

Я.Я.ЭЗАУ, канд.хим.наук, доц.,
А.А.ДЕМЬЯНЕЦ, канд.хим.наук
(Брестск.пединститут)

КОРРОЗИОННОЕ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ЖЕЛЕЗОУГЛЕРОДИСТЫХ СТАЛЕЙ В СМЕСИ АЗОТНОЙ И СЕРНОЙ КИСЛОТ

Влияние содержания углерода в железоуглеродистых сталях на их коррозионное и электрохимическое поведение в растворах кислот изучалось рядом авторов [1—11]. Но в этих работах исследовалось поведение указанных металлов в чистых кислотах. Данная работа ставит своей целью рассмотреть поведение различных железоуглеродистых сталей в 1 н растворах азотной, серной кислот и их смеси.

Исследовались стали промышленного производства, состав которых (по данным химического анализа заводских лабораторий) приводится в табл.1.

С целью гомогенизации структуры стали были подвергнуты диффузионному отжигу [12].

Коррозионные измерения производились гравитационным методом в термостатированных ($t = 25 \pm 0,5^\circ\text{C}$) химических стаканах на образцах округлой формы с рабочей поверхностью $3,8 \text{ см}^2$. Остальная поверхность образцов и медный проводник, припаянный к металлу, изолировались эпоксидной смолой холодного твердения. В качестве коррозионной среды применялись 1 н растворы азотной и серной кислот и их смесь (1:1). Растворы кислот готовились на бидистилляте из концентрированных растворов кислот следующих марок: азотная — ОСЧ—11—3, серная — ОСЧ—12—4. Объем электролита во всех стаканах был постоянным и составлял 18 мл на 1 см^2 рабочей поверхности образца.

Сразу же после опускания образца в раствор и через каждые 10 мин с помощью микровольтметра относительно каломельного электрода измерялся потенциал металла. Поляризационные измерения проводились в электролитической ячейке на образцах цилиндрической формы с рабочей поверх-

Табл. 1. Химический состав сталей

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

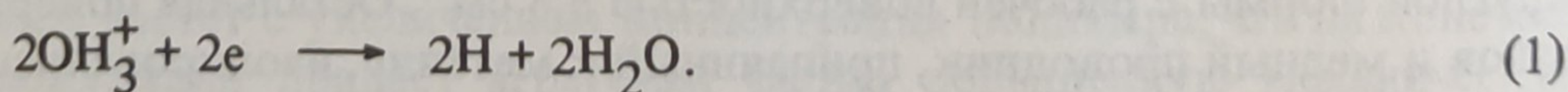
Табл. 2. Скорость коррозии металлов, г/м². ч

Марка	Состав коррозионной среды		
	1 н HNO ₃	1 н HNO ₃ + + 1 н H ₂ SO ₄ (1:1)	1 н H ₂ SO ₄
Железо Армко	1050	730	3
Ст. 45	1030	790	12
Ст. У7А	1060	790	12
Ст. У10А	1070	860	14

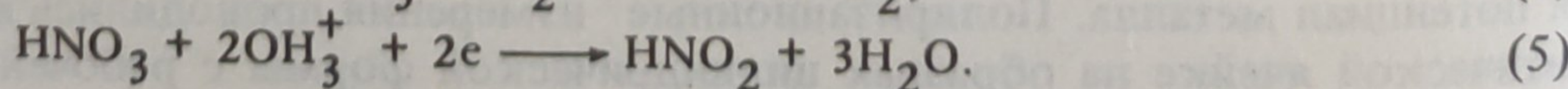
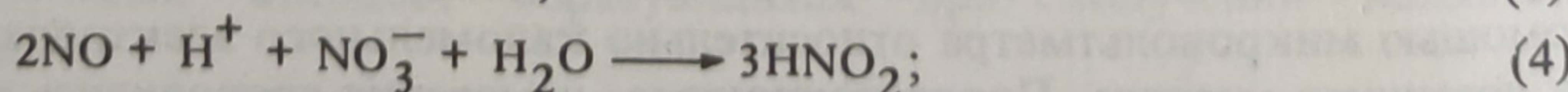
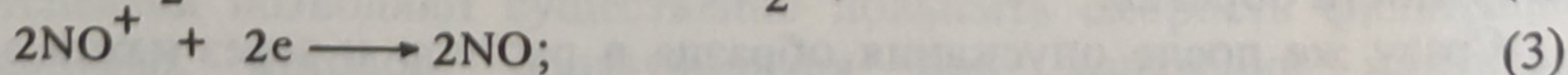
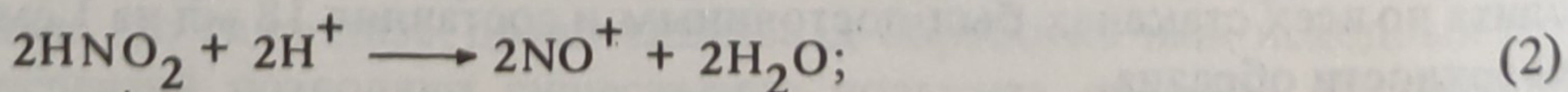
ностью в 0,50 см², с помощью потенциостата П-5827 со скоростью развертки 12 В/ч. Электродные потенциалы в табл. 2 и на рис. даны по водородной шкале.

