

А.А.Демьянец, Я.Я.Эзау, канд-ты хим. наук
(Брестск. пед. ин-т)

ВЛИЯНИЕ ХЛОРИД-ИОНОВ НА АНОДНОЕ ПОВЕДЕНИЕ ЖЕЛЕЗОУГЛЕРОДИСТЫХ СТАЛЕЙ В АЗОТНОЙ КИСЛОТЕ

Коррозионное и электрохимическое поведение железоуглеродистых сталей, условия перехода их в пассивное состояние в зависимости от содержания углерода изучалось рядом авторов [1–13]. Как известно, в концентрированной азотной кислоте железо и углеродистые стали переходят в пассивное состояние. Можно перевести в это состояние железоуглеродистые стали и в разбавленных растворах азотной кислоты, если электроды подвергать анодной поляризации. Хлорид-ионы являются сильными депассиваторами. Поэтому представляет как теоретический, так и практический интерес изучение влияния состава железоуглеродистых сталей на их пассивацию в растворе разбавленной азотной кислоты при различной концентрации хлорид-ионов.

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 ($t = 950^\circ\text{C}$, 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) [9].

В качестве коррозионной среды применяли 1 н HNO_3 ; 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) и 1 н HCl . Растворы готовили на би-

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

дистиллате из концентрированных кислот следующих марок: азотная – ОСЧ-11-3, соляная – ОСЧ-7-4. Скорость коррозии измеряли гравитационным методом на образцах с рабочей поверхностью $3,80 \text{ см}^2$. Объем электролита во всех стаканах равнялся 70 мл. Продолжительность опыта – 1 ч.

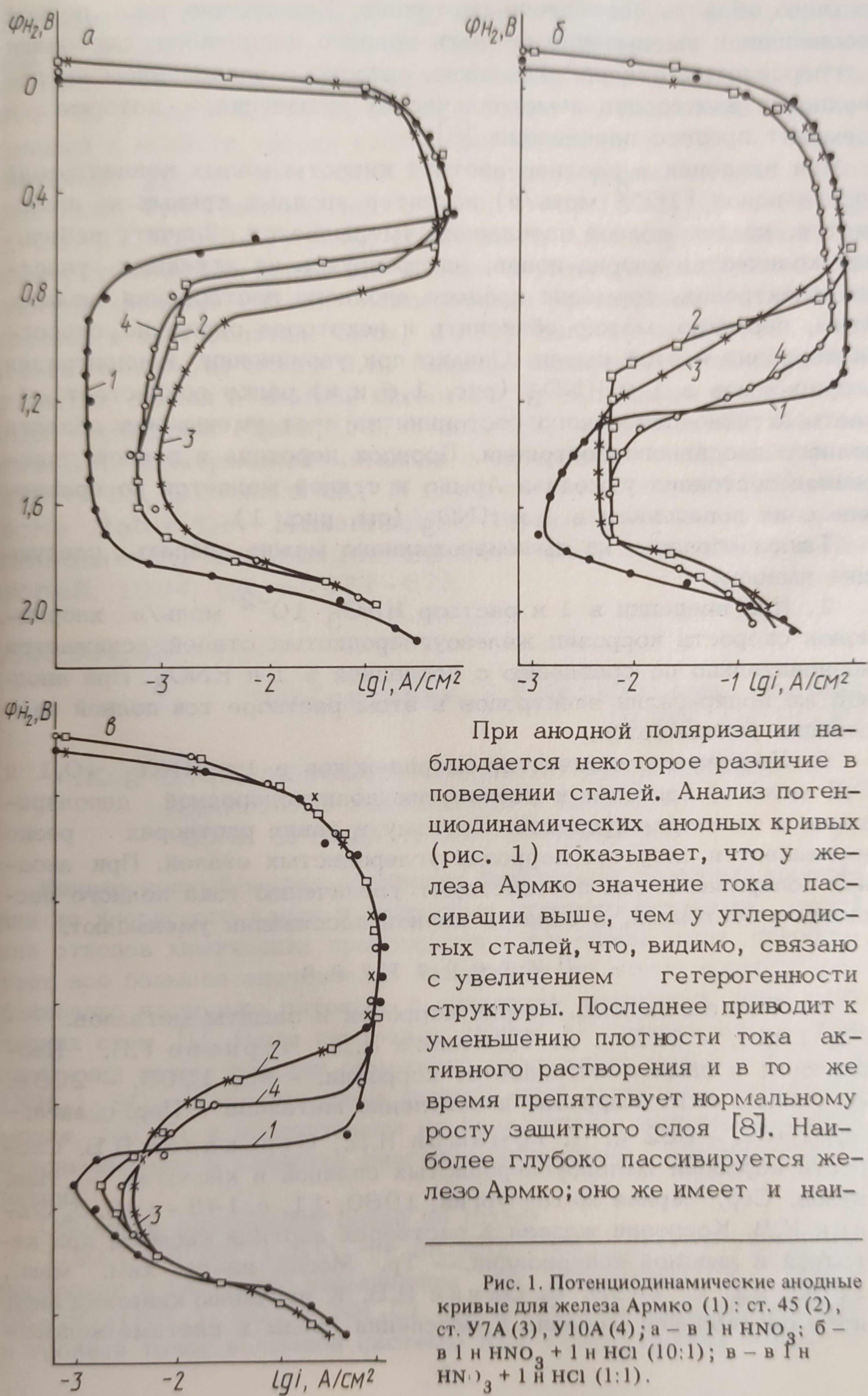
Для поляризационных измерений из металлов изготавливались электроды цилиндрической формы, боковая поверхность которых изолировалась эпоксидной смолой. После общепринятой для коррозионных исследований обработки рабочей поверхности электродов ($S = 0,50 \text{ см}^2$) они выдерживались в эксикаторе 24 ч.

