

Влияние состава среды и температуры на потенциал образования солевой пленки

Известно [1–3], что по сравнению с характеристическими потенциалами питтинговой коррозии потенциал образования солевой пленки $E_{\text{сп}}$ позволяет точнее определить область потенциалов, в которой пассивная пленка сохраняет защитные функции. Потенциал $E_{\text{сп}}$ отличается высокой стабильностью и хорошей воспроизводимостью, поэтому может быть использован в качестве критерия при определении границ питтингостойкости нержавеющей стали.

Однако в литературе практически отсутствуют данные по влиянию внутренних и внешних факторов коррозионной системы на потенциал $E_{\text{сп}}$, что ограничивает возможность его применения. В работе [4] показано влияние состава стали, в работах [5, 6] — гидродинамических условий в системе на потенциал образования солевой пленки. Рассмотрим влияние состава среды и температуры на этот потенциал.

Примем, что $E_{\text{сп}}$ — это потенциал анионной активации металла, при котором наступает равновесие на границе металла с солевой пленкой. С учетом того, что анионная активация обусловлена образованием поверхностных комплексов с частичным переносом заряда типа $(\text{MeA}_n)^{z-n}$, на основе квазиобратимости процесса образования этих комплексов [7, 8] уравнение для потенциала образования солевой пленки можно записать следующим образом:

$$E_{\text{сп}} = E_0 - \frac{nRT}{zF} \ln[A^-], \quad (1)$$

где E_0 — стандартный равновесный потенциал образования комплекса $(\text{MeA}_n)^{z-n}$; n — число активирующих анионов, приходящихся на один ион-атом металла в комплексе; R — универсальная газовая постоянная; T — абсолютная температура; z — заряд иона металла; F — число Фарадея; $[A^-]$ — поверхностная активность анионов.

Сталь	Эффективная энергия активации $\Delta G_{\text{эф}}$ (кДж/моль) при концентрации хлоридов в растворе, моль/л		$\Delta E_{\text{сп}}/\Delta \lg C_0$, В
	1	0,1	
12X18H10T	15,4	24,91	0,051
06X17Г17ДАМБ	10,58	21,65	0,057
08X18Г8Н2Т	12,03	22,71	0,055

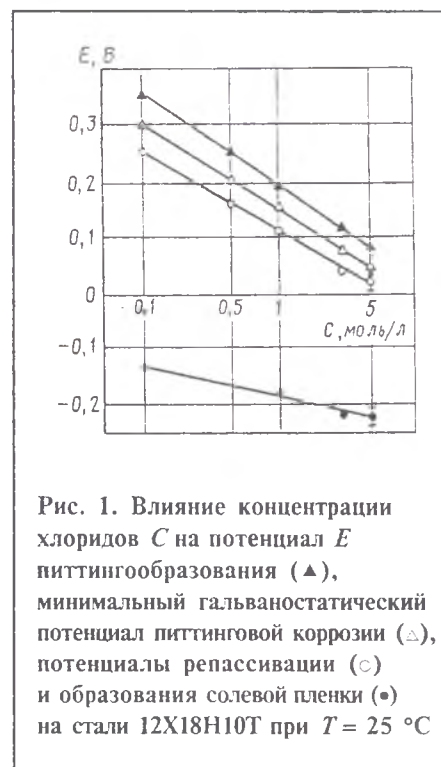
Скорость гетерогенной реакции инициирования питтинга зависит от концентрации активирующих анионов в плотной части двойного слоя C_n , которая согласно теории Штерна связана с молярной концентрацией C_0 уравнением

$$C_n = C_0 \exp \frac{-F\Delta U}{RT}, \quad (2)$$

где ΔU — разность потенциалов на межфазной границе.

С учетом уравнения (2) уравнение (1) можно записать в виде

$$E_{\text{сп}} = E_0 - \frac{2,3nRT}{zF} \lg C_0 - \Delta U. \quad (3)$$



Анализ уравнения (3) показывает, что потенциал образования солевой пленки зависит от состава стали и электролита, температуры и строения диффузного слоя. Из этого уравнения следует также, что с увеличением молярной концентрации активирующих ионов потенциал солевой пленки должен разблагораживаться. При этом отрицательное значение разности потенциалов на межфазной границе будет увеличивать перенапряжение активации, а положительное — уменьшать.

