Доклады Академии наук СССР
1955. Том 104, № 1

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Н. Д. ТОМАШОВ и Г. П. ЧЕРНОВА

ЗАЩИТА НЕРЖАВЕЮЩИХ СТАЛЕЙ ОТ КОРРОЗИИ АНОДНОЙ ПОЛЯРИЗАЦИЕЙ

(Представлено академиком С. И. Вольфковичем 6 IV 1955)

Защита металлов анодной поляризацией считалась до последнего времени невозможной, так как при анодной поляризации, несмотря на подавление работы микропар (уменьшение саморастворения металла), остается, естественно, растворение металла по току.

В проведенной нами серии работ по исследованию устойчивости пассивного состояния нержавеющих сталей ([2, 6]) показано, что при помощи анодной поляризации можно запассивировать нержавеющие стали в растворах серной кислоты и поддерживать это пассивное состояние малыми токами. При этом коррозионная устойчивость стали резко повышается, так как растворение по току в пассивном состоянии незначительно. Таким образом, в указанных работах впервые была доказана принципиальная возможность применения анодной поляризации в качестве защиты нержавеющих сталей от коррозии. Позднее были опубликованы работы, в которых также указывалось на то, что анодная поляризация может быть применена в качестве метода защиты металлов от коррозии. Так например, В. М. Новаковский и А. И. Левин ([3]) показали, что способ анодного пассивирования может служить практическим методом антикоррозионной защиты углеродистых сталей в концентрированных растворах серной кислоты. В работе Эделеану ([4]) указывается на возможность защиты нержавеющей стали анодной поляризацией в растворах серной кислоты.

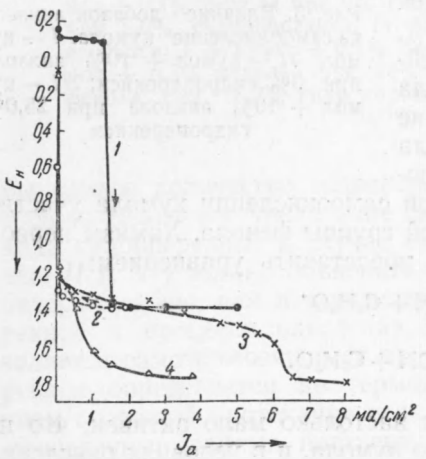


Рис. 1. Кривые анодной поляризации хромоникелевой стали 1Х18Н9 в H_2SO_4 различных концентраций при 25°. *1* — прямой ход кривой в 30% H_2SO_4; *2* — обратный ход в 30% H_2SO_4; *3* — прямой ход в 5% H_2SO_4; *4* — прямой ход в 0,5% H_2SO_4

В связи с целесообразностью дальнейшего исследования анодной электрохимической защиты нами было изучено поведение нержавеющей стали при анодной поляризации в растворах серной кислоты. Анализ кривых анодной поляризации стали, представленных на рис. 1, показывает, что при анодной поляризации нержавеющей стали в общем случае наблюдаются три характерные ступени, соответствующие трем различным анодным процессам. На 1-й ступени (при отрицательных значениях потенциала от — 0,15 до — 0,10 в) происходит анодное растворение стали

в активном состоянии, причем в раствор переходят ионы компонентов стали с более низкими валентностями (Fe^{++} Cr^{+++}, Ni^{++}). Эта ступень отсутствует в 0,5 и 5% H_2SO_4, так как в данных растворах сталь пассивна без наложения анодного тока. В 30% H_2SO_4 пассивность нержавеющей стали наступает при достижении плотности анодного тока, равной 1,5 ма/см². При этом происходит скачкообразное изменение потенциала до очень положительных значений, порядка +1,3 в (2-я ступень). Эта ступень соответствует новому анодному процессу растворения стали в виде ионов высшей валентности (Fe^{+++}, Cr^{6+}, Ni^{++}), что было установлено химическим анализом раствора. При дальнейшем увеличении плотности тока наблюдается вторичное скачкообразное изменение потенциала до значений порядка + 1,8 в (3-я ступень). Этот участок кривой отвечает протеканию нового анодного процесса — выделению кислорода. На 3-й ступени растворение стали (в виде ионов высокой валентности), однако, не прекращается. В 0,5 и 5% H_2SO_4 3-я ступень достигается при сравнительно небольших плотностях анодного тока, а в 30% H_2SO_4 при большой плотности анодного тока, порядка 80 ма/см² (на рис. 1 не приведено).

