

Н. С. НЕЙМАН, академик Я. М. КОЛОТЫРКИН, В. М. КНЯЖЕВА,
А. В. ПЛАСКЕЕВ, М. А. ДЕМБРОВСКИЙ

К ВОПРОСУ О КОРРОЗИОННО-ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВАХ МОЛИБДЕНА В КИСЛЫХ СРЕДАХ

В связи с широким использованием молибдена в качестве компонента коррозионностойких сталей и сплавов, значительно возрос интерес к исследованию коррозионно-электрохимического поведения этого металла в агрессивных средах. Предполагается, что результаты таких исследований дадут возможность понять механизм действия добавок молибдена и открыть пути для более рационального и обоснованного использования его в металлургии.

Молибден относится к легко пассивирующимся металлам. Поэтому даже при контакте с кислыми неокислительными средами на нем часто устанавливается потенциал (потенциал коррозии — $\varphi_{кор}$), соответствующий началу области перепассивации. Это практически полностью исключает возможность применения привычных электрохимических методов для исследования закономерностей растворения этого металла в пассивном состоянии, хотя установление таких закономерностей представляется особенно важным, поскольку известно, что $\varphi_{кор}$ легированных молибденом сталей и сплавов в кислых неокислительных средах принимает значения, соответствующие пассивному состоянию молибдена.

В данной работе для определения скорости растворения молибдена в широкой области потенциалов, включая область пассивного состояния, применен разработанный в Научно-исследовательском физико-химическом институте им. Л. Я. Карпова высокочувствительный радиоизотопный метод, основанный на предварительном облучении молибдена тепловыми нейтронами ($1,2-3 \cdot 10^{13}$ н/см²·сек в течение 20–60 час.) и последующей регистрации скорости накопления в растворе γ -изотопа Mo^{99} ($T_{1/2}=66$ час.). Анализ растворов проводился на 100-канальном сцинтилляционном гамма-спектрометре с кристаллом NaJ $d=40 \times 40$ мм. Содержание молибдена определялось сопоставлением площади фотопика с энергией 0,14 Мэв для пробы с соответствующей площадью для раствора эталонной навески. Метод позволяет определять содержание молибдена в растворе с чувствительностью $10^{-10}-10^{-9}$ г и точностью $\leq 5\%$.

Исследовалась молибденовая жесть (марка МЧ-1, 99,9% Мо, толщина 0,15 мм), отожженная в водороде при 1000° в течение 1 часа. Измерения проводились в атмосфере азота в ячейке прижимного типа, позволяющей термостатировать образец и быстро отбирать пробы раствора с помощью потока.

Высокая чувствительность метода позволяла исследовать кинетику растворения молибдена при различных потенциалах (рис. 1)*. Обнаружено, что скорость растворения во времени уменьшается, причем особенно значительно на начальной стадии контакта молибдена с раствором независимо от того, какое начальное значение потенциала навязывалось образцу. Полученные данные позволили определить зависимость стационарной скорости растворения от потенциала. Из рис. 2 и 3 видно, что в растворах различного состава эта зависимость по форме аналогична и

* Значения потенциалов приводятся относительно н.в.э.

состоит из двух основных участков: независимости или малой зависимости скорости растворения от потенциала (пассивная область (¹, ²)) и экспоненциального роста скорости с потенциалом (область перепассивации). Скорость растворения молибдена в пассивном состоянии чрезвычайно низка и составляет в 1N H₂SO₄ и 1N HCl при 22° примерно $5,7 \cdot 10^{-5}$ г/м²·час или $8 \cdot 10^{-9}$ а/см²*. Существенно, что ионы Cl⁻ не оказывают заметного влияния на скорость растворения (рис. 1 и 2). Это выгодно отличает молибден от многих других пассивирующихся металлов

