

КОРРОЗИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ УГЛЕРОДИСТЫХ СТАЛЕЙ В УСЛОВИЯХ ТЕПЛОПЕРЕНОСА В ЩЕЛОЧНЫХ РАСТВОРАХ

Н. А. Муратова, С. А. Калужина, Л. В. Иванова

Воронежский государственный университет

Поступила в редакцию 10.02.2009 г.

Аннотация. Изучено коррозионное поведение углеродистых сталей в слабощелочном растворе с различной концентрацией активирующей добавки в различных термических условиях. На основе собственных экспериментальных исследований, подтвержденных литературными данными, определена природа веществ, обеспечивающих пассивное состояние сплавов во всех изученных термических условиях. Доказана решающая роль термического состояния фазовой границы «сплав/раствор» в нарушении или сохранении устойчивого к питтингу состояния в растворе с активирующей добавкой.

Ключевые слова: углеродистые стали, питтинг, теплоперенос, пассивность.

Abstract. Corrosion behavior of carbon steels in alkaline solutions with different aggressive addition concentration under different thermal conditions has shown. On the base of own experimental investigations and literary data the nature of passive film was determined. Decision role of thermal conditions of interface “alloy/solution” in saving of pitting corrosion resistance was proved.

Keywords: carbon steels, pitting, heat transfer, passivity.

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что на процессы пассивации и локальной активации железоуглеродистых сплавов оказывает влияние ряд факторов, среди которых немаловажное место отводится термическому состоянию фазовой границы металл/раствор, химическому составу и структуре сплава. Несмотря на большое количество публикаций [1—6], посвященных исследованию процессов растворения сталей в различных термических условиях, вопрос о роли тепловых потоков остается открытым. Тепловой поток и гидродинамика течения среды определяют величину перепада температур в металлической стенке и в тепловом пограничном слое, тем самым, влияя на температуру металлической поверхности, что не может не сказаться на скорости химических и электрохимических стадий коррозионного процесса. Кроме того, температурный градиент в жидкости оказывает воздействие на транспортные характеристики среды и скорость массопереноса в пограничной зоне. Температура металла, температура жидкости и их соотношение определяют природу, состав и защитную способность пассивирующих слоев. Наконец, из-за различного воздействия на отдельные стадии коррозионного процесса теплоперенос может не только изменять скорость, но и сам механизм коррозии, а также ее характер, например, способствовать переходу от общей коррозии к локальной и наоборот.

В связи с этим в настоящей работе было проведено детальное исследование процессов пассивации и локальной активации углеродистых сталей при теплопередаче, одной из главных задач которого являлось установление определяющего фактора, влияющего на данные процессы: величины теплового потока, температуры поверхности сплава, перепада температур на фазовой границе или некоторой эффективной температуры, отличной от температуры твердой фазы и объема жидкости

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для исследования использовали железоуглеродистые сплавы с массовой долей углерода в них $0,005 \div 0,910$ %. Эксперименты проводились на комплексной установке с вращающимся дисковым теплопередающим электродом (ТПЭ) [3]. Температура в объеме раствора изменялась в диапазоне $20 \div 80^\circ \text{C}$ и контролировалась с помощью контактного термометра с точностью $\pm 1^\circ \text{C}$ в опытах с термодинамическим с раствором электродом (ТРЭ). Аналогичной была и температура поверхности ТПЭ, который нагревался по типу паяльника [4], при сохранении температуры раствора, равной 20°C . Опыты осуществляли при фиксированной скорости вращения диска $\omega = 500$ об/мин. Диапазон исследованных тепловых потоков, направленных от металла к раствору (положительные тепловые потоки — ПТП) составлял $300\text{—}1000$ кВт/м². Непосредственно перед каждым опытом поверхность электрода зачищалась пастой MgO, обезжирива-

лась спиртом, промывалась дистиллированной водой и высушивалась фильтровальной бумагой. Электродом сравнения служил хлоридсеребряный электрод ($E = 0,200$ В). Все потенциалы в работе даны в пересчете на шкалу нормального водородного электрода (НВЭ). Роль вспомогательного электрода выполнял платиновый электрод.

