

В. П. БАТРАКОВ

МЕХАНИЗМ ПЕРЕПАССИВАЦИИ СТАЛЕЙ В ОКИСЛИТЕЛЬНЫХ СРЕДАХ

(Представлено академиком С. И. Вольфовичем 20 V 1954)

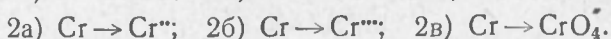
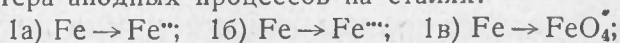
В нашем сообщении (¹) было рассмотрено явление перепассивации сталей в кислых окислительных средах. Было показано, что при концентрации окислителя выше оптимальной в кислых средах происходит нарушение пассивной пленки, при этом коррозия углеродистых и нержавеющих сталей возрастает. В этой работе указывалось, что явление перепассивации связано с нарушением защитных пленок за счет высокого окислительно-восстановительного потенциала и изменения характера анодных процессов, протекающих на сталях при высоком потенциале и высокой плотности анодного тока. Высокая плотность анодного тока при коррозии сталей в сильных окислителях создается за счет высокого окислительно-восстановительного потенциала катода и большой площади катода. При этом анодные участки не являются постоянными, изменяют свое расположение в процессе коррозии и работают при высоком потенциале.

Известно, что по мере увеличения потенциала анода и плотности анодного тока металлы, имеющие переменную валентность, например, хром, железо и др., могут при анодной поляризации посылать в раствор ионы различной валентности. Например, для хрома можно написать: $\text{Cr} \rightarrow \text{Cr}^{2+}$; $\text{Cr} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$; $\text{Cr} \rightarrow \text{CrO}_4^{2-}$; для железа: $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$; $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$; $\text{Fe} \rightarrow \text{FeO}_3^-$; $\text{Fe} \rightarrow \text{FeO}_4^{2-}$. Наряду с ионами могут также образоваться соответствующие окислы: Cr_2O_3 ; Fe_2O_3 ; Fe_3O_4 ; FeO_3 ; CrO_3 , часть из которых растворяется или разрушается в кислых средах, а часть не растворяется, обеспечивая пассивность. Таким образом, при высоком потенциале и высоких плотностях тока образуются ионы высшей валентности типа CrO_4^{2-} ; FeO_3^- ; FeO_4^{2-} , которые хорошо растворяются и неустойчивы в кислых средах, вследствие чего они не могут создавать устойчивую защитную пленку, и металл растворяется.

Ионы высшей валентности в кислых средах под влиянием восстановителей, например окислов азота в азотной кислоте, восстанавливаются до трехвалентных, т. е. переходят в термодинамически устойчивую форму. Образование высших неустойчивых окислов металлов при анодной поляризации в настоящее время экспериментально доказано на ряде металлов. Еще Н. П. Слугиновым (²) было показано, что на металлах при выделении кислорода образуются высшие окислы металла. За последнее время было получено около 30 высших окислов хрома, железа, молибдена, вольфрама и др. (³). Л. Елиной (⁴) было показано, что образование кислорода на никелевом аноде при высоком потенциале и малых плотностях анодного тока происходит через образование окислов никеля. На никеле при анодной поляризации образуются окислы типа NiO_2 , Ni_2O_3 , на меди — типа Cu_2O_3 , CuO_2 (⁵). Даже на платине образуются окислы типа PtO_2 , PtO_3 , PtO_4 .

В работах А. Д. Обручевой⁽⁶⁾, а также Т. Н. Борисовой и В. И. Веселовского⁽⁷⁾, изучавших емкость двойного слоя, экспериментально доказано существование высших окислов на платине при анодной поляризации. Таким образом, коррозионный процесс для сталей может быть представлен для ряда сильных окислителей высокой концентрации по схеме: $\text{Fe} \rightarrow \text{FeO}_4^{\bullet} \rightarrow \text{Fe}^{\text{VI}}$, $\text{Cr} \rightarrow \text{CrO}_4^{\bullet} \rightarrow \text{Cr}^{\text{VI}}$, т. е. ионы высшей валентности, образовавшись, сейчас же восстанавливаются в растворе в трехвалентные ионы металла.

По мере изменения концентрации азотной кислоты от разбавленных растворов до сильно концентрированных также происходит изменение характера анодных процессов на сталях:



При этом может быть достигнута пассивность в отношении одного из анодных процессов, в то время как другие анодные реакции, связанные с образованием ионов металла высшей валентности, могут протекать.

