

УДК 620.193.41:620.193.3:669.15'24'23-193

М. Н. ФОКИН, В. Е. ГУЛЯЕВ

О САМОПАССИВАЦИИ ХРОМНИКЕЛЕВЫХ СТАЛЕЙ
В 93% СЕРНОЙ КИСЛОТЕ В ПРИСУТСТВИИ ФТОРИДОВ

(Представлено академиком С. И. Вольфовичем 20 I 1970)

Высокие окислительные свойства концентрированной серной кислоты известны давно, однако металлический хром — один из наиболее склонных к пассивации химических элементов, удивительнейшим образом подвержен в этой среде устойчивому активному растворению с водородной деполаризацией без признаков заметного катодного восстановления связанной

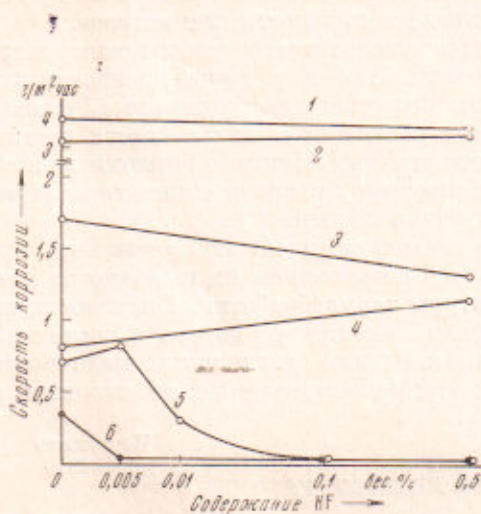


Рис. 1

Рис. 1. Влияние содержания HF в 93% растворе H_2SO_4 при $70^\circ C$ на скорость коррозии некоторых металлов и сплавов. 1 — никель; 2 — X28 ($70^\circ C$); 3 — сталь 3; 4 — X28 ($20^\circ C$); 5 — X18H10T; 6 — X17H13M2T

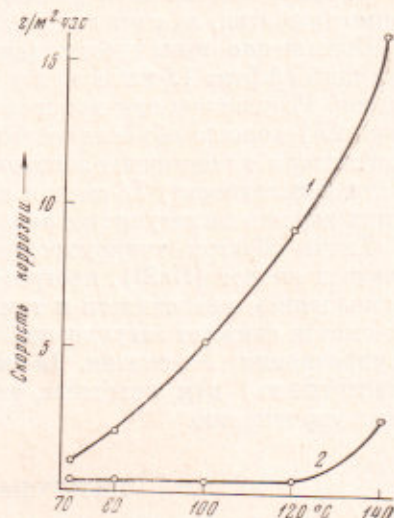


Рис. 2

Рис. 2. Влияние температуры на скорость коррозии стали X18H10T в 93% растворе H_2SO_4 (1) и в 93% растворе $H_2SO_4 + 0,1\%$ HF (2)

в кислородсодержащем анионе серы. Вместе с тем причины и особенности проявления склонности к самопассивации у аустенитных хромоникелевых сталей в крепких растворах серной кислоты продолжают оставаться невыясненными, что затрудняет целенаправленность выбора и совершенствования конструкционных материалов для соответствующей химической аппаратуры. Способность незначительных добавок плавиковой кислоты в 67% серную кислоту тормозить процесс анодного растворения нержавеющей стали показана в (1, 2).

В данной работе изучалось влияние добавок плавиковой кислоты на изменение скорости коррозии никеля, стали 3 и нержавеющей сталей X28, X18H10T и X17H13M2T в 93% растворе H_2SO_4 ($t = 70^\circ C$) с содержанием 0,005, 0,01, 0,1 и 0,5 вес. % HF, при продолжительности испытаний 20 час.,

а в ряде случаев и 100 час. (рис. 1). При введении плавиковой кислоты ее ингибирующее действие заметно проявлялось лишь для аустенитных никельсодержащих сталей, тогда как скорость коррозии ферритной хромистой стали X28 при этом продолжала оставаться достаточно высокой. Для других хромистых сталей X13, X17T и чистого хрома добавки HF также не приводили к ингибированию коррозии, что было подтверждено в отдельной серии опытов, результаты которых не вошли в настоящее короткое сообщение.