В качестве рабочих использовали следующие электролиты: боратный буферный раствор состава $0,2\text{M H}_3\text{BO}_3 + 0,05\text{M Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (рН = 8,4 — фон) и тот же электролит с добавкой $0,01—0,05$ моль/л Na_2SO_4 .

В экспериментальных исследованиях поляризацию электрода осуществляли от потенциостата П-5827М, позволяющего проводить измерения как в потенциостатическом, так и в потенциодинамическом режимах. Токи, проходящие через систему, регистрировали на миллиамперметре М-2020.

Основными способами изучения электрохимического поведения железоуглеродистых сплавов были выбраны две модификации потенциодинамического метода — инверсионная (ИВА) и циклическая (ЦВА) вольтамперометрия при скорости сканирования потенциала $v_p = 0,2$ В/мин.

Определение качественного состава пассивного слоя, формирующегося при анодном окислении железа, проводили при сравнении потенциалов максимумов анодных токов ЦВА, соответствующих образованию нерастворимых продуктов, с известными термодинамическими данными [7].

После каждого эксперимента визуальный качественный контроль состояния поверхности ра-

бочего электрода осуществляли на микроскопе МИМ — 7 (при увеличении $\times 120$ и 500) и электронном микроскопе ЭМ-200 при увеличении до $\times 12000$.

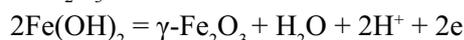
ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Ранее [5] были получены анодные поляризационные кривые сплавов при различных температурах в условиях термического равновесия. Для решения поставленных в настоящей работе задач была проведена серия сравнительных экспериментов на железоуглеродистых сплавах в фоновом растворе при теплопередаче при соответствующих температурах поверхности электрода. На рис. 1 представлены анодные поляризационные кривые сплавов при различных тепловых потоках.

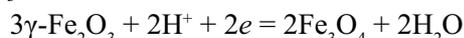
Оказалось, что так же как и в изотермических условиях, при теплопередаче вблизи потенциала около нуля вольт на анодных кривых возникает пик, отвечающий образованию $\text{Fe}(\text{OH})_2$ по реакции:



Следующий за пиком перегиб отвечает образованию $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ из гидроксида железа:



Полная электрохимическая устойчивость $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ по отношению к превращению:



достигается при потенциалах $\sim 0,1$ В.

Таким образом, анализ полученных данных показал, что во всех изученных термических условиях состав пассивной пленки остается постоян-

