

Коррозия кобальта в расплавленной системе $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{—NaCl}$ *

Б. ТОМИК, Ю. ЛЕШКО, Я. ТРЖИЛ, Я. УЛЛРЫХ

*Кафедра химии Горно-металлургического института,
708 33 Острава*

Поступила в редакцию 9 марта 1976 г.

В расплавленной системе $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{—NaCl}$ была исследована эквивалентная электропроводность, электродвижущая сила (ЭДС) концентрационного гальванического элемента с кислородными электродами из твердого электролита и была гравиметрическим путем исследована коррозия кобальта. Результаты измерений электропроводности показывают, что данная система во всем концентрационном диапазоне отличается только незначительно от теоретической модели Маркова. Методом (ЭДС) было установлено, что прибавка NaCl повышает активность O^{2-} . Гравиметрическим исследованием коррозии кобальта при температуре 910°C было обнаружено, что прибавка NaCl по всему диапазону концентраций понижает коррозию. Зависимость коррозии от состава расплава не является плавной и имеет минимум в области максимума активности ионов O^{2-} .

The equivalent electroconductivity and the electromotive force (EMF) of a concentration galvanic cell with oxygen electrodes and solid electrolyte in the molten $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{—NaCl}$ system has been investigated. The corrosion of cobalt has been measured by the gravimetric method. The results of the measurement of the electroconductivity indicate that the given system differs only slightly from theoretical Markov's model over the whole concentration range. The EMF method has shown that the addition of NaCl increases the activity of O^{2-} . The gravimetric investigation of the corrosion of cobalt at 910°C has shown that the addition of NaCl decreases the corrosion over the whole concentration range. The dependence of the corrosion on the composition of the melt has not a monotonous course but there is a maximum on the corresponding curve in the region of the maximum of the activity of O^{2-} anions.

В газовых турбинах возникают в качестве нежелательных продуктов сгорания ионовые расплавы, которые могут оказывать значительное коррозионное воздействие. В качестве конструкционных материалов турбин внутреннего сгорания применяются сплавы на основе никеля и кобальта. Коррозии металлов и сплавов в расплавах солей уделяется значительное внимание. До сих пор однако точно неизвестен ее механизм. Это обусловлено кроме прочего также тем, что пока существует очень мало экспериментальных данных относительно свойств расплавленных коррозионных сред. В предложенной работе помимо испытаний на коррозию кобальта в расплаве $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{—}$

* Доклад прочитан на 1-ой конференции социалистических стран по химии и электрохимии расплавленных солей, Смоленске, 24—26 ноября 1975 г.

—NaCl приведены также результаты измерений эквивалентной электропроводности и активности ионов O^{2-} в зависимости от содержания NaCl.

Коррозия сплавов Co—Cr—C была исследована в работе [1]. На основании глубины проникновения расплава был сделан вывод о том, что прибавка NaCl повышает коррозию сплавов кобальта до достижения содержания 45 мол.% NaCl. Дальнейшая прибавка NaCl приводит к падению интенсивности коррозии сплава.

Экспериментальная часть

Согласно данным работы [2] система Na_2SO_4 —NaCl образует простую фазовую диаграмму с эвтектикой при 54 мол. % NaCl (рис. 1). Для проверки устойчивости при повышенных температурах было исследовано влияние температуры и времени нагрева на состав расплава. Термогравиметрическим путем не было у чистого сернокислого натрия зарегистрировано до $1000^\circ C$ никакого убытка. После прибавления хлористого натрия появляются первые весовые уменьшения при температуре около $900^\circ C$, которые приблизительно пропорциональны содержанию NaCl. Изотермический нагрев в открытом тигле при температуре $920^\circ C$ привел в течение 3-х часов к потери нецелых 2% из первоначально присутствующего количества хлористого натрия. При температурах свыше $950^\circ C$ является уже потеря NaCl многократно больше и начинает улетучивать также сернокислый натрий.

