

ИНТЕРПРЕТАЦИЯ ПАССИВНОГО СОСТОЯНИЯ ЖЕЛЕЗА И ВЫСОКОУГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ НА ОСНОВЕ ДИАГРАММ ПУРБЕ

© 2008 г. Н. А. Муратова¹, С. А. Калужина²

¹ Воронежский государственный технический университет, Московский проспект 14, 394026 Воронеж, Россия

² Воронежский государственный университет, Университетская пл. 1, 394006 Воронеж, Россия

Поступила в редакцию: 26.06.2008 г.

Аннотация. В работе представлены данные по термодинамическому описанию анодного поведения железа и высокоуглеродистой стали в слабощелочном растворе. С помощью анализа диаграммы Пурбе определена структура пассивного слоя сплавов Fe-C, которая представлена внешним гидратированным оксидом $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и внутренним оксидом Fe_3O_4 . Доказана возможность применения термодинамического подхода к описанию нестационарных электрохимических процессов в системе Fe-H₂O.

Ключевые слова: углеродистые стали, пассивация, диаграммы E — pH.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время в области изучения пассивного железа накоплен большой объем экспериментальных данных [1—3], которые многообразны, и зачастую, противоречивы, т.к. в средах, близких к нейтральным, развиваются сложные процессы гидролиза ионов Fe^{2+} , Fe^{3+} , приводящие к образованию полимеров, их старению, гелеобразованию, дегидратации и осаждению гидроксидов, состав и строение которых изменяется в широких пределах. Поэтому при интерпретации природы нерастворимых продуктов окисления железного электрода, наряду с современными физическими методами (которые могут оказать неконтролируемое действие на изучаемый объект), необходимо использовать традиционные электрохимические методы определения природы защитного слоя, включающие термодинамические и кинетические подходы. В связи с этим целью настоящей работы явилось сопоставление количественных характеристик анодных поляризационных кривых железа и высокоуглеродистой стали с диаграммой E -pH системы Fe-H₂O.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы и подготовка поверхности. В качестве объектов исследования были выбраны железо-армко (содержание углерода $g_C = 0.005\%$) и высокоуглеродистая сталь ($g_C = 0.910\%$). Подготовка поверхности заключалась в механической полировке пастой MgO, обезжиривании этанолом и промывке в дистиллированной воде. Исследова-

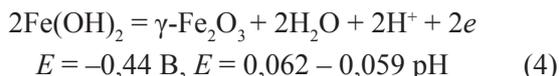
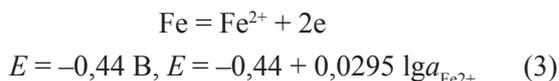
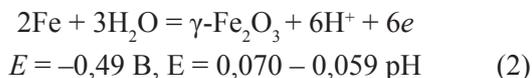
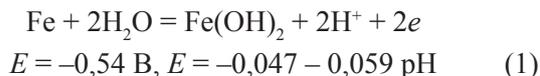
ния проводили в боратных буферных растворах (pH = 7.0—9.5), ацетатных буферных растворах (pH = 4.5—6.0).

Методы исследования. Эксперименты осуществлялись в специально сконструированной электрохимической ячейке со свободным доступом воздуха [4]. Вспомогательным электродом служила платина. Электродные потенциалы измерялись в сравнении с хлорид-серебряным электродом ($E = -0,200$ В). Все приведенные в работе потенциалы пересчитаны на шкалу нормального водородного потенциала. Вольтамперограммы снимались на потенциостате П-5827 в потенциодинамическом режиме со скоростью развертки потенциала 0,2В/мин после предварительной катодной предобработки ($E = -0, 800$ В, $\tau = 10$ мин) для удаления естественных оксидных пленок на электроде и воспроизводимости начального состояния его поверхности.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

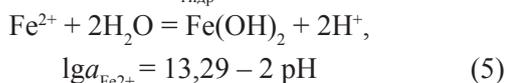
Ранее [5] при потенциодинамическом исследовании кинетики пассивации серии углеродистых сталей ($g_C = 0.005 \div 0.910\%$) в боратном буферном растворе pH = 8.4 было обнаружено, что анодные поляризационные кривые (АПК) имеют один анодный пик, потенциал которого изменяется от $E_{A1} = -0,400$ В для железа до $E_{A1} = -0,300$ В для высокоуглеродистой стали. Одновременно на АПК выделен потенциал начала пассивации $E_{\text{пп}}$ — перегиб на поляризационной кривой [1]. Согласно диаграмме Пурбе в системе Fe-H₂O при pH = 8.4 в зоне

потенциалов пика A1 и $E_{\text{нп}}$ возможна следующая серия окислительных процессов:



При этом все представленные в ней равновесные потенциалы находятся вблизи пика A1, и выделить предпочтительную реакцию, ответственную за этот пик, оказалось затруднительным. В связи с этим в настоящей работе для более точной идентификации образующегося нерастворимого анодного продукта железа был проведен цикл специальных экспериментов на сплавах с минимальным и максимальным содержанием углерода ($g_c = 0,005$ и $0,910\%$) при 25°C в растворах с различным значением $\text{pH} = 5.0 \div 9.5$. При этом были проанализированы зависимости потенциала анодного пика E_{A1} и потенциала начала пассивации (перегиб на АПК) (рис. 1) от pH раствора.