Предварительная оценка зависимости потенциала образования солевой пленки от молярной концентрации хлоридов для высоколегированных сталей на основании литературных данных показала следующее. Для таких сталей $\Delta E_{\text{сп}}/\Delta \lg C_0 = 0,053 \pm 0,059$ В, поскольку для них характерно образование поверхностных комплексов при адсорбции от двух до четырех ионов хлора на каждый ион-атом металла. Соответственно, приняв для аустенитных сталей $z = 2 \pm 2,2$ и $n = 2$ [9], получим указанные пределы изменения отношения $\Delta E_{\text{сп}}/\Delta \lg C_0$.

Отношения $\Delta E_{\text{сп}}/\Delta \lg C_0$, рассчитанные из разности эффективных энергий активации $\Delta G_{\text{эф}}$ процесса депассивации исследуемых аустенитных сталей в растворах хлоридов различной концентрации при температуре 25–70 °C составляют 0,051–0,057 В (табл. 1).

Рассчитанное по данным, представленным на рис. 1, отношение $\Delta E_{\text{сп}}/\Delta \lg C_0$ для потенциала образования солевой пленки на стали

2X18H10T составляет 0,051 В, что удовлетворительно согласуется со значением 0,052 В, полученным в работе [10] для потенциала $E_{\text{сп}}$ на стали 1X18H9T.

В работах [11, 12] показано, что измеряемые на практике потенциалы депассивации отражают не только термодинамику, но и кинетику процесса инициирования питтинга. Кинетические затруднения приводят к увеличению перенапряжения анионной активации, что, в частности, может быть связано с омическим падением потенциала на оксидной пленке.

В процессе исследования установлено, что отношение $\Delta E_{\text{сп}}/\Delta \lg C_0$ для потенциала питтингообразования стали 12X18H10T составляет 0,15 В, а для потенциала репассивации и минимального гальваностатического потенциала питтинговой коррозии — 0,14 В. Приведенные в литературе значения отношения $\Delta E_{\text{сп}}/\Delta \lg C_0$ для потенциала питтингообразования стали типа 18–10 изменяются в пределах 0,09–0,25 В [12]. Столь существенный разброс данных, по мнению авторов работы [12], связан с различными методиками подготовки образцов и, следовательно, с различными толщинами и степенями дефектности оксидных пленок. По нашему мнению, этот разброс обусловлен еще и тем, что указанные потенциалы измеряли на макроэлектродах, и поэтому в определенной степени они зависят от количества и возраста функционирующих на металле питтингов. В связи с функционированием на макроэлектроде не одного, а нескольких разновозрастных питтингов эти потенциалы отвечают условиям образования (и соответственно условиям репассивации) некоторых «среднестатистических питтингов», для которых указанные события произойдут с большой степенью вероятности ($W \rightarrow 1$). Зависимость же потенциала репассивации от молярной концентрации хлоридов может рассматриваться лишь как условная, так как состав внутрититтингового электролита существенно отличается от химического состава в объеме раствора и зависит главным образом от времени жизни питтинга.

В отличие от потенциалов питтингообразования и репассивации потенциал образования солевой пленки, характеризует условия, при которых возможно замещение оксидной пленки солевой пленкой и образование соли металла на поверхности питтинга, стабилизирующей его дальнейший рост. Этот потенциал позволяет для любого питтинга на макроэлектроде охарактеризовать условия пассивации металла в питтинге, при которых вероятность дальнейшего существования питтинга $W = 0$.

Таким образом, потенциал образования солевой пленки позволяет с большей точностью прогнозировать условия нахождения металла в состоянии стабильной пассивности. Удовлетворительное соответствие рассчитанных и измеренных отношений $\Delta E_{\text{сп}}/\Delta \lg C_0$ для потенциала образования солевой пленки подтверждает возможность его использования при определении граници питтингостойкости материала.

Присутствие в объеме электролита кроме хлор-ионов других ионов приводит к конкурирующей адсорбции и таким образом влияет на величину и знак разности потенциалов на межфазной границе.

