

Я. Я. Эзау

ВЛИЯНИЕ СМЕСЕЙ ХЛОРИДА ОЛОВА (ІУ) И СЕРУСОДЕРЖАЩИХ ВЕЩЕСТВ НА КОРРОЗИЮ ЖЕЛЕЗА И УГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ В АЗОТНОЙ КИСЛОТЕ

В наших работах [1] показано, что тормозящее действие тиомочевины и роданид-ионов на коррозию железа в растворах HNO_3 значительно возрастает в условиях катодной поляризации. Но серусодержащие вещества способствуют наводороживанию металлов, что нежелательно. Поэтому представляло интерес выяснить влияние катиона металла, который мог бы конкурировать в катодном процессе с ионами H_3O^+ , на ингибирующее действие серусодержащих добавок.

Исследования проводились с железом Армко и ст.45 (именуемыми в дальнейшем соответственно железом и сталью) в 1 и 2 н растворах HNO_3 . В качестве добавок к раствору кислоты применялись тиомочевина, роданид калия и хлорид олова (ІУ).

Для коррозионных измерений из металлов готовились круглые пластинки, к которым припаивался медный проводник для крепления образца и измерения электродного потенциала. Часть проводника, погружаемая в раствор кислоты, одна из сторон и боковая поверхность пластины покрывались бакелитовым лаком.

Обработка рабочей поверхности образцов до опыта проводилась по общепринятой методике. По разности двух взвешиваний (до и после опыта) на аналитических весах рассчитывалась скорость коррозии. Отклонения от средней арифметической не превышали 10%.

Поляризационные кривые снимались в U-образной ячейке на потенциостатической установке с электронно-механическим регулирующим устройством. Все кривые снимались от большего катодного тока к меньшему, путем последовательного снижения отрицательной (при катодной поляризации) или повышения положительной величины электродного потенциала на

Табл.1. Скорость коррозии в растворах HNO_3 с различными добавками

| Добавка, ммоль/л | Скорость коррозии, г/м ² ·ч | | | |
|----------------------------------|--|--------------------|--------------------|--------------------|
| | Железо | | Сталь | |
| | 1 н HNO_3 | 2 н HNO_3 | 1 н HNO_3 | 2 н HNO_3 |
| Отсутствует | 1200 | 2500 | 1200 | 2500 |
| SnCl_4 - 5,0 | 1000 | 1400 | 700 | 1200 |
| KSCN - 0,5 | 1100 | - | 23 | - |
| KSCN - 1,0 | - | 1500 | - | 1000 |
| $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ - 5,0 | 1100 | 3800 | 98 | 1300 |
| SnCl_4 - 5,0 | 6,4 | - | 440 | - |
| KSCN - 0,5 | | | | |
| SnCl_4 - 5,0 | - | 19 | - | 700 |
| KSCN - 1,0 | | | | |
| SnCl_4 - 5,0 | 2,6 | 5,7 | 7,5 | 10 |
| $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ - 5,0 | | | | |

50 мв. При каждом значении потенциала электрод выдерживался 2 мин.

Исследуемый электрод представлял собой стержень цилиндрической формы диаметром 7--8 мм. Рабочей поверхностью служило основание цилиндра ($S = 0,5 - 0,6 \text{ см}^2$); остальная его часть и место соединения с проводником изолировались бакелитовым лаком и полихлорвиниловой трубкой. Все опыты термостатировались и проводились при $t = 25^\circ\text{C}$. В качестве электрода сравнения использовался каломельный электрод. (В работе значения электродных потенциалов даны по водородной шкале).

Из данных, представленных в табл.1, видно, что добавка SnCl_4 незначительно влияет на скорость коррозии железа в 1 н HNO_3 , но уменьшает скорость растворения стали почти в 2 раза. В 2 н HNO_3 эта добавка тормозит коррозию железа и стали примерно одинаково.

Смесь SnCl_4 и KSCN уменьшает скорость коррозии железа в 1 и 2 н HNO_3 соответственно в 180 и 134 раза. Каждая же из добавок в отдельности действует или слабо (2 н HNO_3), или совсем не оказывает защитного действия.

