

ОСОБЕННОСТИ АНОДНОГО ПОВЕДЕНИЯ ЖЕЛЕЗА В ГИДРОКАРБОНАТНЫХ СРЕДАХ ПРИ ВАРЬИРОВАНИИ СОЛЕСОДЕРЖАНИЯ И ТЕРМИЧЕСКИХ УСЛОВИЙ

© 2011 Н. Г. Нафикова¹, С. А. Калужина²

¹ Воронежская государственная технологическая академия, пр. Революции 19, 394006 Воронеж, Россия

² Воронежский государственный университет, Университетская пл. 1, 394006 Воронеж, Россия

Поступила в редакцию: 06.12.2010 г.

Аннотация. В настоящей работе с использованием электрохимических методов исследования проведен сравнительный анализ влияния солесодержания и термических условий на анодное поведение железа в гидрокарбонатных средах. Показано, что в разбавленных растворах ($C(\text{NaHCO}_3) < 0,075 \text{ М}$) железо подвергается локальной активации, которая исчезает при $C(\text{NaHCO}_3) > 0,075 \text{ М}$, и металл переходит в пассивное состояние. Повышение температуры от 20° до 80°С защищает железо от локальных поражений во всем диапазоне концентраций изученных гидрокарбонатных электролитов. Присутствие теплового потока ($Q = 21,6 \times 10^4 \text{ Вт/м}^2$ температура поверхности металла — $t_f = 80^\circ \text{С}$) от твердой фазы к жидкой в разбавленных средах дестабилизирует систему, а в концентрированных — действует противоположно.

Ключевые слова: железо, пассивность, питтинг, температура, теплоперенос.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время установлено, что анодный процесс на железе в гидрокарбонатных средах является многостадийным [1—6], протекает с участием OH^- , HCO_3^- -ионов, молекул воды и сопровождается, как правило, формированием карбонатно-оксидных пленок-отложений. Однако ряд исследований [7—10] выявил способность HCO_3^- -ионов вызывать локальное разрушение поверхности железа в отсутствие какого-либо дополнительного агрессивного агента. Как показало более детальное изучение влияния HCO_3^- -ионов на процесс растворения железа [9, 10], двойственная роль HCO_3^- -ионов определяется в первую очередь их концентрацией. Вместе с этим, в [4, 11—13] установлено, что рост температуры и наличие теплового потока на границе металл/раствор сопровождаются повышением защитных свойств пассивирующих слоев железа и подавляют активирующую способность гидрокарбонат-ионов. Несмотря на то, что анодное поведение железа в гидрокарбонатных средах изучалось многими авторами [1—10], сведений о влиянии температуры и, тем более теплопереноса на границе твердой и жидкой фаз, на данный процесс недостаточно, чтобы однозначно предсказать поведение металла в тех или иных условиях. В

связи с этим целью настоящей работы явилось исследование влияния термических условий (температуры и теплопереноса) на анодное поведение железа армко в гидрокарбонатных средах различной концентрации.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Объектом настоящего исследования являлось железо армко (0,005 % С). В качестве рабочих электролитов использовали растворы NaHCO_3 , концентрация которых варьировала в диапазоне (0,01—0,50) М.

Электрохимические испытания проводились на установке с вращающимся дисковым теплопередающим электродом контактного нагрева [14], функционирующим как в изотермических условиях (терморавновесный с раствором электрод (ТРЭ)), так и при передаче тепла от металла к раствору (теплопередающий электрод (ТПЭ)). Скорость вращения электрода составляла 350 об/мин, температура поверхности металла — $t_f = 20$ и 80°С в обоих перечисленных случаях, величина теплового потока $Q = 21,6 \times 10^4 \text{ Вт/м}^2$ при температуре раствора 20°С .

Для решения поставленной в работе задачи использовались инверсионная и циклическая вольтамперометрия, хроноамперометрия. Поляризации-

онные измерения проводили на потенциостате П-5827 при скорости сканирования потенциала $v_p = 0,2$ В/мин. Снятию поляризационных кривых (ПК) предшествовала катодная предполяризация электрода ($E = -1,000$ В, $\tau = 10$ мин.), что обеспечивало удаление естественных оксидов с поверхности механически полированного образца. Потенциал измеряли относительно хлоридсеребряного электрода и пересчитывали на шкалу нормального водородного электрода (н.в.э.).

