

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. М. НОВАКОВСКИЙ и А. И. ЛЕВИН

**О ПАССИВНОСТИ ЖЕЛЕЗА В КОНЦЕНТРИРОВАННОЙ  
СЕРНОЙ КИСЛОТЕ**

(Представлено академиком С. И. Вольфовичем 22 XII 1953)

Ранее было показано (<sup>1</sup>), что коррозия мягкой углеродистой стали в системе  $H_2SO_4 - H_2O$  в пределах от 70 до 92%  $H_2SO_4$  (при постоянной температуре 60°) изменяется симбатно с растворимостью сульфата железа. Другие свойства серной кислоты в этом интервале концентраций, судя по литературным данным, не испытывают таких изменений, которые могли бы аналогично повлиять на интенсивность коррозионного процесса. Поставленные после этого специальные исследования показали, что техническая кислота, применявшаяся в первых опытах, вопреки сделанному предположению, не была насыщена сульфатом железа и что искусственное, более или менее полное насыщение кислоты этой солью, при прочих равных условиях, приводит к резкому сокращению коррозионных потерь.

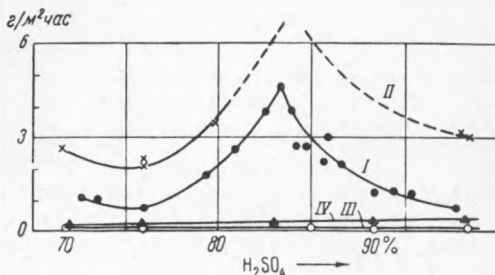


Рис. 1. Коррозия мягкой углеродистой стали (С 0,07%; Мп 0,34%; Р 0,021%; S 0,015%; Si следы) в конц. серной кислоте. I — не насыщенная сульфатом кислота без перемешивания; II — то же в движении; III — насыщенная кислота без перемешивания; IV — то же в движении

Эта разница как для неподвижных, так и для вращаемых в кислоте образцов иллюстрируется кривыми рис. 1. Таким образом, коррозия железа в концентрированной серной кислоте снижается не только при уменьшении растворимости в ней сульфата железа  $C_{нас}$ , но и при повышении его содержания в кислоте  $C$ . Разность  $C_{нас} - C$  характеризует движущую силу диффузионных процессов, протекающих на границе металл — кислота, в том числе и процессов удаления соли.

По мнению Я. В. Дурдина (<sup>2</sup>), в тех случаях, когда максимальная скорость растворения металла превышает возможности диффузионного удаления его соли, суммарная скорость процесса за счет кристаллизации соли на поверхности металла автоматически устанавливается равной скорости последней стадии, т. е. стадии диффузионного удаления соли. Если это справедливо, то и в данном случае при постоянной температуре и концентрации кислоты скорость коррозии стали должна линейно падать по мере повышения содержания сульфата в кислоте. Однако соответствующие 24-часовые испытания, поставленные с 75% кислотой при температуре 60° без перемешивания, показали наличие зависимости более высокого порядка (см. точки на рис. 2).

Последнее наблюдение означает, что, по крайней мере, за время суточных испытаний коррозионный процесс еще нельзя считать установившимся. Такой же вывод можно сделать и из ранее описанного факта, что в первые моменты после погружения стали в концентрированную серную кислоту коррозия идет несравненно энергичнее, чем в дальнейшем (1). Поэтому в первом приближении можно представить себе время коррозионного испытания образца распадающимся на два периода: период «свободной» коррозии с «чистой» поверхностью и период пассивного состояния, когда поверхность металла покрыта слоем сульфата железа. При не-

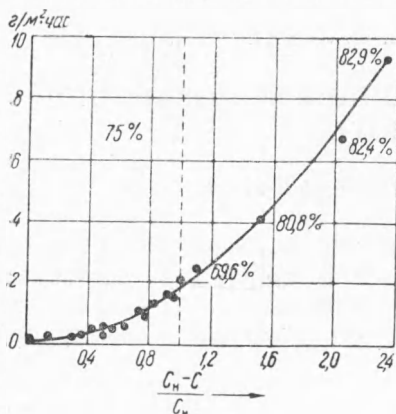


Рис. 2. Зависимость скорости коррозии стали от «недонасыщения» кислоты сульфатом. Точки левее вертикальной черты относятся к 75% кислоте; точки правее черты — к кислоте других концентраций, пересчитанных на растворимость  $\text{FeSO}_4$  с поправкой на вязкость  $\eta_{75} / \eta_x$

слишком большой длительности опыта основные потери будут иметь место в первый период и могут считаться пропорциональными продолжительности этого периода. Последний закончится после того, как у поверхности образца будет достигнуто пересыщение, необходимое для начала кристаллизации соли.