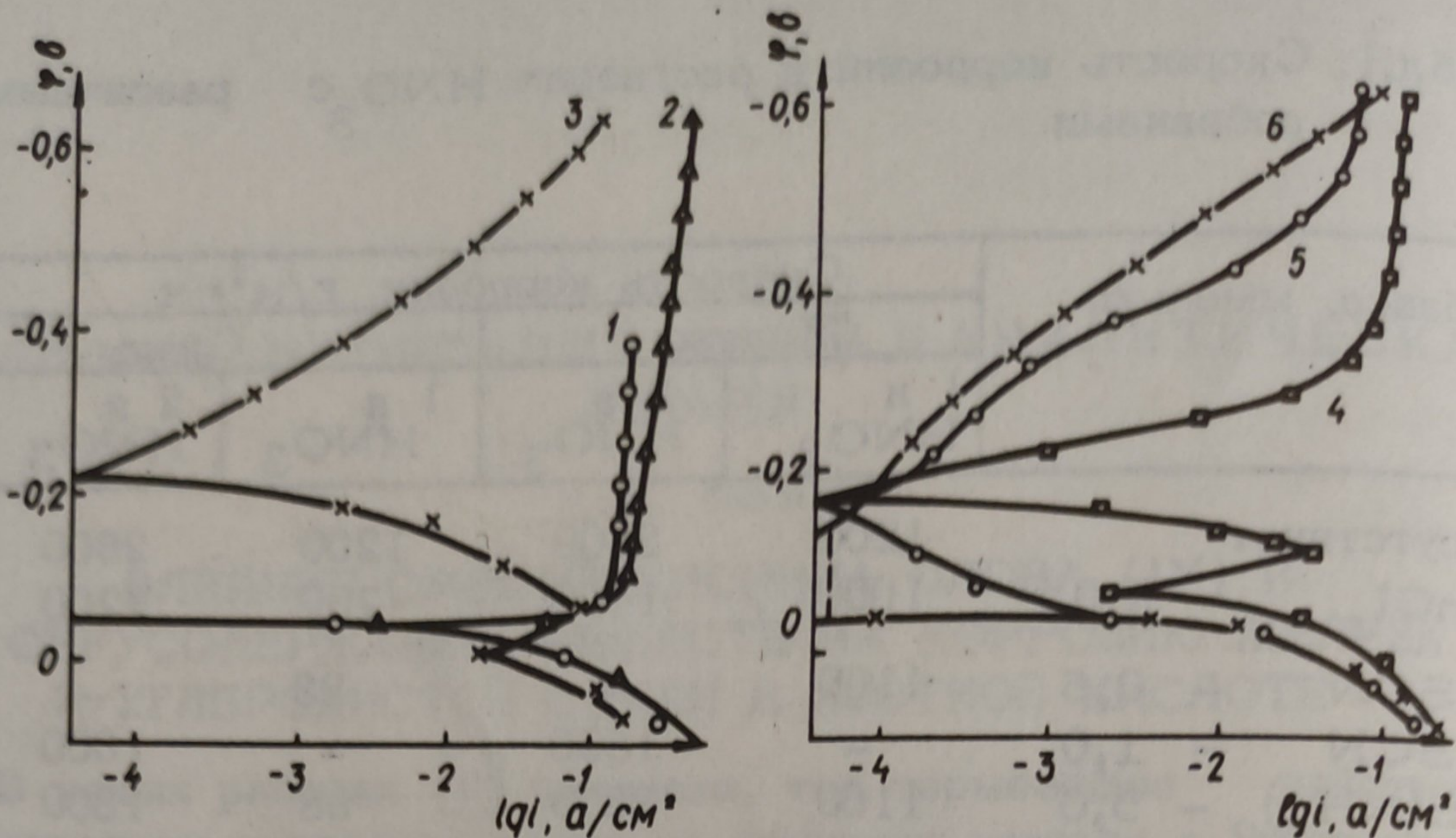


Рис. 1. Кривые катодной и анодной поляризации железа в 1 н HNO_3 (1) и с добавками: 5SnCl_4 (2); $0,5\text{KSCN}$ (3); $5\text{SnCl}_4 + 0,5\text{KSCN}$ (4); $5\text{SnCl}_4 + 5\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ (5); $1 \text{ ммоль/л } \text{CS}(\text{NH}_2)_2$ (6).