Состояние поверхности электрода до и после опыта контролировали микроскопически (на микроскопах МВС-2 ($\times 7$) и МИМ-7 ($\times 500$)).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ потенциодинамических кривых (ПК), характеризующих анодное поведение железа в гидрокарбонатных средах различного соледержания при температурах поверхности электрода $t_f = 20$ и 80 °С, свидетельствует об их сложной форме, типичной для пассивирующихся металлов и меняющейся с концентрацией NaHCO_3 и термическими условиями на границе раздела металл/электролит. Обобщенные их схемы приведены на рис. 1. Согласно последним на ПК можно иденти-

фицировать участки: а) активно-пассивных переходов; б) пассивного состояния; в) выделения кислорода, а также пики анодных токов — А1 и А2, присутствие которых и их высота определяются концентрацией гидрокарбонат-ионов и термическими условиями.

Так, на ПК электродов с $t_f = 20$ и 80 °С в растворах с концентрацией NaHCO_3 , варьируемой от $0,075$ до $0,20$ М, проявляются оба анодных пика — А1 и А2. При тех же температурах в более разбавленных гидрокарбонатных электролитах ($C = (0,01—0,05)$ М) пик А2 является единственным на анодной ПК железа, а в более концентрированных средах ($C = (0,30—0,50)$ М), наряду с наличием обоих анодных пиков, отмечается уменьшение высоты пика А2.

Зафиксированные на ПК пики находятся в определенных областях потенциалов (табл. 1): пик А1 в зоне $E = (-0,450) — (-0,350)$ В, пик А2 — при $E = (-0,110) — (0,300)$ В, что, согласно литературным данным [8, 15], обусловлено стадийностью процессов формирования пассивирующего слоя на железе и сложностью его состава. В общем виде схема образования последнего может быть представлена следующим образом:

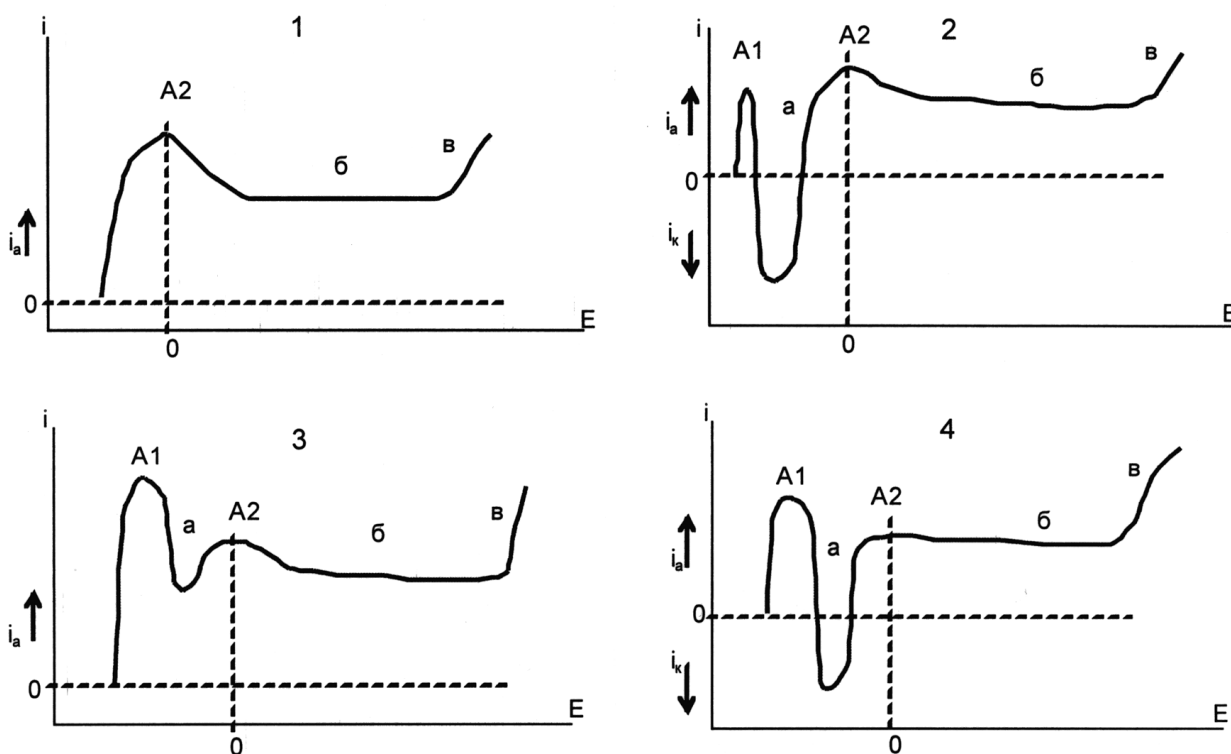
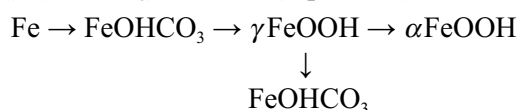


