

## АНОДНОЕ ПОВЕДЕНИЕ ЖЕЛЕЗА В ГИДРОКАРБОНАТНЫХ СРЕДАХ С ДОБАВКАМИ НИТРАТ- И СУЛЬФАТ- ИОНОВ В РАЗЛИЧНЫХ ТЕРМИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

© 2010 Н. Г. Нафикова<sup>1</sup>, С. А. Калужина<sup>2</sup>, Н. Л. Лапунина<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Воронежская государственная технологическая академия, пр-т. Революции 19, 394006 Воронеж, Россия

<sup>2</sup> Воронежский государственный университет, Университетская пл. 1, 394006 Воронеж, Россия

Поступила в редакцию: 15.04.2010 г.

**Аннотация.** Интенсивность и характер разрушения теплообменного оборудования из сплавов на основе железа определяется не только агрессивностью теплоносителя, но и термическим режимом эксплуатации. В связи с этим в настоящей работе проведен анализ влияния температуры и теплопередачи на анодное поведение железа в гидрокарбонатных средах с добавками  $\text{NO}_3^-$ - и  $\text{SO}_4^{2-}$ -ионов в качестве активирующих агентов.

**Ключевые слова:** железо, пitting, температура, теплоперенос, пассивность.

### ВВЕДЕНИЕ

Вопрос влияния температуры и теплопереноса на кинетику и механизм электрохимических процессов представляет теоретический и практический интерес [1—4], поскольку большинство технологических процессов протекает в жестких термических и гидродинамических условиях. К тому же рост температуры поверхности металла сопровождается тепло- и массообменными явлениями на границе металл/электролит, вклад которых необходимо учитывать.

Железо является одним из основных компонентов конструкционных материалов теплоэнергетики, используемых в различных промышленных средах, в том числе слабощелочных, содержащих гидрокарбонат-ионы [5—7]. Во многих случаях ситуация осложняется наличием в системе других ионов. Прогнозирование поведения таких систем и целенаправленный поиск адекватных способов их защиты оборудования основывается на знании механизмов протекающих электрохимических процессов и связано с учетом всех видов разрушения металла. Особое место при этом занимают локальные виды коррозии, вероятность и интенсивность которых находятся в прямой зависимости от природы и концентрации присутствующих в системе активирующих ионов, температуры, величины и направления теплового потока. Несмотря на важность указанной проблемы и значимость температурного фактора, результаты большинства исследований [2, 3, 8] носят частный характер и не дают

ее комплексного решения. В связи с этим в данной работе предпринята попытка сравнительной оценки влияния температуры и теплового потока на анодное поведение железа Армко в гидрокарбонатных средах с добавками нитрат- и сульфат-ионов.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Эксперименты осуществлялись на установке с вращающимся дисковым теплопередающим электродом контактного нагрева [4] из железа Армко (С — 0,005 %, Мп — 0,010 %, Si — 0,018 %, Р — 0,001 %, Cr — 0,005 %, Cu — 0,011 %, Ni — 0,005 %) при фиксированной скорости вращения диска  $\omega = 350$  об/мин. Данная установка позволяет проводить испытания как в условиях термического равновесия металла с раствором, так и в режиме передачи тепла от твердой фазы к жидкой.

Рабочими растворами служили гидрокарбонатный (фоновый) 0,075 М  $\text{NaHCO}_3$  (в котором железо находится в пассивном состоянии); гидрокарбонатно-нитратный 0,075 М  $\text{NaHCO}_3 + x$  М  $\text{NaNO}_3$  и гидрокарбонатно-сульфатный 0,075 М  $\text{NaHCO}_3 + y$  М  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (где  $x = 0,01 \div 0,1$  моль/л;  $y = 0,0075 \div 0,01$  моль/л) электролиты. Поскольку активирующее действие  $\text{NO}_3^-$  — и  $\text{SO}_4^{2-}$  — ионов растет с их содержанием в фоновом растворе, в качестве основных электролитов были выбраны 0,075 М  $\text{NaHCO}_3 + 0,05$  М  $\text{NaNO}_3$  и 0,075 М  $\text{NaHCO}_3 + 0,0075$  М  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , имеющие такие концентрации агрессивных частиц при фиксированной температуре поверхности металла, при которых результат

их воздействия заметен, а поражение электрода минимально.