При конкурирующей адсорбции на анионообменных центрах $\text{Me} - \text{OH}^-$ возможно замещение хлор-иона другим анионом, присутствующим в

растворе. Образование устойчивой к гидролизу связи $\text{Me} - \text{OH}^+ - \text{X}$ способствует изменению знака заряда и ионообменных свойств поверхности. Для нержавеющей стали повышенную адсорбционную способность имеют анионы, образующие наиболее термодинамически устойчивые соединения ($\text{OH}^- > \text{NO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^-$) [13]. Анионы-активаторы питтинговой коррозии располагаются в конце этого ряда и им присуще наименьшее химическое сродство к оксидированной поверхности. Можно предполагать, что эти ионы должны адсорбироваться электростатически, тогда для протекания адсорбционных процессов необходим определенный показатель pH среды, при котором на поверхности пассивной пленки существует положительный заряд.

Исследования показывают, что поверхности железа и нержавеющей стали, покрытых гидратированными оксидными пленками, в нейтральных и слабощелочных электролитах заряжены положительно и проявляют преимущественно анионообменные свойства. В этих условиях ионы-активаторы способны замещать координационную воду в матрице гидроксида (в результате ионного обмена) и адсорбироваться на положительных центрах поверхности металла:



Соответственно зависимость константы скорости реакции K от активности компонентов и характера среды возникает только при $\text{pH} > 7$:

$$K = \frac{[\text{OH}^-][\text{MeCl}_{\text{аэс}}]}{[\text{MeOH}_{\text{аэс}}^+][\text{Cl}^-]}$$

Исходя из уравнения (4) можно предположить, что потенциал образования солевой пленки не зависит от pH нейтральных и кислых сред.

Статистическая обработка результатов исследования показала, что потенциал $E_{\text{сп}}$ при $\text{pH} = 1-7$ в растворах хлоридов концентрацией до 3 моль/л при температуре 25–70 °С не зависит от характера среды (рис. 2). Отсутствие влияния pH на потенциал $E_{\text{сп}}$ в нейтральных и кислых средах, по-видимому,

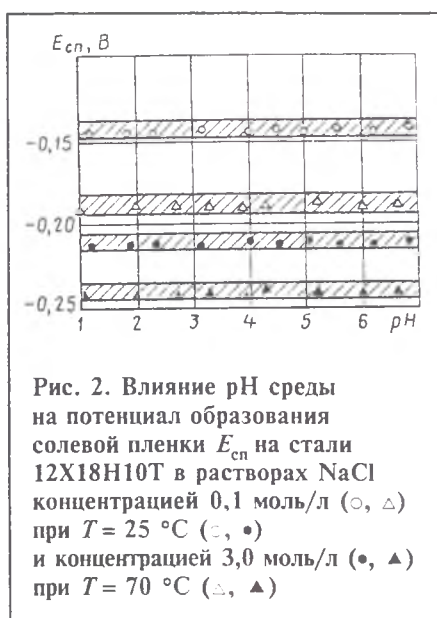


Рис. 2. Влияние pH среды на потенциал образования солевой пленки $E_{\text{сп}}$ на стали 12X18H10T в растворах NaCl концентрацией 0,1 моль/л (о, Δ) при $T = 25$ °С (о, ●) и концентрацией 3,0 моль/л (●, ▲) при $T = 70$ °С (Δ, ▲)

связано с анионообменными свойствами пассивных пленок на нержавеющих сталях в этих условиях или с сильным локальным подкислением электролита вблизи поверхности растворяющегося металла и влияние рН в объеме раствора оказывается несущественным.

В то же время определяемые экспериментально по известной методике [14] граничные потенциалы питтинговой коррозии линейно зависят от рН (рис. 3). Для стали 12Х18Н10Т при температуре 25 °С в растворе NaCl концентрацией 1 моль/л отношение $\Delta E/pH$ для потенциала питтингообразования составляет 0,02 В, для минимального гальваностатического потенциала питтинговой коррозии и потенциала репассивации — 0,01 В. Для стали типа 18–10 в этих же условиях отношение для потенциала питтингообразования составляет 0,03 В, а для потенциала репассивации — 0,01 В [12].

