

НАУЧНЫЕ ЗАМЕТКИ

В. Н. ОВЧИЯН, М. Д. БАРСЕГЯՆ,  
 А. Г. ЕГИАЗАРЯՆ, Շ. Բ. СТЕПАՆՅԱՆ

ВЛИЯНИЕ КРЕМНЕЗЕМА НА КОРРОЗИЮ УГЛЕРОДИСТОЙ  
 СТАЛИ В КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ ЩЕЛОЧНЫХ РАСТВОРАХ

В процессах комплексной переработки высококремнистых глиноземсодержащих пород типа нефелиновых сиенитов [1] основной технологической средой, вызывающей коррозию оборудования, являются щелочно-кремнеземистые растворы. Их коррозионная активность почти не изучена, а имеющиеся в литературе сведения весьма противоречивы [2-5]. Нами предпринято систематическое изучение влияния на коррозионное поведение углеродистой стали в концентрированных водных растворах NaOH (2,5-10 н.) в интервале температур 30-230°C, некоторые результаты которого приведены в настоящей заметке.

Опыты при температурах до 100°C проводили в бачках, сообщающихся с атмосферой, при более высоких температурах — в автоклавах из стали X18H10T. Оценку коррозионных потерь проводили гравиметрическим способом.

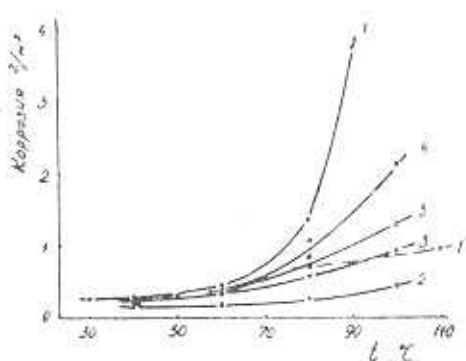


Рис. 1. Зависимость коррозии углеродистой стали от температуры в 5 н. NaOH при различном содержании  $\text{SiO}_2$  (г/л) (испытания в условиях естественной аэрации раствора): 1—0; 2—15; 3—38; 4—75; 5—100;  $t=0$  (в автоклаве)

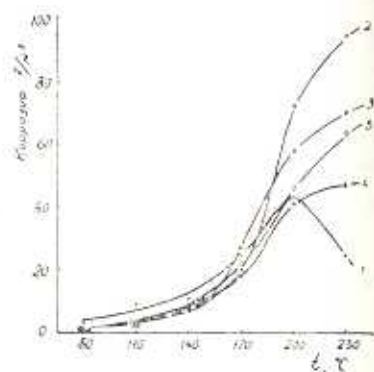


Рис. 2. Зависимость коррозии углеродистой стали от температуры в 10 н. NaOH при различном содержании  $\text{SiO}_2$  (г/л): 1—0; 2—15; 3—50; 4—100; 5—150

На рис. 1 представлена температурная зависимость коррозии стали Ст. 3 в 5 н. NaOH с различным содержанием  $\text{SiO}_2$ . Особенно указанной зависимости является то, что коррозия в присутствии  $\text{SiO}_2$  меньше, чем в чистом растворе NaOH. Причем, наиболее высокая стойкость стали наблюдается при малых концентрациях  $\text{SiO}_2$ .

Увеличение коррозии с ростом содержания  $\text{SiO}_2$  наблюдается до определенной концентрации, после чего коррозионная стойкость стали несколько повышается. Небольшие концентрации  $\text{SiO}_2$  (порядка  $15 \text{ г/л}$ ) при формировании поверхностной пленки внедряются в эту пленку и, как бы залечивая её в ослабленных местах, вызывают уменьшение скорости коррозии. Повышение концентрации  $\text{SiO}_2$  до  $100 \text{ г/л}$  приводит к некоторому увеличению коррозии. По-видимому, большее содержание  $\text{SiO}_2$  в поверхностном слое приводит к образованию пленки с менее совершенной структурой. При содержании в растворе  $150 \text{ г/л}$   $\text{SiO}_2$  поверхностная пленка на стали начинает оказывать тормозящее действие на коррозионный процесс по сравнению со случаем, когда в растворе имеется  $100 \text{ г/л}$   $\text{SiO}_2$ . Вероятно, окисная пленка с большим содержанием  $\text{SiO}_2$  обладает меньшей электронной проводимостью, чем слой, состоящий только из  $\gamma \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Измерения электрохимических потенциалов подтверждают сказанное. В присутствии малых количеств  $\text{SiO}_2$  в  $7,5 \text{ н. NaOH}$  при  $80^\circ\text{C}$  потенциал стали сдвигается в положительную сторону, по сравнению с потенциалом в чистом щелочном растворе, на  $70 - 80 \text{ мВ}$ . В дальнейшем, с увеличением концентрации  $\text{SiO}_2$  до  $150 \text{ г/л}$ , потенциал смещается только в отрицательную сторону, приближаясь к значениям, характерным для чисто щелочного раствора. Повышение коррозионной стойкости металла в условиях, когда потенциал его становится более отрицательным, означает, что процесс тормозится катодной реакцией ассимиляции электронов.

