

В. П. БАТРАКОВ и член-корреспондент АН СССР | Г. В. АКИМОВ |

ЯВЛЕНИЕ ПЕРЕПАССИВАЦИИ СТАЛЕЙ В ОКИСЛИТЕЛЬНЫХ СРЕДАХ

Среди окислительных сред наиболее активными в коррозионном отношении являются кислые окислительные среды. Однако и в кислых средах при определенной концентрации водородных ионов и окислителя, т. е. в определенной области рН и гН, можно достичь устойчивого пассивного состояния, например для углеродистых сталей в области высококонцентрированной серной кислоты (более 75%) или в 45—60% азотной кислоте.

Наши работы последних лет (1946—1951) вместе с тем показали, что устойчивость пассивного состояния в кислых окислительных средах ограничивается определенными концентрациями окислителя. При повышении концентрации окислителя сверх оптимальных значений скорость коррозии сталей может вновь возрастать. В этом отношении наиболее показательным коррозионное поведение углеродистых и низколегированных сталей в азотной кислоте. В разбавленных растворах коррозия протекает очень бурно, затем в определенной области средних концентраций (45—60%) наступает пассивное состояние; дальнейшее повышение концентрации HNO_3 приводит к увеличению скорости коррозии в пассивном состоянии, которое наиболее резко возрастает в области 94—100% (1, 2).

Коррозия сталей в области разбавленных растворов HNO_3 ($i \leq 60\%$) довольно широко исследована во многих работах, и для разбавленных растворов надо считать закономерности вполне установленными (3). Для азотной кислоты высокой концентрации (60—100%) в литературе имеется еще мало данных.

В связи с этим мы провели исследования коррозионной стойкости углеродистой стали с 0,1% С и низколегированной хромистой стали с 0,3% С в азотной кислоте высокой концентрации (50—100%). Результаты наших исследований представлены на рис. 1 и 2. Как следует из кривых, для обеих сталей в области высокой концентрации кислоты отмечается резкий подъем скорости коррозии, что соответствует и изменению внешнего вида образцов, а также цвета кислоты. В 50—60% кислоте цвет кислоты и образцов остается без изменения — наблюдается устойчивое пассивное состояние. Начиная с 60% и выше, цвет кислоты постепенно меняется от светложелтого до бурого и в области 94—100% становится после испытаний темнобурым, а образцы сильно разъедаются, так что в 98% кислоте были отмечены глубокие сквозные разъедания сталей с наличием трещин.

Возрастание скорости коррозии сталей в высококонцентрированной кислоте было отмечено также Шафмейстером и другими для нержавеющей сталей в кипящей азотной кислоте (1, 4).

Несомненно, что характер коррозионного процесса зависит и от строения раствора азотной кислоты и его окислительных свойств. Так, уста-

новлено, что до 60% раствор азотной кислоты имеет обычное ионное строение; по достижении 60% концентрации спектр раствора азотной кислоты меняется, и обнаруживается резкое уменьшение степени ее диссоциации. Кислота по характеру спектра уже приближается к структуре эфиров. В области высокой концентрации (94% и выше) вновь отмечаются значительные изменения в спектре кислоты, что, вероятно, связано с наличием в кислоте свободной пятиоксида азота N_2O_5 (5).

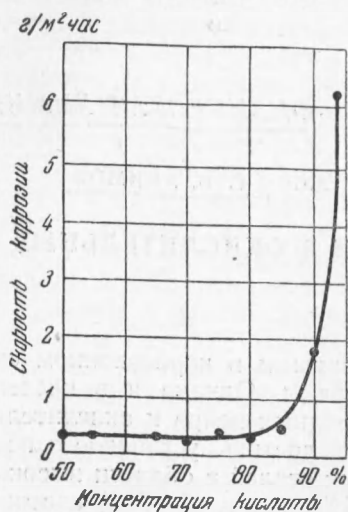


Рис. 1. Скорость [коррозии низколегированной] стали с 0,3% С в зависимости от концентрации азотной кислоты при комнатной температуре

Явление возрастания скорости коррозии сталей в сильных окислителях при концентрации их выше оптимальной мы назвали перепассивацией стали. Механизм коррозии в этом случае, вероятно, связан с нарушением пассивных пленок за счет высокого окислительно-восстановительного потенциала на поверхности раздела металл/раствор и с изменением характера анодного процесса вследствие возрастания плотности тока в порах пленки.

Для железа и углеродистых сталей следует различать, по крайней мере, три анодных процесса, которые могут протекать по мере возрастания плотности тока:

- 1) $Fe \rightarrow Fe^{2+}; Fe^{2+} - \theta \rightarrow Fe^{3+}$,
- 2) $Fe \rightarrow Fe^{3+}$,
- 3) $Fe \rightarrow FeO_4^{2-}$.

При изменении концентрации кислоты достигается пассивность в отношении одного из анодных процессов, в то время как другие еще могут протекать.