Зависимость характеристических потенциалов питтинговой коррозии от рН связана, по-видимому, с тем, что характер раствора влияет на структуру оксида. С увеличением рН увеличивается степень гидратации пассивирующего слоя [15]. При этом происходит разупорядочение структуры оксида и повышение степени

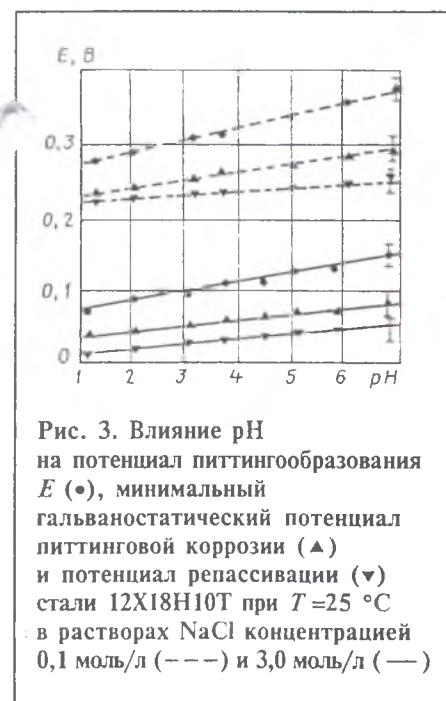
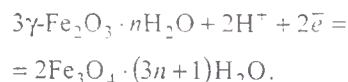


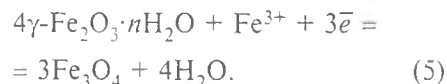
Рис. 3. Влияние рН на потенциал питтингообразования E (●), минимальный гальваностатический потенциал питтинговой коррозии (▲) и потенциал репассивации (▼) стали 12Х18Н10Т при $T=25$ °С в растворах NaCl концентрацией 0,1 моль/л (---) и 3,0 моль/л (—)

его аморфизации, что способствует нивелированию энергетической неоднородности его поверхности, а это, как известно, отрицательно сказывается на адсорбционной способности адсорбента [15]. С другой стороны, разупорядочение структуры оксида изменяет его резонансный потенциал ионизации, в результате чего перекрытие волновых функций электронов адсорбата и адсорбента становится менее вероятным.

Данные о присутствии гидратной воды в пассивирующих пленках на железе [15] показывают, что с уменьшением рН степень гидратации снижается и при рН = 3 состав внешнего слоя пленки близок к $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$, тогда как в нейтральных растворах состав пленки соответствует $Fe_2O_3 \cdot 2H_2O$. При этом процесс восстановления пассивирующей пленки, приводящий к началу депассивации в нейтральных средах, удовлетворительно описывается уравнением



В кислых растворах при малом содержании гидратной воды восстановление пленки протекает с участием ионов Fe^{3+} , всегда присутствующих в растворе у поверхности пассивного железа:



При потенциалах, меньших равновесного потенциала реакции (5), невозможно образование комплекса $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ из-за растворения оксида в кислоте. В результате происходит утоньшение и разрушение оксидной пленки, а восстановление Fe_3O_4 сопровождается выходом в раствор ионов Fe^{2+} .

С учетом состава исследуемых сталей расчетное значение $\Delta E/pH$ для потенциала депассивации сталей в нейтральных растворах хлоридов составляет около 0,04 В. Из-за локального подкисления раствора в растущих питтингах и участия в процессе ионов Fe^{3+} наблюдаемые на практике значения $\Delta E/pH$ могут быть меньше. По-видимому, этим и объясняется полученная разница в

значениях $\Delta E/pH$ для потенциалов питтингообразования, репассивации и минимального гальваностатического потенциала питтинговой коррозии.

Известно [16], что формально рассчитанная эффективная энергия активации отражает изменения преимущественно в нуклеофильном замещении пассивирующей частицы активирующим анионом. Определяемая из температурной зависимости энергии $\Delta G_{эф}$ отличается от истинной энергии активации процесса $\Delta G_{ист}$ как минимум на величину энергии адсорбции агрессивного иона. Тем не менее роль химической природы аниона в процессе активации можно выявить, полагая, что энергия $\Delta G_{эф}$ косвенно характеризует энергию $\Delta G_{ист}$. Проводя эксперимент при постоянной молярной концентрации активирующих ионов, можно ожидать, что эффект ингибирования скажется на энергии $\Delta G_{эф}$.

