

ИССЛЕДОВАНИЕ ПАССИВНОСТИ УГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ В КОНЦЕТРИРОВАННОМ ЩЕЛОЧНОМ РАСТВОРЕ

В. Н. ОВЧИЯН и С. С. ВОСКАНЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 7 VI 1976

Исследована зависимость скорости коррозии углеродистой стали от потенциала (полная анодная потенциостатическая кривая) в 7,5 н водном растворе NaOH при 20°. на основании которой определены пассивационные характеристики системы.

По кривым заряжения и данным термодинамического расчета выяснены характер и условия образования поверхностных окисных слоев, ответственных за пассивность стали.

Рис. 2, библиографических ссылок 15.

Углеродистая сталь в концентрированных щелочных растворах при низких температурах обладает высокой коррозионной стойкостью, обусловленной анодной пассивностью стали.

Электрохимическое поведение железа в щелочной среде изучалось и ранее [1—7]. В данной работе определены параметры анодной поляризационной кривой стали марки «Ст. 3» в 7,5 н водном растворе NaOH при 20°, а также характер и условия образования защитных пленок.

Известно, что реальная анодная поляризационная кривая начинается со стационарного потенциала металла в данных условиях (потенциал коррозии) и распространяется в область более положительных значений. Для пассивирующихся металлов указанная характеристика имеет вид «падающей» кривой с четко обозначенным участком пассивности.

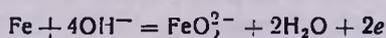
При анализе подобных поляризационных кривых остается неясным ряд вопросов и, в частности, является ли стационарный потенциал металла в данных условиях началом пассивационного участка или последний распространяется также в катодную область. Иначе говоря, реальные поляризационные кривые не отражают процессов в зоне перехода системы из активного состояния в пассивное. Для получения исчерпывающей информации об анодном поведении, особенно самопроизвольно пассивирующихся металлов, необходимо иметь их полную анодную поляризационную кривую.

С этой целью нами была исследована зависимость скорости коррозии стали в щелочном растворе от накладываемого потенциала (рис. 1).

Эксперименты проводились в трехэлектродной стеклянной ячейке с использованием электронного потенциала модели П-5824. Вспомогательным электродом служила платиновая пластинка, а электродом сравнения—насыщенный каломельный электрод. Значения потенциалов в тексте и на рисунках приведены по отношению к нормальному водородному электроду. Скорость коррозии определяли как по потере массы испытуемого образца стали, так и по количеству перешедшего в раствор железа колориметрическим методом.

Данный способ определения скорости коррозии позволяет учесть общую скорость растворения как в зависимости от внешней поляризации, так и вследствие саморастворения стали.

Представленная на рис. 1 кривая охватывает широкую область потенциалов по обе стороны от стационарного значения, находящегося в пределах $-0,05$ — $-0,10$ в. Она показывает, что на участке АВ растворение стали протекает в соответствии с кинетикой активного анодного растворения (тафелевская логарифмическая зависимость). Активное анодное растворение железа в сильно щелочных средах в отличие от кислых и близких к нейтральным сред, в которых образуются простые ионы Fe^{2+} , протекает по механизму комплексообразования в основном по следующей схеме [7—9]:



Далее закономерность изменения скорости коррозии с потенциалом нарушается и, начиная с точки D, соответствующей потенциалу пассивирования E_n , наблюдается систематическое уменьшение скорости коррозии (участок DP).

Такой характер анодной кривой объясняется тем, что при потенциалах несколько отрицательнее E_n наряду с процессом растворения стали имеют место реакции электрохимического окисления, приводящие к возникновению тончайших окисных слоев, обладающих защитными свойствами. Формирование защитных пленок завершается в точке P при потенциале полного пассивирования $E_{пп}$.

Участок PR соответствует устойчивому пассивному состоянию системы.