Потенциодинамические анодные кривые снимались со скоростью 12 В/ч в термостатированной U-образной ячейке ($t = 25^\circ\text{C} \pm 0,5^\circ$) с помощью потенциостата П-5827.

Представленные в табл. 2 результаты коррозионных измерений показывают, что скорость коррозии различных по составу сталей в 1 н HNO_3 практически одинакова, но она на два порядка выше скорости коррозии этих же образцов в 1 н HCl . Это объясняется тем, что в азотной кислоте скорость коррозии контролируется процессом восстановления азотной кислоты, протекающим по аутокаталитическому механизму [13], в то время как в соляной кислоте коррозионный процесс лимитируется скоростью восстановления ионов гидроксония. С увеличением в 1 н HNO_3 концентрации хлорид-ионов скорость коррозии уменьшается. Если в растворе 1 н $\text{HNO}_3 + 1 \text{ н HCl}$ (100:1) снижение скорости незначительное, то в растворе 1 н $\text{HNO}_3 + 1 \text{ н HCl}$ (10:1) она уменьшается почти в 2 раза, а у ст. У10А – почти в 10 раз. У железа Армко в смеси 1:1 растворов 1 н HNO_3 и 1 н HCl скорость коррозии практически равна скорости коррозии его в 1 н HCl . В остальных сталях она несколько выше; причем с увеличением содержания углерода в стали скорость коррозии возрастает, что согласуется с результатами работы [4].

Табл. 2. Скорость коррозии сталей, $\text{г/м}^2 \text{ ч}$

Марка	Состав коррозионной среды				
	1 н HNO_3	1 н $\text{HNO}_3 + 1 \text{ н HCl}$ (100:1)	1 н $\text{HNO}_3 + 1 \text{ н HCl}$ (10:1)	1 н $\text{HNO}_3 + 1 \text{ н HCl}$ (1:1)	1 н HCl
Железо Армко	1050	980	770	4	5
Ст. 45	1030	960	450	8	4
Ст. У7А	1060	950	550	19	4,5
Ст. У10А	1070	1010	95	23	5



При анодной поляризации наблюдается некоторое различие в поведении сталей. Анализ потенциодинамических анодных кривых (рис. 1) показывает, что у железа Армко значение тока пассивации выше, чем у углеродистых сталей, что, видимо, связано с увеличением гетерогенности структуры. Последнее приводит к уменьшению плотности тока активного растворения и в то же время препятствует нормальному росту защитного слоя [8]. Наиболее глубоко пассивируется железо Армко; оно же имеет и наи-

Рис. 1. Потенциодинамические анодные кривые для железа Армко (1); ст. 45 (2), ст. У7А (3), У10А (4); а — в 1 N HNO_3 ; б — в 1 N HNO_3 + 1 N HCl (10:1); в — в 1 N HNO_3 + 1 N HCl (1:1).