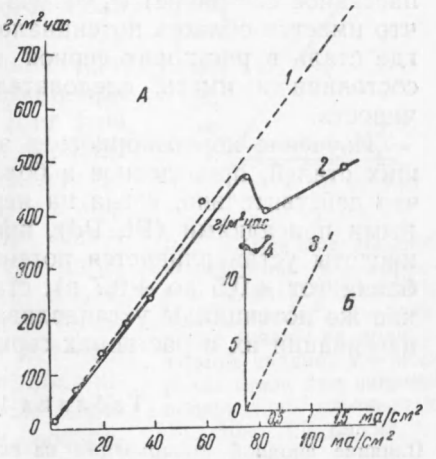


Рис. 2. Скорость растворения стали IX18H9 при анодной поляризации в 30% H_2SO_4 при 25°. *А* — анодное растворение стали в пассивном состоянии (образуются Fa^{+++}, Cr^{6+}, Ni^{++}): *1* — расчетные данные по току, *2* — опытные данные по весовым потерям образца. *Б* — анодное растворение стали в активном состоянии (образуются Fe^{++}, Cr^{+++}, Ni^{++}): *3* — расчетные данные по току; *4* — опытные данные по весовым потерям

Было также изучено непосредственное влияние плотности анодного тока на общую скорость растворения нержавеющей стали в 30% H_2SO_4 (рис. 2). Для этой цели образцы подвергались анодной поляризации постоянной для каждого образца плотностью тока, в течение 2 час. Скорость растворения стали определяли по весовым потерям. При изучении влияния плотности тока на скорость растворения стали, находящейся в пассивном состоянии, образцы перед опытом пассивировались и первое взвешивание производилось после пассивации. Результаты опытов показывают, что при растворении стали в активном состоянии общие весовые потери, полученные из опытных данных (кривая *4*), значительно превышают рассчитанные величины анодного растворения образца по току (кривая *3*). Следовательно, при анодной поляризации стали в активном состоянии ее растворение происходит главным образом за счет процессов саморастворения. Наоборот, растворение стали при положительных потенциалах, соответствующих 2-й ступени на анодной кривой, близко совпадает с данными, рассчитанными по току (кривые *1* и *2*). Полученное хорошее соответствие между рассчитанной по току скоростью анодного растворения и общей скоростью коррозии нержавеющей стали по опытным данным говорит о почти полном отсутствии процессов саморастворения стали в этих условиях. При достижении потенциала анодного процесса выделения кислорода общие весовые потери стали становятся меньше значений, рассчитанных по току, так как в этом случае значительная часть тока расходуется на выделение кислорода (кривая *2* при плотности тока выше 75 ма/см²).

Скачкообразное изменение потенциала от первой ступени (— 0,1 в) до второй (+1,2 в) при анодной поляризации нержавеющей стали в сер-

ной кислоте указывает на начинающийся при потенциалах порядка —0,10 в процесс образования на поверхности стали защитной окисной пленки. Образующаяся защитная пленка, повидимому Cr_2O_3, препятствует протеканию процесса анодного растворения стали. При дальнейшем повышении значения потенциала делается возможным образование окислов более высокой степени окисления (например, CrO_3 для хрома и нержавеющих сталей). Эти окислы хорошо растворимы и поэтому не обладают защитными свойствами, что будет приводить к увеличению анодного растворения стали с повышением плотности тока (переход стали в транспассивное состояние) ([9], [10]). Из изложенных выше результатов вытекает, что имеется область потенциалов между значениями от — 0,1 до +1,2 в, где сталь в растворах серной кислоты будет находиться в пассивном состоянии и иметь, следовательно, повышенную коррозионную устойчивость.

Изучение коррозионного и электрохимического поведения нержавеющих сталей, проведенное в более ранних наших работах ([2], [6]) показало, что действительно, когда на нержавеющих сталях, легированных катодными присадками (Pt, Pd), при самопассивации их в растворах серной кислоты устанавливается потенциал, близкий к потенциалу металла добавки (от +0,5 до +0,7 в), стали становятся совершенно стойкими. Такие же потенциалы устанавливаются на нержавеющих сталях при самопассивации их в растворах серной кислоты, содержащих ионы благородных металлов (Pt, Pd). Таким образом, для проведения анодной электрохимической защиты нержавеющей хромоникелевой стали в растворах серной кислоты следует поддерживать ее потенциал при значениях от +0,5 до + 1,0 в. Меньшие значения потенциала (при меньшей плотности тока) будут оставлять опасность неполноты пассивирования. Более положительные потенциалы (при больших плотностях анодного тока) будут вызывать некоторое увеличение анодного растворения стали в соответствии с током. Однако, даже если при анодной поляризации потенциал сместится до более положительных значений, чем +1,2 в, когда принципиально становится возможным протекание второго анодного процесса — растворения стали (с переходом в раствор ионов высшей валентности), то вследствие малых величин анодного тока, при помощи которых поддерживается пассивное состояние стали в растворах H_2SO_4, скорость растворения ее будет незначительна. Например, при поляризации стали плотностью тока 10μ а/см² скорость растворения будет составлять 0,06 г/м² · час, что соответствует по стандарту оценки коррозионных свойств конструкционных сплавов скорости растворения стойкого металла.