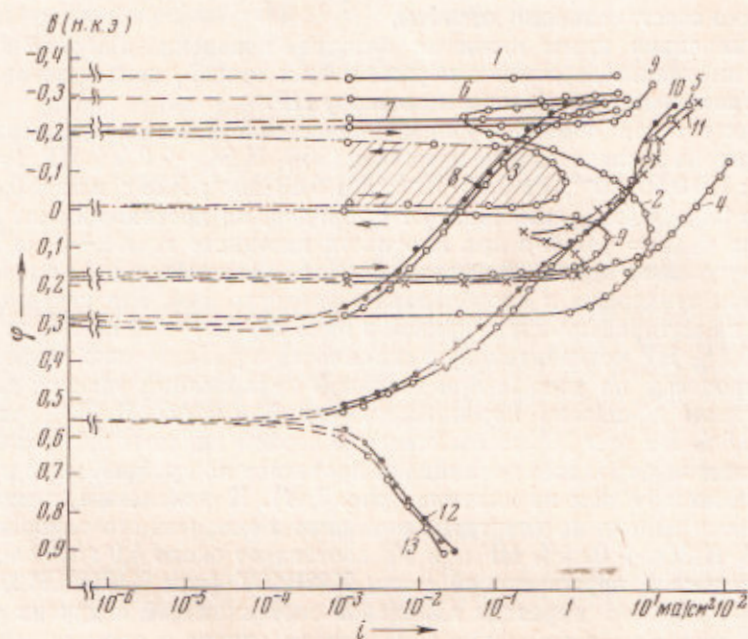


Рис. 3. Потенциодинамические кривые (1 в/час) металлов и сплавов в 93% H_2SO_4 с добавками HF при 70°. Катодные поляризационные кривые в 93% растворе $H_2SO_4 + 0,5\% HF$: 1 — X28; 2 — X18H10T; 3 — Mo; 4 — Ni; 5 — Pt; в 93% растворе H_2SO_4 : 6 — X28; 7 — X18H10T; 8 — Mo; 9 — Ni; 10 — Pt; 11 — Ni (в 93% растворе $H_2SO_4 + 0,1\% HF$); анодные поляризационные кривые: 12 — Pt (в 93% растворе H_2SO_4); 13 — Pt (в 93% растворе $H_2SO_4 + 0,5\% HF$).

Резкое снижение скорости коррозии никельсодержащих нержавеющей сталей во фторидсодержащей серной кислоте сопровождается облагораживанием их стационарного потенциала от $-0,20$ до $+0,25$ (относительно насыщенного каломельного электрода), т. е. более чем на 400 мВ, что указывает на пассивационный характер проявляемого эффекта. Защитный коррозионный эффект в 93% H_2SO_4 , ингибированной 0,1% HF, заметно повышается с ростом температуры раствора и, как это отмечено на примере стали X18H10T по результатам 2-часовых испытаний (рис. 2), при 120° достигает 25-кратной относительной величины. При температурах ниже 70°, окислительные свойства серной кислоты даже в отсутствие фторидов оказываются достаточными для того, чтобы запассивировать никельсодержащую нержавеющую сталь, о чем свидетельствует заметное облагораживание в этом случае электродного потенциала стали при соответствующем снижении скорости коррозии. Между тем скорость растворения хромистой стали X28 независимо от содержания в серной кислоте фторидов, несколько уменьшаясь по абсолютной величине с понижением температуры, остается на высоком уровне даже при 20° (рис. 1, 4), не обнаруживая тенденции к облагораживанию электродного потенциала.

Равновесный окислительно-восстановительный потенциал используемой серной кислоты, оцениваемый по измерениям на инертной платине, состав-

ляет $\varphi_{н.к.э} = +0,560$ в и не претерпевает изменений при введении добавок плавиковой кислоты. С введением фторидов не меняется и кинетика восстановления серной кислоты на платине, что следует из практического совпадения соответственно снятых поляризационных кривых (рис. 3, 5, 10). По катодному поведению в серной кислоте молибден (рис. 3, 3, 8), так же как и платина, показал нечувствительность к обнаружению какого-либо специфического влияния фторида на изменение окислительно-восстановительных свойств системы металл — раствор и кинетических параметров процесса восстановления кислоты.

Принципиально иным является катодное поведение в серной кислоте никеля и никельсодержащих нержавеющей сталей, исключительно высоко чувствительных к добавкам к раствору HF.

Величины токов обмена i_0 (a/cm^2), связанной в кислородсодержащем анионе серы на исследованных металлах (93% H_2SO_4 + 0,5% HF, $t = 70^\circ$) оказались: Ni $0,50 \cdot 10^{-4}$; Pt $0,16 \cdot 10^{-3}$; Mo $0,63 \cdot 10^{-7}$; X28* менее $0,4 \cdot 10^{-6}$.