Электропроводность в системе Na_2SO_4 —NaCl была измерена на реконструированной аппаратуре, описанной Данеком [3] при частоте измерительного тока 50 кГц. Постоянная ячейки была установлена при помощи расплавленного NaCl и Na_2SO_4 . Ошибка отдельных измерений колебалась в диапазоне $\pm 2,5\%$. На основании измеренных величин удельной электропроводности были подсчитаны с применением плотностей, измеренных Штербой [4], величины эквивалентной электропроводности λ (см. рис. 2). Исходя из формулы

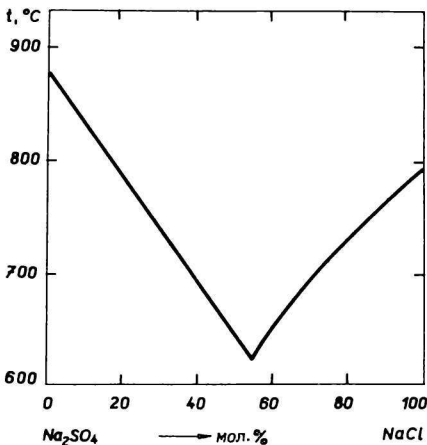


Рис. 1. Ликвидус системы Na_2SO_4 —NaCl по [1].

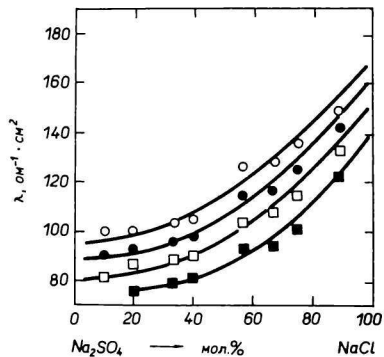


Рис. 2. Изотермы эквивалентной электропроводности расплавов системы Na_2SO_4 —NaCl.

○ $1000^\circ C$; ● $950^\circ C$; □ $900^\circ C$; ■ $850^\circ C$.

$$E_a = R \frac{\ln \lambda_1 - \ln \lambda_2}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}} \quad (1)$$

были далее подсчитаны величины активационной энергии эквивалентной электропроводности приведенной в таблице 1. Для температуры 900°C были подсчитаны величины по Маркову [5] и сравнены с измеренными данными, как это показано на рис. 3. Отклонения экспериментальных данных от теоретических являются сравнительно небольшими (максимальное отклонение достигло 6,75%) и почти в целом диапазоне концентраций они негативны.

Таблица 1

Энергия активности эквивалентной электропроводности (ккал моль⁻¹)

Мол. % NaCl	Диапазон температур, °C		
	850—1000	900—950	900—1000
100,00	3517	3856	3282
88,89	4345	4227	3839
75,00	5225	4645	4604
66,67	5606	4850	4832
57,14	5842	5022	5148
40,00	5557	5087	5430
33,33	5164	5008	5412
20,00	3913	4653	5127
10,00	—	4220	4690
00,00	—	3666	4079

Ацидоосновной характер систем Na₂SO₄—NaCl был сравниван измерением ЭДС концентрационного гальванического элемента с кислородными электродами

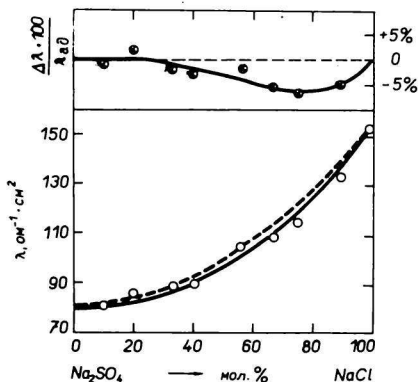
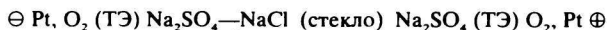


Рис. 3. Изотермы эквивалентной электропроводности расплавов системы Na₂SO₄—NaCl при 900°C.

