

УДК 620. 193.3

**КОРРОЗИОННО-ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ
ТРОЙНЫХ СПЛАВОВ ЖЕЛЕЗА, ХРОМА И НИКЕЛЯ
В РАСТВОРЕ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ**

Т.И.Ширинов, Г.М.Тагирли, М.Ч.Гусейнов, Р.Р.Мамедова

*Институт катализа и неорганической химии им. акад. М.Нагиева
Национальной АН Азербайджана
AZ 1143 Баку, пр.Г.Джавида, 113; e-mail: itpchi@lan.ab.az*

Показано, что анодное поведение тройных сплавов железа, хрома и никеля в области аномального и активного растворения потенциалов в 1 н. серной кислоте существенно зависит от концентрации никеля в сплаве. Такая же зависимость наблюдалась и в области потенциалов перепассивации. Предложен вероятный механизм растворения этих сплавов в активной области потенциалов.

Ключевые слова: *трехкомпонентные сплавы, аномальное растворение, парциальное растворение, поляризационные кривые, спектрофотометрический анализ, серная кислота.*

Влияние состава на анодное растворение сплавов в различных кислых средах неоднократно обсуждалось в литературе [1-6]. Эти работы проводились в основном в пассивной области потенциалов. Изучение коррозионно-электрохимического поведения сплавов железа с хромом и никелем в активном состоянии затруднено, поскольку анодные тафелевские прямые для этих сплавов, так же как и для хрома, как правило, выражены нечетко из-за близости потенциалов коррозии и пассивации. Для получения надежной информации в достаточно широкой области потенциалов требуется применение аналитических методов, что значительно осложняет исследования. С другой стороны, проведение таких работ представляет

практическую ценность, так как вышеуказанные сплавы являются основными, наиболее часто употребляемыми сплавами. Выводы о взаимном влиянии компонентов одного из составляющих сплава при его растворении, сделанные на основе анализа коррозионно-электрохимического поведения двойных сплавов железа, приобретает особое значение и интерес при рассмотрении кинетики растворения тройных сплавов на основе железа.

В связи с этим нами были изучены коррозионно-электрохимические свойства тройных сплавов Fe-20%Cr + X%Ni (при X от 25 до 70%) в 1 н. растворе серной кислоты. Химический состав сплавов представлен в таблице.

Таблица. Химический состав сплавов Fe-20%Cr + X%Ni

Условное обозначение сплавов	Состав, мас. %								
	C	Si	Mn	S	Ti	Al	Fe	Cr	Ni
Fe-20 Cr-25Ni	0.06	0.25	2	0.006	0.06	0.15	ост.	20	25
Fe-20 Cr-30Ni	0.06	0.25	2	0.006	0.06	0.15	ост.	20	30
Fe-20 Cr-36Ni	0.08	0.26	2	0.007	0.02	0.1	ост.	20	35.8
Fe-20 Cr-40Ni	0.085	0.36	2	0.007	0.04	0.12	ост.	20	40
Fe-20 Cr-70Ni	0.05	0.38	2	0.007	0.1	0.13	ост.	20	69.5

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Опыты проводились с использованием потенциостата ПИ-50-1 в трехэлектродной ячейке, при температуре $t=25^{\circ}\text{C}$. В качестве электрода сравнения использовали насыщенный водородный электрод, а вспомогательным электродом служила платиновая проволока. Для определения количества переходящих в раствор при растворении железа, хрома и никеля применяли спектрофотометр фирмы «Перкин Эльмер» (Швеция – США). Перед началом измерений образцы сплавов подвергали механической обработке, т.е. очищали наждачной бумагой до блеска, обезжировали этиловым спиртом и после промывки дистиллированной водой помещали в ячейку.

Как было установлено нами, компоненты сплавов Fe–Cr–Ni при всех потенциалах в активной области раство-

ряются в серной кислоте с эквивалентным переходом компонентов в раствор. С учетом близких электрохимических эквивалентов железа, хрома и никеля такой результат означает, что скорости растворения всех трех компонентов сплавов Fe–Cr–Ni, отнесенные к единице поверхности занимаемое данным компонентом, практически одинаковы. Этот результат означает также, что все три компонента при растворении характеризуются одними и теми же кинетическими параметрами.