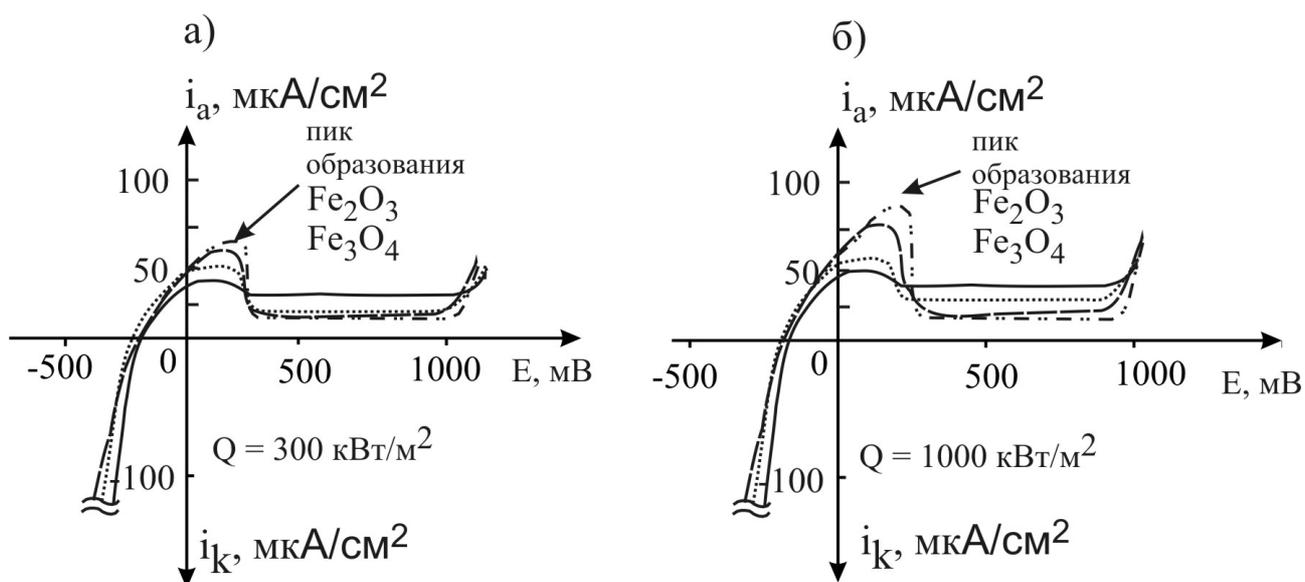


Рис. 1. Анодные поляризационные кривые углеродистых сталей при различных значениях ПТП: а — $Q = 300$ кВт/м², б — $Q = 1000$ кВт/м²; — — — 0,005 %, ······ 0,297 %, — — — 0,614 %, — ··· — 0,800 %

Таблица 1

Влияние положительного теплового потока на скорости анодных процессов железуглеродистых сплавов ($C = 0,005 \div 0,800 \%$) на пассивных участках АПК в боратном буферном растворе

$Q, \text{кВт/м}^2$	$t_f, ^\circ\text{C}$	$\Delta i_{\text{пн}} = i_{\text{пн}(Q>0)} - i_{\text{пн}(Q=0)}$			
		0,005	0,297	0,614	0,800
300	40	1	1	0	0
1000	80	-13	-14	-12	-13

ным и последняя включает два фазовых оксида Fe_2O_3 и Fe_3O_4 [8].

Вместе с тем, дополнительные вольтамперметрические исследования, проведенные с различной скоростью развёртки потенциала, позволили установить, что пассивное состояние железуглеродистых сплавов при неизменном качественном составе плёнки более устойчиво на ТПЭ. Скорость растворения сплавов из пассивного состояния в этом случае оказалась меньшей, чем у ТРЭ с соответствующей температурой поверхности твердой фазы (табл. 1).

Последний эффект связан с явлением термодиффузии из холодного раствора к нагретой поверхности сплава таких пассиваторов, как кислород и гидроксид-ионы. Одновременно было установлено, что кинетика анодного растворения сплавов из пассивного состояния контролируется твердофазной диффузией [9].

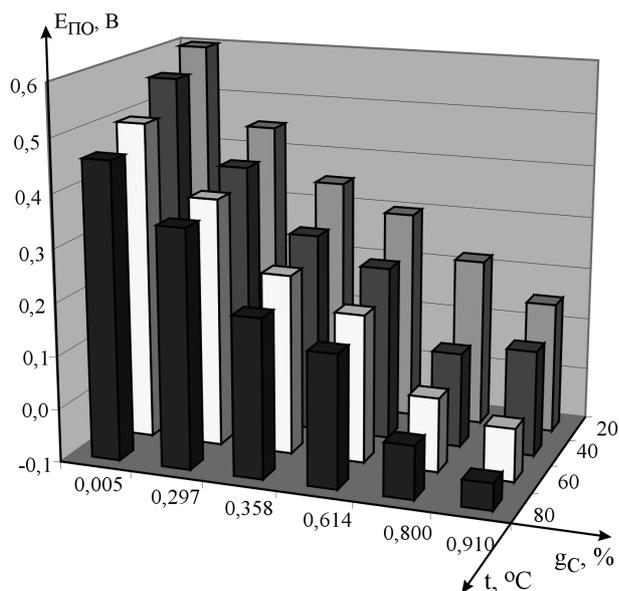


Рис. 2. Влияние температуры на потенциал питтингообразования углеродистых сталей в изотермических условиях