Рис. 1. Схемы анодных ПК железа армко в гидрокарбонатных растворах различной концентрации при температурах 20 и 80 °С: 1 — $C(\text{NaHCO}_3) = (0,01—0,05)$ М, $t_f = 20$ °С, $t_f = 80$ °С ТРЭ, $t_f = 80$ °С ТПЭ; 2 — $C(\text{NaHCO}_3) = (0,075—0,20)$ М, $t_f = 20$ °С, $t_f = 80$ °С ТРЭ, $t_f = 80$ °С ТПЭ; 3 — $C(\text{NaHCO}_3) = (0,30—0,50)$ М, $t_f = 20$ °С; 4 — $C(\text{NaHCO}_3) = (0,30—0,50)$ М, $t_f = 80$ °С ТРЭ, $t_f = 80$ °С ТПЭ

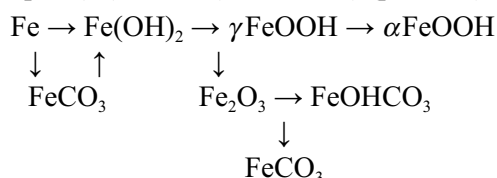
Таблица 1. Влияние концентрации HCO_3^- -ионов на потенциалы пиков анодной ПК при температурах поверхности металла 20 °С и 80 °С в различных термических условиях

Пик, термические условия	Концентрация HCO_3^- -ионов, М								
	0,01	0,025	0,05	0,075	0,10	0,20	0,30	0,40	0,50
A1	Потенциалы пика A1, В								
20 °С	—	—	—	-0,350	-0,350	-0,340	-0,320	-0,310	-0,310
80 °С ТРЭ	—	—	—	-0,410	-0,410	-0,410	-0,390	-0,450	-0,450
80 °С ТПЭ	—	—	-0,360	-0,350	-0,370	-0,370	-0,310	-0,320	-0,370
A2	Потенциалы пика A2, В								
20 °С	0,150	0,100	0,050	0,050	0,050	0	0	0	0
80 °С ТРЭ	0,150	0,090	0,050	-0,110	-0,010	-0,100	-0,010	-0,010	-0,010
80 °С ТПЭ	0,300	0,050	0,090	-0,010	-0,010	-0,110	-0,010	0,090	0,090

• для разбавленных гидрокарбонатных растворов ($C(\text{NaHCO}_3) < 0,075 \text{ М}$) ($\text{pH} = 7,8$)



• и для концентрированных гидрокарбонатных растворов ($C(\text{NaHCO}_3) > 0,075 \text{ М}$) ($\text{pH} = 8,4$)



В концентрированных гидрокарбонатных средах параллельно с оксигидроксидами образуются и карбонаты железа [6, 8], которые, как показано в [10] с использованием серии физических методов (Оже-спектроскопии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, сканирующей электронной микроскопии), локализуются в виде кластеров на поверхности пассивирующего слоя, внутренняя часть которого состоит из гидроксидов железа.