На рис. 1 представлены зависимости суммарных скоростей растворения этих сплавов в указанном растворе от потенциала, для сравнения также приведены аналогичные зависимости для чистых железа, хрома и никеля, а также для сплавов Fe–18.8%Cr и Fe–30%Ni.

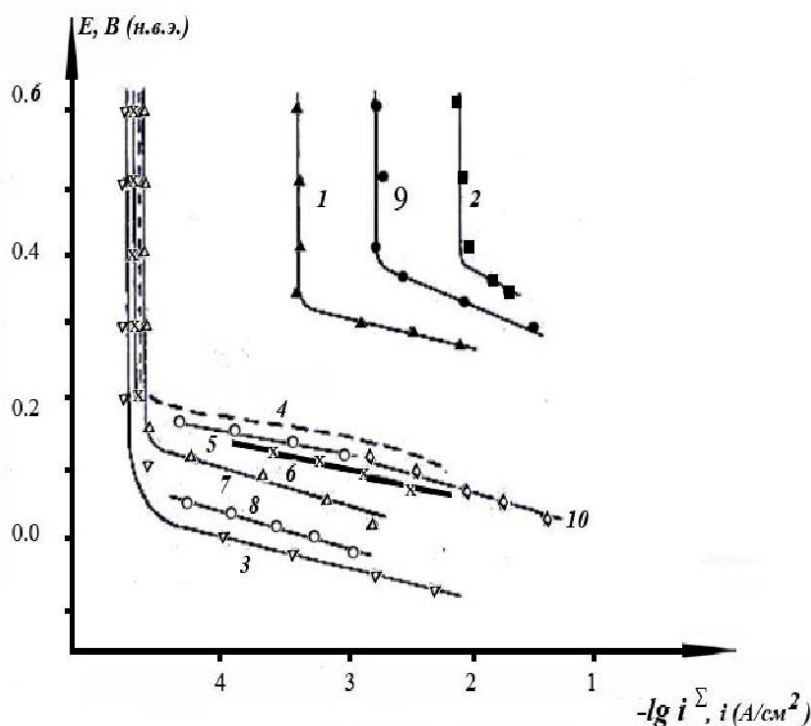


Рис.1. Сопоставление зависимостей от потенциала скоростей растворения железа (1), хрома (2) и никеля (3) и суммарных скоростей растворения сплавов Fe–20%Cr–X% Ni (значения X равны: 4 – 25.5-30; 6 – 35.8; 7 – 40; 8 – 69.5) Fe – 18.8% Cr (9) и Fe – 30 % Ni (10) в 1 н. H₂SO₄

Суммарные скорости растворения сплавов, указанные на рис.1, представляют собой суммы экспериментально определенных парциальных скоростей растворения железа, хрома и никеля из сплавов.

Из рис.1 следует, что кривые $\lg i^{\Sigma} - E$ для всех исследованных сплавов Fe-20%Cr-X%Ni располагаются между соответствующими кривыми для чистых железа и никеля. При этом в области потенциалов аномального растворения скорость растворения всех исследованных тройных сплавов очень близка к скорости растворения никеля. В области тафелевской зависимости растворение сплавов Fe-Cr-Ni с ростом содержания никеля в сплаве закономерно замедляется. Интересно при этом, что полная замена хрома в сплаве Fe-20%Cr-30%Ni на железо (то есть от этого сплава к двойному сплаву Fe-30%Ni) практически не отражается на скорости растворения сплава. Последнее позволяет сделать вывод, что кинетика активного растворения сплавов Fe-20%Cr-X%Ni

определяется содержанием никеля в сплаве. Это особенно наглядно видно из сопоставления представленных на рисунке 1 кривых для сплавов Fe-20%Cr-X%Ni (кривые 4-8) с кривой 10, отражающей поведение сплава Fe-18.8%Cr. При переходе от железа (кривая 1) к последнему сплаву растворение заметно ускоряется. Введение же в этот сплав 25% никеля сопровождается очень резким (на несколько порядков) торможением процесса.

О влиянии содержания никеля в сплавах Fe-20%Cr-X%Ni на скорости их электрохимического и аномального растворения можно судить по данным рис.2. Здесь представлены $i_{\text{эx}}^{\Sigma}$ и $i_{\text{хим}}^{\Sigma}$ для этих сплавов как функции C_{Ni} . Данные рис.2 отражают сказанное выше и, в частности, наглядно иллюстрируют вывод о независимости скорости растворения рассматриваемых сплавов от содержания в них хрома и о сильном влиянии никеля на стойкость этих сплавов.

