

УДК 620.193

ИССЛЕДОВАНИЕ КОРРОЗИИ ЦИРКОНИЯ В ЭТИЛЕНГЛИКОЛЕВЫХ КИСЛЫХ ФТОРИДСОДЕРЖАЩИХ СРЕДАХ

© О.А. Ивлева, Л.Е. Цыганкова

Ivleva O.A., Tsygankova L.E. The investigation of zirconium corrosion in ethylene-glycol acidic media containing fluoride. The article looks at the investigation of zirconium corrosion in acidic ethylene-glycol solutions in the presence of fluoride compounds at 20° and 80° C. Corrosion increases with the increase of fluoride ion concentration and water concentration in the ethylene glycol solution of 1 M HCl.

Цирконий обладает высокой коррозионной стойкостью в большинстве водных растворов кислот и щелочей, благодаря присутствию на его поверхности воздушнообразованной оксидной пленки, что определяет его использование в качестве конструкционного материала в химической технологии. Лишь в растворах HF цирконий активируется и подвергается интенсивной общей коррозии [1, 2, 3]. Зарубежными [4, 5] и отечественными исследователями [6, 7, 8] показана независимость скорости растворения циркония от потенциала в широкой области ($-0,7 \div 2,0$ В) в этих растворах, что объяснялось либо химическим механизмом коррозии [4, 5], либо с позиций электрохимического процесса [6]. Подобные исследования коррозии циркония в неводных средах весьма немногочисленны. Так, в [9] изучено анодное растворение циркония в этанольных растворах HCl (1 М), где показано, что при содержании воды в растворе 0,1 % и менее цирконий находится в активном состоянии. В [10] показано, что для финишной электрохимической обработки деталей из циркониевых сплавов более перспективны электролиты на основе этиленгликоля. По данным [11], введение этиленгликоля в 5 М растворы HCl или H₂SO₄, содержащие 0,01 М фторида натрия, приводит к снижению их агрессивности по отношению к цирконию. В связи с широким применением этиленгликоля в качестве теплоносителя, а этиленгликолевых хлористоводородных растворов в качестве сред синтеза ряда полупродуктов химической технологии, в которых зачастую присутствуют фторидсодержащие соединения, представляет интерес исследование закономерностей коррозионного поведения циркония в подобных системах [12].

В настоящей работе исследовано коррозионное и электрохимическое поведение йодидного циркония (99,98 %) в условно безводных (у. б.) этиленгликолевых хлороводородных растворах (0,4 % H₂O), содержащих добавки NaF, HF и H₂O. Варьировали концентрации основных компонентов и добавок. Поляризационные кривые (ПК) снимали по потенциостатической методике (потенциостат П-5827М), электрод сравнения – насыщенный хлоридсеребряный, вспомогательный электрод – платиновый. Потенциалы пересчитаны по н.в.э. Скорость растворения определялась гравиметрическим методом. Потенциодинамические исследования проводили на вращающемся

дисковом электроде площадью 0,95 см² со скоростью вращения 200–1500 об/мин. Эффективную энергию активации определяли температурно-кинетическим методом в интервале температур 293–353 К.

В таблице 1 представлены скорости коррозии циркония, измеренные в у. б. растворах с постоянной концентрацией HCl и варьирующей от 0,01 М до 0,5 М концентрацией HF при 20 и 80° С.

Скорость коррозии существенно повышается с увеличением концентрации HF (особенно в растворах без HCl) и с ростом температуры, причем ее влияние тем сильнее, чем выше концентрация HF.

Введение 0,1 моль/л HCl в этиленгликолевые растворы HF ($C_{HF} > 0,01$ моль/л) приводит к снижению коррозионных потерь, причем зависимость от концентрации HCl практически отсутствует при 20° С, а при 80° С скорость коррозии возрастает с увеличением C_{HCl} . Поскольку фтороводород вводился в виде водного раствора плавиковой кислоты, постольку в этиленгликолевую среду одновременно попадало некоторое количество воды дополнительно к имеющимся 0,4 %. Так, при $C_{HF} = 0,5$ моль/л количество воды составляло 1,25 %. Судя по приведенным в таблице 1 результатам, вода в такой концентрации не способствовала пассивации циркония.