В настоящей работе установлено, что при $t_f = 20 \text{ °С}$ стабильность пассивного состояния железа в изученном диапазоне потенциалов зависит от концентрации гидрокарбонатного раствора. При этом хроноамперометрические исследования [16] показали, что при потенциалах, более положительных, чем потенциалы пика A2, питтингообразование не наблюдается во всем концентрационном интервале, тогда как в области активно-пассивных

переходов HCO_3^- -ионы локально активируют поверхность вплоть до концентрации 0,075 М NaHCO_3 . Таким образом, увеличение содержания в растворе способствует устранению питтингообразования. Данный факт подтверждается и при снятии циклических ПК [17]. Вместе с тем увеличение числа циклов в 0,075 М NaHCO_3 до трех вызывает нарушение пассивности и появление небольшого, но явно выраженного локального поражения поверхности металла в виде питтингов. Это свидетельствует об уменьшении защитной способности гидроксидной пассивирующей пленки, формирующейся в области активно-пассивных переходов, вследствие локального подкисления среды у поверхности электрода и образования стабильных карбонатных комплексов [12], ускоряющих растворение железа. В более концентрированном растворе 0,20 М NaHCO_3 , напротив, наблюдается хорошая воспроизводимость циклов, что свидетельствует об устойчивом пассивном состоянии железа в зоне потенциалов (0,100) — (1,000) В.

Подобное поведение железа можно объяснить различием состава формирующихся на нем пассивных слоев в разбавленных и концентрированных растворах: в первом случае решающая роль для перехода в пассивное состояние принадлежит оксигидроксидам железа [6, 10, 15]; во втором, наряду с гидроксидами в состав пассивирующего слоя входят и стабилизирующие его карбонаты железа [2, 4, 8, 9].

Как показали проведенные исследования, активирующее действие HCO_3^- -ионов существенно зависит и от термических условий на межфазной границе Fe/электролит при фиксированной концентрации NaHCO_3 . При этом в разбавленных гидрокарбонатных средах ((0,01—0,05) М) повышение температуры ТРЭ до 80 °С приводит к более ин-

тенсивному образованию продуктов окисления железа (рис. 2), способствуя уменьшению глубины образующихся питтингов, и, тем самым, частично защищая металл от локальной активации при потенциалах отрицательнее потенциала пика А2. Введение теплового потока на фазовой границе, направленного от металла к раствору (положитель-

