

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Н. Д. ТОМАШОВ и Г. П. ЧЕРНОВА

**ЯВЛЕНИЕ НАРУШЕНИЯ ПАССИВНОГО СОСТОЯНИЯ
НЕРЖАВЕЮЩИХ СТАЛЕЙ В СИЛЬНО ОКИСЛИТЕЛЬНЫХ
РАСТВОРАХ**

(Представлено академиком А. Н. Фрумкинм 19 V 1954)

Как известно, высокая коррозионная устойчивость нержавеющей сталей определяется устойчивостью их пассивного состояния. Поэтому в окислительных средах, например в азотной кислоте, а также в других окислительных растворах, при условии отсутствия активирующих галоидных ионов, нержавеющие стали имеют, как правило, высокую стойкость. Не так давно вообще считалось, что чем сильнее окислительная способность среды, т. е. чем положительнее окислительно-восстановительный потенциал электролита, тем более вероятным делается наступление пассивного состояния металла. Однако в настоящее время хорошо известно, например, что в растворах перманганата железа пассивируется труднее, чем в растворах бихромата, хотя окислительно-восстановительный потенциал первых растворов более положительный. В растворах же персульфатов железа вовсе не пассивируется, несмотря на очень положительный окислительный потенциал этих растворов. Из этих данных видно большое влияние на пассивируемость металла не только окислительного действия среды, но также индивидуальных свойств аниона окислителя по отношению к данному металлу. В ряде случаев, даже в условиях одних и тех же ионов, чрезмерное повышение окислительно-восстановительного потенциала среды может привести к нарушению пассивности и увеличению скорости коррозии металла. Так, например, установлено ^(1, 8), что скорость коррозии запассивированного железа и нержавеющей сталей возрастает при повышении концентрации азотной кислоты выше 60%.

Изучение поведения нержавеющей сталей, проведенное в последнее время ⁽²⁻⁴⁾, показывает, что коррозионная стойкость нержавеющей сталей в ряде сильно окислительных сред оказывается более низкой, чем в несколько менее окислительных средах. Особенно четко это было выявлено при исследовании коррозионной устойчивости нержавеющей сталей в горячей 30% азотной кислоте (при 50 и 100°). Было показано, что в этих условиях добавка бихромата калия неизменно увеличивает скорость коррозии. Это явление коррозионного разрушения пассивных нержавеющей сталей и железа в сильных окислителях получило название перепассивации ^(2, 5) или транспассивации ⁽⁴⁾. Следует отметить, что механизм перепассивации нержавеющей сталей и пассивного железа в условиях максимального повышения окислительных свойств среды, т. е. нарушение пассивного состояния металла и усиление его коррозии при одновременном смещении потенциала к более положительным значениям, остается еще неясным.

В настоящей работе мы попытаемся объяснить сущность явления перепассивации на примере исследования хромистой нержавеющей стали (25% Cr) в азотной кислоте с добавкой бихромата калия. На рис. 1

показаны результаты опытов по анодной поляризации хромистой стали в этих средах при 50°. При анодной поляризации в 60% HNO_3 при малых плотностях анодного тока происходит смещение потенциала на 200 мВ в положительную сторону и он становится равным +1,3 — +1,35 в по отношению к нормальному водородному электроду. Дальнейшее повышение плотности тока уже не вызывает заметного изменения потенциала. Кривая анодной поляризации этой же стали в 60% HNO_3 + 10% $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ отличается от кривой анодной поляризации в 60% HNO_3 только на начальном участке, так как добавка бихромата калия сдвигает потенциал стали еще до включения тока в область более положительных значений и поляризационная кривая начинается непосредственно с горизонтального участка, соответствующего тому же значению потенциала +1,3 — +1,35 в. На этом горизонтальном участке происходит растворение стали, что было подтверждено определением коррозии стали при анодной поляризации в тех же условиях.

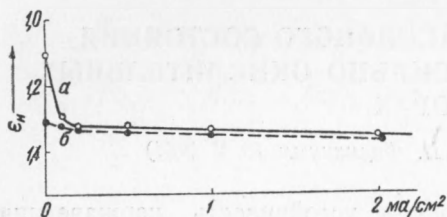


Рис. 1. Кривые анодной поляризации хромистой стали: а — в 60% HNO_3 , б — в 60% HNO_3 + 10% $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Темп. 50°

Следует указать на некоторое различие в характере анодного растворения стали в азотной кислоте и в азотной кислоте с добавкой бихромата калия. На рис. 2 приведены кривые, характеризующие коррозию хромистой стали в зависимости от плотности анодного и катодного тока (продолжительность опыта — 2 часа, температура 50°). Весовые потери в 60% HNO_3 , полученные из опытных данных, как это следует на основании кривых рис. 2, практически соответствуют данным, рассчитанным по величине анодного тока. Это вполне естественно, так как в этих условиях сталь находится в пассивном состоянии и начинает растворяться только при нагрузке током после того, когда ее потенциал достигает значений порядка +1,3 в. В 60% HNO_3 + 10% $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ при малых плотностях анодного тока опытные весовые потери превосходят расчетные вследствие процесса саморастворения стали. В этих условиях сталь находится в транспассивном состоянии. При больших плотностях тока и в этом случае устанавливается скорость растворения, близко соответствующая анодному току, что указывает на уменьшение скорости саморастворения с повышением плотности анодного тока. Это соответствует положительному разностному эффекту для нержавеющей стали в транспассивном состоянии в отличие от стали, находящейся в пассивном состоянии, для которой характерен отрицательный разностный эффект, как это ранее было установлено Н. Д. Томашовым и Т. В. Матвеевой.