Известно, например, что в разбавленных растворах сильных окислителей HNO_3 , HClO_3 , HClO_4 коррозия железа сопровождается образованием двухвалентных ионов Fe^{II} ⁽⁸⁾, что может быть обнаружено по цвету растворов. В более концентрированных растворах растворение сталей осуществляется за счет перехода в раствор трехвалентных ионов Fe^{III} и Cr^{III} , что может быть также отмечено по цвету раствора, и, наконец, в сильно концентрированных растворах растворение сталей может идти через ионы $\text{FeO}_4^{\bullet}$ и $\text{CrO}_4^{\bullet}$, которые сейчас же восстанавливаются с образованием ионов Fe^{III} и Cr^{III} .

Разрушение металлов при перепассивации за счет образования на анодных участках неустойчивых

и растворимых соединений высшей валентности особенно четко может быть показано при анодной поляризации хрома и нержавеющей сталей в высококонцентрированной азотной кислоте.

При анодной поляризации хромового электрода с повышением плотности тока и потенциала на поверхности хрома образуются оранжево-коричневые продукты высших соединений хрома, которые сейчас же в растворе восстанавливаются до ионов трехвалентного хрома; раствор при этом приобретает зеленый цвет. Анодная поляризация нержавеющей стали типа 18-8 в высококонцентрированной азотной кислоте сопровождается теми же явлениями, что и при поляризации хрома. С повышением потенциала и плотности анодного тока образуются высшие соединения хрома и железа коричневого цвета, которые вполне четко видны в растворе около электрода. Указанные высшие соединения железа и хрома сейчас же восстанавливаются до трехвалентных ионов Cr^{III} и Fe^{III} , и раствор приобретает зеленый цвет.

Как показали наши исследования⁽¹⁾, коррозия сталей при анодной поляризации в высококонцентрированной азотной кислоте резко возрастает, при этом значительно увеличивается скорость саморастворения сталей вследствие разрушения защитных пленок. В широком диапазоне плотностей анодного тока (за исключением плотностей тока, соизмеримых с коррозионными токами) отмечается

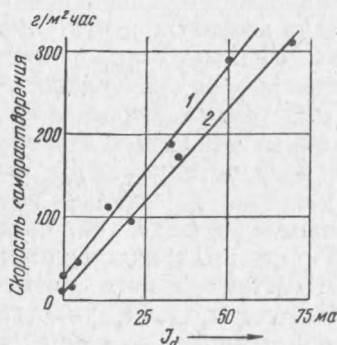


Рис. 1. Скорость саморастворения сталей при анодной поляризации в 96% азотной кислоте. 1 — углеродистая сталь с 0,1% С; 2 — низколегированная хромомолибденовая сталь с 0,2% С

прямо-пропорциональное возрастание скорости саморастворения сталей от плотности анодного тока, которая при больших плотностях тока может увеличиваться в десятки и сотни раз в зависимости от природы сталей и величины плотности тока (см. рис. 1).

При определении скорости саморастворения было принято, что весь ток расходуется на анодный процесс образования шестивалентных ионов металла. Очевидно, что при учете расхода части тока на другой анодный процесс — выделения кислорода — мы получили бы некоторое увеличение наклона прямой без нарушения прямой пропорциональности; при этом скорости саморастворения были бы выше.

Таким образом, на сталях в высококонцентрированной азотной кислоте наблюдается отрицательный разностный эффект подобно тому, как это отмечается для алюминия и дуралюмина в ряде сред в связи с нарушением защитных пленок при анодной поляризации.

Образование ионов или окислов металла высшей валентности очень часто протекает одновременно с образованием кислорода, однако могут быть случаи, когда эти процессы протекают раздельно при различных потенциалах. В наиболее распространенном случае, когда процессы образования ионов металла высшей валентности и атомарного кислорода протекают параллельно, можно установить роль каждого из них в общем анодном процессе. Потенциал анода в этом случае является общим для обоих процессов (см. рис. 2), следовательно, можно написать $E_{A_1} = E_{A_2} = E_A$ или

$$E'_0 + a_1 + b_1 \ln J_{A_1} = E'_0 + a_2 + b_2 \ln J_{A_2}, \quad (1)$$

где E'_0 и E''_0 — равновесные начальные потенциалы первого и второго анодных процессов; a_1 и a_2 — константы, зависящие от природы материала и природы окислителя; b_1 и b_2 — коэффициенты, зависящие от механизма анодных реакций; J_{A_1} и J_{A_2} — плотности анодного тока, определяемые первой и второй анодной реакцией, т. е. реакцией образования атомарного кислорода и реакцией образования ионов металла высшей валентности.

