

РОЛЬ ТЕМПЕРАТУРЫ И ТЕРМОГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ЭФФЕКТОВ В КОРРОЗИИ ЖЕЛЕЗА И КАДМИЯ В КИСЛОМ СУЛЬФАТНОМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ

© 2001 г. С.А. Калужина, И.В. Кобаненко, А.В. Малыгин, * В.В. Малыгин

Воронежский государственный университет

**Воронежский филиал ГУП НИИ СК*

Приведены сравнительные данные о роли термических и термогальванических эффектов в общей коррозии железа и кадмия в кислом сульфатном растворе. Показано, что вне зависимости от различия полярности термогальванических элементов, возникающих на этих металлах, зоной преимущественного разрушения служит анодный участок. Однако на кадмии этот эффект обусловлен высокой активностью термогальванических элементов с холодным анодом, а на железе, в основном, действием термического фактора (элементы с горячим анодом).

Термогальваническая (ТГ) коррозия является разновидностью высокотемпературной коррозии, широко распространенной в технологическом оборудовании, эксплуатационный режим которого предполагает появление градиента температуры, и связанного с ним градиента потенциала. вдоль металлической поверхности [1, 2]. Возникающие в таких неизотермических системах ТГ элементы оказывают существенное влияние не только на общие массопотери металлоконструкции, но и на их распределение в зоне переменной температуры, приводя к локальному типу разрушения [1-3]. При этом прогнозирование области преимущественного сосредоточения коррозии становится возможным, если располагать данными о полярности ТГ элементов и их эффективности.

Для большинства металлов в условиях активного растворения температурный коэффициент стационарного потенциала свободной коррозии ($E_{ст}$) оказывается отрицательным ($dE_{ст} / dt < 0$), и в зоне градиента температуры на них возникают, так называемые, нормальные ТГ элементы [4]. В таких элементах чисто термические и ТГ эффекты направлены на усиление растворения анодного участка с более высокой температурой, на котором сосредоточены основные массопотери [3, 4]. В то же время особый интерес с практической точки зрения представляет случай, когда $dE_{ст} / dt > 0$, и действие ТГ элементов с горячим катодом (обращенные элементы [4]) должно частично или полностью компенсировать термические эффекты. Как было установлено ранее [3], подобное явление обычно наблюдается для активно растворяющихся металлов, обладающих высоким током обмена по собственным ионам.

В настоящей работе представлены данные, позволяющие провести сравнительную оценку термическим

и ТГ эффектам в нормальных и обращенных ТГ элементах, действующих в неизотермических системах с активно растворяющимися металлами (на примере железа и кадмия в кислом сульфатном растворе).

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

С учетом сложности явления ТГ коррозии для его изучения привлекаются различные способы опытного и теоретического моделирования [3, 5-11]. Экспериментальные исследования включают как создание специальных неизотермических моделей [5-8], так и использование гальванодинамических и потенциодинамических методов (скорректированных по времени) с последующей обработкой их результатов [3], и прямых коррозионных испытаний (составляющих основу графического анализа [10, 11]). В настоящей работе были применены два последних приёма.

Определение полярности ТГ элементов и величин ТГ токов на Fe и Cd в растворе $0,05M H_2SO_4 + 0,45M Na_2SO_4$ (в системах со свободным доступом воздуха) осуществлялось на основе данных а) измерений стационарных потенциалов свободной коррозии ($E_{ст}$) и б) гальванодинамических исследований при различных температурах в интервале $20-80^{\circ}C$ [3]. Остальные количественные показатели ТГ коррозии рассчитывались по результатам прямых коррозионных испытаний, которые проводились в соответствующих термических режимах при саморастворении и анодной или катодной поляризации электрода (в зависимости от его электрохимической функции в ТГ элементе) в интервале плотностей тока $50 - 400 \text{ мкА/см}^2$ (Cd) и $100-2000 \text{ мкА/см}^2$ (Fe). Поскольку Fe и Cd в кислых сульфатных средах образуют лишь растворимые продукты коррозии, скорость коррозионного процесса определялась посредством нахождения содержания последних в жидкой фазе с использованием фотоколориметрического метода [12, 13] (Fe) и трилометрического метода [13, 14] (Cd).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Принципиальная возможность развития ТГ коррозии в изученных системах подтверждается данными о температурных изменениях потенциала свободной коррозии (E_{ct}) Fe и Cd (Рис.1). Для обоих металлов последний линейно меняется с температурой, однако в первом случае отмечено разблагораживание E_{ct} , во втором, напротив, его облагораживание. При этом $dE_{ct}/dt = -6,6 \cdot 10^{-4}$ (Fe) и $dE_{ct}/dt = +6,0 \cdot 10^{-4}$ (Cd), т.е. при соизмеримости абсолютных величин температурных коэффициентов стационарных потенциалов в условиях градиента температуры на железе должны возникать