Результаты коррозионных измерений (табл.2) показывают, что увеличение содержания углерода в сталях практически не влияет на скорость коррозии в 1 н HNO₃, в то время как в 1 н H₂SO₄ она заметно ниже у железа Армко по сравнению со сталями, оставаясь вместе с тем более чем в 100 раз меньше, чем в азотной кислоте.

Столь высокая скорость коррозии железа в растворах азотной кислоты обусловлена аутокаталитическим механизмом ее восстановления [11]. В начальный момент при растворении железа в азотной кислоте, не содержащей HNO₂ (<20%-ной концентрации), на катодных участках происходит восстановление ионов OH₃⁺ в соответствии с уравнением



Частично атомарный водород восстанавливает HNO₃ до HNO₂. С появлением последней в растворе преобладающей в катодном процессе становится реакция восстановления азотной кислоты, протекающая по стадиям:



Г.Шмидом показано, что суммарная реакция (5) является аутокаталитической реакцией первого порядка и ее скорость зависит лишь от концентрации азотистой кислоты в растворе. Последняя в свою очередь в значительной степени обуславливается концентрацией ионов OH_3^+ .

Действительно, результаты коррозионных измерений показывают, что в растворе, содержащем смесь (1:1) 1н растворов HNO_3 и KNO_3 , скорость коррозии железоуглеродистых сталей практически совпадает с такой скоростью их в 0,5н растворе азотной кислоты. Учитывая, что NO в относительно разбавленных растворах HNO_3 в значительной мере связывается ионами Fe^{+2} в комплексный ион $[\text{Fe}(\text{NO})]^{+2}$, роль реакции (4), по-видимому, незначительна. Поэтому концентрация HNO_2 в 1н растворе азотной кислоты будет определяться преимущественно скоростью реакции восстановления HNO_3 атомарным водородом. Этим, возможно, и следует объяснить тот факт, что увеличение концентрации нитрат-ионов при неизменной концентрации ионов OH_3^+ практически не влияет на скорость коррозии железоуглеродистых сталей в 0,5 н растворе HNO_3 .

При восстановлении азотной кислоты железом катодный процесс будет включать две конкурирующие и взаимосвязанные реакции: (1) и (5). С разбавлением кислоты доля реакции (1) будет возрастать, что приведет к снижению скорости коррозии. В случае же раствора, содержащего смесь кислот, по нитрат-ионам произошло разбавление вдвое, в то время как концентрация ионов OH_3^+ близка к их концентрации в 1 н HNO_3 . Так как уменьшение концентрации нитрат-ионов, как было уже показано, не влияет на скорость коррозии углеродистых сталей в 0,5 н HNO_3 , можно предположить, что некоторое снижение скорости коррозии в растворе, содержащем смесь кислот, по сравнению с 1 н HNO_3 связано с уменьшением концентрации ионов OH_3^+ .