Из рис. 2 видно, что ингибирующие свойства  $\text{SiO}_2$  сохраняются и в условиях отсутствия поступления кислорода к раствору до  $170^\circ\text{C}$ , однако степень торможения заметно ниже.

Кривая коррозии в щелочном растворе без  $\text{SiO}_2$  при  $200^\circ\text{C}$  имеет максимум, после чего повышение температуры приводит к снижению коррозионных потерь. Наблюдение за состоянием образцов показало, что при температурах ниже  $200^\circ\text{C}$  образуются рыхлые продукты коррозии, а при более высоких температурах — плотные темные слои. Очевидно, выше  $200^\circ\text{C}$  на стали в щелочах образуется уже не  $\gamma \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$  [6], а более высокотемпературный окисел с иной структурой. Таким окислом может быть гематит  $\alpha \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$  [7], который более устойчив, чем магнитная форма окисла железа [8]. В присутствии же  $\text{SiO}_2$  при температурах чуть ниже  $200^\circ\text{C}$  образуются более растворимые, чем  $\alpha \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ , поверхностные соединения.

Кристаллооптический и рентгенометрический анализы показали, что при наличии в щелочной среде  $\text{SiO}_2$  продукты коррозии содержат незначительное количество кристаллической фазы.

В наибольшей степени ускоряют коррозию при высоких температурах малые концентрации  $\text{SiO}_2$ . При концентрациях  $50 - 100 \text{ г/л}$  образуются продукты коррозии с худшей электронной проводимостью, а концентрации  $\text{SiO}_2$   $150 \text{ г/л}$  способствуют созданию пленок

менее компактных и менее совершенных с точки зрения торможения процессов ассимиляции электронов.

Из изложенного видно, что двуокись кремния в щелочном растворе принимает участие в формировании поверхностного соединения

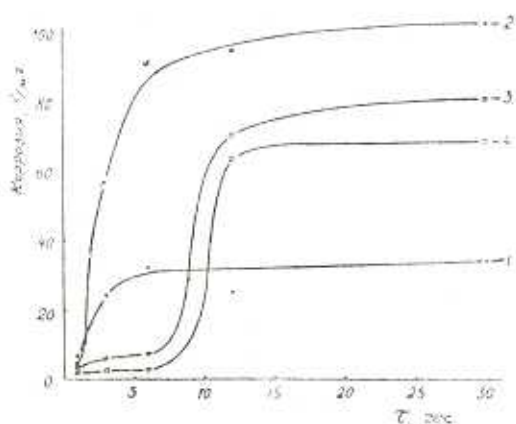


Рис. 3. Кинетика коррозии углеродистой стали в 10 н. NaOH при 230°C и зависимости от содержания  $\text{SiO}_2$  ( $\xi/\lambda$ ):  
1—0; 2—15; 3—50; 4—150

на стали. В этом смысле представляет интерес рис. 3. Кривая коррозия — время для стали в чистом щелочном растворе представляет собой обычную параболическую зависимость. Наличие  $\text{SiO}_2$  в растворе изменяет характер зависимости. В начальный период присутствие  $\text{SiO}_2$  в пленке образующегося окисла затрудняет процесс коррозии. Затем, по-видимому, по достижении определенного количественного соотношения  $\text{SiO}_2$  и продуктов окисления железа образуются более растворимые продукты коррозии.

Институт общей и неорганической химии АН АрмССР

Поступило 27. I. 1976.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Манасян М. Г. Химия и технология глинозема. Тр. Всесоюзного совещания, Ереван, 1964.
2. Дятлова В. Н. Коррозионная стойкость металлов и сплавов. Справочник. Изд. «Машиностроение», М., 1964.
3. Воробьева Г. Я. Коррозионная стойкость материалов. Изд. «Химия», М., 1967.
4. Коррозия и защита химической аппаратуры. Спр. руководство. Изд. «Химия», т. 6, 1972, стр. 64.
5. Романов В. В. Коррозионные растрескивающие металлов. Машгиз, М., 1960.
6. Maule, J. Pryor M., „J. Chem. Soc.“, 1831 (1949).
7. Ванюкова Л. В., Кабанов Б. Н. «Журн. физ. химии», 28, вып. 6, 1025 (1954).
8. Улиц Г. Н. Коррозия металлов. Изд. «Металлургия», М., 1968.