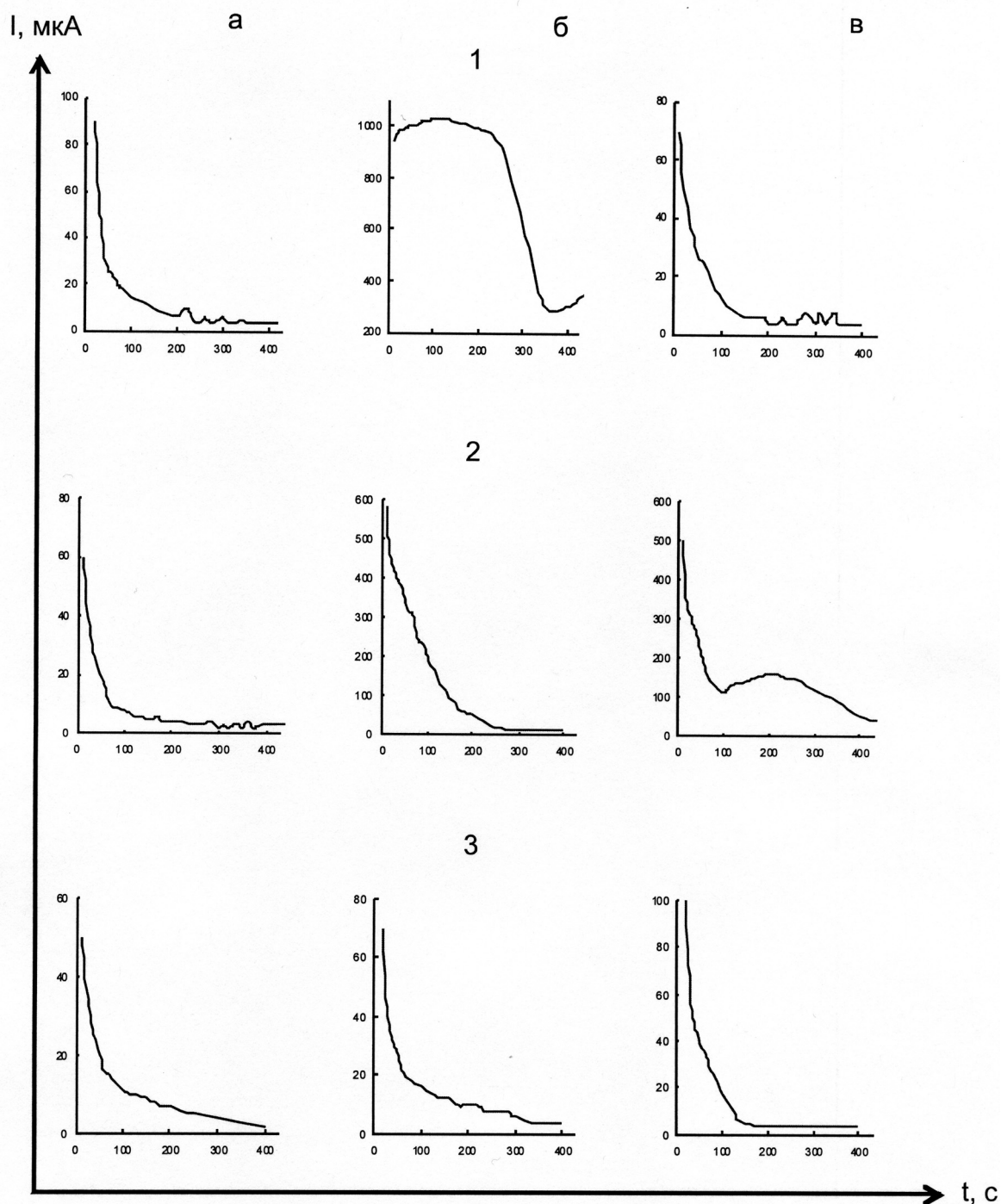


Рис. 2. Хроноамперограммы железа армко при фиксированном потенциале ($-0,010$ В) в гидрокарбонатных растворах различной концентрации: 1 — $C(\text{NaHCO}_3)=0,01$ М, 2 — $C(\text{NaHCO}_3)=0,075$ М, 3 — $C(\text{NaHCO}_3)=0,30$ М; при температурах поверхности металла 20 и 80 °С: а — $t_f=20$ °С; б — $t_f=80$ °С ТРЭ; в — $t_f=80$ °С ТПЭ

ный тепловой поток — ПТП ($Q=21,6 \times 10^4$ Вт/м²), не сказывается на процессе питтингообразования, а оксидная пленка на железе, согласно микроскопическим наблюдениям, остается довольно тонкой.

Таким образом, повышение температуры ТРЭ до 80 °С способствует изменению состава пассивирующей пленки, включающей, наряду с оксидами, карбонаты железа, доля которых возрастает [6, 11] вследствие подщелачивания приэлектродного слоя.

Введение ПТП на фазовой границе стимулирует приток к ней из холодного раствора кислорода и ОН⁻-ионов (вместе с HCO₃⁻-ионами), однако большая подвижность первых ($\lambda_{\text{OH}^-} \gg \lambda_{\text{HCO}_3^-}$) создает электрическое поле в рамках диффузионного потока, которое тормозит движение HCO₃⁻-ионов к поверхности, что препятствует образованию более защитной оксидно-карбонатной пассивирующей пленки вследствие уменьшения в приэлектродной области концентрации HCO₃⁻-ионов.

Совершенно иначе ведет себя железо в средах с концентрацией NaHCO₃ ((0,075—0,20) М). Согласно хроноамперометрическим исследованиям [16], рост температуры ТРЭ до 80 °С приводит к исчезновению питтингов, образующихся в области активно-пассивных переходов. При этом наблюдается стабилизация пассивного состояния (рис. 2), вызванная на ТРЭ параллельным действием двух факторов. С одной стороны, в результате частичной дегидратации на железе формируется более устойчивая пассивирующая пленка, препятствующая разрушению поверхности металла, с другой — возрастает вероятность образования включенных в нее карбонатов (при 80 °С).

Повышение температуры поверхности ТПЭ не приводит к подавлению процесса питтингообразования в области активно-пассивных переходов (рис. 2). Следовательно, при введении ПТП, когда усиливаются растягивающие и уменьшаются сжимающие напряжения в защитном слое, формируется более дефектная пассивирующая пленка [18]. К тому же понижается эффективная температура зоны реакции по сравнению с термодинамическими условиями, что также препятствует образованию карбонатов. Эти процессы приводят к интенсификации анодной реакции при высокой (80 °С) температуре поверхности ТПЭ.