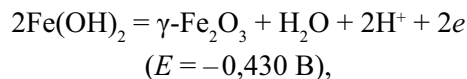
Сравнительные данные были получены на терморавновесном с раствором электроде (ТРЭ) и на теплопередающем электроде (ТПЭ) (диапазон температур поверхности ( $t_p$ ) для обоих электродов составляет 20—80° С, интервал тепловых потоков на ТПЭ  $Q = (7,3 \div 21,6) \times 10^4$  Вт/м<sup>2</sup>) при использовании комплекса электрохимических методов, включающих серии вольтамперметрических (скорость сканирования потенциала  $v_p = 0,2$  В/мин.) и хроноамперметрических измерений на потенциостате П 5827. Для удаления естественных оксидов с поверхности металла механически полированные образцы подвергались предварительной катодной поляризации в рабочем растворе при потенциале –1,000 В (н.в.э.) в течении 10 мин. Потенциалы измеряли относительно хлоридсеребряного электрода и пересчитывали на шкалу нормального водородного электрода.

Состояние поверхности рабочего электрода до и после опыта контролировали на микроскопе МИМ-7 (при увеличении  $\times 60—500$ ).

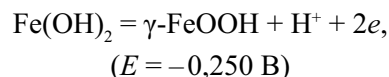
### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Проведенные исследования показали, что во всем диапазоне концентраций активизирующих частиц и термических условий форма анодных поляризационных кривых (ПК) железа Армо типична для пассивирующихся металлов и не отличается от таковой в фоновом электролите (рис. 1). Зафиксированные на ПК пики анодных токов А1 и

А2 находятся в определенной области потенциалов (табл. 1), что согласно литературным данным [8], обусловлено стадийностью формирования пассивирующего слоя и сложностью его состава. При значениях потенциалов пика А1 протекает формирование  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> по реакции:

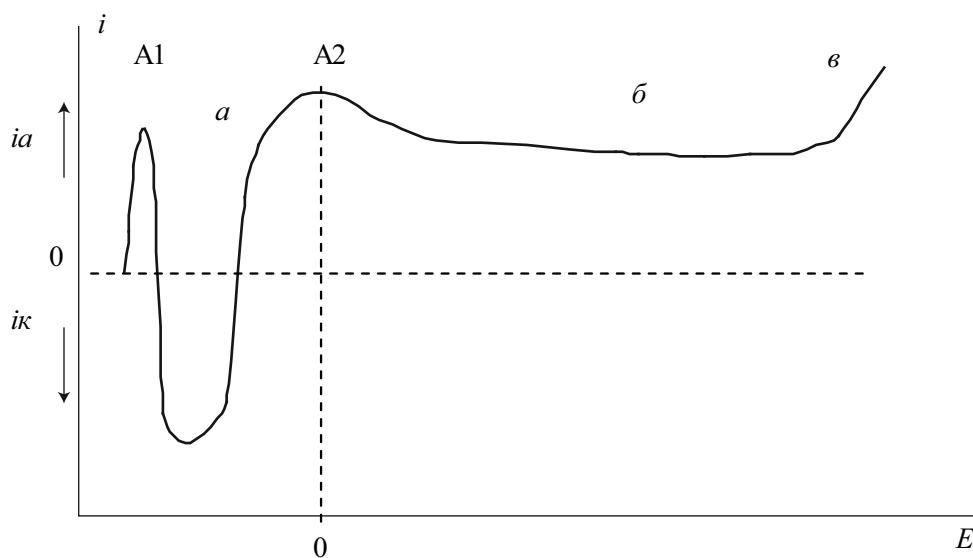


что вызывает торможение анодного процесса и сдвиг потенциалов до значений, соответствующих образованию  $\gamma$ -FeOOH по реакции:



Это приводит к потере защитных свойств образующегося пассивирующего слоя, так как  $\gamma$ -FeOOH частично восстанавливается до смешанного оксида Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> [8], который является пористым и не препятствует дальнейшему окислению металла. Однако при достижении потенциалов, соответствующих пику А2, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> переходит в  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:  $2\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O} = 3 \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2e$  ( $E = 0,084$  В), что стабилизирует пассивное состояние железа.

Помимо этого, в гидрокарбонатных средах могут формироваться основные карбонаты железа, а с ростом температуры поверхности и карбонаты железа (FeCO<sub>3</sub>) [5]. Последние, как установлено в [9,10] с использованием комплекса физических методов исследования (Оже-спектроскопии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, сканирующей электронной микроскопии), локализу-



**Рис. 1.** Схема типичных анодных поляризационных кривых в гидрокарбонатно-нитратных и гидрокарбонатно-сульфатных средах: область активно-пассивных переходов (а), область квазипассивного состояния (б), область выделения кислорода (в)

**Таблица 1.** Характерные потенциалы\* (В) анодных поляризационных кривых железа Армко в растворах 0,075 М NaHCO<sub>3</sub>, 0,075 М NaHCO<sub>3</sub> + 0,05 М NaNO<sub>3</sub>; 0,075 М NaHCO<sub>3</sub> + 0,0075 М Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в различных термических условиях

Термические условия		Гидрокарбонатные растворы			Гидрокарбонатно-нитратные растворы			Гидрокарбонатно-сульфатные растворы		
		$E_{ст}$	$E_{A1}$	$E_{A2}$	$E_{ст}$	$E_{A1}$	$E_{A2}$	$E_{ст}$	$E_{A1}$	$E_{A2}$
20° С		-0,39	-0,35	0,05	-0,41	-0,36	0,09	-0,41	-0,35	0,12
40° С	ТРЭ	-0,44	-0,35	-0,01	-0,40	-0,37	0,09	-0,40	-0,37	0,03
	ТПЭ	-0,38	-0,35	0,05	-0,40	-0,33	0,09	-0,40	-0,36	0,01
60° С	ТРЭ	-0,48	-0,37	-0,01	-0,46	-0,39	0,09	-0,46	-0,37	-0,01
	ТПЭ	-0,40	-0,35	-0,01	-0,42	-0,33	0,05	-0,41	-0,37	0,09
80° С	ТРЭ	-0,53	-0,41	-0,11	-0,51	-0,45	0,09	-0,54	-0,41	-0,11
	ТПЭ	-0,42	-0,35	-0,01	-0,40	-0,33	-0,01	-0,41	-0,37	-0,01

\* —  $E_{ст}$  — стационарный потенциал;  $E_{A1}$  и  $E_{A2}$  — потенциалы анодных пиков А1 и А2.

ются на внешней части пассивирующей пленки в виде кластеров, и их доля возрастает с ростом температуры поверхности электрода. Образование всех перечисленных продуктов окисления, в конечном счете, и определяет сложный состав пассивирующего слоя на железе.