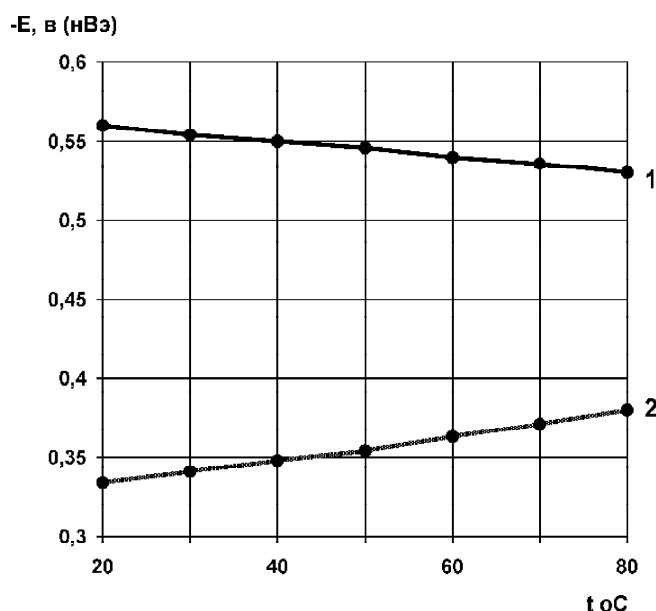
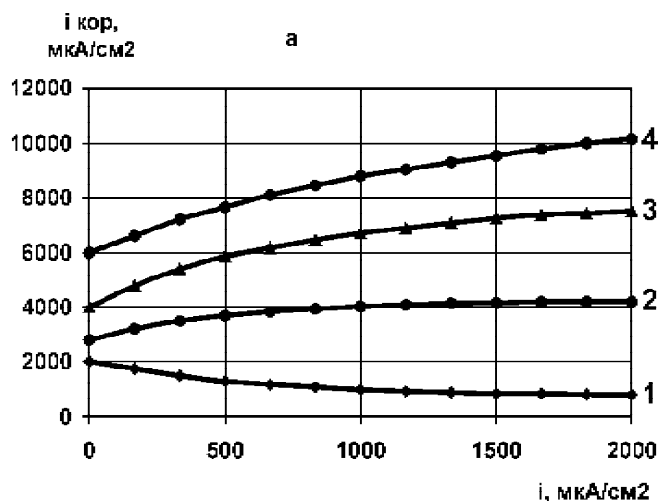


Рис. 1. Влияние температуры на стационарный потенциал свободной коррозии Cd (1) и Fe (2) в растворе $0,05M H_2SO_4 + 0,45M Na_2SO_4$



нормальные ТГ элементы (с горячим анодом), на кадмии — обращенные (с горячим катодом). Это положение было учтено для выбора направления поляризации электродов с различными температурами при проведении коррозионных испытаний в рамках метода графического анализа [3,11]. Согласно полученным результатам (Рис.2) скорость растворения Fe и Cd увеличивается под влиянием температуры и внешнего анодного тока и снижается в режиме катодной поляризации. При этом на низкотемпературном аноде из Cd отмечен положительный разностный эффект [15], на анодах с повышенными температурами из Fe — отрицательный разностный эффект. Последнее, как было показано ранее [3] может быть связано с высокой долей аномального растворения в общем коррозионном процессе железа в кислой среде.