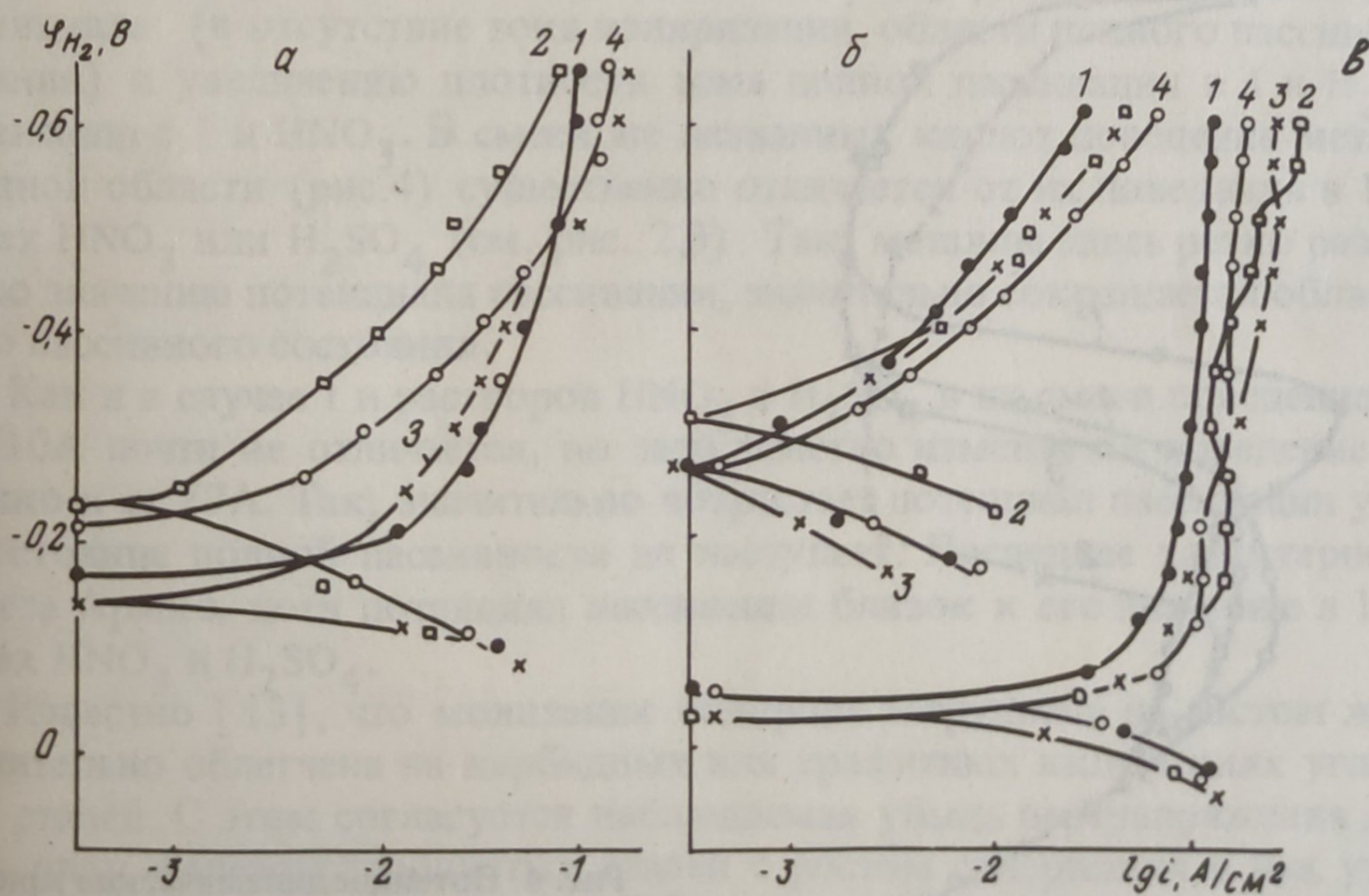


Рис. 1. Потенциметрические кривые катодной поляризации сталей в смеси (1:1) 1н растворов HNO_3 и H_2SO_4 (а); 1н H_2SO_4 (б) и 1н HNO_3 (в).