Скорость коррозии стали в 1 н HNO_3 с добавкой смеси $\text{SnCl}_4 + \text{KSCN}$ даже больше, чем при добавлении только KSCN . Добавление SnCl_4 к 2 н раствору HNO_3 , содержащему роданид-ионы, несколько увеличивает их защитное действие, однако скорость коррозии остается сравнительно высокой. Смесь тиомочевины и SnCl_4 оказывает высокое защитное действие в 1 и 2 н HNO_3 как на железных, так и на стальных образцах.

Катодные и анодные кривые 1 и 2 (рис.1) свидетельствуют об отсутствии какого-либо влияния катионов Sn^{4+} на катодный и анодный процессы, протекающие на железном электроде в 1 н HNO_3 . В присутствии же роданид-ионов (кривая 3) перенапряжение катодной реакции значительно возрастает, в то время как введение в данный раствор катионов Sn^{4+} заметно его снижает (кривая 4) и смещает электродный потенциал железа в условиях без наложения тока в сторону менее отрицательных значений. При плотностях катодного тока $> 10^{-3} \text{ а/см}^2$ уменьшение перенапряжения катодной реакции отмечается и в 1 н HNO_3 , содержащей смесь SnCl_4 и $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ (кривая 5) по сравнению с раствором, имеющим в качестве добавки толь-