Изучение кинетики возникновения питтингов в растворах типа NaCl с различными анионами (Cl^- , SO_4^{2-} , OH^- и др.) на моделях питтингов в виде полностью активированных электродов из стали 12Х18Н10Т при температуре 25–70 °С позволило получить зависимость $lg i_{пр} = f(1/T)$ (рис. 4), рассчитать

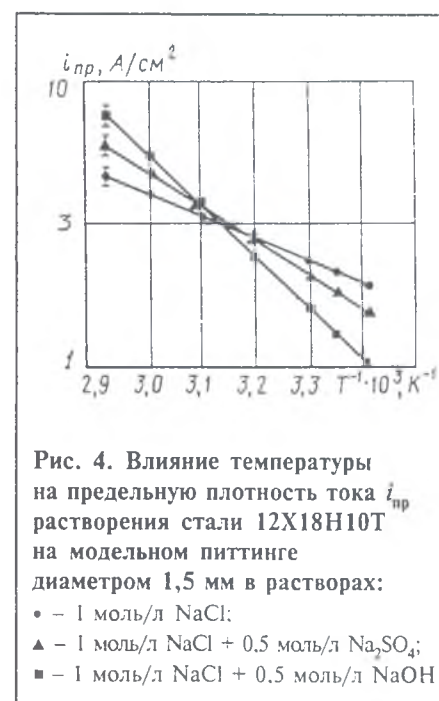


Рис. 4. Влияние температуры на предельную плотность тока $i_{пр}$ растворения стали 12Х18Н10Т на модельном питтинге диаметром 1,5 мм в растворах:
● — 1 моль/л NaCl;
▲ — 1 моль/л NaCl + 0,5 моль/л Na_2SO_4 ;
■ — 1 моль/л NaCl + 0,5 моль/л NaOH

Таблица 2

Ингибирующий ион	Концентрация, моль/л	$\Delta G_{эф}$, кДж/моль	ΔE , мВ
NO_3^-	0	$15,1 \pm 0,6$	0,000
	0,1	$13,2 \pm 0,8$	0,000
	0,5	$27,6 \pm 0,4$	0,058
	1,0	—	—
SO_4^{2-}	0	$15,1 \pm 0,6$	0,000
	0,1	$15,6 \pm 2,3$	0,003
	0,5	$24,8 \pm 0,4$	0,046
	1,0	$26,6 \pm 1,0$	0,0054
OH^-	0	$15,1 \pm 0,6$	0,000
	0,1	$17,2 \pm 1,0$	0,011
	0,5	$35,7 \pm 1,5$	0,097
	1,0	—	—

Примечание. При концентрации ингибирующих ионов NO_3^- и OH^- 1 моль/л полной активации образца не достигается.

эффективную энергию активации $\Delta G_{эф}$ процесса депассивации стали в растворах хлоридов NaCl концентрацией 1 моль/л в присутствии ингибирующих ионов и определить на их основе смещение потенциала активации ΔE (табл. 2).

Сопоставление значений $\Delta G_{эф}$ (см. табл. 2) с константами устойчивости комплексов, образованных исследованными анионами с ионами железа, показывает, что увеличение $\Delta G_{эф}$ совпадает с возрастанием этих констант для анионов следующего ряда: $\text{OH}^- > \text{NO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^-$.

Можно предположить, что в этом случае существенный вклад в энергию $\Delta G_{эф}$ вносит изменение прочности связи $\text{Fe} - [\text{A}^-]$ в поверхностном комплексе для различных анионов. Причем наибольший вклад вносят эффекты сольватации (чем больше гидрофобность активатора, тем легче он десольватируется, вытесняет из поверхностного комплекса кислородсодержащую частицу). Следовательно, потенциал образования солевой пленки должен облагораживаться в присутствии ингибирующих ионов в той же последовательности. Рассчитанные на основании разности энергий активации стали 12Х18Н10Т разность потенциалов образования солевой пленки в присутствии ингибиторов $\Delta E = \Delta G/nF$ удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными (рис. 5).

В растворах NaCl концентрацией 1 моль/л, содержащих ингибирующие ионы концентрацией 0,1–1 моль/л, потенциал образования солевой пленки описывается уравнением

$$E_{сст}^{ини} = E_{сст} + s \lg \left(\frac{[\text{X}^-]}{[\text{Cl}^-]} \right), \quad (6)$$

где s — коэффициент, зависящий от свойств электролита; $[\text{X}^-]$ — молярная концентрация ингибирующих ионов в растворе, моль/л; $[\text{Cl}^-]$ — молярная концентрация хлорид-ионов, моль/л.