При $C_{HF} \geq 0,1$ моль/л на поверхности электродов наблюдалось выделение водорода, интенсивность ко-

Таблица 1

Влияние концентрации HF (C , моль/л) на скорость коррозии циркония (K , г/м² ч) в у. б. этиленгликолевых хлороводородных растворах (числитель – 20° С, знаменатель – 80° С)

$\begin{matrix} C_{HCl} \\ \text{моль/л} \end{matrix} \backslash \begin{matrix} C_{HF} \\ \text{моль/л} \end{matrix}$	Отсутствует	0,10	1,0
0,01	$\frac{0,69}{3,11}$	$\frac{1,05}{12,05}$	$\frac{0,95}{12,97}$
0,1	$\frac{2,38}{36,49}$	$\frac{0,86}{35,42}$	$\frac{1,48}{47,93}$
0,5	$\frac{11,02}{438,20}$	$\frac{4,96}{238,50}$	$\frac{4,40}{584,50}$

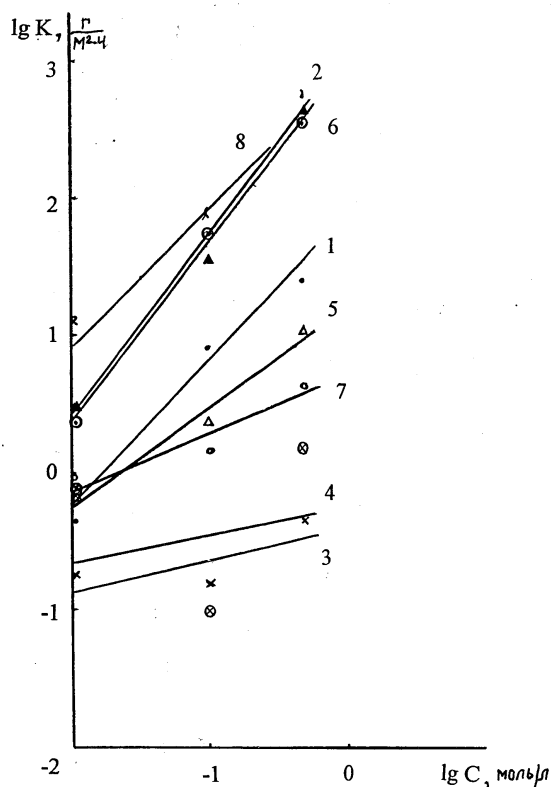


Рис. 1. Влияние концентрации (C , моль/л) NaF (1–4) и HF (5–8) на скорость коррозии Zr (K , г/м²·ч) в присутствии 1 M HCl (1, 2, 7, 8) и без него (3, 4, 5, 6) при 20° C (1, 3, 5, 7) и 80° C (2, 4, 6, 8)

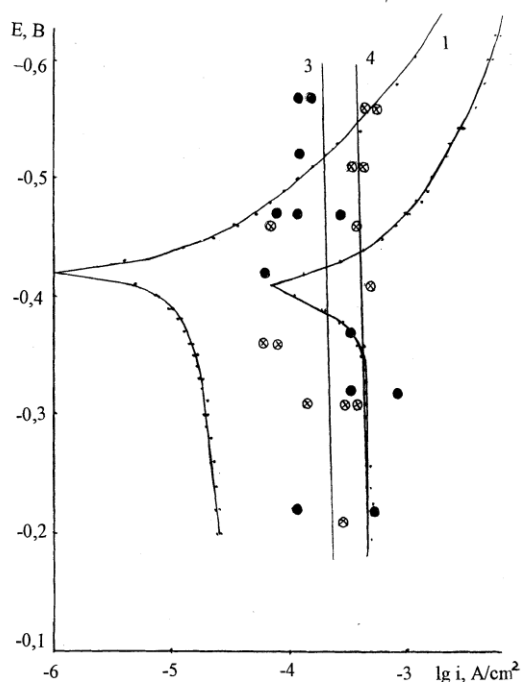


Рис. 2. Анодные поляризационные кривые (1, 2) и гравиметрически определенные величины скорости растворения Zr в зависимости от потенциала (3, 4) в 1 M этиленгликолевых растворах HCl, содержащих 0,01 M NaF (1, 3) и 0,1 M NaF (2, 4)