Полученные результаты показали, что зависимость E_{A1} — pH имеет два линейных участка (рис. 2). Первый участок, имеющий наклон $d(E_{A1})/d(\text{pH}) = -0,55 \text{ В}$ в пределах $\text{pH} = 7.0 \div 9.5$, располагается близко к линии 1 на диаграмме Пурбе, отвечающей реакции (1), т.е. равновесию $\text{Fe}/\text{Fe}(\text{OH})_2$ (рис. 2). Значение pH гидратообразования для реакции (5) составляет $\text{pH}_{\text{гидр}} = 6,65$.



При $\text{pH} < (\text{pH})_{\text{гидр}}$ зависимость E_{A1} — pH проходит практически горизонтально (с наклоном $d(E_{A1})/d(\text{pH}) = -0,005 \text{ В}$), параллельно прямой 3, отвечающей равновесию реакции (3) Fe/Fe^{2+} (рис. 2). Вместе с тем, если бы пик A1 соответствовал реакции (2), то зависимость E_{A1} — pH имела бы один линейный участок с наклоном $d(E_{A1})/d(\text{pH}) = -0,059 \text{ В}$, а при соответствии пика A1 реакции (4) — два линейных участка с наклонами $d(E_{A1})/d(\text{pH}) = -0,059 \text{ В}$ и $d(E_{A1})/d(\text{pH}) = -0,117 \text{ В}$.

Таким образом, поскольку реакции (2) и (4) исключаются из рассмотрения, а реакция (3) возможна только в кислых растворах ($\text{pH} < 6.65$), то в базовом фоновом электролите при $\text{pH} = 8.4$ обра-

зование $\text{Fe}(\text{OH})_2$ по реакции (1) является основным анодным процессом, что подтверждается также литературными данными [1].

Вместе с тем было обнаружено количественное различие ($0,100 \text{ В}$) между экспериментально полученными кривыми E_{A1} — pH для железа и высокоуглеродистой стали. Подобный эффект может быть связан со смещением равновесного потенциала реакции (1) в положительную сторону с уменьшением активности электроотрицательного компонента (феррита $\alpha\text{-Fe}$) в сплаве или с увели-

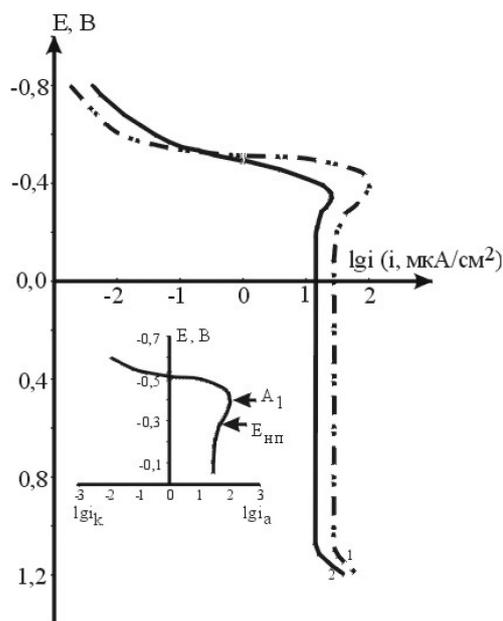


Рис. 1. Анодные поляризационные кривые углеродистых сталей в $0,2\text{M H}_3\text{BO}_3 + 0,05\text{M Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ($\text{pH} = 8,4$). $t = 20^\circ\text{C}$. 1 — $g = 0,005\%$, 2 — $0,910\%$.

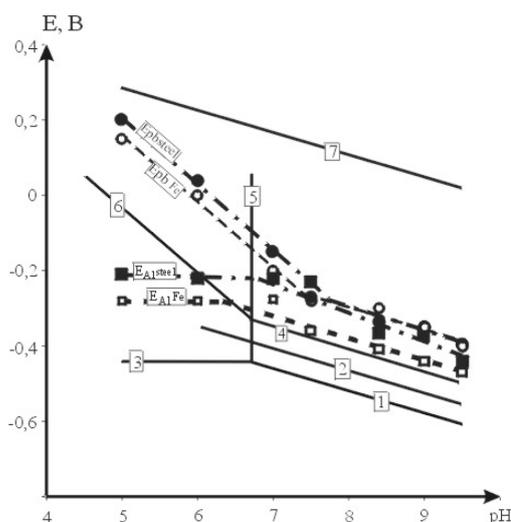


Рис. 2. Диаграмма $E\text{-pH}$ системы $\text{Fe-H}_2\text{O}$ при 20°C : □ — E_{A1} Fe-армко, ■ — E_{A1} высокоуглеродистая сталь с $g_c = 0,910\%$, ○ — $E_{\text{нп}}$ Fe-армко, ● — $E_{\text{нп}}$ высокоуглеродистая сталь с $g_c = 0,910\%$

чением перенапряжения образования фазы гидроксида. Термодинамический расчет равновесного потенциала реакции (1) (с учетом содержания углерода в сплаве) показал, что уменьшение массовой доли феррита от 100 до 99,1% приводит к смещению равновесного потенциала реакции (1) E_p на 0,100 В в положительную сторону, как это и наблюдается в исследуемых системах.

