

Академик АН УССР И. М. ФЕДОРЧЕНКО, П. В. ТРУШКО

О ФАЗОВОМ СОСТАВЕ ПРОДУКТОВ КОРРОЗИИ ЖЕЛЕЗА

Фазовый состав и кинетика образования продуктов коррозии железа к настоящему времени не могут считаться полностью изученными (¹⁻³). Согласно (¹), красная и черная ржавчины, образовавшиеся на контакте железа с водой за срок от 1 до 3 месяцев, одинаковы и соответствуют гидроокиси γ -FeOOH и окиси γ -Fe₂O₃. Черный слой, появляющийся на железе в свободной от растворенного воздуха воде, отождествляется с гидроокисью Fe(OH)₂, которая при быстром окислении кислородом переходит в α -FeOOH, при медленном — дает γ -модификацию гидроокиси FeOOH (⁴). В работе (⁵) отмечено, что быстрое окисление гидроокиси Fe(OH)₂ способствует образованию δ -FeOOH, а окисление в щелочной среде дает форму α -FeOOH. В исследованиях (³) черная окалина, покрывающая железо в дистиллированной воде в отсутствие или при низком содержании кислорода, идентифицирована как магнетит Fe₃O₄, а устойчивым продуктом коррозии железа отмечена гидроокись FeOOH.

Настоящая работа проведена с целью определения кинетики образования и фазового состава продуктов коррозии железа, образующихся при контакте железа только со слоем влаги, с влагой и воздухом в статических условиях и на фрикционном контакте в воздушной среде. Изучение структуры продуктов коррозии проводилось с использованием электронографического (микродифракции) и рентгеноструктурного анализа. Метод микродифракции позволяет получить электронограммы от отдельных частичек исследуемого многокомпонентного порошка, помещенного на аморфной (угольной) пленке-подложке, т. е. надежно идентифицировать структуру компонентов.

Образцы электролитического железа помещались в стеклянные трубки, которые затем наполнялись дистиллированной водой и после тщательной откачки воздуха из объема запаивались. Поверхность образцов ниже ватерлинии после 30-дневной выдержки при комнатной температуре покрывалась черным слоем окалина. Вода сохранялась прозрачной и без каких-либо осадков. После вскрытия трубок образцы сразу же извлекались из воды и промывались этиловым спиртом.

Механически отделенная окалина по данным микродифракции (рис. 1а) и рентгеноструктурного анализа однородна и соответствует магнетиту Fe₃O₄. При контакте воды, в которой находились образцы, с воздухом из нее выпадает осадок, состоящий из гидроокиси γ -FeOOH (рис. 1б) и окисла γ -Fe₂O₃.

Когда железные образцы выдерживались в среде с pH 8—9 (щелочную среду приготавливали добавлением к дистиллированной воде раствора NaOH, измерение pH сред проводили индикаторным методом с точностью $\pm 0,02$) в отсутствие кислорода, поверхность их также покрывалась слоем магнетита, а в осадке, полученном при высыхании воды на воздухе, электронографически обнаружены гидроокись α -FeOOH (рис. 1в) и окислы α -Fe₂O₃ и Fe₃O₄.

Такой же состав осадка отмечен и в том случае, когда в дистиллированную воду, в которой выдерживались железные образцы, сразу же после вскрытия запаянных трубок и извлечения образцов добавлялся раствор NaOH до получения pH среды 8–9, и среда высыхала на воздухе.

Если вместо раствора щелочи к той же среде добавляли персульфат аммония или перекись водорода (в избытке), в осадке в результате быстрого окисления растворимых продуктов коррозии железа обнаружена гексагональная гидроокись δ -FeOOH.

Состав ржавчины, образующейся на границе раздела железо — вода — воздух, согласно рентгеноструктурному и электронографическому анализу, соответствует γ -FeOOH и γ -Fe₂O₃ и при pH среды больше 8 α -FeOOH и α -Fe₂O₃. При этом черная окалина, плотно покрывающая железные образцы ниже ватерлинии, соответствует магнетиту. Гексагональная гидроокись δ -FeOOH (рис. 1г) отмечена в незначительном количестве на поверхностях железных образцов, выдерживающихся на воздухе с относительной влажностью ниже 100%. Гидроокись отделялась от образцов вместе с угольными отпечатками и идентифицирована с помощью микродифракции электронов.

Таким образом, в отсутствие кислорода железо, взаимодействуя с водой, насыщает ее растворимой гидроокисью закисного железа (³). После достижения насыщения железо реагирует с кислородом, образуя магнетит. Поставщиком кислорода являются молекулы воды, потерявшие свой водород при катодной реакции [³].

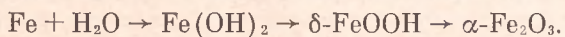
Растворимые продукты коррозии железа при окислении кислородом воздуха превращаются в нерастворимые модификации гидроокиси FeOOH. Медленное окисление раствора Fe(OH)₂ на воздухе приводит к образованию γ -FeOOH, быстрое — дает форму δ -FeOOH. Гидроокись α -FeOOH отмечена только при окислении Fe(OH)₂ в щелочной среде.

Аналогичные продукты отмечены при окислении в тех же условиях гидроокиси Fe(OH)₂, полученной добавлением раствора сульфата железа к слабому раствору NaOH.

Окислы γ -Fe₂O₃ и α -Fe₂O₃ в продуктах коррозии железа появляются вследствие дегидратации соответствующих гидроокисей. Этот процесс медленно протекает при контакте гидроокисей с воздухом и значительно интенсифицируется в колонне микроскопа под электронным лучом.

При трении на воздухе образцов из материалов на основе железа (сталь 3, пористое железо) по закаленному валу из стали 45 (HRC 45–50), в режимах, соответствующих по классификации (6) окислительному износу, в продуктах износа электронографически отмечены Fe₃O₄, Fe и гидроокись δ = FeOOH. В составе разделительных структур, отделявшихся с угольными отпечатками от тщательно промытых бензином поверхностей трения, обнаружено значительное количество гидроокиси δ -FeOOH, располагавшейся наиболее плотноупакованными плоскостями гексагональной решетки параллельно поверхности трения.

В режимах, предшествовавших заеданию, в продуктах износа и на поверхности трения появляется гематит α -Fe₂O₃. Окисел α -Fe₂O₃ — продукт дегидратации δ -FeOOH (^{5, 8}), которая на фрикционном контакте образуется, по-видимому, вследствие быстрого окисления первичного относительно устойчивого продукта коррозии железа Fe(OH)₂. Поэтому появление этого окисла на поверхностях трения в воздушной среде возможно не только за счет высокотемпературного окисления железа, но и вследствие протекания коррозионных процессов по схеме



ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ П. Д. Данков, Д. В. Игнатов, Н. А. Шишаков, Электронографическое исследование окисных и гидроокисных пленок на металлах, Изд. АН СССР (1953).
² И. В. Кротов, ЖФХ, 30, 8, 1696 (1956). ³ Ю. Р. Эванс, Коррозия и окисление металлов, М., 1962. ⁴ G. Schikorr, Zs. anorg. Chemie, 191, 322 (1930).
⁵ J. D. Verpal, D. R. Dasgupta, A. L. Maskau, Clay Minerals Bull., 4, 21, 15 (1959). ⁶ Б. И. Костецкий, И. Г. Носовский, Износостойкость и антифрикционность деталей машин, 1965. ⁷ П. В. Трушко, Л. Ф. Колесниченко, Физико-химическая механика материалов, 4, 118 (1971).