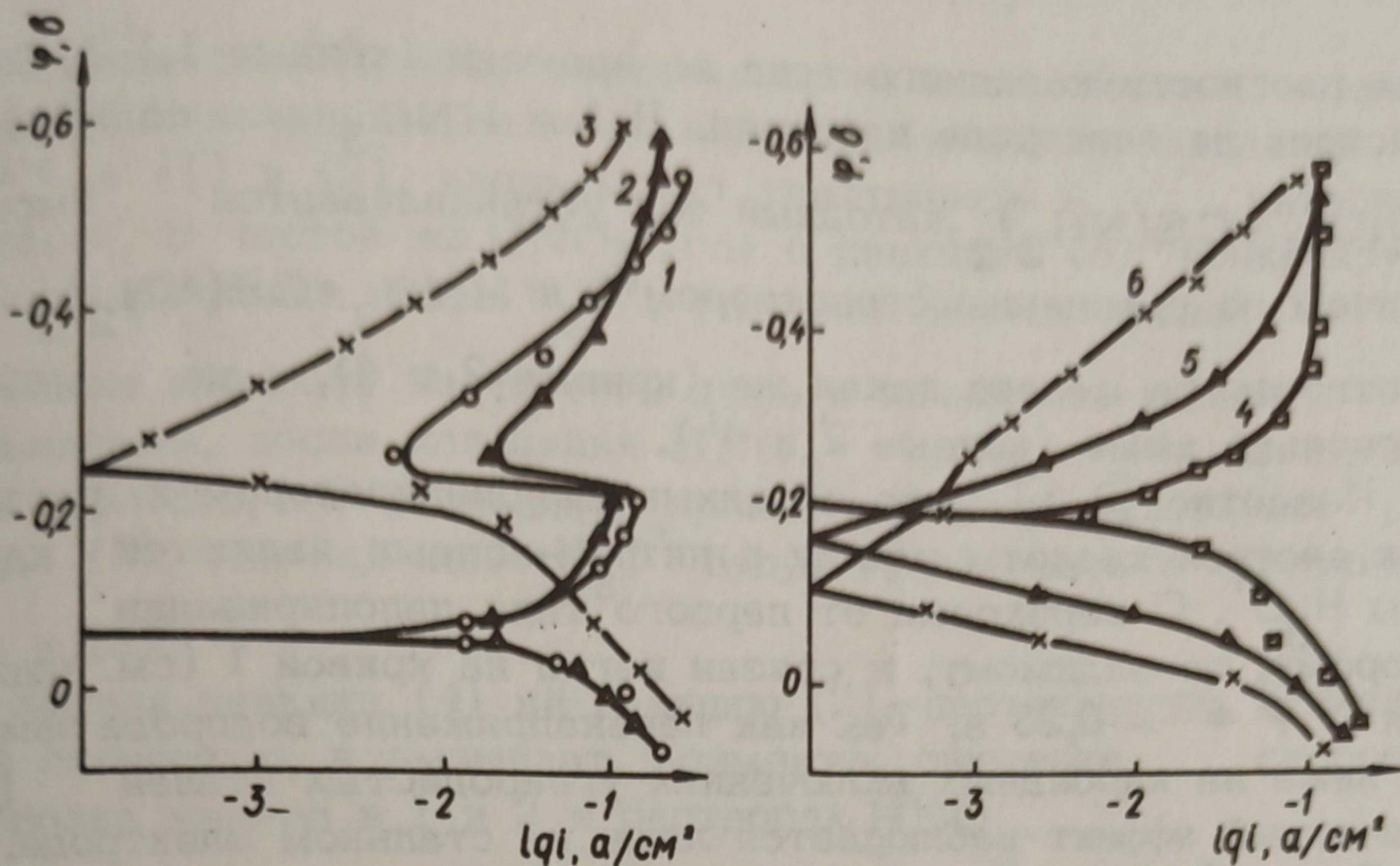


Рис. 2. Кривые катодной и анодной поляризации стали в 1 н HNO_3 (1) и с добавками: 5SnCl_4 (2); $0,5\text{KSCN}$ (3); $5\text{SnCl}_4 + 0,5\text{KSCN}$ (4); $5\text{SnCl}_4 + 1\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ (5); 1 ммоль/л $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ (6).

ко тиомочевину (кривая 6). Участки рассматриваемых кривых, отвечающие $i_k \leq 10^{-3}$ а/см², а также значения электродных потенциалов в условиях саморастворения совпадают. Данные рис.2 показывают, что при катодной поляризации стали в 1 н растворе HNO_3 содержащем SnCl_4 , присутствие SCN^- - ионов

сравнительно мало влияет на скорость катодной реакции (кривые 2 и 4). На кривой 4 более четко виден участок предельного тока и отсутствует максимум тока при $\psi = -0,25$ в., имеющийся на кривой 2. Потенциал стали в 1 н HNO_3 с добавкой смеси SnCl_4 и KSCN в условиях саморастворения смещен на $0,05$ в в область менее отрицательных значений по сравнению с $\psi_{\text{кор}}$ в том же растворе, но без SnCl_4 .