большую область пассивного состояния. Увеличение тока полной пассивации и уменьшение области полного пассивного состояния у углеродистых сталей, возможно, связано с накоплением на поверхности электродов неметаллических включений, которые и тормозят процесс пассивации [8].

При введении в раствор азотной кислоты малых концентраций хлорид-ионов (10^{-2} моль/л) характер анодных кривых не изменяется, но ток полной пассивации уменьшается. Значит, небольшие количества хлорид-ионов, адсорбируясь на активных участках электродов, тормозят процесс анодного растворения железа. Этим, вероятно, можно объяснить и некоторое снижение скорости коррозии в этой смеси. Однако при увеличении концентрации хлорид-ионов в 1 н HNO_3 (рис. 1, б и в) резко возрастает область активно-пассивного состояния за счет уменьшения области полного пассивного состояния. Порядок перехода в полное пассивное состояние у железа Армко и сталей меняется по сравнению с их поведением в 1 н HNO_3 (см. рис. 1).

Таким образом, из вышеизложенного можно сделать следующие выводы:

1. При введении в 1 н раствор HNO_3 10^{-2} моль/л хлорид-ионов скорость коррозии железоуглеродистых сталей снижается незначительно по сравнению с последней в 1 н HNO_3 . При анодной же поляризации электродов в этом растворе ток полной пассивации уменьшается.

2. Увеличение количества хлорид-ионов в 1 н HNO_3 (0,1 и 0,5 моль/л) приводит к увеличению доли водородной деполяризации в катодном процессе. Поэтому в таких растворах резко уменьшается скорость коррозии углеродистых сталей. При анодной поляризации они способствуют увеличению тока полного пассивного состояния, а область полной пассивации уменьшают.

Л и т е р а т у р а

1. Томашов Н.Д. Теория коррозии и защиты металлов. - М., 1959. - 522 с.
2. Томашов Н.Д., Чернова Г.П. Пассивность и защита металлов от коррозии. - М., 1965. - 208 с.
3. Эванс Ю.Р. Коррозия и окисление металлов / Пер. с англ. - М., 1962. - 862 с.
4. Томашов Н.Д., Стрекалов П.В. Скорость коррозии железоуглеродистых сплавов в кислотах. - Изв. вузов. Сер. Черная металлургия, 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-

растворы азотной кислоты. – Тр. Моск. ин-та хим. маш., 1964, 28, с. 3–20. 7. Бонхеффер К.Ф. Об активации пассивного железа. – Тр. IV 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, 10, с. 491–507. 9. Металлография железа / Под ред. акад. Ф.Н.Тавадзе. Пер. с англ. – М., 1972, 1, с. 68; 3, с. 26–27. 10. Эзау Я.Я., Демьянец А.А. Коррозионное и электрохимическое поведение железа и углеродистых сталей в азотной кислоте. – В сб.: Исследование растворения металлов и сплавов в электролитах. Омск, 1975, вып. 1, с. 57–61. 11. Демьянец А.А., Эзау Я.Я. Анодное поведение железа и углеродистых сталей в азотной кислоте. – В сб.: Химия и химическая технология. Минск, 1977, вып. 12, с. 8–12. 12. Кабанов Б.Н. Электрохимия металлов и адсорбция. – М., 1966. – 222 с. 13. Schmid G., Krichel G. Die autokatalitische Natur Der Katodischen Reduction von salpetersäure zu salpetriger Säure. – Ber. Bunsengesellschaft, 1964, 68, s. 677–678.