○ Измеренная; --- подсчитанная по Маркову [3]; ⊗ эксцессные данные $\frac{\Delta \lambda \cdot 100}{\lambda_{\text{вз}}}$.

Были применены кислородные электроды из твердого электролита (ТЭ) $ZrO_2 + CaO$ в расположении аналогичном приведенному Гладиком [6]. Трубчатые тигели из ТЭ были внутри покрыты платиной и в качестве вводов служили платиновые капилляры, которыми в течение измерений проходил кислород. Оба расплава были помещены в корундовых тигелях, соединение обоих электрод было произведено стеклянным мостиком с ионовой электропроводностью ионов Na^+ , переносное число которых равно единице. Активность окиси натрия в чистом сернокислом натрие (положительный электрод) была условно принята за единицу; активности окиси натрия в смеси Na_2SO_4-NaCl можно потом определить исходя из формулы

$$\text{ЭДС} = \frac{RT}{zF} \ln a_{Na_2O} . \quad (2)$$

Так как окись натрия является единственной присутствующей основной окисью, то ее активность является мерой кислотно-основных свойств системы. Измерения ЭДС проводились при температуре около $920^\circ C$ для содержания хлористого натрия в диапазоне от нуля до 45 мол.%. Результаты измерений и вычисленные активности Na_2O для температуры $920^\circ C$ даны на рис. 4.

Коррозия кобальта была исследована гравиметрическим путем при температуре $910^\circ C$ в течение 4-х часов, т.е. при условиях, когда по результатам предварительных испытаний не происходят существенные изменения в составе расплава. В качестве образца послужил кобальт

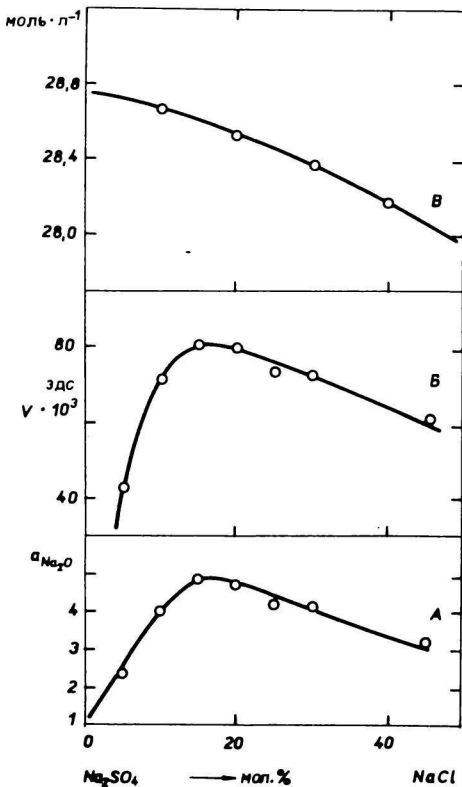


Рис. 4.

А. Активности окиси натрия в системе Na_2SO_4-NaCl (активность Na_2O в чистом сернокислом натрие принята за единицу);
 Б. зависимость ЭДС концентрационного гальванического элемента от состава системы Na_2SO_4-NaCl ;
 В. молярная концентрация ионов Na^+ в системе Na_2SO_4-NaCl .

фирмы Хобокен (99,8% Co, 0,1% Ni), из которого были изготовлены пластинки размерами $13 \times 30 \times 2$ мм. Образцы были помещены в электрическую печь в тигеле из глазурованного фарфора, причем всегда в 20 мл расплава при соблюдении одинаковой глубины погружения. Убыль по весу была установлена после очистки в гидридном растворе. Расплав был после испытаний на коррозию анализирован на содержание Co(II). Коррозийный слой был устранен и посредством рентгенового анализа был у чистых компонентов Na_2SO_4 и NaCl определен состав коррозионного слоя. Результаты измерений коррозии приведены на рис. 5, где приводятся средние данные из четырех испытаний.

