

УДК 620.193.013

А.А.Демьянец, Я.Я.Эзау

ВЛИЯНИЕ ХЛОРИД-ИОНОВ НА КОРРОЗИОННОЕ
И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ЖЕЛЕЗА
И УГЛЕРОДИСТЫХ СТАЛЕЙ В АЗОТНОЙ КИСЛОТЕ

Коррозионное и электрохимическое поведение железа и углеродистых сталей в окислительных и неокислительных кислотах и влияние на эти процессы содержания углерода изучалось рядом авторов [1-9].

В этих работах исследовалось главным образом поведение указанных металлов в чистых кислотах. Менее изучено воздействие состава сплава на его поведение в условиях катодной поляризации в смесях указанных кислот.

Основная задача нашей работы – сравнить поведение различных углеродистых сталей при катодной поляризации в 1 н HNO_3 в присутствии хлорид-ионов.

Исследования проводились со сталями промышленного производства, состав которых (по данным химического анализа заводских лабораторий) приводится в табл. 1.

С целью гомогенизации структуры стали были подвергнуты диффузионному отжигу ($t = 950^\circ\text{C}$, время выдержки из расчета 30 мин на 1 см толщины образца, охлаждение вместе с печью) и последующей нормализации (условия те же, но охлаждение на воздухе) [10].

Для коррозионных исследований гравитационным методом изготавливались образцы с рабочей поверхностью $3,80\text{ см}^2$, боковая поверхность которых изолировалась эпоксидной смолой. Обработанные по общепринятой методике для коррозионных исследований образцы взвешивались на аналитических весах и помещались в термостатированные ($25^\circ\text{C} \pm 0,5^\circ$) химические стаканы, закрытые пробками из полиметилметакрилата. В качестве коррозионной среды применялись 1 н HNO_3 , 0,5 н HNO_3 и смеси этих растворов: 1 н $\text{HNO}_3 + 1$ н HCl (100:1); 1 н $\text{HNO}_3 + 1$ н HCl (10:1); 1 н $\text{HNO}_3 + 1$ н HCl (1:1). Растворы кислот готовились на бидистилляте из концентрированных растворов кислот следующих марок: азотная – ОСЧ-11-

Таблица 1. Химический состав сталей

Марка стали	Содержание элементов, %							
	C	Cr	Si	P	S	Mn	Cu	Ni
Железо-армко	0,03	-	0,18	0,01	0,015	0,10	0,13	-
Сталь 45	0,44	0,23	0,34	0,013	0,02	0,69	0,13	0,26
Сталь У7А	0,70	0,11	0,28	0,013	0,008	0,26	0,10	0,09
Сталь У10А	0,98	0,12	0,25	0,03	0,02	0,26	0,20	0,20

-3; соляная - ОСЧ-7-4. Объем электролита во всех стаканах был постоянным и составлял 18 мл на 1 см² рабочей поверхности образца. Продолжительность опыта - 1 ч. После опыта с рабочей поверхности образцов струей воды и жесткой кистью тщательно удалялись продукты коррозии, образцы высушивали фильтровальной бумагой и помещали в эксикатор. Через 24 ч проводили взвешивание. Все опыты ставились не менее чем в трех повторностях.

Потенциодинамические катодные кривые снимали со скоростью 12 В/ч на электродах с рабочей поверхностью $S = 0,50 \text{ см}^2$ в U-образной ячейке, помещенной в термостат ($t = 25^\circ\text{C} \pm 0,5^\circ$), с помощью потенциостата П-5827. Значения потенциалов даны по водородной шкале.

Результаты измерения скорости коррозии железа и углеродистых сталей гравитационным методом показывают (табл. 2), что в 1 н HNO₃ скорость коррозии различных сталей практически одинакова и в сотни раз больше скорости коррозии этих же образцов в 1 н HCl.

Это объясняется тем, что в окислительной кислоте (HNO₃) скорость коррозии контролируется процессом восстановления ионов NO₃⁻, протекающим по аутокаталитическому механизму [3], а в неокислительной кислоте (HCl) скорость коррозии лимитируется процессом восстановления ионов гидроксония H₃O⁺. При добавлении к азотной кислоте хлорид-ионов скорость коррозии уменьшается. Если в растворе 1 н HNO₃+1 н HCl (100;1) снижение скорости коррозии незначительно, то в растворе 1 н

Таблица 2. Скорость коррозии металлов, г/м², ч

Марка стали	Состав коррозионной среды					
	1 н HNO ₃	0,5 н HNO ₃	1 н HNO ₃ + 1 н HCl 100:1	1 н HNO ₃ + 1 н HCl 10:1	1 н HNO ₃ + 1 н HCl 1:1	1 н HCl
Железо- армко	1050	550	980	770	4	5
Сталь 45	1030	550	960	450	8	4
Сталь У7А	1060	550	950	550	19	4,5
Сталь У10А	1070	540	1010	95	23	5

$\text{HNO}_3 + 1\text{n HCl}$ (10:1) она уменьшается почти в 2 раза, а у стали У10А – почти в 10 раз. Это, вероятно, связано с адсорбцией хлорид-ионов, что и приводит к торможению процесса восстановления HNO_3 . В растворе 1н $\text{HNO}_3 + 1\text{н HCl}$ (10:1) у стали 45 наблюдается неравномерное растворение рабочей поверхности образцов.