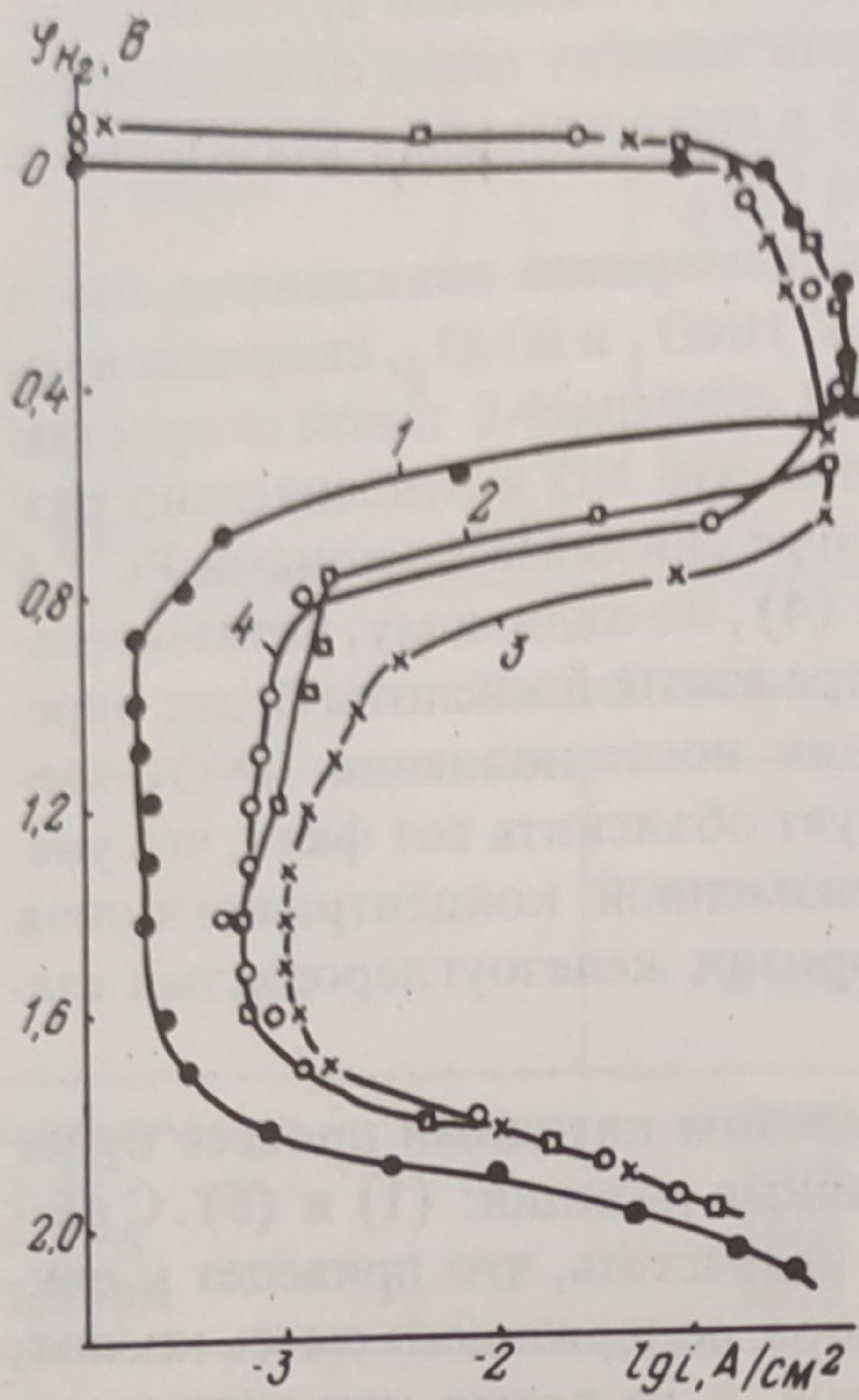


Рис. 2. Потенциодинамические кривые анодной поляризации сталей в 1N HNO₃.