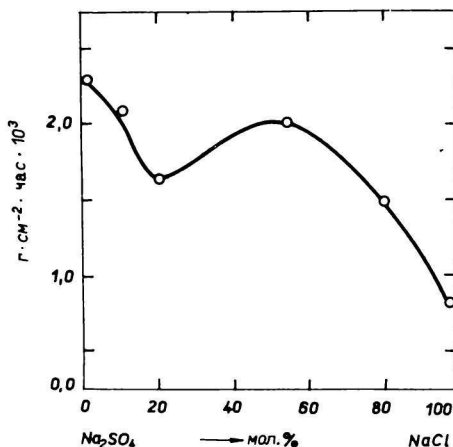


Рис. 5. Зависимость коррозии Co от состава системы Na_2SO_4 —NaCl при 910°C .

Дискуссия

В смесях Na_2SO_4 —NaCl была обнаружена в измеряемом диапазоне до 45 мол.% NaCl во всех случаях повышенная активность окиси натрия по сравнению с чистым серноокислым натрием (рис. 4А), причем максимальных величин было достигнуто в пределах 15—20 мол.% NaCl. Повышение активности Na_2O по всей вероятности вызвано повышением активности ионов O^{2-} , так как концентрация натриевых ионов с прибавлением NaCl падает (рис. 4В). Молярная концентрация ионов Na^+ определялась по результатам работы [4]. Повышение активности окиси натрия, или ионов O^{2-} , можно объяснить при предположении возникновения связей S—Cl, так как простое разбавление серноокислого натрия хлористым натрием наоборот вело бы к понижению активности ионов O^{2-} .

Прибавка NaCl во всем концентрационном диапазоне понижает коррозию кобальта, причем зависимость не является плавной и показывает явный минимум при 20 мол.% NaCl. Самая низкая коррозия была обнаружена у чистого NaCl. Минимальная коррозия в определенной степени соответ-

ствует максимуму активности O^{2-} (рис. 4А). Повышенная основность может помимо прочего вызывать понижение коррозии в расплавах Na_2SO_4-NaCl (80:20 мол.%). Как вытекает из рис. 3 электропроводность расплава с прибавкой $NaCl$ растет и не оказывает в этом случае влияние на механизм коррозии.

Из результатов рентгенового анализа вытекает, что в чистых компонентах Na_2SO_4 и $NaCl$ возникает на поверхности металла CoO . Если взять во внимание механизм коррозии описанный Умландом и Фойгтом [7]; то CoO будет растворяться при возникновении комплексных ионов.

По результатам спектроскопических измерений $Co(II)$ в расплавленных сульфатах щелочных металлов при различных температурах, проведенных Дикинсоном и Стоуном [8], по всей вероятности возникает комплекс $[Co(SO_4)_4]^{6-}$ в Na_2SO_4 . Данные по сульфатохлорокомплексам $Co(II)$ в измеряемых системах не приведены.

Литература

1. El-Dahshan, M. E., Stringer, J., Whittle, D. P., *Cobalt*, No. 5, 182 (1972).
2. Акодов, Е. К., Бергман, А. Г., *Ж. Общ. Хим.* **24**, 1524 (1954).
3. Daněk, V., Malinovský, M., Matiašovský, K., *Chem. Zvesti* **22**, 707 (1968).
4. Штерба, М., *Кандидатская диссертация*. Горно-металлургический институт, Острава, 1975.
5. Марков, Б. Ф., Шумина, Л. А., *Докл. Акад. Наук СССР* **110**, 411 (1955).
6. Hladik, J., *Electrochimie des sels fondus*, Том II. Masson, Paris, 1969.
7. Umland, F., Voigt, H. P., *Werkst. Korros.* **21**, 254 (1970).
8. Dickinson, J. R., Stone, M. E., *Can. J. Chem.* **50**, 2946 (1972).

Перевел Б. Томик