

ПАССИВАЦИЯ И ЛОКАЛЬНАЯ АКТИВАЦИЯ ЖЕЛЕЗОУГЛЕРОДИСТЫХ СПЛАВОВ В БОРАТНО-СУЛЬФАТНЫХ РАСТВОРАХ ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ И ТЕПЛОПЕРЕДАЧЕ

© 2005 Н.А. Муратова, С.А. Калужина

Воронежский государственный университет

Поступила в редакцию: 24.12.04

Изучено электрохимическое поведение Fe-армко и стали У8 в боратно-сульфатных растворах в изотермических условиях ($t = 20\text{—}80\text{ }^{\circ}\text{C}$) и при теплопередаче ($Q = 3,8 \div 15,1\text{ Вт}$). На основе литературных данных и собственных экспериментальных результатов определена природа веществ, обеспечивающих пассивное состояние сплавов. Установлено, что фактором, определяющим природу защитного слоя на железе и стали У8, является температура поверхности металла: при $t = 20 \div 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ пассивная пленка на электроде состоит из $\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\gamma\text{-FeOOH}$ и Fe_3O_4 , а при $t > 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ Fe_3O_4 переходит в $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Положительный тепловой поток стабилизирует пассивное состояние сплава. В процессе локальной активации доминирующую роль играет термическое состояние фазовой границы.

ВВЕДЕНИЕ

Разработка путей повышения долговечности систем водо- и теплоснабжения, широко использующих в качестве конструкционного материала сплавы на основе железа, связана с учетом всех видов их разрушения, природа которых зависит как от состава теплоносителя, так и от термических условий эксплуатации. Особое значение при этом уделяется локальной коррозии, вероятность и интенсивность которой находится в прямой связи с природой агрессивных ионов, присутствующих в системе и температурой [1, 2]. Однако, существующие в литературе данные по этой проблеме не систематизированы и зачастую противоречивы, что определило постановку настоящей работы, цель которой состояла в выявлении общих и специфических закономерностей электрохимического поведения железа и стали У8 в боратно-сульфатном растворе при различных термических условиях.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для исследования использовали Fe-армко (С 0,005%) и сталь У8 (С 0,8%). Эксперименты проводили на вращающемся дисковом электроде

(ВДЭ) площадью $S = 2,8 \cdot 10^{-5}\text{ м}^2$, расположенном горизонтально ($\perp$). Электрод был впрессован в тефлоновую обойму и во избежание образования щели в экспериментах при повышенных температурах (в связи с различием температурных коэффициентов расширения сталей и тефлона), дополнительно был армирован эпоксидной смолой. Рабочей поверхностью служило основание цилиндра, плотности тока во всех исследованиях отнесены к единице видимой поверхности.

Эксперименты проводились на комплексной установке с вращающимся дисковым теплопередающим электродом (ВДТЭ) [3] в ячейке из кварцевого стекла ($V = 1\text{ л}$) с внешним нагревателем в виде спирали, термоизолированной от окружающей среды асбестовой тканью. Температура в объеме раствора изменялась в диапазоне $20 \div 80\text{ }^{\circ}\text{C}$ и контролировалась с помощью контактного термометра с точностью $\pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$ в опытах с термодинамическим с раствором электродом (ТРЭ). Аналогичной была и температура поверхности теплопередающего электрода (ТПЭ), который нагревался по типу паяльника [4]. Способ измерения температуры ВДТЭ основан на зависимости силы тока, протекающего через термосопротивление (К68К 9404Δ) (впаянное внутри электрода

на расстоянии 1,5 мм от поверхности) от температуры. Определение силы тока проводили с помощью датчика, состоящего из термосопротивления (K68K 9404Δ) и мостовой компенсационной схемы [4]. Опыты на ВДЭ осуществляли при фиксированной скорости вращения диска $\omega = 430$ об/мин. Диапазон исследованных тепловых потоков, направленных от металла к раствору (положительные тепловые потоки — ПТП), составлял $3,8 \div 15,1$ Вт при температурах поверхности ТПЭ $t_s = 40 \div 80$ °С, в то время как температура раствора сохранялась равной 20 °С.