Таблица 1

Влияние анодной поляризации на скорость коррозии нержавеющей стали IX18H9 в серной кислоте

Конц. H_2SO_4 в %	Т-ра в °С	Плотность анодн. тока в μа/см²	Скорость коррозии в г/м²·час
30	18	10	0,06
30	18	0	4,0
30	50	2,5	0,1
30	50	0	53
50	50	2,5	0,15
50	50	0	217
60	50	2,5	0,15
60	50	0	183

Приведенные в табл. 1 результаты опытов по анодной электрохимической защите нержавеющей стали показали значительное повышение устойчивости стали при анодной поляризации очень малыми анодными токами (10 и 2,5 μ а/см²).

На рис. 3 приведены результаты опытов по защите нержавеющей стали анодной поляризацией от внешнего источника тока в 50% H_2SO_4 при 50°. Так как условия опыта очень жесткие, то нержавеющая сталь погружалась в раствор под током 0,25 ма/см², т. е. при плотности тока, обеспечивающей более быстрый переход стали в пассивное состояние.

Через 15 мин. ток снижался до 2,5 μа/см², и в дальнейшем в течение опыта поддерживалась эта величина тока. Небольшие весовые потери стали в пассивном состоянии можно отнести за счет растворения стали при включении первоначального сравнительно большого тока. Полученные результаты показывают, что при анодной поляризации нержавеющей стали в растворах серной кислоты наблюдается большое снижение ее коррозионных потерь (в сотни и даже тысячи раз). Нержавеющая сталь, совершенно нестойкая в этих условиях, становится вполне устойчивой при защите анодным током.

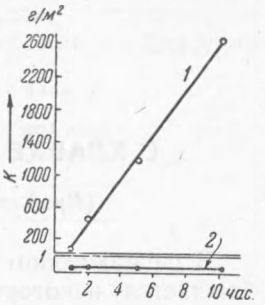


Рис. 3. Влияние анодной поляризации на коррозию стали IX18H9 в 50% H_2SO_4 при 50°. *1* — коррозия стали, не поляризуемой анодно; *2* — коррозия стали при анодной поляризации плотностью тока 2,5 μа/см²

Было проверено влияние анодной поляризации на устойчивость пассивного состояния стали при механическом нарушении пассивности. Для этой цели предварительно пассивированные образцы подвергались периодическому механическому нарушению пассивности (царапанию кварцем под раствором) в 30; 50 и 60% H_2SO_4 при 50°. Измерения потенциала стали показали, что при царапании стали, не поляризуемой анодным током, происходит смещение потенциала стали к более отрицательным значениям, что приводит к депассивации. В то же время потенциал стали, поляризуемой анодным током, каждый раз после царапания, благодаря анодной поляризации, возвращается к первоначальному значению, и пассивное состояние стали сохраняется.

Проведенные исследования позволяют сделать вывод о возможности применения защиты нержавеющих сталей от коррозии в растворах серной кислоты путем анодной поляризации их от внешнего источника тока. Плотности тока, требуемые для поддержания пассивного состояния стали, невелики (0,01—0,1 а/м²). Помимо растворов серной кислоты, такая защита, повидимому, может быть также осуществлена и в ряде других сред, где нержавеющая сталь находится в активном состоянии, но ее можно при помощи анодной поляризации запассивировать и устойчиво поддерживать пассивное состояние. Не исключена также возможность применения этого метода элетрохимической защиты и для ряда других легко пассивирующихся металлов и сплавов. Необходимым условием возможности осуществления анодной электрохимической защиты является возможность установления устойчивой анодной пассивности и поддержания пассивного состояния при сравнительно малых плотностях анодного тока в данных условиях.

Институт физической химии
Академии наук СССР

Поступило
22 III 1955

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] В. А. Притула, Катодная защита заводской аппаратуры, М., 1954, [2] Г. П. Чернова, Диссертация, ИФХ АН СССР, 1953. [3] В. М. Новаковский. А. И. Левин, ДАН, 99, № 1, 129 (1954). [4] R. Edeleanu, Nature, 17, 739 (1954). [5] А. П. Рогач, Защита охлаждаемых деталей мартеновских печей методом анодной поляризации, М., 1954. [6] Н. Д. Томашов, Г. П. Чернова, ДАН, 89, № 1, 121 (1953). [7] Н. Д. Томашов, Защита металлических конструкций от коррозии протекторами, 1940. [8] Коррозия металлов, Сборн. под ред. Г. В. Акимова и И. Л. Розенфельда, ИЛ, 1953. [9] Н. Д. Томашов, Г. П. Чернова, ДАН, 98 № 3, 435 (1954). [10] В. П. Батраков, ДАН, 99, № 1, 97 (1954).