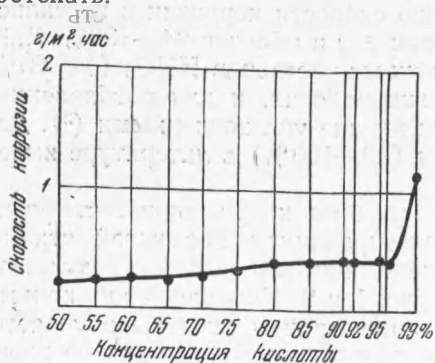


Рис. 2. Скорость коррозии стали с 0,1% С в зависимости от концентрации азотной кислоты при комнатной температуре

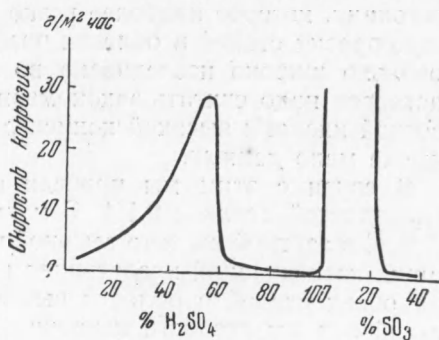


Рис. 3. Скорость коррозии железа при комнатной температуре в зависимости от концентрации серной кислоты и содержания SO_3 (концентрации олеума)

Следует отметить, что особенно резкие изменения в скорости коррозии могут происходить при незначительной добавке окислителя с высокими окислительными свойствами. В этом случае может отмечаться даже скачкообразное повышение скорости коррозии, так как прежняя пассивная пленка разрушается. Яркой иллюстрацией такого механизма коррозии является коррозионное поведение железа и углеродистых ста-

лей при переходе от серной кислоты высокой концентрации к олеуму (появление свободной SO_3 в растворе) (см. рис. 3).

В разбавленных растворах серной кислоты железо и углеродистые стали интенсивно разрушаются. С повышением концентрации выше 60% окислительные свойства кислоты сильно возрастают, так что железо и углеродистые стали в интервале 70—100% H_2SO_4 находятся в устойчивом пассивном состоянии. Однако при переходе к олеуму уже незначительные добавки SO_3 к 100% H_2SO_4 вызывают скачкообразный рост скорости коррозии этих материалов (6, 7), и лишь при содержании SO_3 около 35% железо и углеродистые стали вновь переходят в пассивное состояние с образованием новой защитной пленки.

Наличие небольших количеств свободной пятиокиси азота в высококонцентрированной HNO_3 (>94%) также, вероятно, небезразлично для коррозионного процесса на сталях. Неслучайно поэтому в области весьма высоких концентраций HNO_3 отмечается резкий подъем скорости коррозии.

Подтверждением предлагаемого взгляда относительно механизма коррозии в сильно окислительных растворах, как нам кажется, являются результаты проведенных нами опытов по зависимости скорости коррозии углеродистой стали (0,1% С) в 50% и 96% азотной кислоте при анодной и катодной поляризации. В растворе 50% HNO_3 сталь находится в пассивном состоянии, и при анодной поляризации скорость коррозии изменяется сравнительно мало; при катодной поляризации, как и следует ожидать, происходит нарушение пассивного состояния, и скорость коррозии возрастает в 30—50 раз. В растворе 96% HNO_3 наоборот, при анодной поляризации наблюдается резкое возрастание скорости коррозии (рис. 4), а при катодной поляризации скорость коррозии почти не меняется.

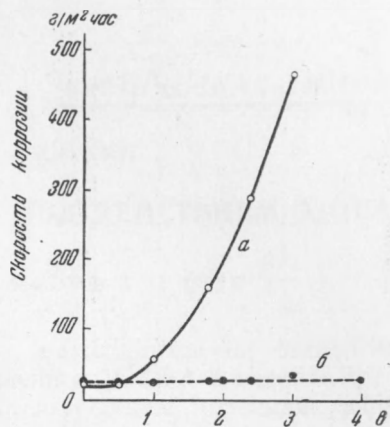


Рис. 4. Скорость коррозии низкоуглеродистой стали с 0,1% С в 96% азотной кислоте в зависимости от наложенного потенциала при анодной (а) и катодной (б) поляризации

Институт физической химии
Академии наук СССР

Поступило
16 I 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. П. Батраков, Коррозия конструкционных материалов в агрессивных средах, 1952, стр. 170, 171. ² J. Yamamoto, Bull. Inst. Phys. Chem. Res., 19, 281 (1940). ³ Г. В. Акимов, Теория и методы исследования коррозии металлов, изд. АН СССР, 1946, стр. 196. ⁴ N. Kaplan, R. Andrus, Ind. Eng. Chem., № 10, 1946 (1948). ⁵ Н. С. Спасокукоцкий, Усп. хим., 17, в. 1, 55 (1948). ⁶ Г. В. Акимов, Металлы и сплавы в химическом аппаратостроении, 1931, стр. 33. ⁷ Г. В. Акимов, Основы учения о коррозии и защите металлов, 1946, стр. 378.