Если в 93% H_2SO_4 , свободной от фторидов, по достижении на никеле потенциала $\varphi_{н.к.э} = +0,05$ в при плотности катодного тока 2—3 ma/cm^2 , по мере последующего сдвига потенциала к более отрицательным значениям, наблюдается тенденция к преобладанию анодного тока над катодным, отмечаемая на поляризационной кривой в виде характерной петли, то в присутствии 0,1% HF незначительную склонность к уменьшению скорости катодного процесса на никеле при катодной поляризации удается выявить лишь в узком диапазоне потенциалов (рис. 3, 9 и 11). В 93% растворе H_2SO_4 + 0,5% HF при 70° восстановление серной кислоты при равновеликом значении электродного потенциала протекает по крайней мере в 10 раз быстрее на никеле, чем на платине (рис. 3, 4). К сожалению, чистый никель является далеко не инертным металлом и скорость его саморастворения в 93% H_2SO_4 + 0,05% HF при 70° составляет около $4,0 g/m^2 \cdot час$. В составе аустенитной нержавеющей стали X18H10T (или X17H13M2T) скорость стационарного перехода никелевой составляющей и других составляющих сплава в раствор сильно замедляется, однако и процесс катодного восстановления серной кислоты при этом также существенно тормозится (рис. 3, 2).

Проведенный анализ поляризационных измерений позволяет констатировать, что количество токоопределяющей компоненты во фторидосодержащем растворе крепкой серной кислоты возрастает селективно лишь на никеле и контролируется далеко идущими изменениями ее поверхностной концентрации, но не объемной.

Представляло интерес раскрыть причину повышенной для процесса восстановления серной кислоты величины предлогарифмического множителя (b) в уравнении Тафеля, практически равновеликого для различных исследованных металлов. Для этого в H_2SO_4 были дополнительно сняты анодные поляризационные характеристики окислительного процесса на платине. В соответствии с полученными экспериментальными данными ($b_{Pt кат} = 221$ мВ и $b_{Pt ан} = 230$ мВ) расчет показывает, что при

$$b_{Pt кат} = 2,3 RT / \alpha n F = 221 \text{ мВ} \quad \alpha n = 0,23,$$

$$b_{Pt ан} = 2,3 RT / \beta n F = 230 \text{ мВ} \quad \beta n = 0,24$$

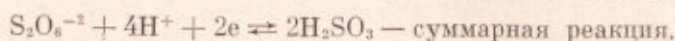
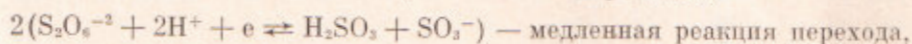
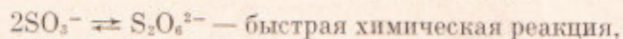
и с учетом известного соотношения между коэффициентами перехода — $\alpha + \beta = 1$ число перехода n на границе раздела фаз оказывается равным 0,5 (0,47).

* Ток обмена на стали X28 оценен косвенным приближенным методом, исходя из коррозионных и электрохимических данных, базирующихся на том, что на анодно защищенной стали X28 в 93% растворе H_2SO_4 + 0,5% HF при потенциале $\varphi_{н.к.э} = -0,050$ в эффективность работы микрокатодов была в пределах точности измерений, по крайней мере, меньше, чем $3 \cdot 10^{-6} a/cm^2$.

Неожиданный, на первый взгляд, вывод о дробном 0,5-электронном переходе в окислительно-восстановительных реакциях на платине поддается объяснению, если считать, что истинный электрохимический акт одно-электронного перехода связан с образованием или разложением продуктов димеризации серной кислоты. Подобная модель вполне правомерна, поскольку известен целый ряд димерных производных серной кислоты, например $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ — надсерная, $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ — пиросерная, $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6$ — дитионовая кислота и др. Принимая, что суммарной окислительно-восстановительной реакцией на платине в крепкой серной кислоте является



механизм электродной реакции с учетом наличия промежуточной химической стадии можно представить в следующем виде:



Количественная оценка эффективности катодного деполяризующего действия серной кислоты на исследованных металлах велась по сопоставлению токов обмена, полученных методом экстраполяции, принимая электродный потенциал платины как равновесный окислительно-восстановительный потенциал системы.

Московский институт
стали и сплавов

Поступило
4 XII 1969

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ D. A. Shock, J. D. Sadbury, O. L. Riggs, I Intern. Congress on Metallic Corrosion, April, 1961, London, 1961. ² O. L. Riggs, Corrosion, 19, № 5, 180 (1963).