Проведенные нами опыты по анодной поляризации хромо-никелевой стали (1X18H9T) в 30% растворе серной кислоты при 25% показали, что при достижении потенциала +1,3 — +1,35 в на кривой так же наблюдается горизонтальный участок, который отвечает процессу анодного

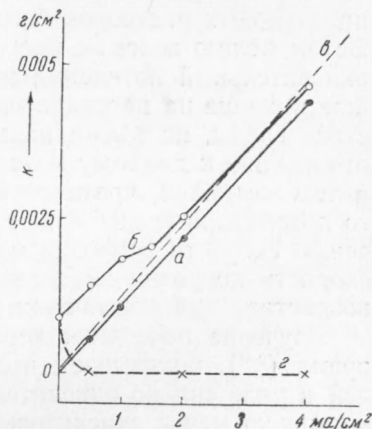


Рис. 2. а — анодная поляризация в 60% HNO_3 , б — анодная поляризация в 60% HNO_3 + 10% $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, в — данные, рассчитанные по величине анодного тока, г — катодная поляризация в 60% HNO_3 + 10% $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

Поведенные нами опыты по анодной поляризации хромо-никелевой стали (1X18H9T) в 30% растворе серной кислоты при 25% показали, что при достижении потенциала +1,3 — +1,35 в на кривой так же наблюдается горизонтальный участок, который отвечает процессу анодного

растворения стали с переходом в раствор ионов высшей валентности. (Потери в весе при анодной поляризации пассивной стали в данных условиях соответствовали количеству пропускаемого электричества.) При анодной поляризации металлического хрома в 30% H_2SO_4 на кривой также имеется горизонтальный участок при потенциале $+1,3$ в, отвечающий растворению хрома с переходом в раствор шестивалентного хрома (см. рис. 3). Исследование анодной поляризации для ряда нержавеющих сталей (IX18H9T, IX18H12M3T, X18H3OM3Д) в растворах H_2SO_4 различных концентраций ($0,1 \div 22,8$ N), проведенное другими исследователями (6), показало, что анодные кривые для этих сталей также имеют горизонтальную площадку, потенциал которой ($+1,3 \div +1,35$ в) практически не зависит от состава сталей и концентрации кислоты.

Таким образом, следует отметить характерное для нержавеющих сталей поведение при анодной поляризации как в растворах H_2SO_4 , так и в растворах HNO_3 и $\text{HNO}_3 + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$: они имеют горизонтальный участок в области положительных потенциалов ($+1,3 \div +1,35$ в), соответствующий процессу анодного растворения стали с переходом в раствор ионов хрома высшей валентности.

Кривые потенциал — время, снятые нами для хромистой стали в 60% HNO_3 и 60% $\text{HNO}_3 + 10\%$ $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ при 50° , показывают, что добавка к раствору азотной кислоты бихромата калия повышает стационарный потенциал стали до $+1,35$ против $+1,14$ в азотной кислоте без добавки окислителя и эта разница потенциалов сохраняется во времени.

Была изучена также катодная поляризация хромистой стали в аналогичных условиях. На кривых катодной поляризации в 60% $\text{HNO}_3 + 10\%$ $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ при малых плотностях тока имеется горизонтальный участок при значении потенциала $+1,35$ в. В 60% HNO_3 такого участка нет (см. рис. 4) Горизонтальный участок в первом случае определяется не только процессом восстановления бихромата калия (известно, что в

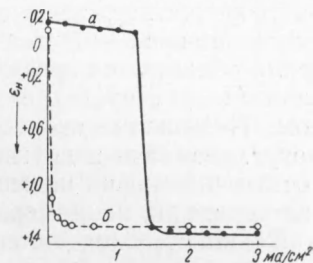


Рис. 3. Кривые анодной поляризации стали 1X18H9T (a) и хрома (б) в 30% H_2SO_4 . Темп. 25°

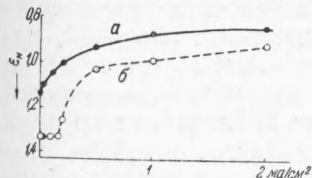


Рис. 4. Кривые катодной поляризации хромистой стали в 60% HNO_3 (a) и в 60% $\text{HNO}_3 + 10\%$ $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (б). Темп. 50°

кислой среде шестивалентный хром легко восстанавливается до трехвалентного), но и процессом саморастворения стали. Сдвиг потенциала нержавеющей стали в область менее положительных значений устраняет возможность процесса саморастворения стали, что подтверждается изменением коррозии при катодной поляризации (рис. 2).