У железа-армко в смеси 1н $\text{HNO}_3 + 1\text{н HCl}$ (1:1) скорость коррозии практически равна скорости в 1н HCl , а у остальных сталей она несколько выше; причем с увеличением содержания углерода в стали скорость коррозии возрастает, что согласуется с результатами работы [4].

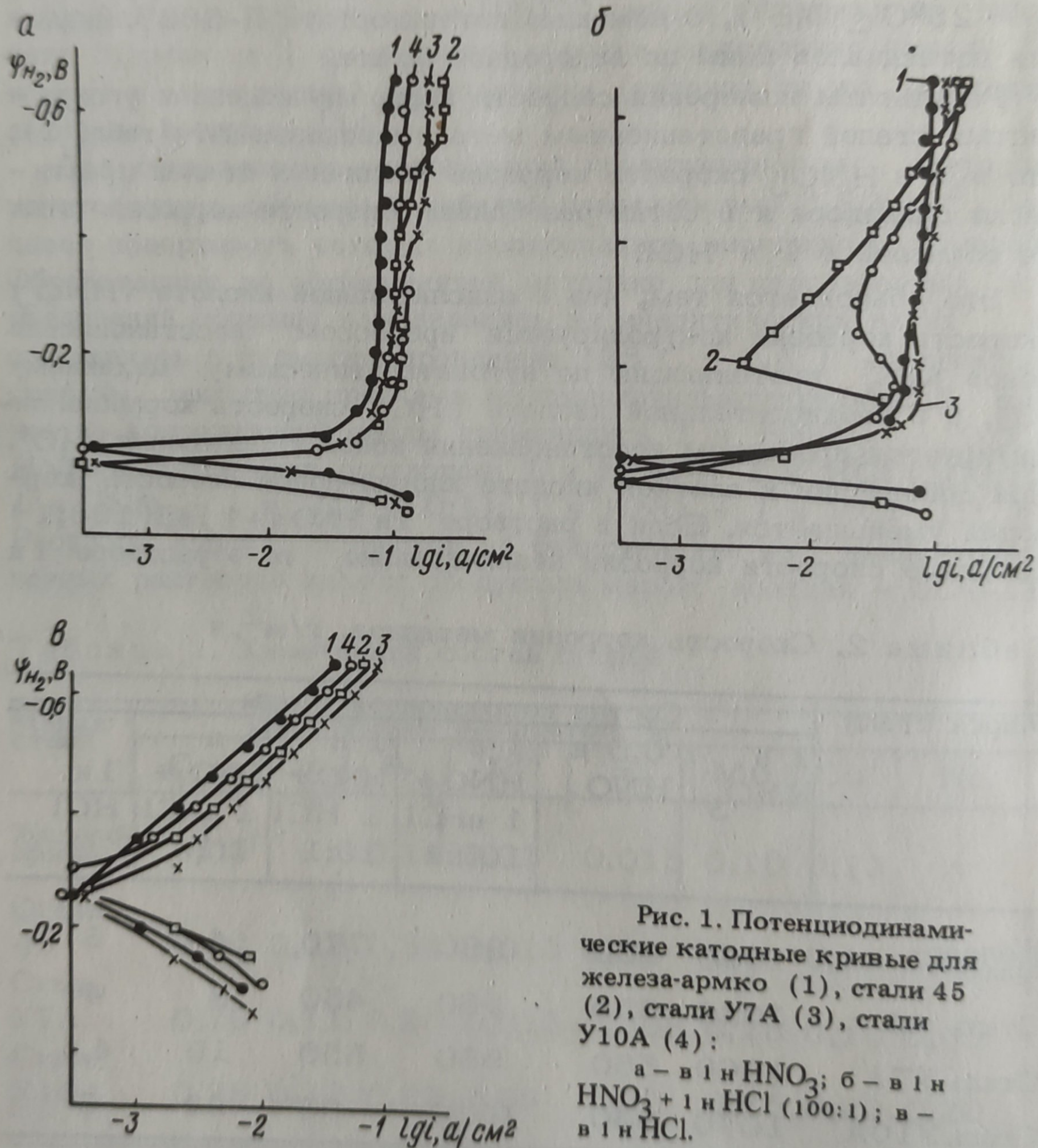


Рис. 1. Потенциодинамические катодные кривые для железа-армко (1), стали 45 (2), стали У7А (3), стали У10А (4):
 а – в 1н HNO_3 ; б – в 1н $\text{HNO}_3 + 1\text{н HCl}$ (100:1); в – в 1н HCl .