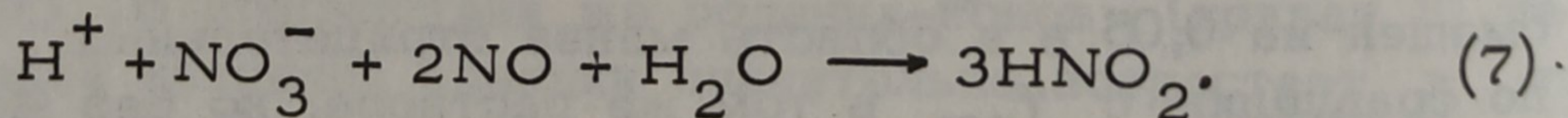
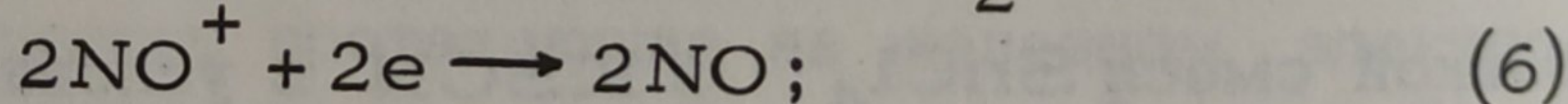
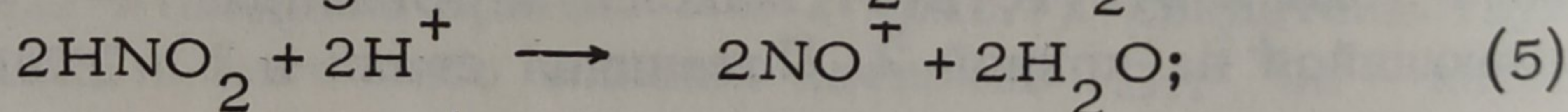
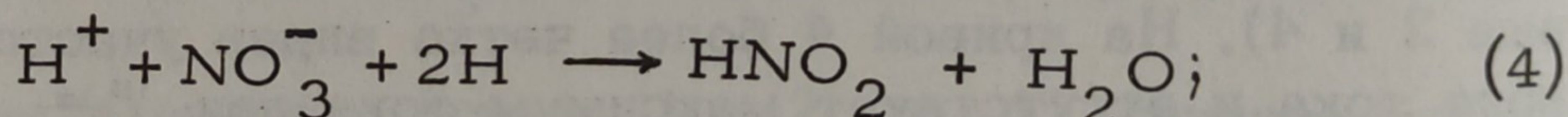
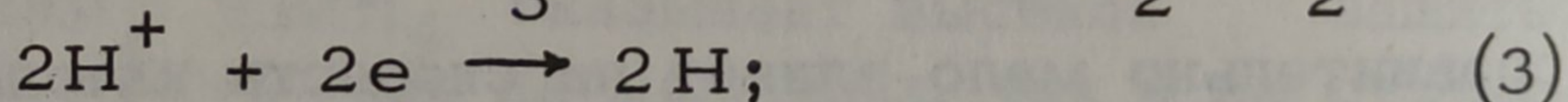
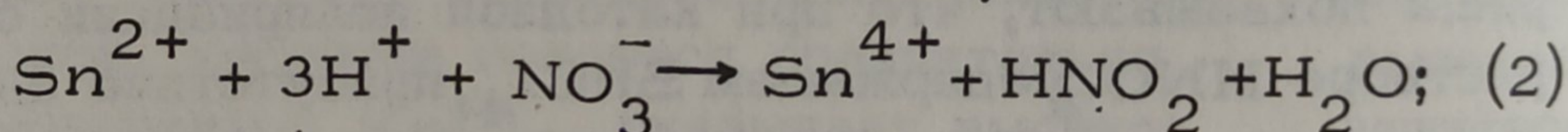
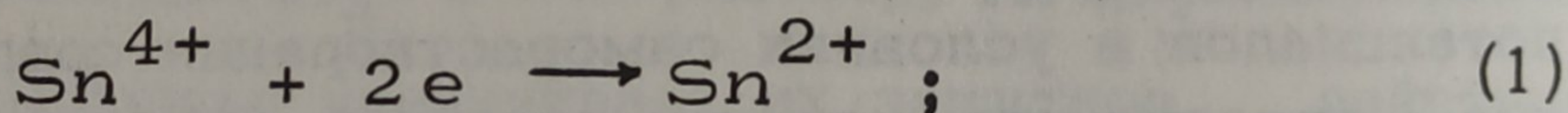
Сравнение кривых 5 и 6 (см. рис.2) показывает, что добавка ионов Sn^{4+} в раствор 1 н HNO_3 , содержащий $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$, уменьшает перенапряжение катодной реакции на стали. Увеличение скорости катодной реакции в присутствии катионов Sn^{4+} подтверждают также данные рис.3. При потенциале $0,25$ в в 1 н HNO_3 с добавкой $\text{SnCl}_4 + \text{KSCN}$ наблюдается увеличе-

ние плотности катодного тока во времени (кривые 1,1'), более быстрое на электроде из стали. В 1 и HNO_3 , содержащем $\text{SnCl}_4 + \text{CS}(\text{NH}_2)_2$, катодный ток устанавливается быстро, причем по сравнению с раствором 1 и $\text{HNO}_3 + \text{CS}(\text{NH}_2)_2$ его плотность на железе такая же (кривые 2 и 4), а на стали несколько выше (кривые 2' и 4').