Непосредственно перед каждым опытом поверхность электрода зачищалась наждачной бумагой с постоянно уменьшающимся радиусом зерна, обезжиривалась спиртом, промывалась дистиллированной водой и высушивалась фильтровальной бумагой. Электродом сравнения служил хлоридсеребряный электрод ($E = 0,200$ В), находящийся в электролитическом ключе, заполненном рабочим раствором при 20° С, и заканчивающимся капилляром Габера-Луггина. Термодиффузионным потенциалом на границе рабочий электрод/электрод сравнения пренебрегали, так как он составляет 10^{-9} В/град и лежит за пределами точности измерения потенциалов [5]. Все потенциалы в работе даны в пересчете на шкалу нормального водородного электрода (НВЭ). Роль вспомогательного электрода выполнял платиновый электрод.

В качестве рабочих использовали следующие электролиты: боратный буферный раствор состава $0,2\text{M H}_3\text{BO}_3 + 0,05\text{M Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (рН = 8,4 — фон) и тот же электролит с добавкой 0,01 моль/л Na_2SO_4 . Растворы готовились на дистиллированной воде из реактивов марки х.ч. Дополнительный контроль за их рН перед проведением эксперимента осуществляли с помощью стеклянного электрода на иономере ЭВ-74 (по стандартной методике [6] с точностью 0,05).

В экспериментальных исследованиях поляризацию электрода осуществляли от потенциостата П-5827М, позволяющего проводить измерения как в потенциостатическом, так и в потенциодинамическом режимах. Токи, проходящие через систему, регистрировали на миллиамперметре М-2020.

Основными способами изучения электрохимического поведения железа и углеродистой стали были выбраны модификации потенциодинамического метода (инверсионная (ИВА) и циклическая (ЦВА) вольтамперометрия [7, 8] при

скоростях сканирования потенциала $v_p = 0,1\text{—}0,4$ В/мин), позволяющие получить информацию как об анодном поведении сплава, так и о природе его пассивного состояния. При этом в первом варианте эксперимента (снятия ИВА) электрод после предварительной катодной поляризации (при $E = -0,800$ В ($\tau = 10$ мин) для восстановления естественных оксидных пленок) поляризовали анодно вплоть до потенциала выделения кислорода. Начальная часть эксперимента во втором варианте (снятия ЦВА) не изменялась, однако после анодной поляризации до потенциалов выделения кислорода электрод вновь поляризовали катодно до исходного значения потенциала $E_k = -0,800$ В. Подобное циклирование в серии специальных опытов повторяли многократно.

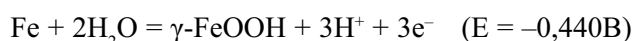
Определение качественного состава пассивного слоя, формирующегося при анодном окислении железа, проводили при сравнении потенциалов максимумов анодных токов ЦВА, соответствующих образованию нерастворимых продуктов, с известными термодинамическими данными [9, 10].

После каждого эксперимента визуальный качественный контроль состояния поверхности рабочего электрода осуществляли на микроскопах МБС-2 (при увеличении $\times 63$) и МИМ-7 (при увеличении $\times 120$ и 500).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты исследования показали, что и на ТРЭ, и на ТПЭ природа пассивности железа и стали зависит только от температуры поверхности сплава. Как видно из представленных типичных схем поляризационных кривых (рис. 1), полученных на железе и стали, в фоне при низких температурах в условиях термического равновесия на вольтамперограмме присутствуют пики 1, 2, 3 при потенциалах $E_1 = -0,400\text{В}$, $E_2 = -0,300\text{В}$, $E_3 = \pm 0,000\text{В}$, которым соответствуют следующие реакции [9, 10]:

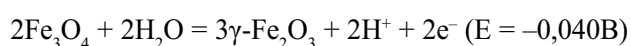
Пик 1:



Пик 2:



Пик 3:



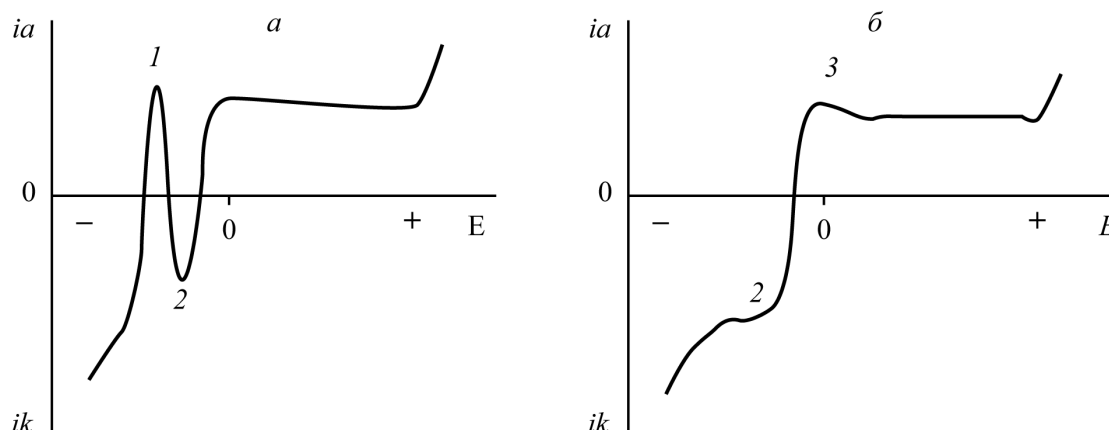


Рис. 1. Схемы типичных поляризационных кривых ТРЭ и ТПЭ из железа и стали в боратном буферном растворе состава $0,2\text{M H}_3\text{BO}_3 + 0,05\text{M Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ($\text{pH} = 8,4$) при различных температурах поверхности: а) $20 \div 30\text{ }^\circ\text{C}$; б) $40 \div 80\text{ }^\circ\text{C}$

Проведенные ранее исследования [11] позволяют сделать предположение о фазовом характере, формирующейся защитной пленки на стали.

Для выявления роли теплопередачи в кинетике анодных процессов, были сопоставлены их скорости на ТРЭ и ТПЭ из железа и стали при соответствующих температурах поверхности в различных зонах АПК.

Согласно полученным результатам (табл.1) роль ПТП наиболее наглядно можно проследить лишь в зоне устойчивого пассивного состояния, где с ростом теплового потока система сплав/раствор стабилизируется. Последнее возможно, связано с большей устойчивостью пассивного состояния из-за интенсификации притока кислорода и гидроксид-ионов к теплопередающей поверхности металла за счет термодиффузии [3, 4].

Этот вывод подтверждается также данными МЦВА: скорость растворения ТПЭ из железа и стали в пассивном состоянии уменьшается с увеличением номера цикла (рис. 2а) в отличие от ТРЭ, где ток полной пассивации растет с номером цикла (рис. 2б).

Ранее полученные результаты [12] по влиянию скорости сканирования потенциала на величину тока полной пассивации ТРЭ и ТПЭ из железа и стали, наряду с температурно-кинетическим анализом позволяют предположить, что анодное окисление металла и сплава в зоне пассивности протекает с диффузионными ограничениями в твердой фазе.

Таким образом, природа пассивного состояния не изменяется при переходе от железа к углеродистой стали У8, а определяется температурой поверхности электрода. В то же время ПТП

Таблица 1

Влияние ПТП на скорости анодных процессов железа на различных участках ПК в боратном буферном растворе состава $0,2\text{M H}_3\text{BO}_3 + 0,05\text{M Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ($\text{pH} = 8,4$)

$t_p, ^\circ\text{C}$	$Q, \text{Вт}$	$\Delta i = i_{Q>0} - i_{Q=0}, (i, \text{мкА/см}^2)$			
		Fe		сталь У8	
		Δi_3	$\Delta i_{\text{пн}}$	Δi_3	$\Delta i_{\text{пн}}$
40	3,8	4	1	3	0
60	7,6	-5	-6	-3	-5
80	15,1	-6	-13	-4	-11

Примечание: i_3 — плотность тока при потенциале анодного пика 3 (рис.1); $i_{\text{пн}}$ — плотность тока полной пассивации (рис. 1)