Изменение концентрации соли у самой поверхности металла  $C_{\text{пов}}$  во времени описывается известным уравнением нестационарной диффузии (3), которое, если пренебречь влиянием перемешивания, запишется для данного случая в виде

$$C_{\text{пов}} = C + \frac{2I}{nF} \sqrt{\frac{t}{\pi D}}, \quad (1)$$

где  $D$  — коэффициент диффузии;  $C$  — начальная концентрация соли в растворе;  $I$  — сила тока;  $n$  — валентность;  $F$  — константа Фарадея.

Если  $\Delta C$  — избыток концентрации соли сверх насыщения, необходимый для начала кристаллизации, то время свободного растворения составит

$$t = \frac{\pi D n^2 F^2}{4 I^2} (C_{\text{нас}} - C + \Delta C)^2, \quad (2)$$

а количество растворенного металла

$$q = \frac{\pi D n F}{4 I} (C_{\text{нас}} - C + \Delta C)^2 = \frac{\pi D n F}{4 I} C_{\text{нас}}^2 \left( \frac{C_{\text{нас}} - C}{C_{\text{нас}}} + \frac{\Delta C}{C_{\text{нас}}} \right)^2. \quad (3)$$

Обозначая  $\frac{C_{\text{нас}} - C}{C_{\text{нас}}}$  через  $x$ , можно представить это уравнение в виде

$$q = A_1 x^2 + A_2 x + A_3, \quad (4)$$

где  $A_1$ ,  $A_2$  и  $A_3$  — некоторые постоянные.

Обработка экспериментальных данных в этой форме методом наименьших квадратов приводит к уравнению

$$q / 24 = 1,75 x^2 + 0,1 \text{ г} / \text{м}^2 \cdot \text{час}, \quad (5)$$

находящемуся в хорошем согласии с результатами опыта (см. рис. 2). Отсутствие члена, содержащего  $x$  в первой степени, может быть истолковано как результат малого значения величины  $\Delta C$  ( $A_2 = A_1 \Delta C / C_{\text{нас}}$ ). Наличие же свободного члена (в уравнении (4) этот член равен  $A_3 = A_1 (\Delta C / C_{\text{нас}})^2$  связано, повидимому, с неучтенным нами минимальным количеством соли металла, необходимым для построения защитного слоя.

Расчет скорости коррозии стали в кислоте различных концентраций (разумеется, достаточно высоких) при помощи уравнения типа (5) может быть осуществлен только при точном учете соответствующих изменений коэффициента диффузии соли и начального коррозионного тока  $I$ . Первый с известной точностью можно считать пропорциональным вязкости кислоты, но величина  $I$  зависит от целого ряда факторов и едва ли может быть рассчитана или установлена с достаточной точностью экспериментально.

С учетом только поправки на вязкость удовлетворительное совпадение с расчетной кривой имеет место для точек, соответствующих коррозии стали в чистой кислоте концентрации 78, 82 и 83%  $H_2SO_4$  (см. рис. 2). Для точек же, отвечающих меньшим концентрациям кислоты (на графике они не приведены), без учета изменений  $I$  удовлетворительного совпадения не наблюдается.

Влияние изменений начального коррозионного тока на ход пассивирования хорошо иллюстрируется следующим примером: с повышением температуры интенсивность протекания анодных и катодных процессов коррозии, как известно, увеличивается; растет также растворимость сульфата железа и заметно падает вязкость кислоты. Поэтому в чистой 75% серной кислоте коррозия стали при температуре 130—150° почти не затухает во времени и в десятки раз превосходит коррозию при 60°. В том же случае, когда при обеих рассматриваемых температурах кислота насыщена сульфатом железа, затухание процесса при 60° занимает около 1—2 мин. При 130—150° газовыделение практически полностью прекращается после бурной вспышки коррозии, длящейся всего 1—2 сек.

При выводе уравнения (5) мы пренебрегли периодом формирования защитного слоя. Между тем затухание коррозионного процесса растягивается иногда на несколько суток (1), соответственно толщине защитного слоя, которая в насыщенной сульфатом кислоте составляет менее 1μ, в ненасыщенной кислоте может достигать миллиметра и более. Если, несмотря на это, квадратичная зависимость все же хорошо оправдывается на опыте, то можно сделать вывод, что коррозионные потери за время формирования защитного слоя и его толщина примерно пропорциональны потерям в период «свободной» коррозии. Приведем некоторые соображения о вероятных причинах существования такой зависимости.