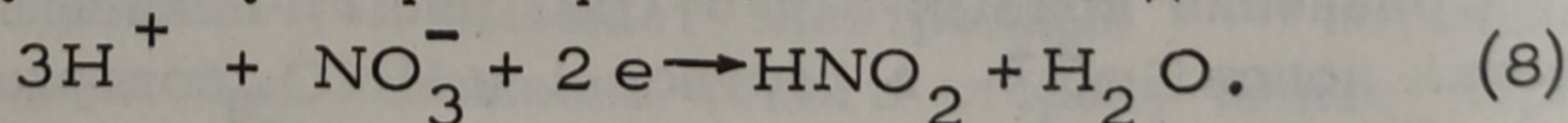
Известно [2, 3], что катодным деполяризатором в растворах азотной кислоты наряду с нитрат-ионами являются катионы H_3O^+ . С переходом от первого типа деполяризации ко второму, по-видимому, и связан изгиб на кривой 1 (см. рис. 2) при $\varphi = -0,25$ в. Так как перенапряжение водорода заметно ниже на карбидных включениях углеродистых сталей [3], указанный эффект наблюдается лишь на стальном электроде.

В растворах же $\text{HNO}_3 + \text{SnCl}_4$ подвергаться восстановлению наряду с нитрат-ионами будут, по-видимому, не ионы H_3O^+ , а ионы Sn^{4+} . Но в растворах HNO_3 без серусодержащих добавок восстановление Sn^{4+} ионов будет происходить, очевидно, лишь в начальный момент.

В рассматриваемых условиях, согласно [4], катодный процесс может включать следующие реакции:



В обоих случаях суммарная реакция имеет вид



Суммарная реакция (8), как известно [4], лимитируется скоростью реакций (5) и (6) или десорбции NO , а при растворении железа, по-видимому, скоростью десорбции комплексных ионов $[\text{Fe}(\text{NO})]^{2+}$, образующихся в приэлектродном слое при взаимодействии катионов Fe^{2+} с окисью азота.

Катионы Sn^{4+} , восстанавливаясь на поверхности металла до Sn^{2+} в начальный момент коррозии, а затем окисляясь до Sn^{4+} в (1) и (2), вновь могут участвовать в катодном процессе. В чистой же HNO_3 , где с реакцией (8) конкурирует реакция разрядки ионов H_3O^+ , удельный вес последней в катодном процессе значителен лишь в начальный момент. В дальнейшем, после появления HNO_2 (реакция (4)) в катодном процессе, по-видимому, преимущественно протекает реакция (8), так как ионы H_3O^+ будут участвовать в реакциях (4) и (5).

Замена реакции (4) на реакцию (2), протекающую с меньшей скоростью, и вызывает, возможно, снижение скорости коррозии железа в 1 и 2 н растворах HNO_3 .

Как показано в [1], тормозящее действие SCN^- -ионов и тиомочевины на коррозию железа и углеродистой стали в растворах HNO_3 проявляется по достижении некоторой критической концентрации ($C_{\text{кр}}$). Лишь в этом случае ионы SCN^- и HS^- , образующиеся при распаде тиомочевины, вытесняя с поверхности металла NO_3^- -ионы и хемосорбируясь на ней, вызывают перестройку двойного электрического слоя [5]. В указанных условиях (вследствие перезарядки поверхности металла уменьшается концентрация NO_3^- -ионов в приэлектродном слое) реакция (8), по-видимому, затруднена, и преимущественной в катодном процессе будет водородная деполяризация. Последнее подтверждается значением φ_c железа и стали в 1 н $\text{HNO}_3 + \text{KSCN}$ или $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ (он близок к φ_c железа в 2 н H_2SO_4), наклоном катодных кривых 3,6 (см. рис. 1, 2) и наводороживанием железа в указанных растворах [6]. $C_{\text{кр}}$ SCN^- -ионов или тиомочевины значительно снижается под действием кратковременной (3–5 с) катодной поляризации железа током плотностью не ниже предельного катодного тока ($i_{\text{ПК}}$) в чистой 1 н HNO_3 . Это может быть объяснено тем, что по достижении $i_{\text{ПК}}$ за счет реакции (8) резко уменьшается концентрация NO_3^- -ионов в приэлектродном слое. В таких условиях перестройка двойного электрического слоя и замена в катодном процессе реакции (8) на водородную деполяризацию может произойти и при концентрации серосодержащей добавки $C_{\text{кр}}$.