В условиях эксперимента при температуре 25 °С для хлоридных растворов, содержащих сульфат-ионы,

$s = 0,03$, для нитратсодержащих сред $s = 0,05$. Известны также данные других исследователей: при такой же температуре для стали типа 18–10 в растворе NaCl концентрацией 0,1 моль/л в присутствии сульфат-ионов $s = 0,030-0,045$, а для растворов NaCl концентрацией 0,5–1,0 моль/л, содержащих нитрат-ионы, $s = 0,06$.

Таким образом, добавление в раствор анионов, образующих с металлом прочные комплексы, увеличивает перенапряжение анионной активации металла хлорид-ионами.

Известно [13], что адсорбция однозарядных ионов имеет электростатический характер, а адсорбция

двухзарядных ионов — специфической. При конкурирующей адсорбции однозарядных ионов (в частности нитрат-ионов) более высокое сродство к металлу способствует переносу этих ионов через пассивирующую пленку, препятствуя замещению гидроксильных групп хлорид-ионами, в связи с чем снижается их поток через оксидный слой и увеличивается перенапряжение ионизации металла. В результате при наличии в растворе нитрат-ионов потенциал $E_{сст}$ облагораживается.

Такое изменение потенциала образования солевой пленки при повышении концентрации ингибирующих ионов может быть также связано с уменьшением положительного заряда поверхности вследствие нейтрализации положительных анионообменных центров поверхности, например гидроксид-ионами. Сдвиг потенциала коррозии в сторону отрицательных значений, обусловленный термодинамическим фактором, уменьшает скачок потенциала в пассивной пленке и тем самым замедляет перенос ионов к поверхности металла.

При адсорбции двухзарядных ионов не происходит полной компенсации их зарядов поверхностными заряженными группами, в результате чего по достижении критической концентрации ингибирующих анионов может происходить перезарядка поверхности адсорбента. Отрицательный заряд поверхности будет препятствовать адсорбции анионов из-за электростатического отталкивания.

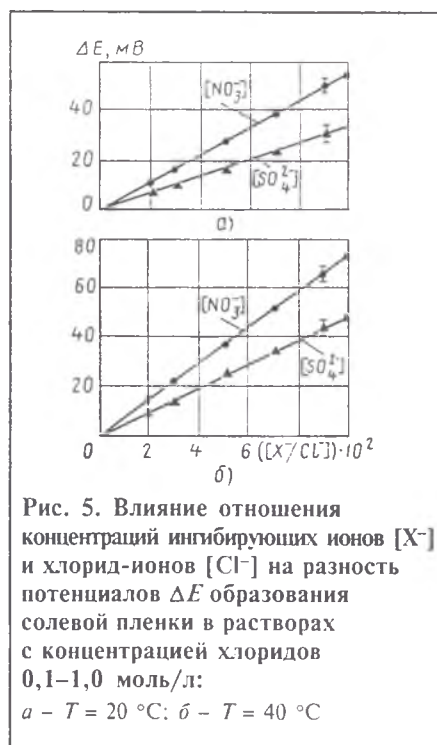


Рис. 5. Влияние отношения концентраций ингибирующих ионов $[\text{X}^-]$ и хлорид-ионов $[\text{Cl}^-]$ на разность потенциалов ΔE образования солевой пленки в растворах с концентрацией хлоридов 0,1–1,0 моль/л:

а — $T = 20$ °С; б — $T = 40$ °С

Исследования [13, 16–18] показывают, что за исключением систем, в которых нулевой заряд достигается при $\text{pH} < 2$, адсорбция сульфат-ионов вызывает перезарядку поверхности. Нулевой заряд поверхности нержавеющей стали достигается при $\text{pH} = 12,8$, поэтому введение в раствор сульфат-ионов приводит к перезарядке поверхности.

Таким образом, повышение концентрации активирующих ионов в растворе облегчает процесс анионной активации металла и в результате этого приводит к разблагораживанию потенциала образования солевой пленки. Добавление в раствор ингибирующих ионов, наоборот, облагораживает потенциал образования солевой пленки в ряду сульфат-ионы, нитрат-ионы, гидроксид-ионы за счет изменения прочности связи $\text{Fe} - [\text{A}^-]$ в поверхностном комплексе.