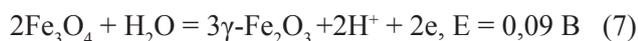
Кривая зависимости потенциала начала пассивации $E_{\text{нп}}$ от рН (рис. 2) представляет сочетание двух прямых с наклонами $d(E_{\text{нп}})_1/d(\text{pH}) = -0,060$ В и $d(E_{\text{нп}})_2/d(\text{pH}) = -0,118$ В, хорошо согласующимися с уравнениями (4) и (6):

$$2\text{Fe}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O} = \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ + 2\text{e} \\ E = 0,64 \text{ В}, E = 0,85 - 0,117\text{pH} - 0,0591\text{lg}a_{\text{Fe}^{2+}} \quad (6)$$

Следует отметить, что полученные экспериментально зависимости $E_{\text{нп}}$ от рН для железа и стали практически совпадают между собой (в отличие от зависимости $E_{\text{А1}}$ — рН). Объяснение этого факта может быть получено, если учесть, что $E_{\text{нп}}$ соответствует реакциям (4) или (6), в уравнения которых не входит чистое Fe. Поэтому изменение активности электроотрицательного компонента в сплаве при переходе от железа к высокоуглеродистой стали не должно влиять на значение потенциала начала пассивации $E_{\text{нп}}$ (т.е. равновесные потенциалы реакций (4) и (6)).

В то же время было зафиксировано количественное различие (около 0,200 В) между экспериментально полученными кривыми $E_{\text{А1}}, E_{\text{нп}}$ — рН и теоретическими данными (линии 1—6), связанное, вероятно, с тем, что равновесные потенциалы реакций на диаграмме Пурбе вычислены для негидратированных оксидной и гидроксидной фаз, в то время как $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и $\text{Fe}(\text{OH})_2$ в реальной системе сильно гидратированы [1].

Таким образом, в фоновом электролите при рН = 8,4, то есть в области устойчивости $\text{Fe}(\text{OH})_2$, потенциал перегиба на АПК ($E_{\text{нп}}$) отвечает потенциалу формирования оксида $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ из гидроксида, покрывающего поверхность железа и стали в интервале потенциалов $E_{\text{А1}} < E < E_{\text{нп}}$. Полная электрохимическая устойчивость $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ по отношению к превращению (7) достигается положительнее потенциала $E = 0,09$ В для раствора с рН = 8,4:



ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, по данным термодинамического анализа был определён состав пассивирующих слоев системы Fe-H₂O. Подобный подход является

полуколичественным из-за сопоставления нестационарных электрохимических процессов с равновесными окислительно-восстановительными потенциалами. В связи с этим, интерпретация пассивного состояния железа данным методом должна проводиться в сочетании с современными физическими методами и известными литературными данными. Применяя такой анализ, в настоящей работе было получено, что структура пассивного слоя сплавов Fe-C является сложной и представлена внешним гидратированным оксидом $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и внутренним оксидом Fe_3O_4 . Такая структура обеспечивает пассивацию углеродистых сталей вплоть до потенциалов выделения кислорода ~ 1,1 В. Роль содержания углерода в сплаве заключается в смещении в положительную сторону равновесного потенциала электрохимических реакций с участием чистого железа.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сухотин А.М. Физическая химия пассивирующих пленок на железе. 1989. Л.: Химия, 320 с.
2. Turky A.R., Abdul Azim A.A., Anwar M.M. // Corros. Sci. 1965. № 5. P. 301—307.
3. Szklarska-Smialowska Z. Pitting Corrosion of Metals. Houston, 1986. P. 224—255.
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. 1985. С. 38.
5. Muratova N.A., Kaluzhina S.A., Muratova N.A. Passivity of Carbon Steels in Near Neutral Solutions at the Different Temperatures /// Book of Abstr. Of VIII Int. Frumkin Symp. "Kinetics of Electrode Process" Moscow, 18—22 October, 2005.

Муратова Наталья Александровна, к.х.н., ст. преподаватель кафедры «Технология обеспечения гражданской обороны в чрезвычайных ситуациях» Воронежского государственного технического университета, e-mail: muratova_natasha@mail.ru

Калужина Светлана Анатольевна, д.х.н., профессор кафедры физической химии Воронежского государственного университета, e-mail: kaluzhina@vmail.ru

Muratova Natalia A., senior lecturer of chair «Civil defence technology in emergency situations» of Voronezh State Technical University; e-mail: muratova_natasha@mail.ru

Kaluzhina Svetlana A., professor of Voronezh State University; e-mail: kaluzhina@vmail.ru