Влиянием катодной поляризации можно объяснить низкое значение скорости коррозии в 1 н $\text{HNO}_3 + \text{KSCN}$, найденное из поляризационных кривых 3 (см. рис.1) по сравнению со скоростью коррозии в условиях саморастворения (см.табл.1). Если же в последнем случае скорость коррозии определять после кратковременной (3--5 с) катодной поляризации током $\approx i_{\text{ПК}}$, то отмечается удовлетворительное совпадение с результатами электрохимических измерений.

Точки перегиба на кривых 4 (см. рис.1 и 2) отвечают, вероятно, потенциалу, при котором происходит замена процесса восстановления HNO_3 преимущественным восстановлением катионов Sn^{4+} . При этом образующаяся в результате реакции (2) азотистая кислота будет, по-видимому, в значительной мере расходоваться на окисление роданид-ионов или тиомочевины.

Такое предположение подтверждается снижением защитного действия SCN^- ионов при растворении стали в 1 н $\text{HNO}_3 + \text{SnCl}_4 + \text{KSCN}$ (см. табл.1), а также быстрым ростом во времени поляризующего тока при $\varphi = -0,25$ в (см. рис.3, кривая 1). На железном электроде данный эффект проявляется слабее, возможно, из-за меньшей скорости реакций (1) и (2).

В результате взаимодействия тиомочевины с HNO_2 у поверхности металла будет поддерживаться определенная концентрация HS^- ионов. Последние совместно с нераспавши-

