

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. М. НОВАКОВСКИЙ и А. И. ЛЕВИН

**АНОДНОЕ ПАССИВИРОВАНИЕ ЖЕЛЕЗА
В КОНЦЕНТРИРОВАННОЙ СЕРНОЙ КИСЛОТЕ**

(Представлено академиком С. И. Вольфковичем 8 VI 1954)

В предыдущем сообщении (¹) было показано, что насыщение концентрированной серной кислоты сульфатом железа приводит к резкому сокращению коррозионных потерь стали. Этим была доказана важная роль сульфатного слоя в пассивировании железо-углеродистых сплавов.

В настоящей статье приводятся результаты исследования анодной поляризации стальных электродов* в подобных условиях. Анодное поведение железа в концентрированной серной кислоте изучалось и ранее (²⁻⁵); при этом отмечалось высокое переходное сопротивление, приобретаемое анодом в результате пассивации. В связи с указанным обстоятельством проведенное нами исследование имело целью изучить возможность применения анодного пассивирования для антикоррозионной защиты железо-углеродистых сплавов в концентрированной серной кислоте и кроме того, при помощи потенциометрических измерений получить дополнительные данные о природе самопроизвольного пассивирования железа.

Условия, сопровождавшие измерения, были строго фиксированы. Опыты проводились при перемешивании (220—240 об/мин), так как было замечено, что в отсутствие движения среды на поверхности анода непрерывно накапливается рыхлый осадок сульфата железа, изменяющий переходное сопротивление электрода и затрудняющий достижение стационарного состояния.

Потенциал поляризуемого анода измерялся при температуре $60 \pm 0,5^\circ$ коммутаторным методом при помощи лампового потенциометра ЛЛПУ-1. Коммутаторный метод был применен потому, что использование капиллярного жидкостного ключа затруднялось закрытием поверхности анода сульфатным слоем. Замер же потенциала совместно с омическим падением напряжения в электролите приводил к искажению $I-E$ -кривой в момент пассивирования, сопровождаемого резким падением тока.

Схематический разрез поляризационной ячейки показан на рис. 1.

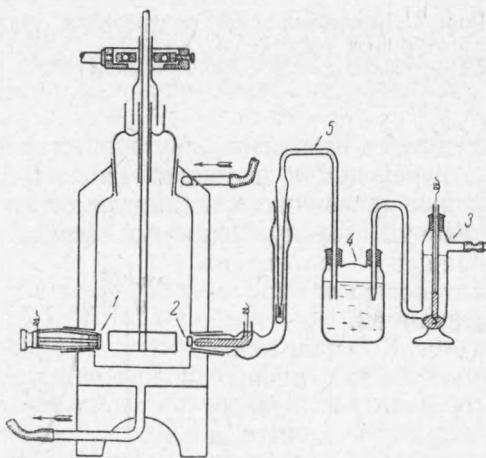


Рис. 1. Разрез поляризационной ячейки

* Состав образцов см. (¹).

Стальной анод 1 зажимался в шлифе на полиэтиленовой прокладке и поляризовался при помощи находившегося в ячейке платинового катода 2. Электродом сравнения служил насыщенный каломельный полуэлемент 3, соединявшийся с ячейкой через серию промежуточных сосудов 4 и сифон с притертым колпачком 5.

Поляризационные кривые были сняты в растворах: 62,7; 68,5; 73,8; 78,3; 82,6; 86,2; 92; 96 и 99% H_2SO_4 и в дымящей кислоте с содержанием свободного SO_3 1—2%.

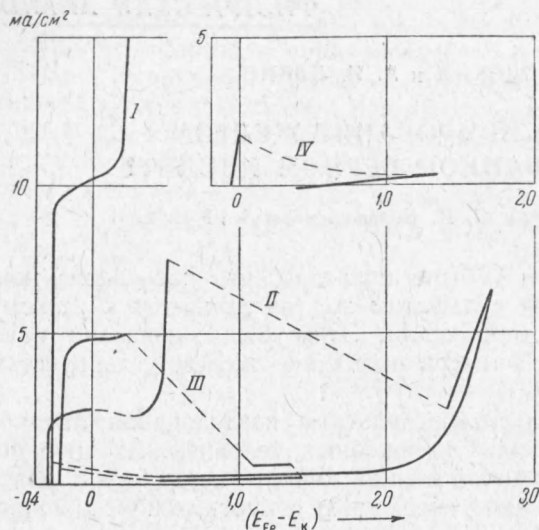


Рис. 2. Кривые анодной поляризации стального электрода в растворах: I — 62,7% H_2SO_4 ; II — 78,3% H_2SO_4 ; III — 99% H_2SO_4 ; IV — 1—2% своб. SO_3

менности основных электродных реакций, сопровождающих коррозию. С переходом к дымящей кислоте стационарный потенциал проявляет явную тенденцию к весьма заметному и необратимому сдвигу в положительную сторону. Подобный эффект в слабом олеуме может быть предотвращен достаточно интенсивным перемешиванием.