Прежде всего их следует искать в скорости роста пересыщения соли у поверхности электрода в начальный момент образования защитного слоя. Как следует из уравнения (1), скорость прироста концентрации соли у поверхности растворяющегося металла в любой момент времени (до начала кристаллизации) определяется производной

$$\frac{dC_{\text{нов}}}{dt} = \frac{I}{nFV} \frac{1}{\pi D \sqrt{t}} \quad (6)$$

Время, необходимое для насыщения солью приэлектродного слоя (см. уравнение (1)), может быть выражено:

$$t_{\text{нас}} = \frac{\pi D}{4} \frac{n^2 F^2}{I^2} (C_{\text{нас}} - C)^2 \quad (7)$$

Отсюда производная в момент насыщения равна:

$$\left( \frac{dC_{\text{нов}}}{dt} \right)_{t=t_{\text{нас}}} = \frac{2}{\pi D} \frac{I^2}{n^2 F^2} \frac{1}{C_{\text{нас}} - C} \quad (8)$$

После насыщения солью пограничного слоя раствора дальнейшее нарастание концентрации компенсируется образованием кристаллических зародышей. В первом приближении можно считать, что количе-

ство образующихся центров пропорционально величине  $(dC_{\text{пов}}/dt)_{t=t_{\text{нас}}}$ . Следовательно, его также можно полагать обратно пропорциональным разности  $C_{\text{нас}} - C$ . Если бы в дальнейшем возникновение новых зародышей не происходило, а рост старых протекал в одинаковых для всех случаев условиях пересыщения, то толщину защитного слоя, образующегося при смыкании всех разросшихся кристаллов, можно было бы принять обратно пропорциональной числу зародышей, т. е. пропорциональной  $C_{\text{нас}} - C$  (4). Однако микроскопические исследования показали, что толстые защитные слои, образующиеся в ненасыщенной кислоте, состоят не из одного слоя относительно крупных кристаллов, а из очень мелких (размером в несколько микрон) кристаллов, образующих своеобразную пасту. Следовательно, наряду с быстро прекращающимся ростом кристаллических центров, во все время формирования защитного слоя имеет место образование новых зародышей. Оба эти процесса должны идти тем интенсивнее, а слой должен получаться тем более плотным, чем выше пересыщение соли в приэлектродном пространстве. Количество соли, расходуемой в любой момент времени на построение защитного слоя, можно с достаточной точностью принять равным разности между количеством ее, образовавшимся за счет растворения металла, и количеством, продиффундировавшим вглубь раствора. При одной и той же величине пересыщения скорость диффузионного удаления соли будет почти линейно уменьшаться с уменьшением разности  $C_{\text{нас}} - C$ , а снижение скорости диффузии при неизменной интенсивности растворения металла обязательно приведет к росту пересыщения соли у его поверхности.

Следовательно, уменьшение разности  $C_{\text{нас}} - C$  должно ускорить образование защитного слоя как благодаря повышению пересыщения у поверхности, так и вследствие уменьшения непроизводительных потерь металла за счет диффузии соли в раствор. Это, в свою очередь, явится причиной быстрого прекращения газовой выделению, расшатывающего защитный слой и интенсифицирующего диффузию. Точный расчет показателя степени, в которой разность  $C_{\text{нас}} - C$  должна влиять на величину потерь металла, на основании этих соображений невозможен, но величина, близкая к 2, представляется нам вполне вероятной.

Изложенные здесь результаты опытов свидетельствуют о механическом, но не окисном характере пассивности стали в концентрационной серной кислоте.

Уральский научно-исследовательский  
химический институт (УНИХИМ) и  
Уральский политехнический институт  
им. С. М. Кирова

Поступило  
20 X 1953

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> В. М. Новаковский, ЖПХ, 25, 325 (1952). <sup>2</sup> Я. В. Дурдин, ЖОХ, 21, 801 (1951). <sup>3</sup> А. Н. Фрумкин, В. Г. Багоцкий и др. Кинетика электродных процессов, 1952, стр. 91, 48; Б. Н. Кабанов, Тр. 2-й конфер. по коррозии металлов, 2, 1943, стр. 67; В. Г. Левич, Физико-химическая гидродинамика, изд. АН СССР, 1952, стр. 237. <sup>4</sup> А. Г. Самарцев, Оксидные покрытия на металлах, изд. АН СССР, 1944, стр. 12.