

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ ХРОМА В КИСЛЫХ АЗОТНО-СУЛЬФАТНЫХ РАСТВОРАХ ПРИ КАТОДНОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ

Ю. Я. МЕРЕНДИ,* В. А. КАЛЛАСТ,* Н. ЛОХОНЯИ, П. ХЕНЧЕИ, К. ШЕХТЕР

Кафедра Неорганической Химии Будапештского Технического Университета.

Поступило 19 октября 1976 г.

Представлено д-р Й. Надь

Известно, что хром в разбавленной азотной кислоте может находиться в активной области только при наличии катодной поляризации. При этом анодный процесс сильно замедлен. Известно, что введение сульфат-ионов активирует анодный процесс [1], но механизм активации не выяснен.

С другой стороны указывается [2], что в разбавленной серной кислоте в активном состоянии хром растворяется с большой скоростью. Прибавление некоторых окислителей (H_2O_2 , $K_2Cr_2O_7$, KNO_3) в серную кислоту тормозит процесс растворения [3].

Целью данной работы было выяснение механизма и кинетики растворения хрома в кислых средах.

Методика работы

Использован чистый хром в виде цилиндрических образцов с поверхностью от 3 см² до 7,5 см². Для приготовления растворов брали азотную кислоту особой чистоты и сульфат натрия (чда), прокаленный при 150 °С в течение 48 часов. опыты проводили при естественной конвекции в атмосфере воздуха при 20 °С. Объем электролита в электролизере 200 см³. Потенциалы поддерживали постоянным потенциостатом П — 5848. Скорость коррозии определяли по потере массы электродов. При каждом потенциале исследовался свежеприготовленный образец. Все потенциалы пересчитаны по отношению к нормальному водородному электроду.

Экспериментальная часть

В активной области при постоянном потенциале ($\varphi = -0,45$ в) порядком реакции растворения хрома по ионам сульфата при постоянной концентрации H^+ и NO_3^- -ионов (1н) равен приблизительно единице. Увеличение concentra-

* Кафедра Неорганической Химии Таллинского Политехнического Института.

ции сульфат-иона выше некоторой предельной не влияет на скорость растворения хрома (рис. 1а). Предельная концентрация сульфат-иона тем больше, чем меньше кислотность среды.

Установлено, что в активной области при постоянном потенциале ($\varphi = -0,45$ в) порядком реакции растворения хрома по ионам водорода при постоянной концентрации NO_3^- -ионов (1н) также равен приблизительно единице при постоянном содержании сульфат-иона, как ниже, так и выше предельной концентрации (рис. 1б). В разбавленной HNO_3 (1,0 н) в присутствии сульфата существует предельная концентрация водородных ионов, выше которой скорость растворения хрома мало зависит от их концентрации в растворе. Чем выше в азотной кислоте содержание сульфат-иона, тем меньше предельная концентрация водородных ионов (рис. 1б). Изменение концентрации H^+ и SO_4^{2-} -ионов таким образом, что сумма логарифмов от их концентрации не меняется, мало влияет на скорость растворения хрома.

Влияние содержания нитрат-ионов на скорость растворения хрома в активной области при постоянном потенциале ($\varphi = -0,45$ в) показано в таблице 1 в 0,1 н HNO_3 при температуре 20°C .