Направление температурных изменений стационарного потенциала свободной коррозии изученных металлов и установленная на их основе полярность, возникающих на них под влиянием градиента температуры ТГ элементов, позволяет высказать лишь качественное суждение о местоположении зоны преимущественного коррозионного разрушения. Количественный подход к оценке эффективности ТГ элементов и интенсивности ТГ коррозии становится возможным на основе комплекса показателей, к числу которых, наряду с ТГ током (i_T), относятся коэффициенты R (определяющий долю участия ТГ элемента в общей коррозии анодной зоны) и r (характеризующий распределение разрушения между замкнутыми в пару электродами с различными температурами) [3]. Из перечисленных показателей лишь величина ТГ тока определялась по результатам гальванодинамических экспериментов, обработка которых проводилась с применением метода графического сложения поляризационных кривых в многоэлектродной системе

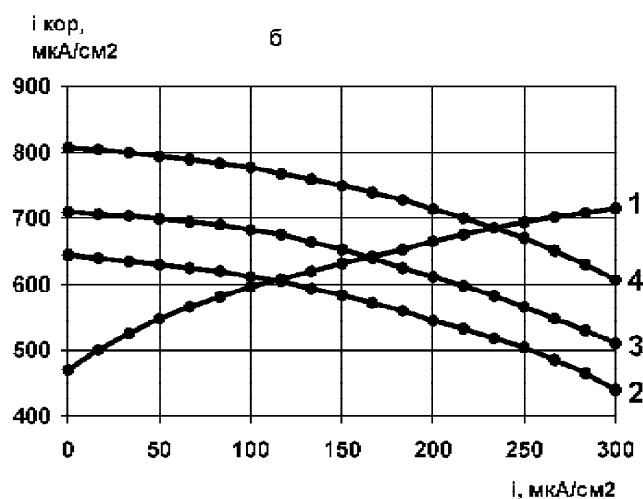


Рис. 2. Влияние температуры и внешнего тока на скорость коррозии Fe (а) и Cd (б) в растворе $0,05M H_2SO_4 + 0,45M Na_2SO_4$. 1 — 20°C; 2 — 40°C; 3 — 60°C; 4 — 80°C. а — 1 — катодная поляризация; 2 — 4 — анодная поляризация; б — 1 — анодная поляризация; 2 — 4 — катодная поляризация