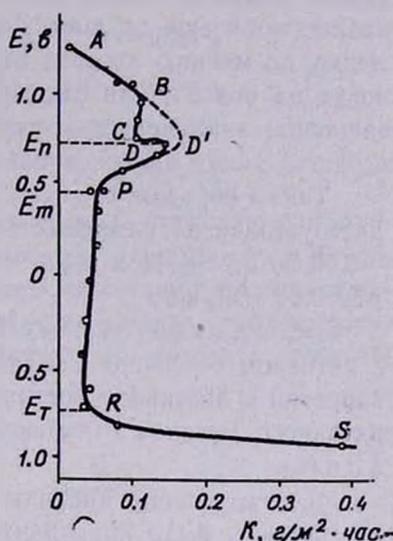


Рис. 1. Зависимость скорости коррозии стали „Ст. 3“ от потенциала в 7,5 н растворе NaOH при 20° (продолжительность опыта при каждом потенциале 6 час.).

При более высоких окислительных потенциалах скорость коррозии резко возрастает (кр. RS) в связи с растворением защитной пленки и переходом железа в раствор в виде комплексных ионов феррата FeO_4^{2-} .

Возвращаясь к рассмотрению кривой анодного растворения в активной области, можно заметить, что уменьшение скорости коррозии наблюдается еще до достижения потенциала E_p (кр. BC). Такое явление, по мнению авторов работ [10, 11], имеет место в тех случаях, когда на поверхности растворяющегося металла образуются частично защитные экранирующие слои продуктов коррозии. Обычно защитные свойства таких пленок проявляются в узком интервале потенциалов.

Таким образом, сталь «Ст. 3» в 7,5 н растворе NaOH при 20° обладает устойчивой пассивностью в широкой области потенциалов от $-0,46$ до $0,74$ в. При этом скорость ее коррозии составляет в среднем $0,04$ г/м². час.

Следует, кроме того, отметить, что в целом углеродистая сталь даже в активном состоянии обладает высокой стойкостью, поэтому скорость коррозии в пассивном состоянии и наибольшая скорость растворения активного металла отличаются друг от друга немногим более, чем в 3 раза.

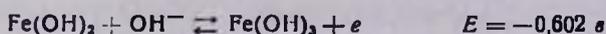
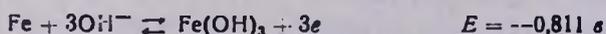
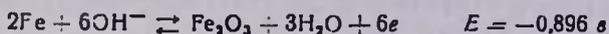
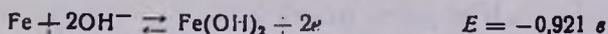
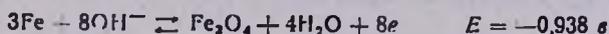
Для выяснения природы поверхностных слоев, ответственных за пассивацию, было предпринято изучение кривых заряжения стальных электродов в щелочном растворе.

В работах [1—4] при изучении анодных кривых заряжения активного железа в растворах щелочи были обнаружены две задержки потенциала: первая соответствовала образованию осадка $\text{Fe}(\text{OH})_2$, вторая—процессу окисления $\text{Fe}(\text{OH})_2$ до $\text{Fe}(\text{OH})_3$. При этом было показано, что пассивация электрода связана не с образованием рыхлого осадка $\text{Fe}(\text{OH})_2$, а с возникновением тончайшего поверхностного окисла [1—3].

Две задержки потенциала на анодных кривых заряжения железа в 1,0 и 0,1 н растворах NaOH при 25° наблюдали также авторы работы [5]. Однако в тех же растворах на кривых катодного заряжения, снятых после экспозиции образца на воздухе под высыхающей пленкой электролита, были зафиксированы уже три задержки потенциала, соответствующие процессам восстановления $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Fe}(\text{OH})_2$ и Fe_3O_4 до железа. Кроме того, было сделано предположение о возможности образования $\text{Fe}(\text{OH})_2$ при анодных процессах непосредственно в результате электрохимической реакции.

На кривых анодного заряжения стального электрода в 7,5 н растворе NaOH при 20° до потенциала $-0,1$ в нами были обнаружены четыре задержки потенциала (рис. 2, а). В соответствии с кр. 1 первая задержка имела место практически при постоянном потенциале, равном $-0,92$ в, вторая—в области потенциалов от $-0,89$ до $-0,82$ в, третья—от $-0,70$ до $-0,65$ в и четвертая—от $-0,57$ до $-0,53$ в.