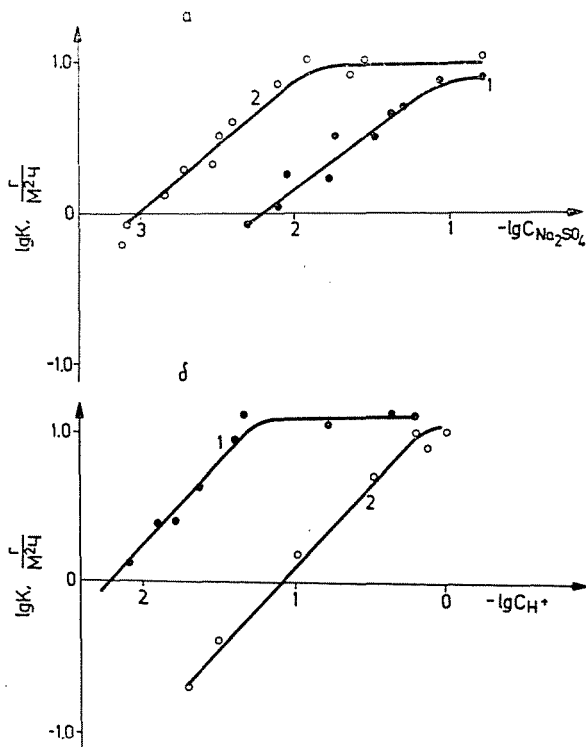


Рис. 1. Зависимость скорости растворения хрома ($\varphi = -0,45$ в) от концентрации сульфата натрия (а) в 0,1 н $\text{HNO}_3 + 0,9$ н NaNO_3 (1), в 1 н HNO_3 (2), от концентрации водородных ионов (б) в 0,18 н Na_2SO_4 (1) и в 0,01 н Na_2SO_4 (2) при $[\text{NO}_3^-]$ общ. = 1 г-ион/л

Таблица I

Скорость растворения хрома при различных концентрациях

C Na ₂ SO ₄ = 0,01н		C Na ₂ SO ₄ = 0,1н	
C NaNO ₃	κ [г/м ² час]	C NaNO ₃	κ [г/м ² час]
0,1 н	3,53	0,1 н	5,2
0,5 н	2,58	0,5 н	6,6
1,0 н	1,04	1,0 н	8,0
		1,5 н	4,3
		2,0 н	2,0

Из табл. I видно, что при малом содержании (меньше предельной концентрации) сульфата увеличение концентрации нитрата уменьшает скорость растворения хрома; при больших концентрациях сульфата для подавления скорости растворения нужны и большие добавки нитрата.

Кинетика анодных и катодных процессов на хrome в активной области при постоянном потенциале ($\varphi = -0,45$ в) до достижения стационарного

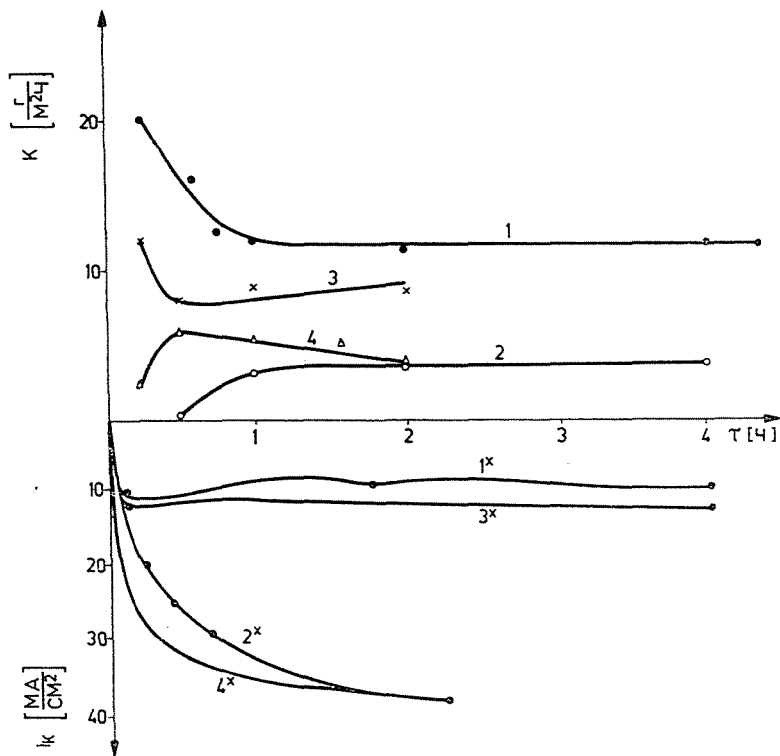


Рис. 2. Зависимость скорости коррозии хрома (1—4) и скорости катодной реакции на хrome (1*—4*) от времени в 1 н HNO₃ с 0,0964 н Na₂SO₄ (1, 1*, 3, 3*), с 0,0031 н Na₂SO₄ (2, 2*, 4, 4*) без перемешивания (1, 1*, 2, 2*) и с перемешиванием 1520 об/мин. (3, 3*, 4, 4*)