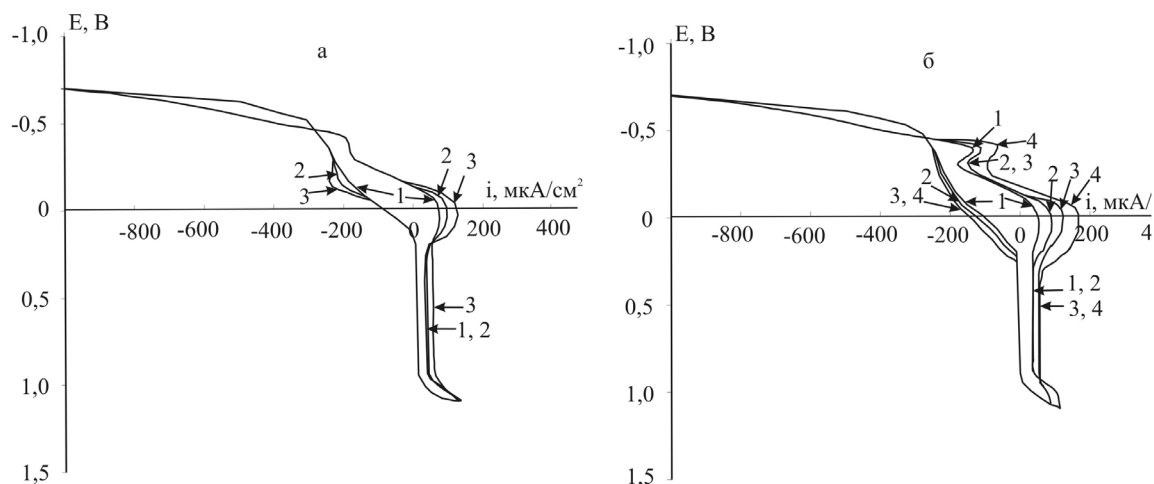


Рис. 2. МЦВА ТПЭ (а) и ТРЭ (б) при 40 °С в боратном буферном растворе состава 0,2М H_3BO_3 + 0,05М $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (рН = 8,4): 1 — первый цикл; 2 — второй цикл; 3 — третий цикл; 4 — четвертый цикл

значительно стабилизирует пассивное состояния железа и стали У8 за счет термодиффузии из холодного раствора к нагретой поверхности кислорода и гидроксид-ионов, что согласуется с литературными данными [13].

Для получения сравнительных данных о закономерностях локальной коррозии железа и стали У8 и роли в этом процессе термических условий было исследовано анодное поведение сплавов в боратно-сульфатном растворе с фиксированной концентрацией агрессивной добавки (0,01 моль/л Na_2SO_4). Во всех изученных системах с ТРЭ введение сульфат-ионов вызывало локальное разрушение поверхности электрода (рис. 3).

Результаты исследования влияния скорости сканирования потенциала на ток полной пассива-

ции и данные температурно-кинетического анализа [12] показали, что введение сульфат-ионов в раствор не приводит к смене лимитирующей стадии процессов, обуславливающих пассивное состояние изученных сплавов. Вместе с тем, присутствие Na_2SO_4 в боратном растворе не сказывается на форме АПК железа и размерах области пассивности при каждой заданной температуре, в то время как локальные разрушения ТРЭ из железа наблюдаются лишь при температурах 40 ÷ 80 °С. При 20 °С для изученной концентрации агрессивной добавки питтинг не был обнаружен и в последнем случае. Однако, его можно было зафиксировать в условиях анодной поляризации, проведенной до потенциала $E = 0,600$ В. Данный эффект, возможно, связан с преимущественной

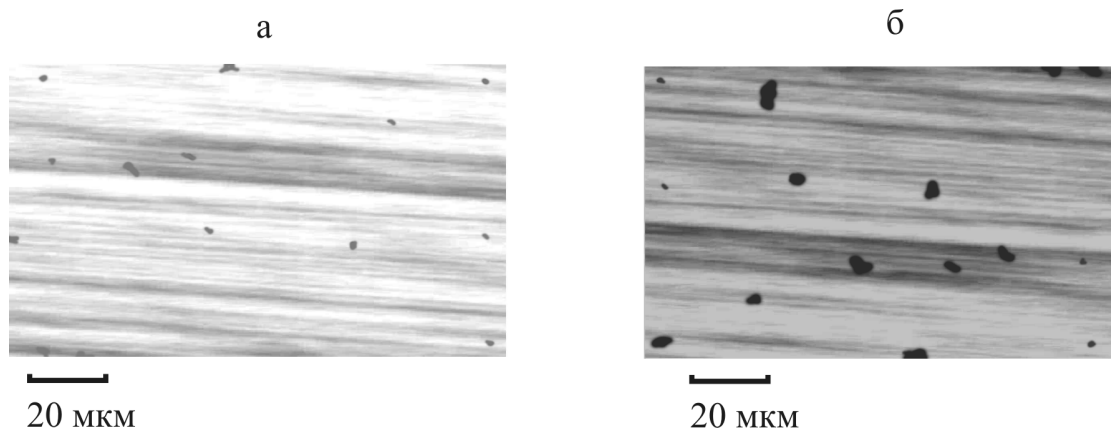


Рис. 3. Микрофотографии локальных поражений на поверхности ТРЭ из железа, образовавшихся после снятия АПК в растворе состава 0,2 М H_3BO_3 + 0,05М $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (рН = 8,4) + 0,01 М Na_2SO_4 ; а) $t = 20$ °С, б) $t = 80$ °С