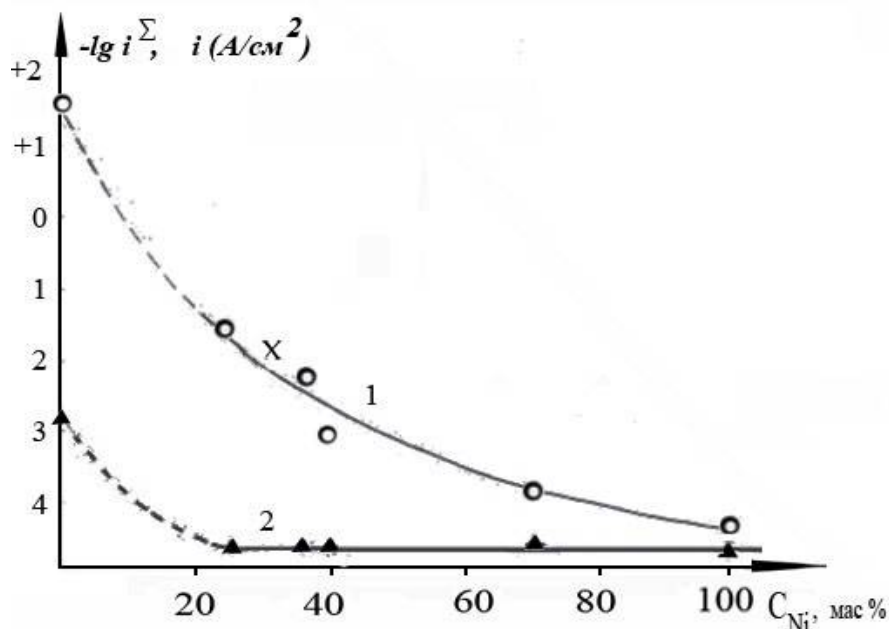


Рис.2. Влияние содержания никеля в сплавах Fe-20%Cr-Ni на суммарную скорость их электрохимического (1, при $\varphi = -0.04$ В) и аномального (2) растворения в 1 н. H_2SO_4 . Точка x соответствует электрохимическому растворению сплава Fe-30%Ni в тех же условиях.

Следует подчеркнуть, что приведенные результаты и сделанные на их основе заключения о важной роли никеля относятся к растворению сплавов в активном состоянии. Для других процессов, связанных с растворением исследованных тройных сплавов, возможна и обратная картина. Так, например, специально поставленные опыты показали, что склонность сплавов Fe–Cr–Ni к переходу в пассивное состояние в сильной степени зависит от концентрации хрома в сплаве. Было установлено, что введение

хрома в сплав железа с никелем приводит к смещению потенциала пассивации в отрицательном направлении. С другой стороны, в области потенциалов перепассивации поведение сплавов Fe–20%Cr–X%Ni практически полностью определяется хромом; положение анодных поляризационных кривых в этой области почти не зависит от содержания никеля в сплаве (от 0 до 40 %), но сильно меняется при переходе к сплаву Fe–Ni без хрома (рис.3).