Расчет равновесных потенциалов для возможных электрохимических реакций, выполненный нами с использованием термодинамических характеристик [12], дал следующие результаты:



Вероятно, первая кратковременная задержка соответствует процессу электрохимического образования весьма тонкого слоя Fe_3O_4 , две же последующие, по-видимому, с учетом некоторого перенапряжения могут быть отнесены к процессам окисления железа соответственно до $\text{Fe}(\text{OH})_2$ и $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Четвертая задержка потенциала соответствует окислению $\text{Fe}(\text{OH})_2$ до $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

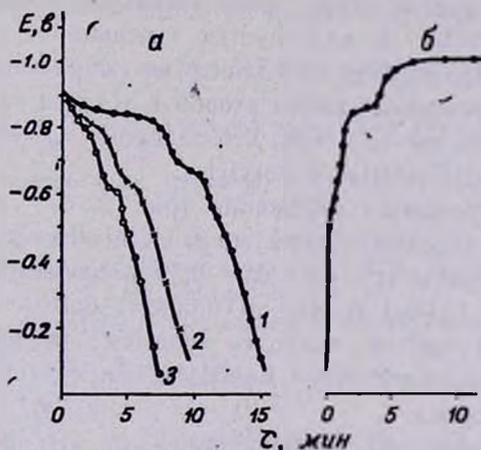


Рис. 2. Кривые заряжения, снятые для стали Ст. 3* в 7,5 н растворе NaOH при 20° (плотность тока 0,1 ма/см^2). а — анодные; время выдержки на воздухе перед катодной поляризацией (при -2,26 в в течение 3 мин.): 1 — 0; 2 — 10 мин.; 3 — 24 час. б — катодная (предварительная анодная поляризация при 0,74 в в течение 20 мин.).

Как видно из рис. 2, а (кр. 1), вторая задержка потенциалов наиболее длительна и соответствует потенциалам переходной области между активным состоянием и началом пассивирования (кр. BCD, рис. 1).

Как уже отмечалось, $\text{Fe}(\text{OH})_2$ не может быть причиной пассивации. Не вызывает пассивации железа в щелочных растворах также образующаяся пленка магнетита [7].

Остается предположить, что при потенциалах второй задержки наряду с $\text{Fe}(\text{OH})_2$ образуется и другой продукт окисления железа, вызывающий повышение устойчивости металла.

В работе [13] при снятии кривых катодного заряжения железа в боратном растворе с рН 8,41 были обнаружены две задержки потенциалов: первая соответствовала восстановлению $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, вторая— Fe_3O_4 , причем наличие магнетита отмечалось при потенциалах активного растворения.

Электронограммы пленок, отделенных от железа, предварительно запассивированного в аэрированном растворе NaOH , показали присутствие в них $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [14, 15].

Приведенные сведения, а также термодинамический расчет дают основание полагать, что именно пленка $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, покрывая поверхность металла, заметно снижает его активность.

Если до снятия кривых анодного заряжения выдержать испытуемый образец на воздухе для образования поверхностного окисла ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), то на кривых заряжения участок второй задержки сокращается (рис. 2, а). Надо полагать, что наличие на поверхности образца пленки $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (вследствие неполного восстановления окисла при катодной поляризации) приводит к тому, что на образование этого соединения расходуется либо незначительное количество электричества, либо его вовсе не расходуется. Имеющийся участок задержки, следовательно, характеризует количество образующегося $\text{Fe}(\text{OH})_2$. Кроме того, по изменению длины второй и третьей задержки потенциалов можно сделать вывод о том, что защитная пленка $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ сокращает также выход $\text{Fe}(\text{OH})_2$ и $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

На кривой катодного заряжения (рис. 2, б), полученной после предварительной анодной поляризации, видны три задержки потенциалов: первая в области от $-0,53$ до $-0,59$ в, соответствует восстановлению $\text{Fe}(\text{OH})_3$ до $\text{Fe}(\text{OH})_2$, вторая—полному восстановлению $\text{Fe}(\text{OH})_3$. При потенциалах третьей, наиболее продолжительной задержки имеет место восстановление $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и $\text{Fe}(\text{OH})_2$, переходящих в процесс восстановления водорода.