Присутствие агрессивных ионов в системе оказывает различное влияние на протекание анодного процесса в рассмотренной области потенциалов (от -1,000 В до 1,300 В). Так экспериментальные результаты, полученные в условиях варьирования концентрации агрессивных анионов и фиксированной температуре поверхности электрода, показал, что в условиях повышения концентрации NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-ионов на ТРЭ и ТПЭ с  $t_f = 80^\circ\text{C}$  происходит исчезновение участка пассивации при  $C(\text{NO}_3^-) > 0,025$  моль/л, а у электрода с  $t_f = 20^\circ\text{C}$  при  $C(\text{NO}_3^-) > 0,075$  моль/л. При этом на ПК сохраняется зона независимости тока от потенциала, что характеризует переход системы в квазипассивное состояние, а комплексные исследования (вольтамперометрия, хроноамперометрия и микроскопический контроль за состоянием поверхности электрода) свидетельствуют, что введение в гидрокарбонатный раствор NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-ионов не вызывает локальной активации железа. Аналогичные исследования, проведенные в гидрокарбонатно-сульфатных средах показали, что во всей области потенциалов при  $E > E_{A2}$  протекает процесс питтингообразования, интенсивность которого зависит от величины потенциала, концентрации активирующего аниона (при увеличении концентрации SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-ионов число питтингов практически не изменяется, одна-

ко растет их глубина) и термических условий (повышение температуры поверхности ТРЭ и ТПЭ усиливает активирующее действие добавки уже в области потенциалов  $E_{A1} < E < E_{A2}$ ). Несмотря на то, что на ПК сохраняется область независимости тока от потенциала, пассивной ее назвать нельзя, так как здесь протекают релаксационные процессы, связанные с образованием и репассивацией питтингов, наличие которых наблюдается на поверхности металла. Данную область ПК корректнее назвать зоной квазипассивного состояния.

Исследование влияния термических условий на протекание анодного процесса при фиксированной концентрации активирующего аниона показало (табл. 2), что по сравнению с фоновым раствором добавка NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-ионов увеличивает скорость указанного процесса ТРЭ и ТПЭ во всей области потенциалов и диапазоне исследованных температур поверхности металла, а SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-ионы, напротив, тормозят анодный процесс вблизи потенциалов  $E_{A2}$  при температуре поверхности металла  $t_f < 60^\circ\text{C}$  при всех термических режимах и ускоряют этот процесс при  $t_f > 60^\circ\text{C}$ .

В гидрокарбонатно-нитратных средах при заданной температуре поверхности скорость растворения ТПЭ ниже, чем ТРЭ. Однако эта разница нивелируется у высокотемпературного электрода. Повышение температуры раствора увеличивает степень участия нитрат-ионов в анодном процессе (кажущийся кинетический порядок реакции по нитрат-ионам высокотемпературного ТРЭ становится равным 2 при  $E > E_{A2}$ ).

**Таблица 2.** Скорость анодного процесса (мкА/см<sup>2</sup>) железа в растворах 0,075 М NaHCO<sub>3</sub>; 0,075 М NaHCO<sub>3</sub> + 0,05 М NaNO<sub>3</sub>; 0,075 М NaHCO<sub>3</sub> + 0,0075 М Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при потенциалах пика A2 ( $i_{A2}$ ) и в зоне пассивации ( $i_{п}$ ) в различных термических условиях

Термические условия		Гидрокарбонатные растворы		Гидрокарбонатно-нитратные растворы		Гидрокарбонатно-сульфатные растворы	
		$i_{A2}$	$i_{п}$	$i_{A2}$	$i_{п}$	$i_{A2}$	$i_{п}$
20° С		158	25	398	63	63	40
40° С	ТРЭ	501	35	1585	282	126	63
	ТПЭ	178	32	794	100	158	63
60° С	ТРЭ	1585	63	1585	355	794	100
	ТПЭ	562	56	447	158	447	199
80° С	ТРЭ	224	32	1585	501	631	89
	ТПЭ	631	126	891	398	1585	501

В гидрокарбонатно-сульфатных средах в зоне потенциалов вблизи  $E_{A2}$  температурные коэффициенты скорости анодной реакции ТРЭ и ТПЭ близки друг другу, что свидетельствует об отсутствии влияния теплового потока на протекание анодного процесса. Иначе ведет себя железо в области потенциалов  $E \gg E_{A2}$  (зона квазипассивного состояния), где отмечается резкое уменьшение температурного коэффициента скорости анодной реакции ТРЭ, в то время как у ТПЭ он практически не изменяется, по сравнению с таковым вблизи  $E_{A2}$ .