В результате проведенных исследований, а также анализа литературных данных можно следующим образом представить механизм коррозии нержавеющих сталей в окислительных средах. Вследствие высокого окислительно-восстановительного потенциала растворов азотной кислоты с добавкой бихромата калия нержавеющая сталь в этих растворах имеет потенциал, близкий к потенциалу реакции образования шестивалентного хрома:



По данным Латимера, потенциал этой реакции равен в кислых средах $+1,36$ в (7).

Известно, что устойчивость нержавеющих сталей различных классов определяется образованием фазовых или, точнее, адсорбционных окис-

ных пленок трехвалентного хрома. Образующаяся на поверхности нержавеющей стали при более положительных потенциалах (анодная поляризация, сильно окислительные среды) адсорбционная пленка шестивалентного хрома не является защитным окислом, так как CrO_3 хорошо растворяется в воде и кислотах. Отсюда понятно, что для наступления явления транспассивности нержавеющей сталей различных классов, так же как и для чистого хрома, необходимо достижение одного и того же потенциала порядка $+1,3-1,35$ в, что и было экспериментально установлено при анодной поляризации нержавеющей сталей в растворах H_2SO_4 и HNO_3 . Подтверждением того, что коррозия нержавеющей сталей в транспассивном состоянии определяется образованием окисной пленки шестивалентного хрома, является тот факт, что при смещении потенциала стали в том же растворе в область менее положительных значений (при катодной поляризации) растворение стали прекращается.

Присутствие бихромата калия в азотной кислоте ускоряет процесс растворения нержавеющей стали, потому что при этом повышается окислительно-восстановительный потенциал металла в растворе и в то же время облегчается протекание катодного процесса, так как в данных условиях (кислая среда) бихромат калия является катодным деполяризатором. Повышение скорости коррозии пассивных нержавеющей сталей могут вызывать и другие окислители, кроме бихромата калия, которые достаточно сильно повышают окислительно-восстановительный потенциал раствора, как, например, NH_4VO_3 , KMnO_4 (2).

Таким образом, явление перепассивации металлов можно трактовать как образование растворимых окислов высших валентностей. Поэтому любое смещение потенциала металла в сторону положительных значений, полученное либо повышением температуры раствора, либо добавкой окислителя, либо анодной поляризацией и способное довести потенциал металла до потенциала образования растворимого окисла, может вызвать явление перепассивации. Можно полагать, что это явление в соответствующих условиях будет иметь место, кроме хрома, также и для железа, вольфрама, молибдена.

Исходя из предложенного механизма явления перепассивации, т. е. увеличения скорости коррозии нержавеющей сталей в сильных окислителях, возможно осуществить защиту стали в этих условиях путем изменения потенциала стали в сторону менее положительных значений, например катодной поляризацией. Как показали опыты (рис. 2) в 60% $\text{HNO}_3 + 10\%$ $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ при 50° скорость коррозии нержавеющей стали снижается с $0,0009$ г/см² ($4,7$ г/см²·час) без поляризации до нуля при катодной поляризации. В этих условиях можно также ожидать, что добавки восстановителей к раствору, которые вообще в условиях обычного состояния пассивности вызывают его нарушение и ускорение коррозии, в условиях транспассивности будут уменьшать скорость коррозии, так как способствуют переходу металла из неустойчивого транспассивного в устойчивое пассивное состояние.

Институт физической химии
Академии наук СССР

Поступило
13 V 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ P. Schafmeister, A. Gotta, Arch. f. Eisenhütt., 5 (1931—1932).
- ² М. М. Куртепов, Г. В. Акимов, ДАН, 87, № 1, 93 (1952); 87, № 5, 795 (1952); 87, № 6, 1005 (1952). ³ М. М. Куртепов, Г. В. Акимов, Н. Н. Бардиж, ДАН, 87, № 4, 625 (1952). ⁴ J. M. Defranoux, Rev. de metall., 49, № 9, 664 (1952). ⁵ В. П. Батраков, Г. В. Акимов, ДАН, 89, № 2, 321 (1953).
- ⁶ Л. М. Волчкова, А. И. Красильщиков, Л. Г. Антонова, Тр. ГИАП, 1 (1953). ⁷ Latimer, The oxidation States of the elements and their potentials in aqueous solutions, N. Y., 1938. ⁸ В. П. Батраков, Коррозия конструкционных материалов в агрессивных средах, М., 1952. ⁹ Н. Д. Томашов, ДАН, 88, № 4, 705 (1953); 88, № 6, 1023 (1953). ¹⁰ Н. Д. Томашов, Г. П. Чернова, ДАН, 89, № 1, 121 (1953).