Список литературы

1. Bohni H. Localized corrosion // Corros. Mech. New York. Basel. 1987. P. 285–327.
2. Hunkeler F., Frankel G.S., Bohni H. On the mechanism of localized corrosion // Corrosion (NACE). 1987. V. 43, № 3. P. 189–191.
3. Таранцева К.Р., Пахомов В.С. Прогнозирование питтинговой коррозии по потенциалу образования солевой пленки // Защита металлов. 1994. Т. 30, № 4. С. 377–380.
4. Таранцева К.Р., Пахомов В.С. Инженерная методика оценки питтингостойкости сталей в движущихся средах по потенциалу образования солевой пленки // Химическое и нефтегазовое машиностроение. 2001. № 3. С. 34–37.
5. Таранцева К.Р., Пахомов В.С. Влияние состава сталей на питтингостойкость // Химическое и нефтегазовое машиностроение. 2003. № 4. С. 38–40.
6. Таранцева К.Р., Пахомов В.С. Влияние движения среды и температуры на потенциал образования солевой пленки // Защита металлов. 1999. Т. 35, № 2. С. 162–168.
7. Колотыркин Я.М. Питтинговая коррозия металлов // Химическая промышленность 1963. № 9. С. 678–685.
8. Кузнецов Ю.И. Роль поверхностных реакций замещения в ингибировании локальной коррозии металлов // Защита металлов. 1987. Т. 23, № 5. С. 739–747.
9. Saito H., Shibata T., Okamoto G. The inhibitive action of bound water in the passive film of stainless steels against chloride corrosion // Corros. Sci. 1979. V. 19, № 10. P. 693–708.
10. Новаковский В.М., Сорокина А.Н. Сравнительная электрохимия коррозионного растрескивания и питтинга нержавеющей стали в хлоридных растворах // Защита металлов. 1966. Т. 2, № 4. С. 416–424.
11. Кузнецов Ю.И. Роль поверхностных реакций замещения в ингибировании локальной коррозии металлов // Защита металлов. 1987. Т. 23, № 5. С. 739–747.
12. Rosenfeld I.I., Danilov I.S., Oran-skaaya R.N. Breakdown of the stainless steels // J. Electrochem. Soc. 1978. V. 125, № 11. P. 1729–1735.
13. Петрунин М.А., Назаров А.П. Влияние ионообменных взаимодействий на коррозию металлов в хлоридсодержащих электролитах // Защита-92: Матер. I Конгресса ВАКОР. М., 1992. Т. 1. С. 87–89.
14. Фрейман Л.И., Флис Я., Пражак М., Гари И. и др. Об унификации методов ускоренных испытаний нержавеющей стали на стойкость против питтинговой коррозии. Электрохимические испытания // Защита металлов. 1986. Т. 22, № 2. С. 179–195.
15. Лыгин С.А., Сухотин А.И. Влияние температуры и pH на потенциалы депассивации железа в кислых и нейтральных растворах // Защита металлов. Т. 24, № 4. С. 553–558.
16. Валуев И.А., Кузнецов Ю.И., Тыр Е.В. Об особенностях иницирования и ингибирования питтинга на сплавах железо – хром // Защита металлов. 1990. Т. 26, № 4. С. 564–571.
17. Колотыркин Я.М., Фрейман Л.И., Реформатская И.И., Паньшин Е.А. О механизме повышения питтингостойкости нержавеющей стали добавками в них молибдена // Защита металлов. 1994. Т. 30, № 5. С. 453.
18. Назаров А.П., Петрунин М.А., Михайловский Ю.Н. Роль ионообменных взаимодействий в процессах пассивации и локальной коррозии металлов // Защита металлов. 1992. Т. 28, № 4. С. 564–574.

ВЫСТАВКА

28 февраля – 3 марта 2007

ХИМИЧЕСКАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ

Алматы, Казахстан

5-я Юбилейная Казахстанская Международная



ОРГАНИЗАТОРЫ:



Итеса: Казахстан, 050057, Алматы, ул.Тимирязева, 42
Тел.: +7 (3272) 58 34 39; Факс: +7 (3272) 58 34 44
E-mail: nastya.balysheva@iteca.kz