответствовать скорости рассматриваемой реакции. При этих условиях, определяя зависимость тока от потенциала,

можно определять соответствующую зависимость для скорости исследуемой реакции.

Однако в последние годы получены данные, которые показывают, что коррозионное поведение металлов не всегда соответствует указанным закономерностям. Первые такие явления наблюдались, когда начала применяться катодная защита. Было обнаружено, что уменьшение скорости растворения металла при смещении потенциала в отрицательном направлении не происходит, как должно было бы по выше указанным закономерностям электрохимической коррозии. Первоначально эти наблюдения носили случайный характер, и казалось, что их можно объяснить некоторыми

второстепенными явлениями. Позднее, однако, было твердо установлено, что достижение предела в снижении скорости растворения металла при условии его катодной поляризации является четкой закономерностью, свойственной многим металлам. Это означает, что наряду с вышеописанными основными закономерностями растворения металлов по электрохимическому механизму имеют место аномалии, не соответствующие этим закономерностям. Эти эффекты, получившие название аномального растворения, были установлены в исследованиях Колотыркина, Флориановича для твердых металлов и сплавов, на примере железа, хрома, никеля и их сплавов [1, 3–5].

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Основным методом исследования был метод электрохимических измерений, который применялся в сочетании с методом атомно-абсорбционной спектрофотометрии.

Электрохимические измерения проводились потенциостатическим методом поляризации и осуществлялись в области потенциалов от -0.7 В по х.с.э. до потенциалов, при которых начиналось активное анодное растворение электродов. При электрохимических измерениях использовался потенциостат модели ПИ – 50-1.

Для аналитического определения скорости растворения металла электрод выдерживался при заданном потенциале в течение определенного времени, зависящего от чувствительности атомно-абсорбционного метода, после чего раствор сливал-

ся, заливалась свежая порция раствора в ячейку, и устанавливалось новое значение потенциала.

Для определения железа, хрома, никеля и марганца в растворе применялся атомно-абсорбционный спектрофотометр фирмы Perkin Elmer Instruments, марки Analyst 300, USA.

Электроды изготавливались в виде пластинок толщиной до 2 мм. В качестве вспомогательного электрода использовалась платиновая проволока.

Предварительная обработка электрода включала следующие операции:

1. Шлифовка с помощью наждачной бумаги.
2. Обезжиривание этиловым спиртом.
3. Промывка бидистиллятом.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для выяснения механизма влияния компонентов и фазовой составляющей сплавов при их растворении в широкой области катодного потенциала нами исследовались железохромоникельмарганцевые сплавы с переменными концентрациями никеля и марганца в растворах серной кислоты. Химический состав исследуемых

сплавов представлен в таблице 1. Атомно-абсорбционным и потенциостатическим методом анализа определяли скорости парциального растворения компонентов стали в катодной области потенциалов. Затем на основе полученных данных для отдельных компонентов определяли суммарную скорость растворения каждого сплава.

Таблица 1. Химический состав исследуемых сталей, %

№	Марка стали	Химический состав, % масс.							
		C	Cr	Ni	Mn	Si	S	P	Ti
1	12X17H3Г2	0.121	15.58	2.944	2.208	0.641	0.015	0.026	0.405
2	10X17H3Г6	0.106	16.274	3.012	6.082	0.662	0.008	0.03	0.252
3	14X17H11Г	0.144	16.114	11.706	1.049	0.522	0.001	0.029	0.408
4	9X17H6	0.09	19.833	6.833	0.215	0.603	0.001	0.023	0.39
5	10X17H10Г	0.113	16.481	10.21	1.203	0.883	0.001	0.035	0.517

В вышеуказанных условиях теми же методами определяли скорости перехода в 5%-ный раствор серной кислоты железа, хрома, никеля и марганца из индивидуальных металлов.

На рис.1 сопоставлены зависимости скорости растворения железа, хрома, никеля и марганца от потенциала при растворении этих металлов в индивидуальном состоянии в растворе 5%-ной H_2SO_4 . Видно, что электрохимическое растворение металлов указанного состава ускоряется при переходе от никеля к железу, от железа к хрому и от хрома к марганцу, в том же

направлении меняется и скорость аномального растворения рассматриваемых металлов. Наклоны Тафелевских прямых, характеризующих электрохимическое растворение железа и никеля, составляют 50 мВ. Тафелевский наклон для хрома равен 90 мВ, для марганца - 80 мВ. Указанные наклоны, а также ряд, в котором располагаются скорости растворения этих элементов при температуре $25^{\circ}C$, находятся в хорошем согласии с литературными данными, полученными для более высоких температур [3, 4].