Отсюда

$$b_2 \ln J_{A_2} = (E'_0 - E''_0) + (a_1 - a_2) + b_1 \ln J_{A_1}$$

или

$$J_{A_2} = e^{(E'_0 - E''_0)/b_2} e^{(a_1 - a_2)/b_2} J_{A_1}^{b_1/b_2}. \quad (2)$$

Какой процесс преимущественно определяет величину силы тока, зависит от величины равновесных потенциалов и коэффициентов, характеризующих перенапряжение анодных процессов. При одном и том же потенциале сила тока будет преимущественно поддерживаться за счет того процесса, для которого будут меньше коэффициенты a и b и величина равновесного потенциала. Так как общая плотность тока

$$J_A = J_{A_1} + J_{A_2}, \quad (3)$$

можно написать

$$J_A = J_{A_1} + e^{(E'_0 - E''_0)/b_2} e^{(a_1 - a_2)/b_2} J_{A_1}^{b_1/b_2}. \quad (4)$$

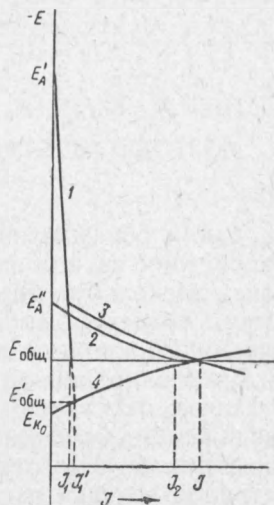


Рис. 2. Поляризационная диаграмма в условиях перепассивации. 1 — анодная кривая первого процесса (пассивация); 2 — анодная кривая второго процесса — образования ионов или соединений металла высшей валентности; 3 — результирующая анодная кривая в условиях перепассивации; 4 — кривая катодной поляризации

При $E'_0 = E_0$, $a_1 = a_2$ и $b_1 = b_2$, $J_{d_1} = J_{d_2}$ общая плотность тока $J_a = 2J_{d_1} = 2J_{d_2}$ или

$$J_d = J_{d_1} = \frac{J_a}{2}. \quad (5)$$

Это же самое можно представить несколько в ином виде, если воспользоваться выражениями (1) и (3):

$$J_d = J_{d_1} + J_{d_2} = e^{(E_A - E'_0 - a_1)/b_1} + e^{(E_A - E'_0 - a_2)/b_2}. \quad (6)$$

При $J_{d_1} = J_{d_2}$, $E'_0 = E_0 = E_0$, $a_1 = a_2 = a$, $b_1 = b_2 = b$

$$J_d = 2e^{(E_A - E_0 - a)/b} = 2e^{(\eta_0 - a)/b}. \quad (7)$$

Таким образом, анодное растворение металла в условиях перепассивации не всегда может быть рассчитано, исходя из общей силы тока, поскольку общий ток может в ряде случаев поддерживаться двумя анодными процессами, одним из которых является образование атомарного кислорода.

Из рассмотренной схемы поляризационной диаграммы, поясняющей механизм перепассивации (см. рис. 2), следует, что в условиях перепассивации уменьшается поляризуемость анодных участков за счет образования неустойчивых и растворимых ионов или соединений металлов высшей валентности, в связи с чем резко возрастает максимальный ток коррозионного процесса ($J_{\text{переп}}$) по сравнению с максимальным током в пассивном состоянии ($J_{\text{пасс}}$).

На рис. 2 J_1 представляет ток, определенный первым анодным процессом; J_0 — ток, определенный вторым анодным процессом (процессом образования ионов или соединений металла высшей валентности); J'_1 — максимальный ток в пассивном состоянии, J — максимальный ток в условиях перепассивации; при этом $J = J_1 + J_2$; $E_{\text{ош}}$ — потенциал металла в условиях перепассивации, $E'_{\text{ош}}$ — потенциал металла в пассивном состоянии.

Рассмотренный механизм перепассивации может быть распространен не только на стали, но и на ряд чистых металлов, например хром, который может растворяться в кислых окислителях при определенном значении pH, гН и температуры. Увеличение скорости коррозии малолегированных нержавеющих сталей и ряда чистых металлов при повышении температуры в кислых окислителях высокой концентрации связано с тем, что анодное окисление, сопровождающееся образованием соединений металлов высшей валентности, в этих условиях протекает при более низком значении гН. Процесс перепассивации, связанный с разрушением защитных пленок вследствие образования растворимых и неустойчивых соединений высшей валентности в условиях повышенных температур, обнаруживается поэтому при более низких концентрациях окислителя.

Поступило
20 V 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. П. Батраков, Г. В. Акимов, ДАН, 89, № 2, 321 (1953). ² Н. П. Слугинов, Теория электролиза, СПб, 1831. ³ Н. А. Изгарышев, С. В. Горбачев, Курс теоретической электрохимии, 1951. ⁴ Л. Елина, Диссертация, Физ.-хим. инст. им. Карпова, 1951. ⁵ С. Глестон, Введение в электрохимию, 1951, стр. 619. ⁶ А. Д. Обручева, ЖФХ, 26, № 10 (1952). ⁷ Т. Н. Борисова, В. И. Веселовский, ЖФХ, 27, № 9 (1953). ⁸ Б. В. Некрасов, Курс общей химии, 1954, стр. 774.