2. С наложением внешнего анодного тока растворение стального электрода вначале ускоряется без заметных сдвигов потенциала, но вскоре при всех исследованных концентрациях кислоты достигаются предельные условия, и потенциал скачком возрастает в среднем на 0,5—0,6 в (см. рис. 2).

При снижении тока ранее достигнутый потенциал практически обратимо приходит к первоначальному значению. Сила тока, соответствующая наблюдаемому скачку потенциала, различна при разных концентрациях кислоты и в общем меняется симбатно с растворимостью сульфата закиси железа

Хотя применение коммутаторного метода не дает возможности рассматривать полученные результаты как количественно точные, все же при соблюдении строго постоянных условий мы добились достаточно хорошей воспроизводимости опытов. Результаты опытов графически изображены на рис. 2—4 и могут быть кратко сформулированы следующим образом.

1. Стационарный потенциал самопроизвольно корродирующего в кислоте стального электрода при изменении концентрации кислоты в широких пределах от 62,7 до 99% H_2SO_4 меняется незначительно (см. рис. 2), что свидетельствует о неиз-

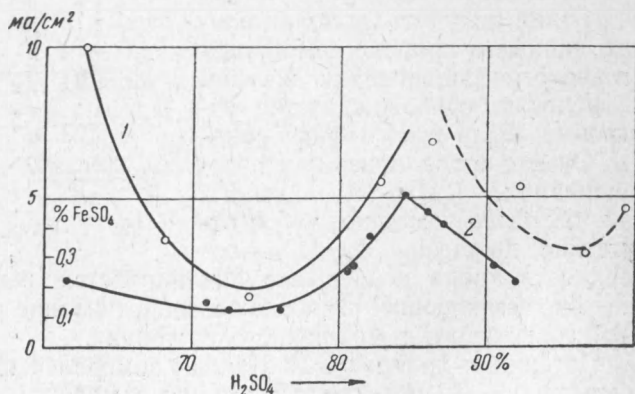


Рис. 3. Изменения предельной плотности тока первого анодного процесса (1) и растворимости FeSO_4 (2) в зависимости от концентрации H_2SO_4

(см. рис. 3). Это позволяет, полагать, что первый скачок потенциала связан с закрытием поверхности анода закисным сульфатом.

Поскольку потенциалы, соответствующие вторым ветвям поляризационных кривых I, II, III (рис. 2), по крайней мере, на 1,5—2 в ниже тех значений, которые необходимы для выделения кислорода — первого возможного анодного процесса на инертном платиновом электроде (⁷, ⁸), можно полагать, что здесь происходит растворение железа с образованием $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$.

3. Судя по данным о равновесии в системе $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$, а также исходя из отмеченной в наших опытах склонности этой соли к образованию в концентрированной H_2SO_4 стойких пересыщенных растворов, анодный процесс $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{++}$ в кислоте крепостью 60—70% H_2SO_4 может обеспечить протекание значительно больших токов, чем процесс $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{+}$ (в отличие от водных растворов).

Действительно в растворах с содержанием серной кислоты 60—70% второй анодный процесс обеспечивает протекание токов порядка 20—30 ма/см² без каких-либо признаков, характеризующих наступление предельного тока. При 78% H_2SO_4 четко проявляется второй скачок потенциала, соответствующий плотности тока около 7,5 ма/см². Этот скачок необратим и сопровождается резким падением силы тока в цепи. При потенциалах порядка +2,5 в по отношению к насыщенному каломельному электроду в этой кислоте становится возможным течение нового анодного процесса — очевидно, выделения газообразного кислорода.

С ростом концентрации кислоты предельная плотность тока второго процесса еще несколько понижается, и оба скачка потенциала все более сближаются между собой, так что в олеуме они практически полностью сливаются.

Вопрос о том, связано ли облегчение пассивирования электрода в более концентрированных растворах с ростом окислительной способности серной кислоты либо с уменьшением растворимости $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, однозначно решить пока не представляется возможным. Следует также отметить, что увеличение концентрации серной кислоты приводит к значительным затруднениям в протекании третьего анодного процесса, который может представлять собой выделение кислорода или образование персульфата (⁷, ⁸). Это может быть связано с высоким омическим сопротивлением пассивирующей пленки (⁴).