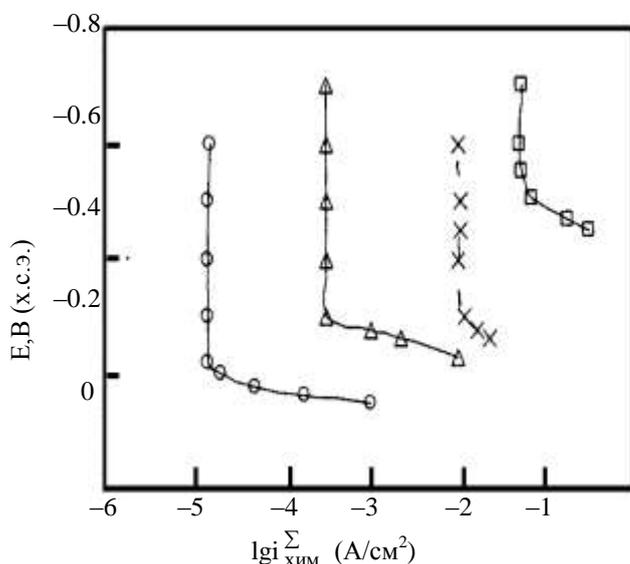


Рис.1. Зависимость скоростей растворения никеля (°), железа (Δ), хрома (×), марганца (□) в 5%-ном растворе H_2SO_4 от потенциала, определенных по анализу раствора при $t=25^{\circ}C$

Данные о влиянии состава сплавов Fe-Cr-Ni-Mn на суммарные скорости их аномального растворения в 5%-ной серной кислоте при $pH = 0$ представлены на рис.2.

Из данных рисунка следует, что при повышении содержания никеля в сплаве скорость растворения последнего увеличивается в несколько раз.

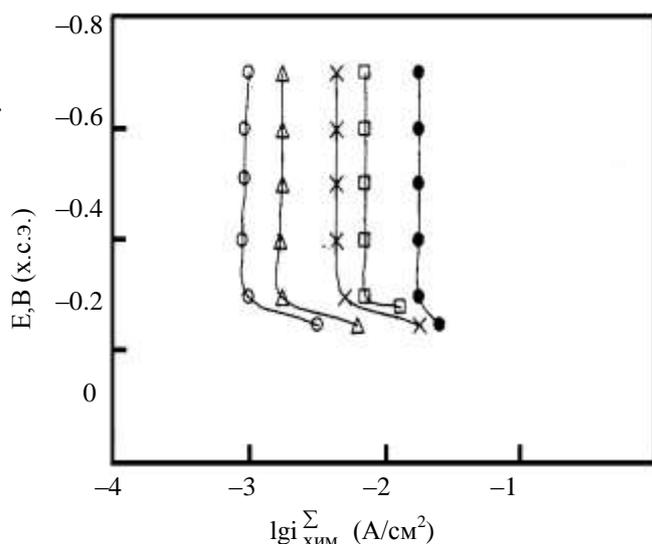


Рис.2. Зависимость скоростей аномально-го растворения сплавов Fe–Cr–Ni–Mn от потенциала в 5%-й H_2SO_4 ; 12X17H3Г2(°); 10X17H3Г6(Δ); 12X17H3Г2(◊); 9X19H6(×); 10X17H10Г(□); определенных по анализу раствора при $t=25^0C$.

Эффект влияния никеля на стойкость сплавов при достаточно высокой катодной поляризации имеет сложный характер (рис.3). При этом наблюдается противоречивая картина, т.е. скорость растворения меняется не монотонно, с увеличением концентрации никеля в сплаве, а проходит через максимум, причем в области C_{Ni} , соответствующей этому максимуму (11%

масс.), сплавы растворяются со скоростью выше соответствующих значений для железа и для никеля в индивидуальном состоянии (рис.3).