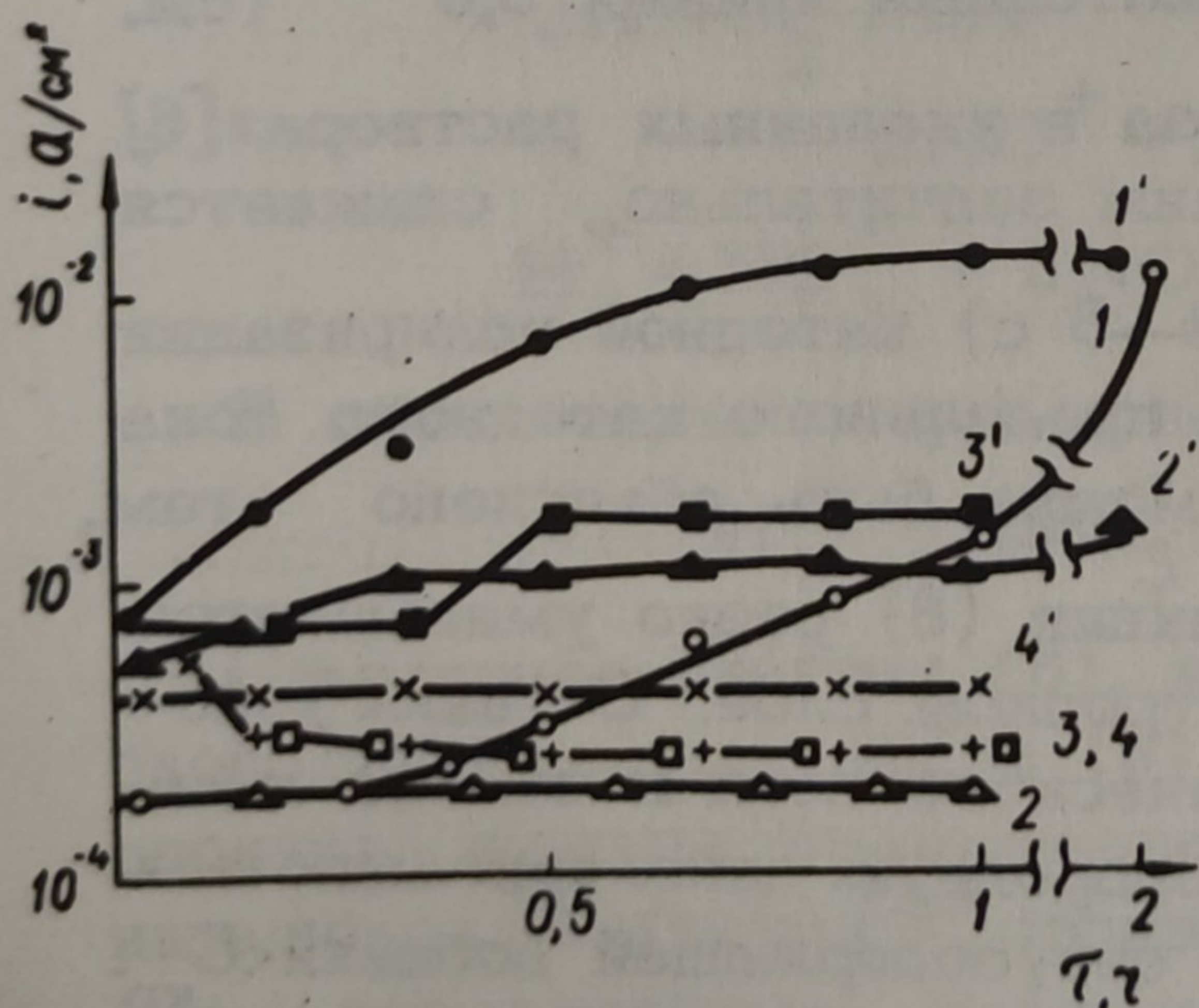


Рис. 3. Изменение катодного тока во времени при $\varphi = -0,25$ в на железном (1,2,3,4) и стальном (1',2',3',4') электродах в 1 н HNO_3 с добавками: $5 \text{SnCl}_4 + 0,5 \text{KSCN}$ (1,1'); $5 \text{SnCl}_4 + 5$ (2) и 1 ммоль/л $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ (2'); $0,5 \text{KSCN}$ (3,3'); $5 \text{CS}(\text{NH}_2)_2$ (4); и 1 ммоль/л $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ (4').

мися молекулами тиомочевины сильно тормозят коррозию железа и углеродистой стали в растворах HNO_3 [1]. Поэтому при катодной поляризации железа добавка SnCl_4 к 1 н раствору HNO_3 , содержащему тиомочевину (см. рис.1, кривая 5), в отличие от растворов кислоты с KSCN (кривая 4) незначительно ускоряет катодный процесс.

На электроде же из стали вследствие большей скорости реакций (1) и (2) и меньшей концентрации тиомочевины ее защитное действие, а следовательно, и перенапряжение катодного процесса будут снижаться за счет частичного окисления HS^- -ионов азотистой кислотой. Этим и следует объяснить значительное увеличение скорости катодного процесса на стали добавкой SnCl_4 к 1 н $\text{HNO}_3 + \text{CS}(\text{NH}_2)_2$ (см. рис.2, кривая 5).

Л и т е р а т у р а

1. Парфенов Г.С., Эзау Я.Я. — Уч.зап. ОГПИ им. А.М.Горького. Омск, 1967, 26.
2. Ожнин И. — ЖПХ, 1951, 24, 2; Тр. Московск. ин-та хим.машиностр., 1960, 22, 7.
3. Миролубов Е.Н. Травление и обезжиривание труб из стали и сплавов. Сб.статей. М., 1967.
4. Schmid G., Krichel G. — Ber. der Bunsengesellschaft, 1964, 68, 677.
5. Иофа З.А., Хо-Нгок-Ба, Васильева М.К. — ЖФХ, 1965, 39, 9.
6. Парфенов Г.С., Эзау Я.Я., Абросимова Г.П. — ФХММ, 1968, 4, 51.