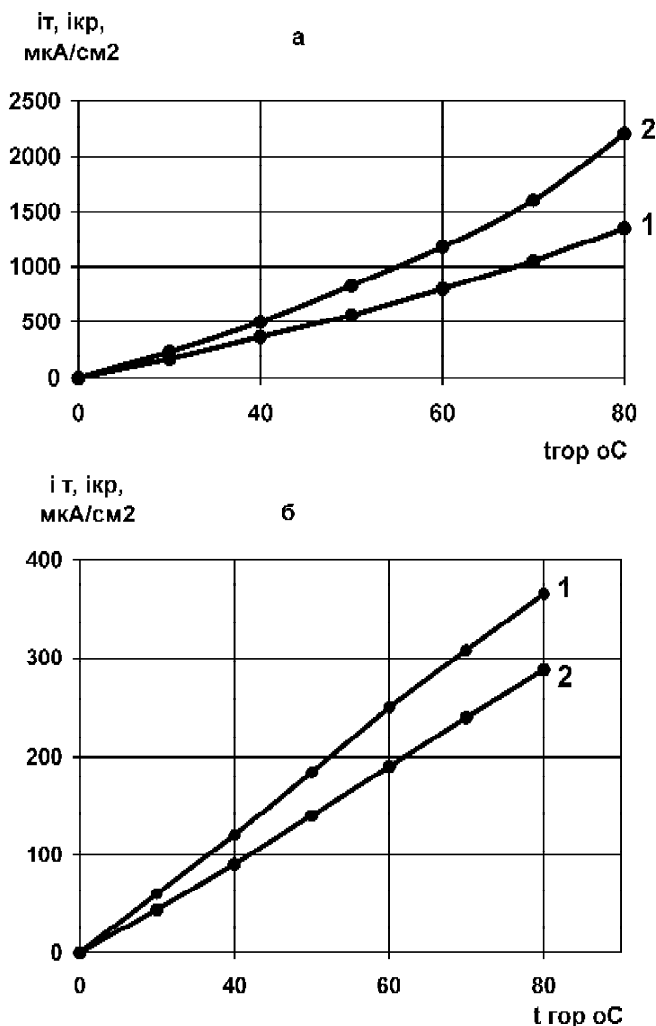


Рис. 3. Температурная зависимость термогальванических (1) и критических (2) токов в ТГ элементах с идентичными площадями анода и катода на Fe (а) и Cd (б) в растворе 0,05M H₂SO₄ + 0,45M Na₂SO₄

[15]. Остальные характеристики рассчитывались при одновременном использовании данных электрохимических и коррозионных испытаний. Обратимся к их более детальному анализу.

На рис. 3 представлены температурные зависимости токов, генерированных ТГ элементами на Fe и Cd. Сравнение их с соответствующими термическими изменениями скоростей свободной коррозии данных металлов (Рис. 2) показывает, что 1) при заданных температурах горячего электрода $i_T \approx i_{кор}$ (Cd) и $i_T < i_{кор}$ (Fe); 2) степень воздействия температуры на величину ТГ тока превышает таковую для скорости саморастворения на обоих металлах.

Описанные эффекты находят естественное отражение и в остальных ТГ показателях (Табл. 1).

Общая закономерность поведения обоих изученных металлов состоит в четко выраженной тенденции всех измеренных ТГ показателей к увеличению вместе с ростом перепада температуры и в повышении сте-

пени локализации массопотерь в анодной зоне под влиянием ТГ токов. Во всех исследованных системах $r > d$. Однако, в нормальных ТГ элементах на Fe это означает усиление коррозии горячего анода, скорость коррозии которого превышает соответствующую величину для холодного участка ($d > 1$). Напротив, действие обращенных ТГ элементов на Cd приводит к частичному переносу потерь с более нагретых катодов на холодный анод ($d < 1, r > 1$). Таким образом, рост градиента температуры на неизотермической поверхности вызывает повышение доли ТГ элементов в общем разрушении и делает последнее более опасным, сосредоточенным на анодных участках вне зависимости от их температуры. Вполне очевидно, что большая эффективность ТГ элементов на Cd связана не только с их полярностью (катод – горячий электрод), но и преобладанием чисто электрохимического механизма коррозии данного металла в изученном кислом сульфатном растворе [3, 16]. Напротив, наличие достаточно высокой доли аномального растворения в коррозионном процессе Fe [3, 17], способствует снижению роли ТГ элементов в общем разрушении неизотермической поверхности.

Таблица 1

Количественные показатели ТГ коррозии Fe и Cd в растворе 0,05M H₂SO₄ + 0,45M Na₂SO₄

Δt^0	R	ρ	δ
Fe			
20	0,03	1,30	1,30
40	0,04	2,14	2,03
60	0,22	4,10	3,12
Cd			
20	0,19	1,12	0,75
40	0,33	1,24	0,69
60	0,40	1,45	0,60

Примечание: Коэффициент d характеризует распределение разрушения между анодом и катодом ТГ элемента в условиях их свободной коррозии [3].

Установление конкретных границ действия эффективных ТГ элементов в различных термических условиях, как было показано ранее [3, 10, 11], возможно лишь в рамках метода графического анализа путем определения критических токов ($i_{кр}$). Оценка величин последних на основе результатов прямых коррозионных экспериментов (Рис.2) подтверждает рассмотренные выше данные о существенном различии в эффективности ТГ элементов на Fe и Cd. Так, в первом случае $i_{кр} \gg i_T$ в изученных ТГ элементах с равными площадями анода и катода (Рис.3а) и различие между указанными величинами растет вместе с градиентом температуры. Напротив, в ТГ элементах на Cd термогальванические и критические токи соизмеримы и даже первые несколько превосходят вторые (Рис. 3б). Исследование влия-

ния соотношения площадей на величину ТГ тока на Fe (по методике, описанной в [3]) показало, что эффективные ТГ элементы действуют на нем, когда площадь катодной зоны в 7-9 раз превосходит размеры анодной, т.е. в условиях локального нагрева отдельных участков неизотермической поверхности.