Таблица 2

Изменение потенциалов циркония во времени
в кислых фторидсодержащих этиленгликолевых
1 M растворах HCl

E_{Zr} , В	В момент погружения	Через 0,5 часа	Через 1 час	Через 2 часа	Через 3 часа
0,01 M NaF	-0,340	-0,250	-0,240	-0,240	-0,200
0,1 M NaF	-0,580	-0,354	-0,330	-0,314	-0,270
0,5 M NaF	-0,880	-0,410	-0,285	-0,245	-0,240
0,01 M HF	-0,510	-0,385	-0,355	-0,340	-0,324
0,1 M HF	-0,410	-0,370	-0,350	-0,310	-0,320
0,5 M HF	-0,720	-0,526	-0,555	-0,480	-0,455

торого повышалась с ростом температуры, при введении HCl и с увеличением его концентрации. Состояние поверхности образцов после коррозионных испытаний сильно зависело от состава раствора и температуры. При 20° C матовый серый налет на поверхности превращался с увеличением C_{HF} до 0,5 M и C_{HCl} до 1 M в темно-серые наплывы. При 80° C во фтороводородных растворах на образцах возникала плотно сцепленная с поверхностью черная пленка, которая исчезала в присутствии HCl, но при этом наблюдался питтинг, который при $C_{HF} = 0,5$ M переходил в изъязвления, трещины, вспученности. Возможно, черная пленка представляет собой гидрид циркония, как это было доказано методом рентгеновской дифракции при коррозии циркония в водных растворах HF [13].

Фторид натрия, вводимый в кислые этиленгликолевые растворы HCl, очевидно, как и в водных средах превращается в HF по реакции $F^- + H^+ \leftrightarrow HF$, поскольку сила электролитов в этиленгликолевых средах качественно мало отличается от таковой в водных ввиду достаточно большой величины диэлектрической проницаемости ($\epsilon = 34,5$; 20° C).

Как следует из рис. 1, фтороводород активирует цирконий и способствует повышению скорости его коррозии с $dlgK/dlgC_{HF}$, равной 1,0 при 20° C и 1,3 при 80° C в растворах HCl, содержащих NaF (K – гравиметрически определенная скорость коррозии циркония). В кислых фторидных средах, полученных (в отсутствие HCl) путем введения концентрированного раствора плавиковой кислоты, $dlgK/dlgC_{HF}$ имеет при 80° C такое же значение, как и в предыдущих растворах, а при 20° C оказывается ниже (0,7). Введение HCl (1 M) в растворы фтороводорода снижает зависимость скорости коррозии от C_{HF} , как при 20, так и при 80° C.

Стационарные потенциалы циркония устанавливаются примерно через 2 часа после погружения в исследуемые у. б. этиленгликолевые растворы HCl, содержащие добавки NaF и HF (0,01–0,5 M). Во всех случаях наблюдается облагораживание потенциалов во времени (табл. 2).

Анодная поляризация циркония в 1 M этиленгликолевом растворе HCl при 20° C, как и в соответствующих водных средах [1, 2], приводит к утолщению существующей на его поверхности оксидной пленки и сильному смещению его потенциала в положительную область при плотности тока в пределах 1 мкА/см². Стационарный потенциал в этом растворе свидетельствует о нахождении циркония в пассивном

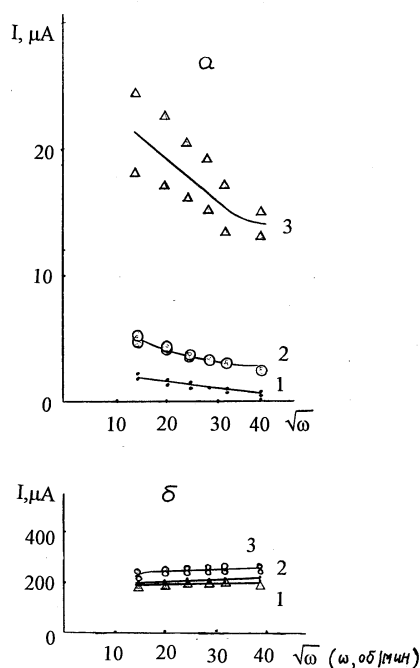


Рис. 3. Зависимость тока (I , μA) при 20°C от скорости вращения (ω , об/мин) дискового электрода в 1 М растворах HCl, содержащих 0,01 М (а) и 0,1 М (б) NaF при E : 1а, 1б – на 50 мВ, 2а, 2б – на 100 мВ, 3а, 3б – на 150 мВ положительнее $E_{\text{кор}}$