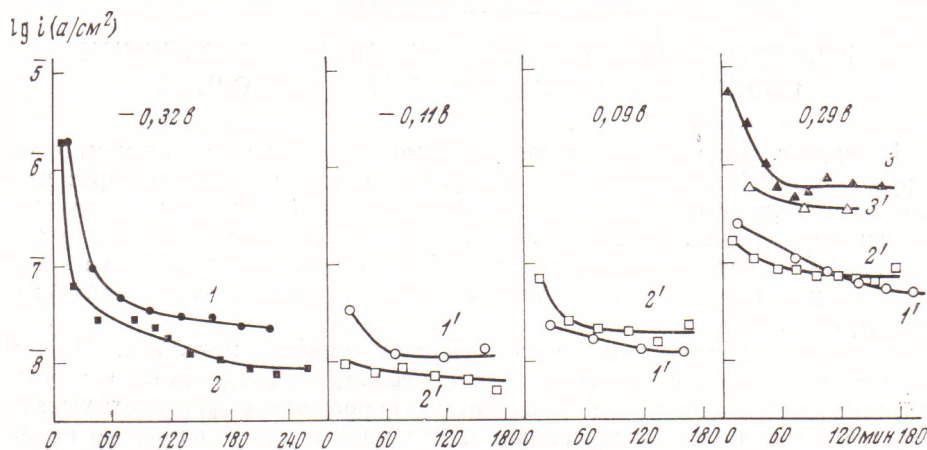


Рис. 1. Изменение во времени скорости растворения молибдена при различных потенциалах. 1, 1' — 1N H₂SO₄, 22°; 2, 2' — 1N HCl, 22°; 3, 3' — кипящая 21% HCl. 1, 2, 3 — измерения при потенциале начала опыта; 1', 2', 3' — то же при последующих потенциалах

и сплавов. Высокая коррозионная стойкость пассивного молибдена наблюдается и в концентрированных хлоридных средах (рис. 3). Так, в кипящей 21% HCl скорость растворения составляет $1,6-7,2$ г/м²·час**.

Установлено, что скорости растворения образцов с различной удельной активностью (25–240 мС/г) в пределах воспроизводимости результатов совпадают между собой. Кроме того, удовлетворительно совпадают катодные и анодные кривые, а также кривые скорости растворения — потенциал (область перепассивации), измеренные на неактивном и радиоактивном образцах (рис. 1 и 2). Из изложенного следует, что использованные режимы нейтронного облучения не оказывают заметного влияния на коррозионно-электрохимические свойства молибдена.

Определенная нами стационарная скорость растворения молибдена в пассивной области примерно на 2 порядка меньше скорости, установленной в (¹) (рис. 1). Анализ данных приводит к выводу, что низкая чувствительность колориметрического метода ($2-3 \cdot 10^{-6}$ г (⁴)), использованного в (¹), позволяет определять лишь усредненные скорости растворения молибдена, сильно завышенные начальными нестационарными периодами растворения (рис. 1). Действительно, рассчитанные по нашим данным средние скорости растворения за четыре первых часа выдержки при потенциале начала опыта существенно приближаются к данным (¹) (рис. 2, точки 1a и 2a). Кроме того, согласно (²), суммарное количество молибдена, накапливающееся в растворе за время опыта, находилось на

* При расчете скорости растворения в единицах плотности тока в соответствии с (³) предполагалось, что в пассивной области молибден переходит в раствор в пяти-, а в области перепассивации в шестивалентном состоянии.

** В отличие от 1N H₂SO₄, в этих условиях наблюдалось необратимое торможение скорости растворения в пассивном состоянии, если опыт начинался в области перепассивации при $\Phi_{кор}$ (рис. 3).

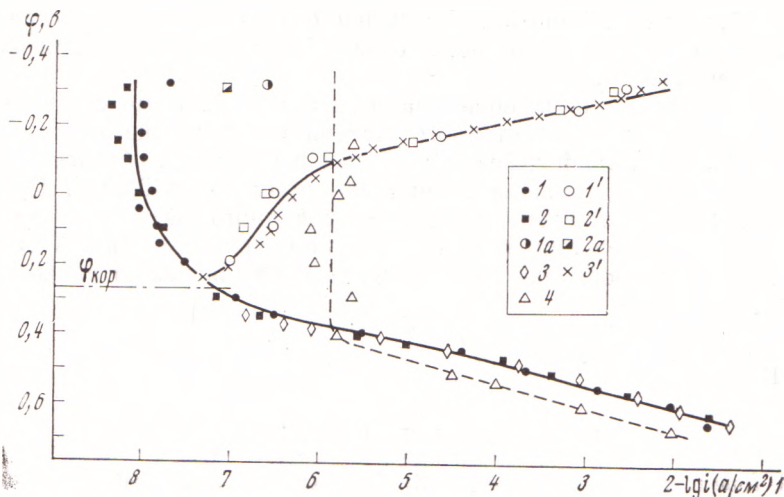


Рис. 2. Коррозионно-электрохимическое поведение молибдена в 1 N H₂SO₄ и 1 N HCl при 22°. 1, 2 – стационарная скорость растворения (а/см²) – потенциал; 1', 2' – стационарная плотность катодного тока – потенциал (в условиях опытов 1 и 2); 3, 3' – стационарная анодная и катодные кривые; 4 – скорость растворения – потенциал по данным (1). 1, 1', 1a, 4 – 1 N H₂SO₄; 2, 2', 2a, 3, 3' – 1 N HCl; 1, 1', 1a, 2, 2', 2a – радиоактивный, 3, 3', 4 – нерадиоактивный образец