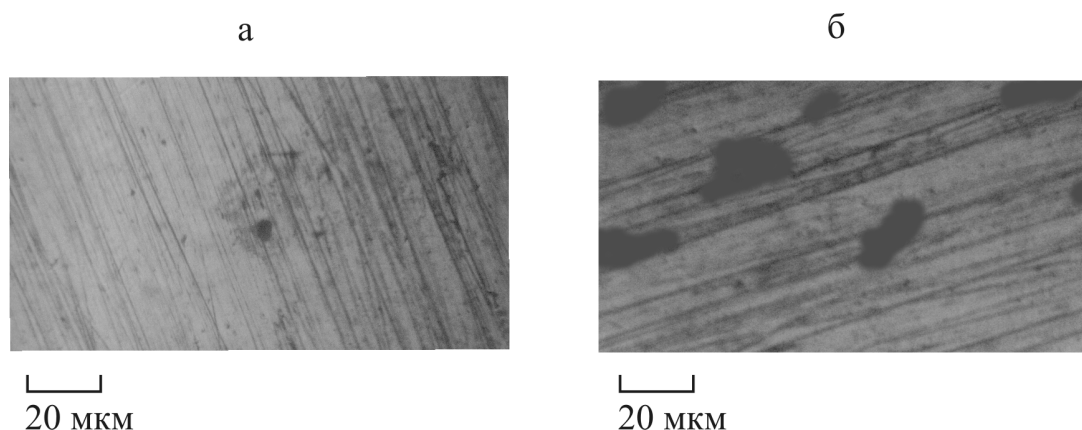


Рис. 4. Микрофотографии локальных поражений на поверхности ТРЭ из стали У8, образовавшихся после снятия АПК в растворе состава $0,2 \text{ M H}_3\text{BO}_3 + 0,05 \text{ M Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ($\text{pH} = 8,4$) + $0,01 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$; а) $t = 20^\circ\text{C}$, б) $t = 80^\circ\text{C}$

репассивацией ПТ в области более положительных потенциалов, достаточно близких к потенциалу выделения кислорода. В связи с этим для более корректной идентификации области потенциалов инициирования ПТ была использована специальная методика [14], суть которой сводится к следующему. После анодной поляризации до потенциалов зарождения ПТ электрод вновь поляризовали катодно до исходного значения потенциала $E = -0,800 \text{ В}$; подобное циклирование повторяли многократно. Значения потенциалов питтингообразования определенные по этой методике представлены в таблице 2. Согласно им $E_{\text{по}}$ ТРЭ из железа сдвигается в положительную сторону при увеличении температуры при параллельно уменьшению глубины локальных поражений (табл. 3)

Таблица 2

Потенциалы питтингообразования термодинамического и теплопередающего электродов из железа и стали У8 в растворе состава $0,2 \text{ M H}_3\text{BO}_3 + 0,05 \text{ M Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ($\text{pH} = 8,4$) + $0,01 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$

$E_{\text{по}}, \text{ мВ}$		$t, ^\circ\text{C}$			
		20	40	60	80
Fe	ТРЭ	-300	-250	-200	-100
У8	ТПЭ	Питтинга нет			
	ТРЭ	200	150	100	100
	ТПЭ	—	-100	0	50

Особый интерес представляет тот факт, что в условиях теплопередачи выбранная концентрация агрессивной добавки не вызывает локальных поражений железного электрода во всем изученном интервале температур и потенциалов. Этот

Таблица 3

Влияние температуры на глубину локальных поражений ТРЭ из железа и стали У8 в растворе состава $0,2 \text{ M H}_3\text{BO}_3 + 0,05 \text{ M Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ($\text{pH} = 8,4$) + $0,01 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$

Глубина локальных поражений $h, \text{ мкм}$	$t, ^\circ\text{C}$			
	20	40	60	80
Fe	2	1	1	<1
сталь У8	3	2	1	1

эффект может быть связан как с отмеченной выше стабилизацией пассивного состояния металла из-за термодиффузии из холодного раствора к нагретой поверхности кислорода и гидроксид-ионов, так и снижением реальной приэлектродной концентрации агрессивных SO_4^{2-} -ионов, менее подвижных, чем OH^- -ионы [13].