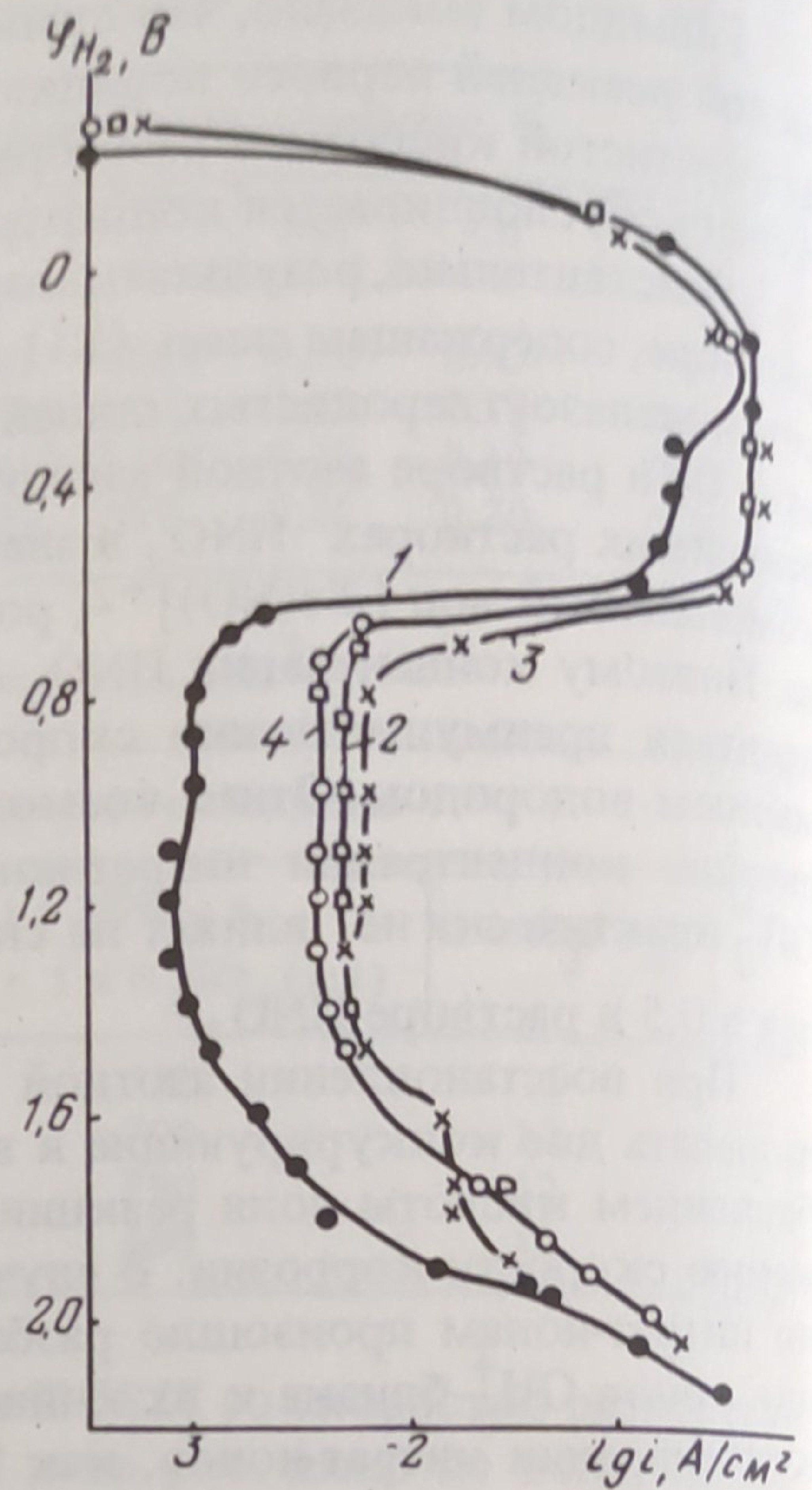


Рис. 3. Потенциометрические кривые анодной поляризации сталей в 1N H₂SO₄.