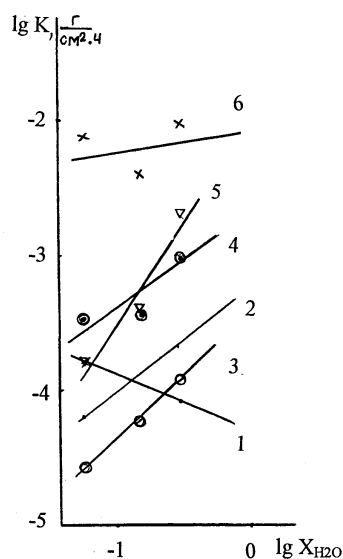


Рис. 4. Влияние добавок воды на скорость растворения Zr в 1 М растворах HCl без добавок HF (1, 2), при $C_{\text{HF}} = 0,01$ М (3, 4) и $C_{\text{HF}} = 0,1$ М (5, 6). $t = 20^\circ\text{C}$ (1, 3, 5) и 80°C (2, 4, 6)

состоянии ($\Phi_{\text{стац}} = -0,03$ В). Введение фторида натрия приводит к резкому разблагораживанию стационарного потенциала, а поляризационные кривые имеют вид, типичный для активно растворяющихся металлов (рис. 2). Правда, на анодных кривых наблюдаются весьма короткие линейные участки в области активного растворения, переходящие в участки предельного тока, имеющего не диффузионную природу, как следует из рис. 3, где показано влияние скорости

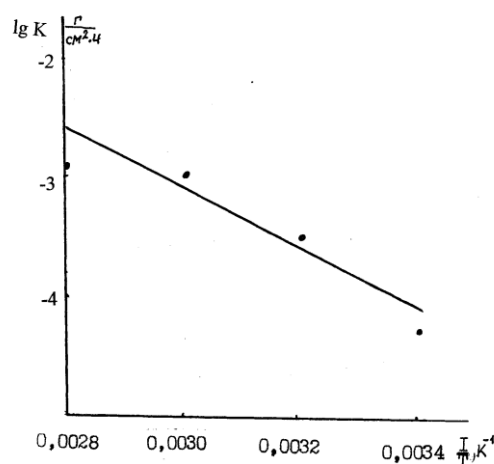


Рис. 5. Зависимость скорости коррозии (K , $\text{г/см}^2\cdot\text{ч}$) Zr от обратной температуры ($1/T$, K^{-1}) в этиленгликолевом растворе 1 М HCl + 0,01 М HF

вращения дискового циркониевого электрода на величину анодного тока.

Исследовано влияние потенциала на скорость коррозии циркония в 1 М этиленгликолевых растворах HCl с $C_{\text{NaF}} = 0,01$ М и 0,1 М (рис. 2). Зависимость скорости коррозии от потенциала практически отсутствует как при одной, так и при другой концентрации NaF. Однако в растворах с $C_{\text{NaF}} = 0,01$ М скорость электрохимической коррозии почти на два порядка меньше скорости коррозии, определенной гравиметрическим методом. Это свидетельствует о преимущественном растворении циркония по химическому механизму в этих растворах, на что также указывают низкие значения эффективного заряда ($Z_{\text{эфф}}$) переходящих в раствор ионов циркония в анодной области:

E , В	-0,38	-0,32	-0,22
$Z_{\text{эфф}}$	1,56	2,54	2,67

В растворах же с добавкой 0,1 М NaF, как следует из рис. 2, коррозия циркония протекает на предельном токе анодной поляризационной кривой. Этот факт требует дополнительного исследования.