Иная ситуация наблюдается при введении сульфат-ионов в систему со сталью: локальному разрушению поверхность стального электрода подвергалась и на ТРЭ (рис. 4.), и на ТПЭ. Однако характер поражений отличается от железа: в изотермических условиях глубина питтинга на стали У8 больше при каждой заданной температуре. Потенциалы питтингообразования стали, определенные по той же методике [13], представлены в таблице 2.

Увеличение температуры сдвигает $E_{\text{по}}$ ТРЭ из стали в отрицательную сторону (табл. 2), и питтинговая коррозия переходит в язвенную, в то время как при теплопередаче рост теплового потока смещает потенциал питтингообразования в обратном направлении при параллельном уменьшении диаметра и глубины поражений (табл. 3).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, результаты настоящего исследования показали, что фактором, определяющим природу защитного слоя на железе и стали, является температура поверхности металла. Вместе с тем ПТП стабилизирует пассивное состояние сплава из-за термодиффузии из холодного раствора к нагретой поверхности кислорода и гидроксид-ионов. В то же время в процессе локальной активации доминирующую роль играет термическое состояние фазовой границы: при термическом равновесии сплава с раствором железа и сталь У8 при концентрации агрессивной добавки Na_2SO_4 0,01 моль/л подвергается локальной коррозии в зоне температур $20 \div 80$ °С (и тем менее, чем выше температура). Режим теплопередачи оказывает значительное защитное действие: железо сохраняет пассивное состояние во всем изученном диапазоне температур поверхности, а на стали У8 потенциал питтингообразования смещается в сторону более положительных значений сравнительно с ТРЭ. Повышенное содержание углерода в стали У8 по сравнению с железом не влияет на природу пассивного состояния. В то же время выявлено неоднозначное его воздействие на процессы локальной коррозии: с одной стороны потенциалы локальной активации сдвигаются в положительную сторону при постоянной температуре, с другой — глубина локальных поражений с ростом содержания углерода в сплаве увеличивается.

Работа выполнена при поддержке Конкурсного Центра Фундаментального Естествознания (Санкт-Петербург) Министерства образования РФ (Грант Е 02-5.0-51).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пахомов В.С., Паршин А.Г. // Защита металлов. 1991. Т. 27. С. 642—651.
2. Kaluzhina S.A., Muratova N.A., Melchenko E.E., Saltukov S.N. // Proceed. 4th Kurt Schwabe Corrosion Symposium, Helsinki, Finland, 2004.
3. Калужина С.А. Термогальваническая коррозия металлов и сплавов. Воронеж. Изд-во Воронеж. ун-та. 1988. С. 67, 85.
4. Калужина С.А., Богданова Г.П., Малыгин В.В. Метод ВДТЭ для исследования коррозии металлов в различных термических и гидродинамических условиях // Физико-химические процессы в гетерогенных структурах. Воронеж. 1985. С. 38—47.
5. Хомутов Н.Е. Электродвижущие силы, электродные потенциалы и химические равновесия. М. Химия. 1971. 116 с.
6. Шаталов А.Я., Маршаков И.К. Практикум по физической химии. М. Наука. 1975. 288 с.
7. Брайнина Х.З., Нейман Е.Я., Слепушкин В.В. Инверсионные электроаналитические методы. М. Химия. 1988. 238 с.
8. Брайнина Х.З., Нейман Е.Я. Твердофазные реакции в электроаналитической химии. М. Химия. 1982. 264 с.
9. Сухотин А.Н. Физическая химия пассивирующих пленок на железе. Л. Химия. 1989. 320 с.
10. Беляев В.П., Парпуц И.В., Сухотин А.М. и др. // Защита металлов. 1984. Т. 20. № 6. С. 914—923.
11. Калужина С.А., Муратова Н.А. // Вестник ВГУ. 2004. № 1. С. 50—54.
12. Калужина С.А., Муратова Н.А. // Практика противокоррозионной защиты. 2004. № 3 (33). С. 38—46.
13. Kaluzhina S.A., Kobanenko I.V., Malygin V.V. // Proceed. V. 2001—22. Corrosion and Corrosion Protection / The ECS Inc. Pennington, NJ, USA. 2002. P. 333—340.
14. Реформатская И.И., Сульженко А.Н. // Защита металлов. 1998. Т. 34. № 5. С. 503—506.