ВЫВОДЫ

1. С использованием комплекса физико-химических методов (электрохимических, коррозионных, аналитических) исследована общая и ТГ коррозия железа и кадмия в кислом сульфатном растворе в интервале температур 20 – 80 °С.

2. Установлено, что температурные коэффициенты стационарных потенциалов свободной коррозии изученных металлов соизмеримы по абсолютной величине, но противоположны по знаку $dE_{ct} / dt < 0$ (Fe), а $dE_{ct} / dt > 0$ (Cd), что предполагает образование в зоне градиента температуры нормальных (с горячим анодом) ТГ элементов на железе и обращенных (с горячим катодом) ТГ элементов на кадмии.

3. Сравнение основных количественных показателей ТГ элементов на железе и кадмии подтверждает общую закономерность теории ТГ коррозии о корреляции между скоростью свободной коррозии и величиной ТГ тока: $i_t(Fe) > i_t(Cd)$. Возникновение ТГ элементов на обоих металлах сопровождается сосредоточением массопотерь на анодных участках, однако относительная эффективность (R) обращенных ТГ элементов на Cd значительно превышает таковую в нормальных ТГ элементах на Fe.

4. В рамках метода графического анализа определены критические токи, устанавливающие границы действия эффективных ТГ элементов. Показано, что при идентичных площадях анодных и катодных зон критические условия достигаются на Cd. На Fe эффективные ТГ элементы действуют лишь при локальном нагреве неизотермической поверхности (когда площадь анода оказывается в 6-9 раз меньше площади катода).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Тодт Ф.* Коррозия и защита от коррозии. Л.: Химия. 1967. с.232-235.
2. *Пахомов В.С.* Коррозия теплообменного оборудования // Итоги науки и техники. Коррозия и защита от коррозии. М. 1984. Т10. С.77-118.
3. *Калужина С.А.* Термогальваническая коррозия металлов и сплавов. Воронеж. Изд-во ВГУ. 1988. 192 с.
5. *Шаталов А.Я., Маршаков И.К., Калужина С.А.* // Доклады АН СССР. 1962. Т.142. №6. С.1339-1341.
6. *Шаталов А.Я., Маршаков И.К., Калужина С.А.* // Технология судостроения. 1965. №8. С.126-130.
7. *Калужина С.А., Малыгин В.В., Фетисова Э.В., Шаталов А.Я.* // Заводская лаборатория 1973. №1. С. 105-107.
8. *Калужина С.А., Малыгин В.В., Фролов Н.Г.* // Заводская лаборатория. 1978. №2. С.201-203.
9. *Калужина С.А., Малыгин В.В., Санина М.Ю.* // Защита металлов. 1995. Т.31. №2. С.155-160.
10. *Калужина С.А., Малыгина А.О., Малыгин В.В.* // Электрохимия. 1995. Т.31. №1. С.76-81.
11. *Калужина С.А., Руднева Л.В., Шаталов А.Я.* // Защита металлов. 1988. Т.24. №6. С.983-986.
12. *Калужина С.А.* // Вестн. ВГУ. Химия, биология. 2001. №1. С.137-144.
13. *Сэндел Е.* Колориметрические методы определения следов металлов. М.:Химия. 1954. С.185.
14. *Ляликов Ю.С.* Физико-химические методы анализа. М.:Химия. 1964. С.346-373.
15. *Кретов А.П., Ярославцев Л.А.* Курс аналитической химии. М.:Химия. 1975. С.240-245.
16. *Томашов Н.Д.* Теория коррозии и защиты металлов. М.:Изд-во АН СССР. 1959. С.226-243.
17. *Колотыркин Я.М., Медведева Л.А.* // Журн. физич. химии. 1953. Т.27. №9. С.1344-1352.
18. *Колотыркин Я.М., Флорианович Г.М.* // Защита металлов. 1984. №1. С.14-24.