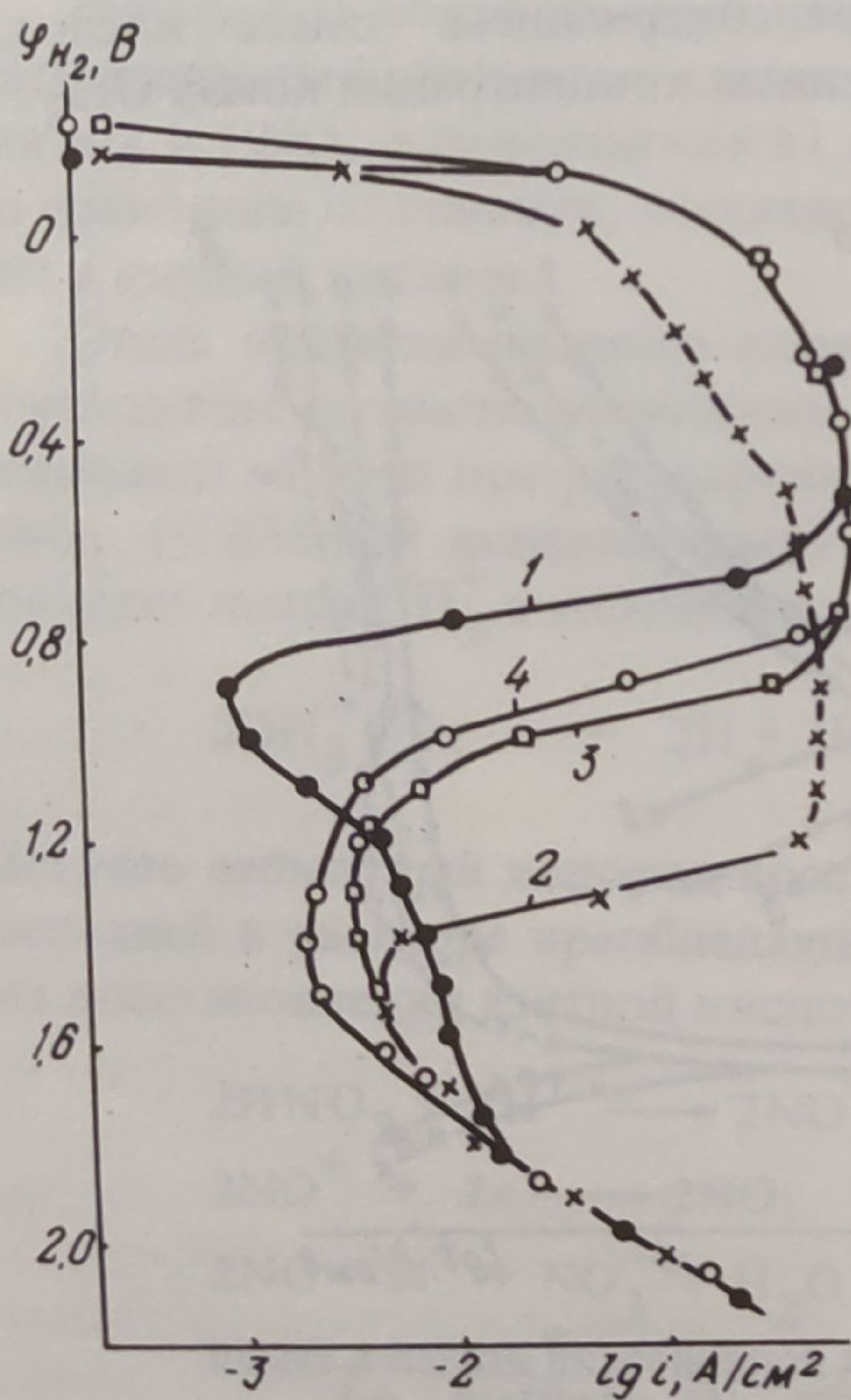


Рис. 4. Потенциодинамические кривые анодной поляризации сталей в смеси (1:1) 1N растворов HNO₃ и H₂SO₄.

Результаты поляризационных измерений, представленных на рис. 1 (нумерация кривых на данном и других рисунках соответствует номеру стали в табл. 1), показывают, что в условиях катодной поляризации в растворе, содержащем смесь кислот (рис. 1,а), железо Армко и ст.У7А (кривые 1 и 3) ведут себя почти так же, как и в 1н растворе HNO_3 (рис. 1, в). Об этом свидетельствует наличие на катодных кривых более или менее четко выраженного участка предельного тока, характерного для реакции восстановления HNO_3 [9]. В отличие от 1н HNO_3 в смеси кислот наблюдается более отрицательное значение электродных потенциалов в условиях саморастворения.

Поведение же ст.45 и ст.У7А в смеси кислот (кривые 2 и 4) ближе к их поведению в 1н растворе H_2SO_4 (рис. 1,б). Из данных рисунка видно, что по убыванию перенапряжения водорода металлы можно расположить в следующий ряд: железо Армко, ст. У7А, ст.45, ст.У10А. С более низким перенапряжением водорода у последних двух сталей связано, по-видимому, увеличение доли водородной деполяризации в катодном процессе, о чем свидетельствуют наклон катодных кривых и значения электродных потенциалов в отсутствие тока поляризации. С уменьшением перенапряжения водорода в указанном выше ряду металлов согласуется и увеличение скорости коррозии в 1н H_2SO_4 с ростом содержания углерода в сталях.

Из кривых анодной поляризации, полученных в 1 н растворах HNO_3 и H_2SO_4 (рис. 2,3), следует, что потенциал пассивации и плотность тока полной пассивации возрастают, а область полного пассивного состояния убывает у исследуемых сталей в следующем порядке: железо Армко, ст.У10А, ст.45 и ст.У7А. При этом заметно выделяется по названным характеристикам железо Армко.