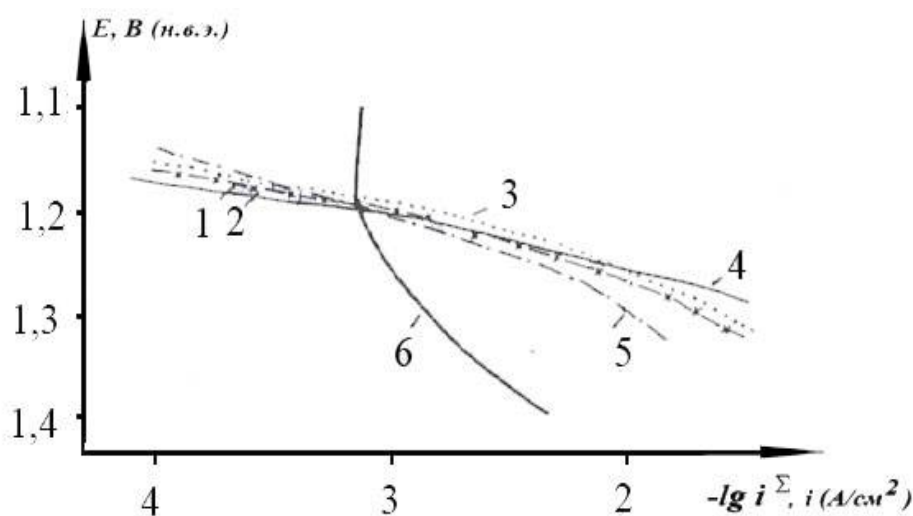


Рис.3. Сопоставление анодных поляризационных кривых для сплавов Fe – 20 % Cr – X % Ni (значения X равны: 1 – 30, 2 – 35,8, 3 – 40), хрома (4), сплава Fe – 18,8 % Cr (5) и сплава Fe – 30 Ni (6) в 1 н. H₂SO₄ при потенциалах, соответствующих области перепассивации хрома.

Как показали расчеты, парциальные скорости электрохимического растворения железа, хрома и никеля из сплавов Fe–20%Cr–X%Ni, отнесенные к единице поверхности, занятой данным компонентом, отличаются от скоростей растворения соответствующих чистых металлов. Скорость растворения никеля из сплавов всех исследованных составов превышает скорость растворения 100%-ного никеля. При этом, по мере уменьшения содержания никеля в сплаве эффект ускорения растворения усиливается. При $C_{Ni}=25\%$ никель из сплава переходит в раствор в 10^4 раз быстрее, чем растворяется чистый никель. В то же время скорость растворения никеля

остается ниже скорости растворения индивидуальных железа и хрома. Железо и хром растворяются из сплавов заметно медленнее, чем соответствующие чистые металлы. При этом эффекты торможения усиливаются с ростом никеля в сплаве и особенно велики для хрома, парциальная скорость растворения которого при всех составах сплавов оказывается не только ниже скорости растворения чистого хрома, но и ниже скорости растворения чистого железа.

Оценить количественно эффекты торможения растворения хрома из сплавов затруднительно, так как тафелевские участки кривых E – lgi для железа, хрома и никеля расположены в различных областях

потенциалов. Если для оценки таких эффектов произвести экстраполяцию тафелевских участков, получаются величины на несколько порядков выше. Правомерность такой экстраполяции может вызвать сомнение, так как чистый хром в области потенциалов, при которых никель активен, находится в пассивном состоянии. В то же время следует подчеркнуть, что для сплавов Fe–20%Cr–X%Ni в рассматриваемой области потенциалов характерно активное растворение (их пассивация наступает при более положительных потенциалах), что может в известной мере служить обоснованием правильности сделанных заключений.

На основе полученных экспериментальных данных можно сделать вывод о существовании граничных составов сплавов, при которых определяющая роль при растворении сплава переходит от одного компонента к другому. При сопоставлении стационарных скоростей перехода в раствор компонентов тройных сплавов со скоростями растворения соответствующих индивидуальных металлов установлено, что введение более благородного металла в активный, как правило, приводит к торможению растворения последнего при одновременном облегчении ионизации металла добавки.

ЛИТЕРАТУРА

1. Флорианович Г.М. Итоги науки и техники. Сер. Электрохимия. М. ВИНТИ. 1978, т.6, с.136.
2. Томашов Н.Д. В сб. Итоги науки. Сер. Коррозия и защита от коррозии». М. ВИНТИ. 1971, т.1. с.9.
3. Колотыркин Я.М., Пласкеев А.В., Княжева В.М. «Докл. АН СССР», 1978, с. 243, 139.
4. Li. X., Ives M. B., Coley K. S. Corrosion potential oscillation of stainless steel in concentrated sulphuric acid. *J.Electrochemical aspects. Corrosion Science* 48, 2006, pp. 1560-1570.
5. Sadawy M.M., Shirinov T.I., Huseynov R.Q., Tahirlı H.M., Akperov E.M. Influence of heat treatment on the corrosion and electrochemical behavior of austenitic stainless steel type (14X17H11Г), Tenth International Conference, Al Azhar University, Cairo, Egypt, Dec. 24-26, 2008, p.7-11.
6. Маршаков И.К. В сб. Итоги науки. Сер. «Коррозия и защита от коррозии» М., ВИНТИ, 1971, с.138.