Однако, согласно хроноамперометрическим исследованиям, с ростом температуры поверхности ТПЭ при  $E > E_{A2}$  доминирующим становится процесс репассивации питтингов, а на ТРЭ усиливается процесс питтингообразования. При  $E \gg E_{A2}$  картина меняется на противоположную, то есть повышение температуры раствора стимулирует процесс репассивации питтингов, тогда как введение теплового потока способствует развитию питтингов тем интенсивнее, чем больше их величина. Наблюдаемые эффекты, вероятно, связаны, с одной стороны, с тем, что структура пассивирующего слоя определяется температурным фактором, то есть на ТРЭ формируется более толстый пассивирующий слой, чем на ТПЭ, что усложняет продвижение анионов-активаторов к поверхности металла. С другой стороны, наличие в системе, наряду с активными ионами, ионов, способных ингибировать локальное растворение железа за счет образования нерастворимых продуктов (оксидов и карбонатов, доля которых резко возрастает в пассивирующем слое ТРЭ с  $t_f = 80^\circ \text{C}$ ) обуславливает репассивацию питтингов. Несмотря на то, что комплексные

исследования для оценки потенциала локальной активации, характеризующего склонность металла к локальному разрушению [11], проводились в широкой области потенциалов, строго определить его значение в гидрокарбонатно-сульфатных средах не удалось. Вместе с тем, следует отметить, что при  $E < E_{A2}$  во всех термических режимах не наблюдается локальное поражение железа.

Описанный неадекватный результат введения в гидрокарбонатный раствор NO<sub>3</sub><sup>-</sup> и SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-ионов на первый взгляд предполагает различие в механизме рассмотренных процессов, однако, вероятнее всего, механизм их активирующего действия сходен. Формирующиеся на железе пленки не являются сплошными, и их структура подвержена влиянию термических условий и компонентов среды. Рост температуры ТРЭ от 20 до 80° С способствует разрушению защитных слоев, что интенсифицирует анодный процесс, протекающий с участием компонентов электролита. В гидрокарбонатно-нитратных средах за счет взаимодействия адсорбированных на поверхности металла NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-ионов с веществом пассивирующей пленки образуется растворимое поверхностное соединение [FeOHNO<sub>3</sub>]<sub>алс</sub> при  $E < E_{A2}$  и [FeOH(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] при  $E > E_{A2}$  у высокотемпературного ТРЭ [12,13]. В гидрокарбонатно-сульфатных средах в результате аналогичного процесса формируется растворимый комплекс [FeOHSO<sub>4</sub>]<sub>алс</sub> [13]. К тому же, имея большую, чем NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-ионы подвижность, и обладая способностью дегидратировать пассивную пленку [8], SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-ионы проникают по образовавшимся дефектам (доля которых возрастает с увеличением температуры) к поверхности металла и, взаимодействуя непосред-

ственно с железом, вызывают локальные поражения в виде автономного питтинга, растущего в глубину. В данной ситуации установить реальную скорость процесса, используя макроскопические электрохимические методы, невозможно. Степень несоответствия реальной и наблюдаемой скорости процесса тем выше, чем глубже локальное поражение железа, что выражается в наблюдаемом торможении анодного процесса. Описанные процессы становятся возможными при  $E > E_{A2}$ .