Различия в поведении металлов в 1 н растворах HNO_3 и H_2SO_4 в рассматриваемых условиях сводятся к некоторому уменьшению электродного потенциала (в отсутствие тока поляризации, области полного пассивного состояния) и увеличению плотности тока полной пассивации в 1 н H_2SO_4 по сравнению с 1 н HNO_3 . В смеси же названных кислот поведение металлов в анодной области (рис.4) существенно отличается от их поведения в 1 н растворах HNO_3 или H_2SO_4 (см. рис. 2,3). Так, металлы здесь резко различаются по значению потенциала пассивации, значительно сокращается область полного пассивного состояния.

Как и в случае 1 н растворов HNO_3 и H_2SO_4 , в их смеси поведение ст.45 и ст.У10А почти не отличается, но зато заметно изменяется поведение железа Армко и ст.У7А. Так, значительно возрастает потенциал пассивации у ст.У7А и состояние полной пассивности не наступает. Последнее характерно и для железа Армко, хотя потенциал пассивации близок к его значению в 1 н растворах HNO_3 и H_2SO_4 .

Известно [13], что молификация водорода затруднена на чистом железе и значительно облегчена на карбидных или графитных включениях углеродистых сталей. С этим согласуется наблюдаемая убыль перенапряжения водорода в ряду железоуглеродистых сталей с ростом содержания в них углерода (см. рис. 1,б). Известно также [7], что карбиды железа восстанавливают HNO_3 до HNO_2 и тем самым облегчают переход стали в пассивное состояние.

Так как результаты исследования указывают на более легкую пассивируемость железа Армко по сравнению с углеродистыми сталями, можно предположить: углерод в исследуемых сталях находится преимущественно в виде графита.

Значительное снижение способности металлов к пассивации в растворе, содержащем смесь кислот, связано, возможно, с тем, что в условиях, когда отношение концентрации нитрат- и сульфат-ионов в растворе равно единице, последние оказывают депассивирующее действие [14]. Указанное выше снижение скорости коррозии железоуглеродистых сталей в смеси кислот может быть обусловлено (наряду с уменьшением концентрации ионов OH_3^+) конкурентной адсорбцией на поверхности металла нитрат- и сульфат-ионов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Т о м а ш о в Н.Д. Теория коррозии и защиты металлов. — М., 1959, с. 522.
2. Т о м а ш о в Н.Д., Ч е р н о в а Г.П. Пассивность и защита металлов от коррозии. — М., 1965, с.208.
3. Э в а н с Ю.Р. Коррозия и окисление металлов/Пер. с англ. — М., 1962, с.862.
4. Т о м а ш о в Н.Д., С т р е к а л о в П.В. Скорость коррозии железоуглеродистых сплавов в кислотах. — Изв.высш.уч.зав., 1960, 11, с.143—148.
5. О к н и н 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. О к н и н И.В. К изучению кинетики анодного растворения металла и окисления среды в системе железо—растворы азотной кислоты. — Тр.Моск.ин-та хим.маш., 1964, 28, с.3—20.
7. Б о н х е ф ф е р К.Ф. Об активации пассивного железа. — Тр. IV совещ. по электрохимии. М., 1959, с.579—593.
8. Ш в а б е К., З у ш к е Х.Д., Т и м е М. Состояние исследований в области теории пассивации металлов в ГДР. — Защита металлов, 1974, 10, с.491—507.
9. Э з а у Я.Я., Д е м ь я н е ц А.А. Коррозионное и электрохимическое поведение железа и углеродистых сталей в азотной кислоте. — В сб.: Исследование растворения металлов и сплавов в электролитах. Омск, 1975, 1, с.57—61.
10. Д е м ь я н е ц А.А., Э з а у Я.Я. Анодное поведение железа и углеродистых сталей в азотной кислоте. — В сб.: Химия и химическая технология. Минск, 1977, вып. 12, с.8—12.
11. S c h m i d G., K r i c h e l G. Die autokatalische Natur der Kathodischen Reduction von Salpersäure zu salpetriger Säure. — Berlin, Bunsengesellschaft, 1964, 68, N 7, S.677—688.
12. Металлография железа/Пер. с англ. — М., 1972, 1, с. 68; 3, с. 26—27.
13. Т о м а ш о в Н.Д. Коррозия металлов с кислородной деполяризацией. — М., 1947, с.36.
14. Р о з е н ф е л ь д И.Л. Ингибиторы коррозии. — М., 1977, с. 350.