Описанный эффект нельзя, по-видимому, связывать со структурными особенностями сплавов, содержащих 1-11% никеля.

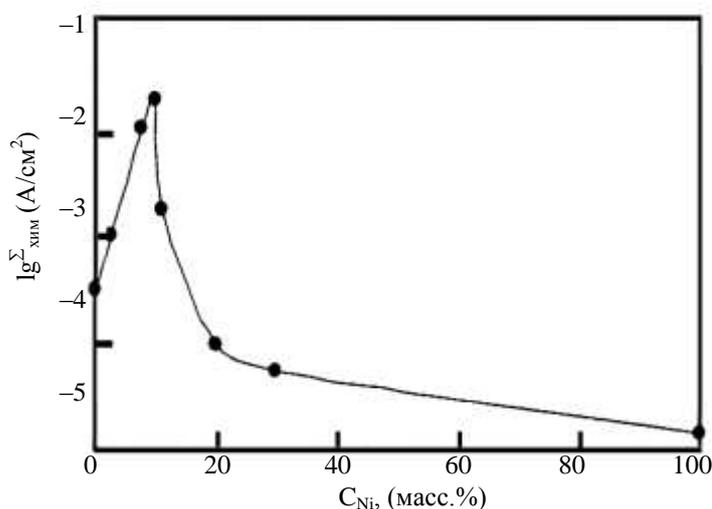


Рис.3. Влияние содержание никеля в сплавах Fe–Cr–Ni–Mn на суммарную скорость аномального растворения в 5% H_2SO_4 ($E=-0.6$ V, $t=25^0C$).

Такое же явление наблюдается и для двойных сплавов железо-никель [3]. Действительно, в реальных условиях сплавы железа с 1% никеля в литом состоянии и после прокатки по своей структуре очень близки к железу. Они представляют собой твердый раствор с объемно-центрирован-

ной кубической решеткой. Ту же α структуру имеет и сплав железа с 6% никеля. Этот сплав отличается только наличием текстуры (направленное расположение зерен). Начиная с 12% никеля, сплавы Fe–Ni могут после выплавки претерпевать мар-

тенситное превращение и находятся в α_2 -состоянии.

Однако, при содержании никеля в сплавах до 12%, сплав, как правило, все ещё имеет ту же альфа-структуру, которая характерна для железа и менее легированных сплавов. Кроме того, если бы рассматриваемый эффект наличия максимума $i_{\text{хим}}^{\Sigma}$ на кривой зависимости $i_{\text{хим}}^{\Sigma}$ от C_{Ni} был связан с изменением структуры сплавов, он, по-видимому, должен был бы появиться и при электрохимическом растворении сплавов, чего в действительности не происходит.

Не рассматривая возможных причин аномальной зависимости для сплавов Fe-

Cr-Ni-Mn от содержания никеля в сплаве (поскольку для этого в настоящей работе нет достаточных данных), отметим только, что найденный эффект следует учитывать при прогнозировании коррозионного поведения сплавов Fe-Cr-Ni-Mn.

На рис.4 показана зависимость $i_{\text{хим}}^{\Sigma}$ для растворения сплавов Fe-Cr-Ni-Mn в 5%-ной серной кислоте при $\text{pH} = 0$ от содержания марганца в сплаве. Видно, что с ростом содержания марганца в сплаве скорость аномального растворения монотонно растет. При этом скорость растворения этих сплавов имеет значения, находящиеся между скоростями растворения чистого железа и марганца.