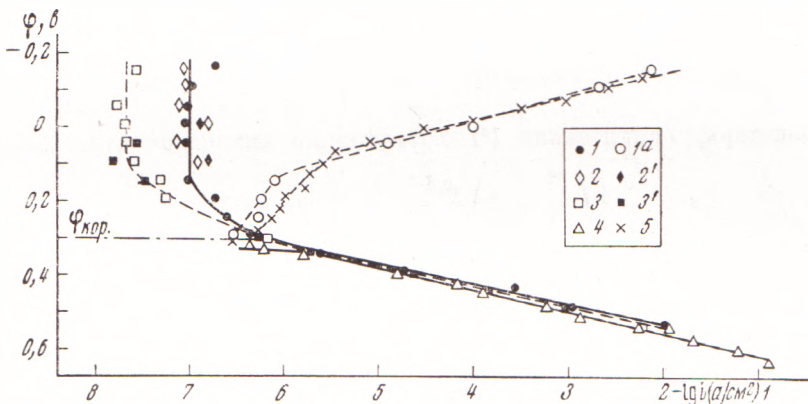


Рис. 3. Коррозионно-электрохимическое поведение молибдена в кипящей 21% HCl. 1, 2, 2', 3, 3' – стационарная скорость растворения – потенциал; 1 – потенциал изменялся от -0,15 до 0,55 в; 2 – потенциал изменялся от 0,09 до -0,15 в, 2' – тот же опыт, обратная последовательность изменения потенциала; 3 – потенциал изменялся от 0,3 до -0,15 в, 3' – тот же опыт, обратная последовательность изменения потенциала; 1a – стационарная плотность катодного тока – потенциал в условиях опыта 1; 4, 5 – стационарные анодная и катодная кривые; 1, 1a, 2, 2', 3, 3' – радиоактивный, 4, 5 – нерадиоактивный образец

пределе чувствительности колориметрического метода, что обуславливало большие ошибки анализа.

В водных растворах на молибдене, очевидно вследствие большого сродства к кислороду воды, не удается достичь области активно-пассивного перехода. Нами не обнаружено «обрыва» кривой растворения и «смыкания пассивности с иммунитетом» (1). Пассивное состояние прослежено на 0,17 в отрицательнее предела, определенного в (1, 2). При этих потенциалах не может существовать не только MoO₂, признаваемый многими авторами пассивирующим окислом, но и самый низший окисел MoO (1-3). Поэтому пассивное состояние молибдена вряд ли можно свя-

зывать с образованием окисла определенного химического состава. Об этом говорит также отсутствие резкого перехода между областями пассивной и перенасыщения.

Полученные результаты показывают, что молибден можно использовать в качестве коррозионностойкого материала, а также благоприятно действующей легирующей добавки в средах и условиях, обеспечивающих в кислых средах поддержание потенциала примерно $\leq 0,30$ в. Перспективно применение молибдена в качестве катодного материала, так как перенапряжение выделения водорода на нем невелико (в $1 N H_2SO_4$ и HCl $a=0,4$ в), а скорость растворения мала и не зависит от скорости выделения водорода.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступило
7 II 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. А. Поздеева, Э. И. Антоновская, А. М. Сухогин, Защита металлов, т. 1, № 1, 20 (1965); А. М. Сухогин, А. А. Поздеева, Э. И. Антоновская, Тр. Гос. инст. прикл. хим., в. 67, 5 (1971). ² А. А. Поздеева, Кандидатская диссертация, Л., 1969. ³ В. Лагимер, Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах, М., 1954. ⁴ Л. Б. Гизбург, Ю. Ю. Лурье, Зав. лаб., т. 14, № 5, 538 (1948); Б. Е. Резник, Г. М. Ганзбург, В. В. Сачко, Зав. лаб., т. 28, № 3, 277 (1962).