В водно-органических средах пассивирующее действие по отношению к металлам приписывают воде, потому что ее присутствие способствует образованию оксидов [14]. В наших средах, содержащих HF, увеличение содержания воды от 2 до 10 % приводит к росту скорости коррозии циркония как при 20°C , так и при 80°C . В растворах без HF при 20°C наличие воды замедляет коррозию (рис. 4). Видимо, присутствие HF вызывает обращение действия воды от пассивирующего к активизирующему. Так же сказывается и повышение температуры в 1 М HCl. В растворах, содержащих HF, при 80°C коррозия протекает с выделением водорода, тем более интенсивным, чем выше концентрация HF и H_2O . При 20°C визуальное выделение H_2 наблюдается только в присутствии 10 % H_2O . В целом, состояние поверхности образцов после коррозионных испытаний было аналогично таковому в отсутствие воды. Исключение составляет поверхность образцов в растворах с $\omega(\text{H}_2\text{O}) = 10\%$ при 80°C , она становится белой. Возможно, в этих условиях образуются кислородсодер-

жащие фторидные соединения циркония, однако для подобного утверждения требуется исследование состава пленки.

Изучение влияния C_{HCl} на скорость коррозии циркония в у. б. этиленгликолевых средах показало отсутствие зависимости в интервале C_{HCl} 0,1–1,0 моль/л при 20° С, в том числе и в присутствии HF. В то же время K в 5 М HCl при 80° С приобретает значения, близкие к K в 1 М HCl + 0,5 М HF при 80° С ($\approx 510,5$ г/м²ч), и состояние поверхности образцов аналогично в обоих случаях. Таким образом, повышение температуры, как и введение HF, является сильным активирующим фактором коррозии циркония в этиленгликолевых растворах HCl.

На рис. 5 показана зависимость скорости коррозии Zr от обратной температуры в этиленгликолевом растворе 1 М HCl + 0,01 М HF, которая позволяет определить кажущуюся энергию активации E_a процесса, скорость которого в данном случае не зависит от потенциала (рис. 2). Соответствующая величина E_a равна 36,15 кДж/моль, что можно трактовать как подчинение процесса коррозии кинетическим закономерностям.

ВЫВОДЫ

Скорость коррозии циркония в этиленгликолевых растворах HCl, содержащих добавки фторидов, увеличивается с ростом концентрации последних и температуры.

При добавке 0,01 М фторида натрия к 1 М этиленгликолевому раствору HCl коррозия циркония

протекает преимущественно по химическому механизму.

Добавки воды (2–10 %) в 1 М этиленгликолевые растворы HCl, содержащие фторид, ускоряют коррозию циркония как при 20, так и при 80° С.

ЛИТЕРАТУРА

1. Улиг Г.Г., Ревы Р.У. Коррозия и борьба с ней. Л.: Химия, 1989. 455 с.
2. Тодт Ф. Коррозия и защита от коррозии. М.-Л.: Химия, 1966. С. 444–453.
3. Smith T., Hill G.R. // J. Electrochem. Soc. 1958. V. 105. P. 117.
4. Straumanis M.E., et al. // J. Electrochem. Soc. 1960. V. 107. P. 502.
5. James W.J., Straumanis M.E. // J. Electrochem. Soc. 1959. V. 106. P. 631.
6. Гильман В.А., Колотыркин Я.М. // Докл. АН СССР. 1964. Т. 1. № 5. С. 1155–1158.
7. Колотыркин Я.М., Гильман В.А. // Докл. АН СССР. 1961. Т. 137. С. 642.
8. Флорианович Г.М., Ларченко Е.А. // Электрохимия. 1995. Т. 31. № 11.
9. Атодаев О., Никитин К.Н. // Тр. Москов. химико-технологического ин-та им. Д.И. Менделеева. 1974. № 81. С. 31–33.
10. Балмасов А.В. Автореф. дис. ... канд. техн. наук. Иваново: ИХТИ, 1992. 16 с.
11. Цыганкова Л.Е., Вигдорович В.И., Сенова Л.А., Оше Е.К. // Практика противокоррозионной защиты. 1999. № 3 (13). С. 40–46.
12. Коррозия и защита химической аппаратуры / Под ред. А.М. Сухотина. Л.: Химия, 1969. Т. 1, 3.
13. Straumanis M.E., James W.J., Neiman A.S. // Corrosion. 1959. V. 51. P. 51.
14. Агладзе Т.Р. // Итоги науки и техники. Сер. Коррозия и защита от коррозии. М.: ВИНТИ, 1982. Т. 9. С. 3.

Поступила в редакцию 3 октября 2000 г.