Таблица 3. Изменение электродных потенциалов φ_{H_2} (В) во времени

Марка стали	Время, мин	Коррозионная среда				
		1н HNO ₃	1н HNO ₃ + 1н HCl (100:1)	1н HNO ₃ + 1н HCl (10:1)	1н HNO ₃ + 1н HCl (1:1)	1н HCl
Железо-армко	0	0,020	0,060	0,135	0,185	0,265
	10	0,035	0,060	0,090	0,240	0,265
	20	0,055	0,070	0,100	0,235	0,265
	30	0,095	0,080	0,110	0,230	0,265
	40	0,095	0,090	0,120	0,225	0,265
	50	0,095	0,100	0,120	0,225	0,265
	60	0,095	0,100	0,135	0,220	0,260
Сталь 45	0	0,035	0,070	0,140	0,200	0,265
	10	0,040	0,090	0,070	0,200	0,265
	20	0,065	0,090	0,070	0,195	0,230
	30	0,080	0,090	0,070	0,185	0,230
	40	0,080	0,080	0,080	0,185	0,230
	50	0,085	0,080	0,080	0,185	0,230
	60	0,085	0,080	0,080	0,180	0,230
Сталь У7А	0	0,045	0,050	0,100	0,175	0,220
	10	0,075	0,090	0,080	0,180	0,235
	20	0,075	0,090	0,090	0,175	0,235
	30	0,070	0,080	0,100	0,175	0,230
	40	0,065	0,080	0,110	0,175	0,230
	50	0,060	0,075	0,110	0,175	0,225
	60	0,055	0,080	0,110	0,175	0,225
Сталь У10А	0	0,055	0,050	0,200	0,250	0,255
	10	0,085	0,090	0,195	0,240	0,260
	20	0,085	0,090	0,195	0,230	0,255
	30	0,085	0,190	0,195	0,225	0,255
	40	0,070	0,080	0,170	0,225	0,255
	50	0,065	0,080	0,160	0,225	0,255
	60	0,055	0,070	0,140	0,220	0,255

Электродные потенциалы (табл. 3) у всех сталей в 1н HNO_3 во времени заметно "разблагораживаются". При увеличении концентрации хлорид-ионов в растворе азотной кислоты значения потенциалов приближаются к значениям последних в чистой соляной кислоте. Характер изменения потенциалов хорошо согласуется с данными табл. 2.

При значениях потенциала $\varphi_{\text{H}_2} = -0,5$ В потенциодинамические катодные кривые, снятые в 1н HNO_3 (рис. 1,а), параллельны. Это свидетельствует о том, что предельный катодный ток для разных сталей различен, а скорость коррозии в данном случае лимитируется скоростью диффузии деполяризатора. Однако на стали 45 (кр. 2, рис. 1,а) при потенциале $\varphi_{\text{H}_2} = -0,5$ В наблюдается некоторое изменение наклона кривой. Еще более сильно он выражен у этой же стали и у стали У10А в смеси 1н HNO_3 + 1н HCl (100:1) (рис. 1,б). Угол наклона кривой такой же, как и в чистой соляной кислоте. Следовательно, ионы хлора способствуют водородной деполяризации.

Катодные кривые, снятые в 1н HCl (рис. 1,в), идут параллельно. Значит, перенапряжение выделения водорода у различных сталей неодинаково.

Таким образом, показано, что скорость коррозии железа-армко и углеродистых сталей в 1н HNO_3 и 1н HCl кислотах различна. Это объясняется неодинаковым механизмом катодной реакции. В 1н HNO_3 изменение количества содержания углерода в сталях на скорость коррозии не влияет. Однако в присутствии хлорид-ионов это влияние становится заметным. Хлорид-ионы способствуют водородной деполяризации и тормозят восстановление азотной кислоты.

Л и т е р а т у р а

1. Томашов Н.Д. Теория коррозии и защиты металлов. - М., 1958.
2. Томашов Н.Д., Чернова Г.П. Пассивность и защита металлов от коррозии. - М., 1965.
3. Эванс Ю.Р. Коррозия и окисление металлов. - М., 1962.
4. Томашов Н.Д., Стрекалов П.В. Скорость коррозии железоуглеродистых сплавов в кислотах. - Изв. высш. уч. зав. Сер. Черная металлургия. М., 1960, 11, с. 143-148.
5. Окнин И.В. Коррозия железа в растворах азотной кислоты при катодной и анодной поляризации. - Тр. Моск. ин-та хим. маш., 1960, 22, с. 7-39.
6. Окнин И.В. К изучению кинетики анодного растворения металла и окисления среды в системе железо-раство-

ры азотной кислоты. - Тр. Моск. ин-та хим. маш., 1964, 28, с. 3-20. 7. Бонхеффер К.Ф. Об активации пассивного железа. - Тр. IY совещ. по электрохимии. М., 1959, с. 579 - 593. 8. Швабе К., Зушке Х.Д., Тиме М. Состояние исследований в области теории пассивации металлов в ГДР. - Защита металлов, 1974, 10, с. 491-507. 9. Фрейман Л. И., Макаров В.А., Брыксин И.Г. Потенциостатические методы в коррозионных исследованиях и электрохимической защите. - Л., 1972. 10. Металлография железа: Пер. с англ. Под ред. Ф.Н. Тавадзе. - М., 1972, т. 1, с. 68; т. 3, с. 26-27.