состояния электрода меняется во времени и зависит от перемешивания (рис. 2). С добавкой сульфата выше предельной концентрации скорость растворения вначале высокая, велико и ускорение катодного процесса (рис. 2), затем скорость растворения уменьшается до постоянного значения в стационарном состоянии электрода; замедляется и катодный процесс, но в стационарном состоянии электрода он начинает медленно ускоряться.

С добавкой сульфата меньше предельной концентрации (рис. 2) скорость растворения хрома вначале очень мала, затем медленно растет до постоянного значения в стационарном состоянии электрода. Скорость катодного процесса вначале растет очень быстро, затем тормозится, но в стационарном состоянии электрода она выше, чем при большом содержании сульфата (рис. 2).

Перед достижением стационарного состояния электрода, перемешивание при больших добавках сульфата уменьшает, при маленьких увеличивает скорость растворения хрома. Катодный процесс в обоих случаях при перемешивании ускоряется (рис. 2).

В активной области и в области частичной пассивности скорость растворения хрома в 1 н H_2SO_4 во много раз превышает скорость растворения в 1 н HNO_3 (рис. 3). При постоянной суммарной концентрации анионов (1 н) при больших добавках сульфата (выше предельной концентра-

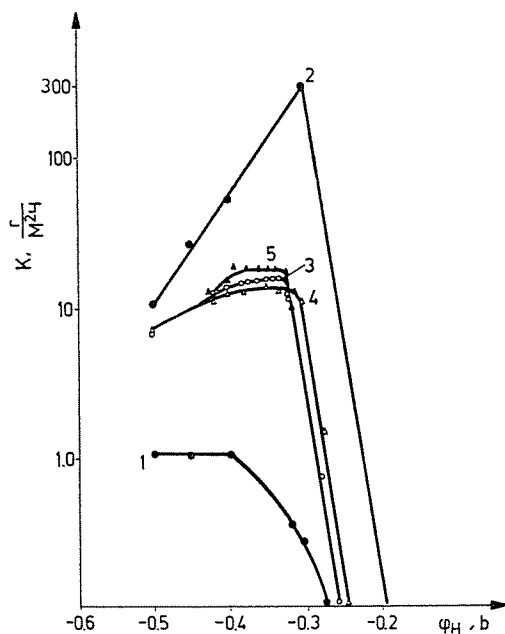


Рис. 3. Зависимость скорости коррозии хрома от потенциала в 1 н HNO_3 (1), 1 н H_2SO_4 (2), 0,926 н HNO_3 + 0,074 н H_2SO_4 (3); 0,25 н HNO_3 + 0,75 н H_2SO_4 (4) и 0,75 н HNO_3 + 0,25 н H_2SO_4 (5)

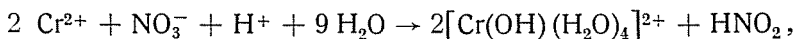
ции) изменение соотношения в больших пределах мало влияет на скорость растворения хрома в широкой области потенциалов (рис. 3). Ранее было показано [4], что в широкой области потенциалов при малых добавках сульфата (меньше предельных) уменьшение концентрации сульфата приводит и к уменьшению скорости растворения хрома.

В 1 н HNO_3 и в присутствии сульфат-ионов в активной области скорость растворения мало зависит от потенциала (рис. 3), что согласуется с данными работы Колотыркина [3].

Объяснить приведенные экспериментальные результаты можно следующим образом.