REFERENCES

1. Florianovich G.M. *Itogi nauki i tehniki. Ser. Jelektrohimija* [The results of science and technology. Ser. Electrochemistry]. Moscow, VINITI Puble, 1978, vol.6, p.136. (In Russian).
2. Tomashov N.D. *Itogi nauki i tehniki. Ser. Korroziya i zashita ot korrozii* - [The results of science and technology. Ser. Corrosion and Corrosion Protection]. Moscow, VINITI Puble, 1971, vol.1. p.9. (In Russian).
3. Kolotyrkin Ja.M., Plaskeev A.V., Knjazheva V.M. *Dokl. AN. SSSR - Doklady Chemistry*. 1978, vol. 243, no.6, pp.1483-1486. (In Russian).
4. Li. X., Ives M. B., Coley K. S. Corrosion potential oscillation of stainless steel in concentrated sulphuric acid. *J.Electrochemical aspects. Corrosion Science*, 2006 vol.48, pp. 1560-1570.
5. Sadawy M.M., Shirinov T.I., Huseynov R.Q., Tahirlı H.M., Akperov E.M. Influence of heat treatment on the corrosion and electrochemical behavior of austenitic stainless steel type (14X17H11Г), Tenth International Conference, Al Azhar University, Cairo, Egypt, Dec. 24-26, 2008, p.7-11.
6. Marshakov I.K. *Itogi nauki i tehniki. Ser.Korroziya i zashita ot korrozii* - [The results of science and technology. Ser. Corrosion and Corrosion Protection]. Moscow, VINITI Puble, 1971, p.138. (In Russian).

CORROSION-ELECTROCHEMICAL BEHAVIOR OF TERNARY ALLOYS OF IRON, CHROMIUM AND NICKEL IN THE SULFURIC ACID SOLUTION**T.I.Shirinov, G.M.Tagirli, M.Ch.Guseynov, R.R.Mamedova***Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry named after Acad.M.Nagiyev
H.Javid ave., 113, Baku AZ 1143, Azerbaijan Republic; e-mail: itpcht@lan.ab.az*

It revealed that the anodic behavior of ternary alloys of iron, chromium and nickel in the abnormal and active dissolution of potentials in the sulphuric acid is essentially dependent on the concentration of nickel in the alloy. The same dependence was typical for superpassivation potentials. A probable mechanism of these alloys was suggested in the active area of potentials. It was concluded that there were borderline alloy compounds where key role transfers from one component to another in the course of alloy dissolution. When comparing stationary rates of transition of components of ternary alloys into the solution with rates of dissolution of individual metals, it becomes obvious that introduction of more precious metal leads to deceleration of former's dissolution with simultaneous easing of addition metal ionization.

Keywords: *three-component alloys, abnormal dissolution, partial dissolution, polarization curves, spectrophotometric analysis, sulphuric acid.*

ÜÇLÜ DƏMİR, XROM VƏ NİKELİN SULFAT TURŞUSU MƏHLLULUNDA KORROZIYA-ELEKTROKİMYƏVİ XÜSUSİYYƏTLƏRİ**T.İ.Şirinov, H.M.Tahirli, M.Ç.Hüseynov, R.R.Məmmədova***AMEA-nın akad. M.Nağıyev adına Kataliz və Qeyri-üzvi Kimya İnstitutu
AZ 1143, Bakı, H.Cavid pr., 113; e-mail: itpcht@lan.ab.az*

Üçlü dəmir, xrom və nikel ərintilərinin 1n. H₂SO₄ məhlulunda anomal və aktiv həllolma potensiallar sahəsində anod həllolmasının, ərintidə nikelin qatılığından əsaslı sürətdə asılı olduğu göstərilmişdir. Belə bir asılılıq ifrat passivləşmə potensiallar sahəsində müşahidə olunmuşdur. Bu ərintilərin aktiv həllolma potensiallar sahəsində ehtimal olunan həllolma mexanizmi təklif edilmişdir.

Açar sözlər: *üçlü ərintilər, anomal həllolma, parsial həllolma, polyarizasiya əyriləri, spektrofotometrik analiz, sulfat turşusu.*

Поступила в редакцию 11.02.2016.