В более концентрированных растворах ((0,30—0,50) М) повышение температуры поверхности ТРЭ и ТПЭ до 80 °С сопровождается аналогичным эффектом — увеличением устойчивости пассивирующего слоя (рис. 2), в силу того, что все определяю-

щие факторы (рН, температура, концентрация) действуют аддитивно.

ВЫВОДЫ

Таким образом, проведенные исследования показывают, что состав пассивирующей пленки на железе зависит от концентрации NaHCO₃ и термических условий. В разбавленных гидрокарбонатных растворах она включает оксигидроксиды, а в более концентрированных — оксигидроксиды и карбонаты железа. Рост температуры поверхности до 80 °С способствует увеличению доли карбонатов в защитном слое. Вместе с тем железо подвергается локальной активации в области активно-пассивных переходов в гидрокарбонатных растворах $C(\text{NaHCO}_3) < 0,075$ М. В этом случае повышение температуры ТРЭ защищает металл от локальных поражений. Наличие положительного теплового потока — дестабилизирует систему. Иной эффект наблюдается в концентрированных растворах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Маркин А. Н. // Защита металлов. 1996. Т. 32. № 5. С. 497.
2. Мусеева Л. С., Кузнецов Ю. И. // Защита металлов. 1996. Т. 32. № 6. С. 565.
3. McIntire G., Lippert J., Yudelson J. // Corrosion. 1990. V. 46. № 2. P. 91.
4. Blengino J. M., Keddah M., Labbe J. P., et al. // Corros. Sci. 1995. V. 37. № 4. P. 621.
5. Drogowska M., Menard H., Lassia A., et al. // J. Appl. Electrochem. 1996. V. 26. № 11. P. 1169.
6. Мусеева Л. С. // Защита металлов. 2005. Т. 41. № 1. С. 82.
7. Акимов Г. В. Основы учения о коррозии и защите металлов. М.: ГНТИ литературы по черной и цветной металлургии, 1946. 462 с.
8. Мусеева Л. С., Кузнецов Ю. И. // Журнал прикладной химии. 1998. Т. 71. № 6. С. 950.
9. Mao X., Liu X., Revie R. W. // Corrosion. 1994. V. 50. № 9. P. 651.
10. Калужина С. А., Зибер И. В. // Коррозия: материалы, защита. 2006. № 1. С. 8.
11. Кузнецов В. П. // Защита металлов. 1981. Т. 17. № 3. С. 324.
12. Valand T., Sjowall P. A. // Electrochimica Acta. 1989. V. 34. № 2. P. 273.
13. Калужина С. А., Нафикова Н. Г., Шевченко Г. П. Деп. ВИНТИ. М., 1996. № 1574-В96.
14. Калужина С. А. Термогальваническая коррозия металлов и сплавов. Воронеж: Издательство Воронежского университета, 1988. 192 с.
15. Сухотин А. М. Физическая химия пассивирующих пленок на железе. Л.: Химия, 1989. 390 с.

16. *Нафикова Н. Г., Калужина С. А.* // Тезисы докладов II Международной научно-технической конференции «Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии». Плес, 2010. С. 199.

17. *Нафикова Н. Г., Власова Т. В., Калужина С. А.* // Тезисы докладов IV Всероссийской конференции

«Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах». Воронеж, 2008. С. 184

18. *Пахомов В. С.* Закономерности коррозии металлов в условиях теплообмена с агрессивной средой. Дис.... докт. техн. наук. М., 1987. 458 с.

Калужина Светлана Анатольевна — д.х.н., профессор кафедры физической химии Воронежского государственного университета; тел.: (473) 2208538, e-mail: kaluzhina@vmail.ru

Kaluzhina Svetlana A. — grand PhD (chemistry sciences), professor of physical chemistry chair, Voronezh State University; tel.: (473) 2208538, e-mail: kaluzhina@vmail.ru

Нафикова Наталья Геннадьевна — заведующая испытательной лабораторией Воронежской государственной технологической академии; тел.: (473) 2553471, e-mail: ospp@vgta.vrn.ru

Nafikova Natalia G. — chief of testing laboratory, Voronezh State Technological Academy; tel.: (473) 2553471, e-mail: ospp@vgta.vrn.ru