При катодной поляризации хром в кислых нитратных-сульфатных растворах растворяется по реакции первого порядка в отношении ионов H^+ и SO_4^{2-} . Нитрат-ионы вероятно в приведенных условиях являются ингибиторами в отношении растворения хрома.

Образование в результате растворения хрома сильного восстановителя — ионов Cr^{2+} ведет к ускорению восстановления азотной кислоты. Согласно [5] из ионов Cr^{2+} в присутствии некоторых окислителей образуются кислотоустойкие димерные частицы.



из которых на поверхности хрома образуется промежуточный слой [6]. Далее скорость растворения хрома зависит от скорости образования промежуточного слоя и его защитных свойств. Защитные свойства слоя зависят от содержания ионов сульфата в нем [7], чем меньше сульфат-ион, тем лучшими защитными свойствами обладает промежуточный слой. В чистой азотной кислоте, вероятно, прямо на поверхности хрома быстро образуется слой с хорошими защитными свойствами. При малых добавках сульфата промежуточный слой образуется на поверхности быстро, но во времени его защитные свойства ухудшаются из-за проникновения в слой сульфат-ионов (этому процессу способствует перемешивание). Скорость растворения хрома во времени растет до постоянного значения при стационарном состоянии электрода.

При больших добавках сульфата в первые моменты времени хром растворяется с большой скоростью, аналогично растворению в чистой серной кислоте. По мере образования промежуточного слоя концентрация сульфата в реакционной зоне уменьшается (этому способствует и перемешивание) — скорость растворения хрома тормозится.

Существованием тормозящего анодного процесса промежуточного слоя на хrome можно, по-видимому, объяснить и малую скорость растворения и незначительное влияние на потенциал хрома в чистой азотной кислоте и в нитратно-сульфатных растворах.

Резюме

1. Показано, что хром в активной области в кислых нитратно-сульфатных растворах растворяется по реакции первого порядка по ионам водорода и сульфата.

2. Показано, что в разбавленной ($< 1,0$ Н) азотной кислоте существует предельная концентрация водородных и сульфатных ионов; чем больше концентрация H^+ , тем меньше предельная концентрация SO_4^{2-} .

3. Показано, что при больших (выше предельной концентрации) добавках сульфата скорость коррозии хрома в активной области мало зависит от соотношения SO_4^{2-}/NO_3^- (при постоянной суммарной концентрации анионов) и от потенциала образца.

4. Высказано предположение, что в кислых нитратно-сульфатных растворах при потенциалах, отрицательных $\varphi_{пп}$, на поверхности хрома образуется слой, от защитных свойств которого зависит скорость растворения хрома. Наилучшие защитные свойства имеет слой в чистой HNO_3 . При увеличении содержания сульфата в HNO_3 защитные свойства слоя ухудшаются.

Литература

1. Миролюбов, Е. Н.: Коррозия и защита металлов. Издательство: «Наука», Москва, 1970, стр. 11.
2. Княжева, В. М.—Колотыркин, Я. М.: Докл. Акад. Наук СССР, 174, 1265 (1957)
3. Колотыркин, Я. М.—Флорианович, Г. М.—Раскин, Г. Е.: Rev. roum. Chim. 77, 161 (1972)
4. Миролюбов, Е. Н.—Меренди, Ю. Я.: Защита металлов, 77, 420 (1975)
5. Ardon, M.—Plane, R.: J. Am. Chem. Soc. 81, 3197 (1959)
6. Фаличева, А. И.—Королева, Л. Д.—Шалимов, Ю. Н.: Защита металлов, 7, 565 (1971)
7. Okamoto, G.: Corros. Sci. 13, 471 (1973)

др. Ю. Я. Меренди	}	ТПИ, Таллин, Эстония, СССР
др. Вамбола Александрович Калласт		
др. Нандор Лохоняи	}	H-1521 Будапешт, Венгрия
др. Пал Хенчеи		
др. Клара Шехтер		