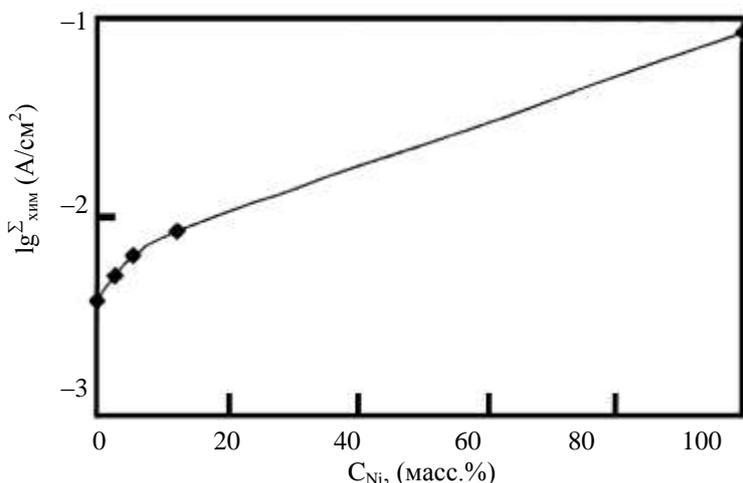


Рис.4. Влияние содержания марганца в сплавах Fe-Cr-Ni-Mn на суммарную скорость аномального растворения в 5% H_2SO_4 ($E = -0.6$ В, $t = 25^\circ\text{C}$).

Обнаруженная зависимость скорости аномального растворения сплавов Fe-Cr-Ni-Mn от их состава по своему характеру хорошо согласуется с литературными данными [4].

Для объяснения описанных аномальных явлений необходимо обратиться к ранее выдвинутому предположению. Их проверка требует проведения систематических исследований, в результате которых можно установить зависимость аномального растворения от различных факторов. Например, было установлено, что скорость аномального растворения, как правило, возрастает при увеличении кислотности [2]. Для большинства исследованных металлов это свойство принципиально отличает про-

цесс аномального растворения от процесса анодного растворения.

Ускоряющее действие катионов водорода на процесс аномального растворения наблюдается и в случае железа, хрома, никеля и марганца [2].

Существенной особенностью аномального растворения является независимость его скорости от природы и концентрации неокислительных анионов электролитов, что для многих металлов также отличает этот процесс от анодного растворения.

Анализ литературных данных не оставляет сомнений о том, что в полной мере их трудно объяснить большинством до сих пор выдвинутых механизмов ано-

мального растворения. Одно из первых и наиболее естественных объяснений этого явления основывается, как известно, на предположении, что и в области независимости скорости растворения металла от потенциала процесс остается электрохимическим, но его кинетика осложняется вторичными явлениями. Необходимо учитывать, что подавляющее большинство известных в настоящее время случаев аномального растворения металлов наблюдается в условиях катодной поляризации в кислых растворах. Поэтому можно предположить, что нарушение классической электрохимической закономерности связано с катодно выделяющимся водородом. Хорошо известно, что взаимодействие катодно выделяющегося водорода с металлом во многих случаях приводит к изменению не только его поверхностных характеристик, но и объемных свойств, таких как хрупкость. Вполне естественно, что адсорбция водорода будет существенно сказываться и на реакционной способности поверхностных атомов металла, которые в этом случае могут окислиться через поверхностный гидрид.

В настоящее время в литературе отсутствуют данные, подтверждающие или опровергающие рассматриваемый механизм.

То, что аномальное растворение не обязательно связано с катодным выделением водорода, говорит и установленная возможность появления этого эффекта в растворах на основе органических растворителей, не содержащих ионов водорода.

Неоднократно делались попытки объяснить аномальное растворение катодной дезинтеграцией металла, т.е. отделением от него под воздействием выделяющегося водорода небольших частиц, которые затем неконтролируемо подвергаются коррозии в растворах электролита [6]. Следует, однако, отметить, что при таком механизме естественно ожидать увеличение степени дезинтеграции, а, следовательно, и скорости растворения с ростом катодного тока, что не согласуется с опытами некоторых исследователей.

Постоянство скорости растворения не является исключительной особенностью рассматриваемой области катодных потен-

циалов. Как известно, аналогичная независимость характерна также для многих металлов и сплавов в пассивном состоянии [6]. Поэтому было высказано предположение, что и в случае аномального растворения смещение потенциала к более катодным значениям также обусловлено депассивацией поверхности. В пользу этого предположения свидетельствуют данные, полученные в последние годы при определении скорости анодного растворения металлов в условиях непрерывной механической зачистки их поверхности непосредственно в растворе. Для многих металлов было показано, что активность свежесформированной поверхности значительно превосходит активность, с которой приходится иметь дело в обычных коррозионных и электрохимических измерениях. Было установлено, что на анодные характеристики таких металлов, как цинк и свинец, зачистка поверхности практически не оказывает влияния. В то же время она вызывает значительное активирование железа и никеля.