В свете изложенного наблюдаемое на рис. 1 уменьшение скорости коррозии до наступления пассивного состояния (участок ВС) можно объяснить образованием рыхлого слоя $\text{Fe}(\text{OH})_2$.

ԱՄԵԱՆԱՅԻՆ ՊՈՂՊԱՏԻ ՊԱՍԻՎՈՒԹՅԱՆ ՈՒՍՈՒՄԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ ԽՏԱՑՎԱԾ ՀԻՄՆՆՅԻՆ ԼՈՒԾՈՒՅԹՈՒՄ

Վ. Ն. ՕՎՉԻՅԱՆ և Ս. Ս. ՈՍԿԱՆՅԱՆ

Ուսումնասիրված է ածխածնային պողպատի կոռոզիայի արագության կախվածությունը պոտենցիալից (լրիվ անոդային պոտենցիոստատիկ կոր) NaOH -ի 7,5 է շրային լուծույթում, 20° -ում, ըստ որի տրված է սխեմայի պատկերները պարամետրերը:

Կիցքավորման կորերի և շերտադինամիկ հաշվարկների տվյալների հիման վրա պարզարանված են մետաղի պատկերությունը պայմանավորող մակերեսային օքսիդային շերտերի բնույթն ու առաջացման պայմանները:

INVESTIGATION OF THE PASSIVITY OF CARBON STEEL IN
CONCENTRATED ALKALINE SOLUTIONS

V. N. OVCHIYAN and S. S. VOSKANIAN

The dependence of the carbon steel corrosion rate on the potential (a full anodic potentiostatic curve) in 7,5 N aqueous solution of NaOH at 20°C has been investigated and the parameters of the passive condition of the system have been determined.

The nature and conditions of surface oxide layer formation causing metal passivity have been found on the basis of charging curves and data obtained from thermodynamic calculations.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Б. Н. Кабанов, Д. И. Лейкис, ЖФХ, 20, вып. 9, 995 (1946).
2. Б. Н. Кабанов, Д. И. Лейкис, ДАН СССР, 58, 1685 (1947).
3. Б. Н. Кабанов, Тр. III совещания по электрохимии, Изд. АН СССР, М., 1953, стр. 138.
4. Ф. Ф. Файзуллин, Э. Д. Кочман, А. И. Туришов, Уч. зап. Казанского гос. ун-та, 5, 77 (1956).
5. М. Н. Ронжин, А. И. Голубев, Коррозия металлов и сплавов, Сб. № 2, Изд. «Металлургия», М., 1965, стр. 166.
6. Б. Н. Кабанов, Электрохимия металлов и адсорбция, Изд. «Наука», М., 1966, стр. 162.
7. В. В. Лосев, Б. Н. Кабанов, ЖФХ, 28, вып. 5, 824 (1954).
8. Ю. Р. Эванс, Коррозия и окисление металлов, Машгиз, М., 1962, стр. 415.
9. G. Grube, H. Gmelin, Z. Elektrochem., 26, 459 (1920).
10. Н. Д. Томашов, Г. П. Чернова, Пассивность и защита металлов от коррозии, Изд. «Наука», М., 1965, стр. 45.
11. Н. Д. Томашов, Г. П. Чернова, Коррозия и коррозионностойкие сплавы, Изд. «Металлургия», М., 1973, стр. 41.
12. В. М. Латимер, Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах, ИЛ, М., 1954.
13. M. Nagayama, M. Cohen, J. Electrochem. Soc., 109, № 9, 781 (1962).
14. J. Maule, M. Pryor, J. Chem. Soc., 1949, 1831.
15. J. Maule et al., J. Chem. Soc., 1950, 3229.