Введение теплового потока сопровождается возникновением термодиффузии компонентов раствора [14], тормозящей движение ионов-активаторов к электроду. В результате их концентрация у поверхности металла понижается, оставаясь в то же время выше некоторой критической величины, необходимой для ускорения анодного процесса ТПЭ в гидрокарбонатно-нитратных средах по сравнению с фоновым раствором, и инициирования питтингообразования в гидрокарбонатно-сульфатных электролитах. Наличие теплового потока от металла к раствору способствует тому, что в системе железо/гидрокарбонатно-сульфатный раствор наряду с образованием питтингов, протекает их репассивация. Следует отметить, что интенсивность этих двух процессов пропорциональна температуре металлической поверхности, что не позволяет питтингу расти в глубину, и определяет более высокие значения скоростей растворения ТПЭ по сравнению с таковыми для ТРЭ.

### ВЫВОДЫ

Таким образом, по результатам исследования можно выделить общие и специфические закономерности анодного растворения железа Армко в гидрокарбонатных средах с добавками  $\text{NO}_3^-$  и  $\text{SO}_4^{2-}$ -ионов. Так, в присутствии этих анионов повышается скорость равномерного ( $\text{NO}_3^-$ -ионы) или

локального ( $\text{SO}_4^{2-}$ -ионы) растворения металла и тем сильнее, чем выше температура. Переход от ТРЭ к ТПЭ при фиксированной температуре поверхности частично защищает систему. Полученные данные могут быть использованы для управления указанными процессами с учетом различия в свойствах активирующих добавок и термических изменений состава и дефектности пассивирующих слоев в изученных системах.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ross T. K. // Brit. Corrosion J. 1967. V. 2. № 4. P. 131—140.
2. Пахомов В. С. Дис.... докт. техн. наук. М., 1987. 458 с.
3. Акользин П. А. Коррозия и защита металлов теплоэнергетического оборудования. М.: Metallurgia, 1982. 250 с.
4. Калужина С. А. Термогальваническая коррозия металлов и сплавов. Воронеж. Изд-во Воронеж. ун-та, 1988. 192 с.
5. Кузнецов В. П. // Защита металлов. 1981. Т. 17. № 3. С. 324—327.
6. Моисеева Л. С., Кузнецов Ю. И. // Защита металлов. 1996. Т. 32. № 6. С. 565—572.
7. Моисеева Л. С., Кузнецов Ю. И. // Журнал прикладной химии. 1998. Т. 71. С. 950—955.
8. Сухотин А. М. Физическая химия пассивирующих пленок на железе. Л. Химия, 1989. 390 с.
9. Калужина С. А., Зибер И. В. // Коррозия: материалы, защита. 2006. № 1. С. 8—13.
10. Blengino J. M., Keddum M., Labbe J. P. // Corros. Sci. 1995. Т. 37. № 4. С. 621—643.
11. Фрейман Л. И. // Итоги науки и техники, сер. Коррозия и защита от коррозии. 1985. Т. 11. С. 31—39.
12. Кузнецов Ю. И., Федотова Т. И., Подгоронова Л. П. // Защита металлов. 1996. Т. 32. С. 122—127.
13. Кузнецов Ю. И., Валуев И. А. // Электрохимия. 1984. Т. 20. № 3. С. 424—427.
14. Михеев М. А., Михеева И. М. Основы теплопередачи. М.: Энергия, 1973. 320 с.

*Калужина Светлана Анатольевна* — профессор кафедры физической химии Воронежского государственного университета; тел.: (4732) 208538; e-mail: kaluzhina@vmail.ru

*Нафикова Наталья Геннадьевна* — заведующая испытательной лабораторией Воронежской государственной технологической академии; тел.: (4732) 553471

*Лапунина Нина Леонидовна* — студентка Воронежского государственного университета; тел.: (4732) 208538

*Kaluzhina Svetlana A.* — professor of the Department of Physical Chemistry, Voronezh State University; tel.: (4732) 208538; e-mail: kaluzhina@vmail.ru

*Nafikova Natalia G.* — head of testing laboratory, Voronezh State Technological Academy; tel.: (4732) 553471

*Lapunina Nina L.* — student of Voronezh State University; tel.: (4732) 208538