Хотя рассмотренная гипотеза в настоящее время не может объяснить всех экспериментальных наблюдений, она представляется достаточно вероятной, и не исключено, что в некоторых случаях аномальное растворение осуществляется по указанному механизму.

Наряду с изложенными гипотезами, не связанными с отказом от электрохимической природы процесса растворения металлов, в работе [7] рассмотрена возможность объяснения наблюдаемых аномалий на основе представлений о химическом механизме процесса растворения. Основным стимулом развития таких представлений явились результаты исследований кинетики и механизма анодного растворения металлов и сплавов Fe-Cr, Fe-Ni и Fe-Cr-Ni в различных по составу средах [7]. Удалось показать, что почти во всех случаях этот процесс, являющийся по своей природе электрохимическим, включает в себя и химическую стадию адсорбционно-химического взаимодействия поверхностных атомов металла с одним или несколькими компонентами раствора.

Логически следуя этим представлениям, естественно допустить, что даже в водных растворах окисление металлов и сплавов может осуществляться не только по электрохимическому, но и химическому механизму.

В свете этих представлений полученные нами экспериментальные данные, относящиеся к катодной области потенциалов, можно объяснить, если допустить, что растворение сплавов осуществляется одновременно как по электрохимическому, так и химическому механизму.

ЛИТЕРАТУРА

1. Флорианович Г.М., Колотыркин Я.М. // Докл. АН СССР. 1964. т.157. №2. С.422.
2. Колотыркин Я.М., Флорианович Г.М. // Итоги науки, сер.Электрохимия. 1971. т.7. С.5.
3. Колотыркин Я.М., Флорианович Г.М., Ширинов Т.И. // Докл. АН СССР. 1978. т.№1. С.139.
4. Колотыркин Я.М., Флорианович Г.М. // Защита металлов. 1984. том 20. №1. С.14.
5. Колотыркин Я.М., Агладзе Т.Р. // Защита металлов. 1968. т.4. №6. С.721.
6. Н.Д.Томашов, Г.П.Чернова. Теория коррозии и коррозионностойкие конструкционные сплавы. М.:Металлургия. 1986. 360 с.
7. Раскин Г.С., Флорианович Г.М., Колотыркин Я.М. и др. //Защита металлов. 1971. т.7. №4. С.321.

DƏMİR, XROM, NİKEL VƏ MANQAN ƏRİNTİLƏRİNİN TURŞ MÜHİTLƏRDƏ ANOMAL HƏLL OLMASI

T.İ.Şirinov, H.M.Tahirli, M.Ç.Hüseynov, S.Ç.Verdiyev, S.Z.Cəfərova

Xromnikelmanqan ərintilərinin otaq temperaturunda sulfat turşusu məhlullarında anomal həll olmasına legirleyici komponentlərin təsiri tədqiq edilmişdir. Anomal həll olma sahəsinə uyğun potensiallarda Fe-Cr-Ni-Mn ərintilərinin həll olması zamanı dəmir, xrom, nikel və manqanın parsial məhlula keçmə sürətləri təyin edilmişdir. Hidrogenin katod ayrılması şəraitində dəmir əsaslı dörd komponentli (Fe-Cr-Ni-Mn) aystenit ərintilərinin anomal həll olmasının mümkün olan izahları analiz olunmuşdur. Tədqiq olunan ərintilərdə manqan və nikelin (12%-ə qədər) qatılıqlarının artması ilə ərintilərin anomal həll olma sürətlərinin böyüməsi müəyyən edilmişdir.

ABNORMAL SOLUTION OF Fe, Cr, Ni AND Mn ALLOYS AT ACIDIC MEDIA

T.I.Shirinov, H.M.Tahirly, M.Ch.Huseynov, S.Ch.Verdiyev, S.Z.Jafarova

The influence of alloying components on abnormal solution of chromium-nickel-manganese alloys in sulphuric acid has been studied. During the solution of Fe-Cr-Ni-Mn alloys at potentials, corresponding to abnormal solution area, the rates of partial passing into solution of iron, chromium, nickel and manganese have been determined. Abnormal solution explanation of iron your component (Fe-Cr-Ni-Mn) austenite alloys at cathod separation of hydrogen analyzed. In the alloys under consideration it was determined that when densities of manganese and nickel increase (til 12%), abnormal solution rates of alloys rise as well as.