В недымящей серной кислоте пассивное состояние стального анода нарушается при снижении видимой плотности тока до 0,03—0,2 ма/см². В дымящей же серной кислоте оно даже при интенсивном перемешивании сохраняется и после полного выключения внешнего тока. Специально проведенные опыты показали также, что при длительном стоянии в неподвижном концентрированном растворе серной кислоты потенциал стального электрода без внешнего тока заметно сдвигается в электроположительную сторону, но при этом даже в тех случаях, когда кислота насыщена сульфатом железа, он все же явно не достигает значений, соответствующих полному пассивному состоянию железа. С началом перемешивания потенциал в подобных случаях плавно приходит к первоначальным значениям.

Эти факты, как нам представляется, полностью подтверждают вывод, сделанный ранее (¹), о том, что железо и железо-углеродистые сплавы в концентрированной, но недымящей серной кислоте находятся в состоянии «механической» пассивности вследствие закрытия поверхности слоем сульфата железа.

Олеум, напротив, способен и к окисному пассивированию железа. При этом, как подтверждают прямые коррозионные испытания, в крепком олеуме пассивное состояние достигается независимо от гидравлических условий, а в слабом (примерно до 8—10% свободного SO_3) только в покое или при малой интенсивности движений. Сильное перемешивание

в последнем случае вызывает коррозию более энергичную, чем в недымящей кислоте*. Связано это, повидимому, с тем, что при малой концентрации окислителя окисному пассивированию должно предшествовать некоторое закрытие поверхности сульфатом железа, а последний в олеуме окисляется до 3-валентной формы, склонной к образованию пересыщенных растворов.

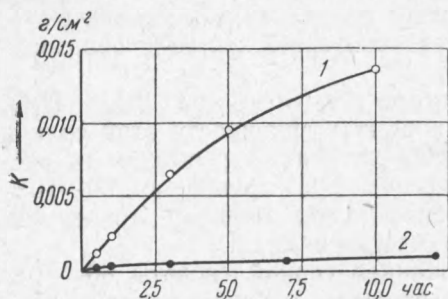


Рис. 4. Коррозия неапативированных (1) и анодно-пассивных (2) стальных образцов в 94% серной кислоте при температуре 60°C в условиях перемешивания (240 об/мин)

Непосредственное весовое определение коррозионных потерь неапативированных и анодно-пассивных стальных образцов в 94% серной кислоте при средней интенсивности перемешивания показывает, что коррозия последних, действительно, во много раз меньше (см. рис. 4).

Расход электроэнергии на поддержание пассивного состояния железа составляет при напряжении 4—6 в не более 1 квт на 100 м² поверхности. Точной регулировки напряжения при этом не требуется. Плотность тока, необходимая для кратковременного первоначального пассивирования металла при отсутствии движения кислоты, также невелика (10—20 а/м²).

Таким образом, результаты настоящего исследования показывают, что способ анодного пассивирования может быть рекомендован в качестве практически доступного метода надежной антикоррозионной защиты железо-углеродистых сплавов в концентрированной серной кислоте.

Уральский научно-исследовательский
химический институт
Уральский политехнический институт
им. С. М. Кирова

Поступило
8 VI 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. М. Новаковский, А. И. Левин, ДАН, 84, № 6, 1113 (1954). ² Е. Хеджс, Защитные пленки на металлах, 1934. ³ А. Гюнтершульце, Г. Бэтц, Электролитические конденсаторы, 1938. ⁴ И. И. Порфиоров, Тр. 1-й конф. по коррозии металлов, М.—Л., 1935, стр. 663. ⁵ И. В. Окнин, ЖПХ, 22, № 11, 1143 (1949); ЖФХ, 26, 1057 (1952). ⁶ R. Abbe, Handb. anorg. Chem., 4, Abt. 3, T. 2, L. 1, 321 (1930). ⁷ С. П. Мискиджян, Э. И. Виграйзер, ЖПХ, 25, в. 11, 1176 (1952). ⁸ Н. А. Изгарышев, Е. А. Ефимов, ЖФХ, 27, в. 1, 130 (1953). ⁹ В. П. Батраков, Г. В. Акимов, ДАН, 89, № 2, 321 (1953).

* Сильная коррозия стали в олеуме с небольшой концентрацией свободного SO₂ отмечается рядом авторов, но без указаний на то, что она имеет место только при достаточно интенсивном движении.