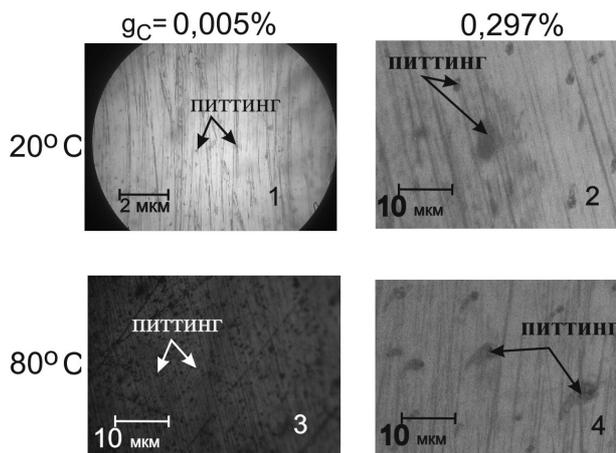


Рис. 3. Вид локальных поражений поверхности углеродистых сталей в изотермических условиях при различных температурах

Для определения закономерностей локальной коррозии железуглеродистых сплавов была проведена серия экспериментов в фоновом растворе с добавкой 0,01 моль/л Na_2SO_4 . Установлено, что выбранная добавка вызывает локальную коррозию ТРЭ из сплавов Fe-C, интенсивность которой увеличивается с повышением температуры. Об этом свидетельствует разлагораживание потенциала питтингообразования (рис. 2) при параллельном росте диаметра, глубины и числа локальных поражений (рис. 3).

В исследованиях на ТПЭ сульфат-ионы такой же концентрации не вызывали локальных поражений железуглеродистых сплавов, при всех величинах тепловых потоков в изученном интервале потенциалов сохранявших пассивное состояние, стабильность которого возрастала вместе с ПТП. Описанный защитный эффект на ТПЭ связан с явлением термодиффузии, приводящим к перераспределению концентрации активирующих и пассивирующих частиц в приэлектродной зоне. В результате концентрация сульфат-ионов в последней не достигает критической и в ней доминируют пассивирующие ионы, стабилизирующие железуглеродистый сплав.

Для проверки данного предположения были проведены дополнительные эксперименты на ТРЭ из железа (0,005 % C) в фоновом растворе с добавками более высокой концентрации Na_2SO_4 , варьирующей в диапазоне 0,02—0,05 моль/л. Оказалось, что для локальной активации железа при температуре поверхности 40°C и $Q = 300 \text{кВт/м}^2$ в фоновый раствор необходимо ввести добавку Na_2SO_4 в концентрации 0,02 моль/л, а при $t_f = 80^\circ\text{C}$

Таблица 2

Влияние ПТП на потенциал ПО железа в $0,2M H_3BO_3 + 0,05M Na_2B_4O_7 + xM Na_2SO_4$ ($pH = 8,4$), $\omega = 500$ об/мин

$C_{SO_4^{2-}}$	$t = 40^\circ C$		$t = 60^\circ C$		$t = 80^\circ C$	
	$Q = 0$	$Q = 300$ кВт/м ²	$Q = 0$	$Q = 700$ кВт/м ²	$Q = 0$	$Q = 1000$ кВт/м ²
0,01	0,77	ПТ нет	0,73	ПТ нет	0,70	ПТ нет
0,02	0,74	0,76	0,70	ПТ нет	0,65	ПТ нет
0,03	0,71	н/и	0,65	0,73	0,62	ПТ нет
0,04	0,68	н/и	0,61	н/и	0,58	ПТ нет
0,05	0,65	н/и	0,58	н/и	0,55	0,71

Примечание: н/и — не исследовали.

и $Q = 1000$ кВт/м² — 0,05 моль/л. При этом, сравнение характера поражений поверхности железа при различных термических условиях и минимальных концентрациях агрессивной добавки, вызывающих ПТ, показало, что вид локальных поражений (рис. 4) и их средние размеры не меняются.

Полученные данные подтверждают решающую роль термических условий на границе «углеродистый сплав — щелочной раствор с активатором» в развитии локальной коррозии.

В то же время найденные в серии специальных экспериментов потенциалы локальной активации железоуглеродистых сплавов в условиях теплопереноса оказываются такими же, как и в изотермическом режиме (табл. 2, 3).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе настоящего исследования роли термических условий в процессах пассивации и локальной активации серии железоуглеродистых сплавов

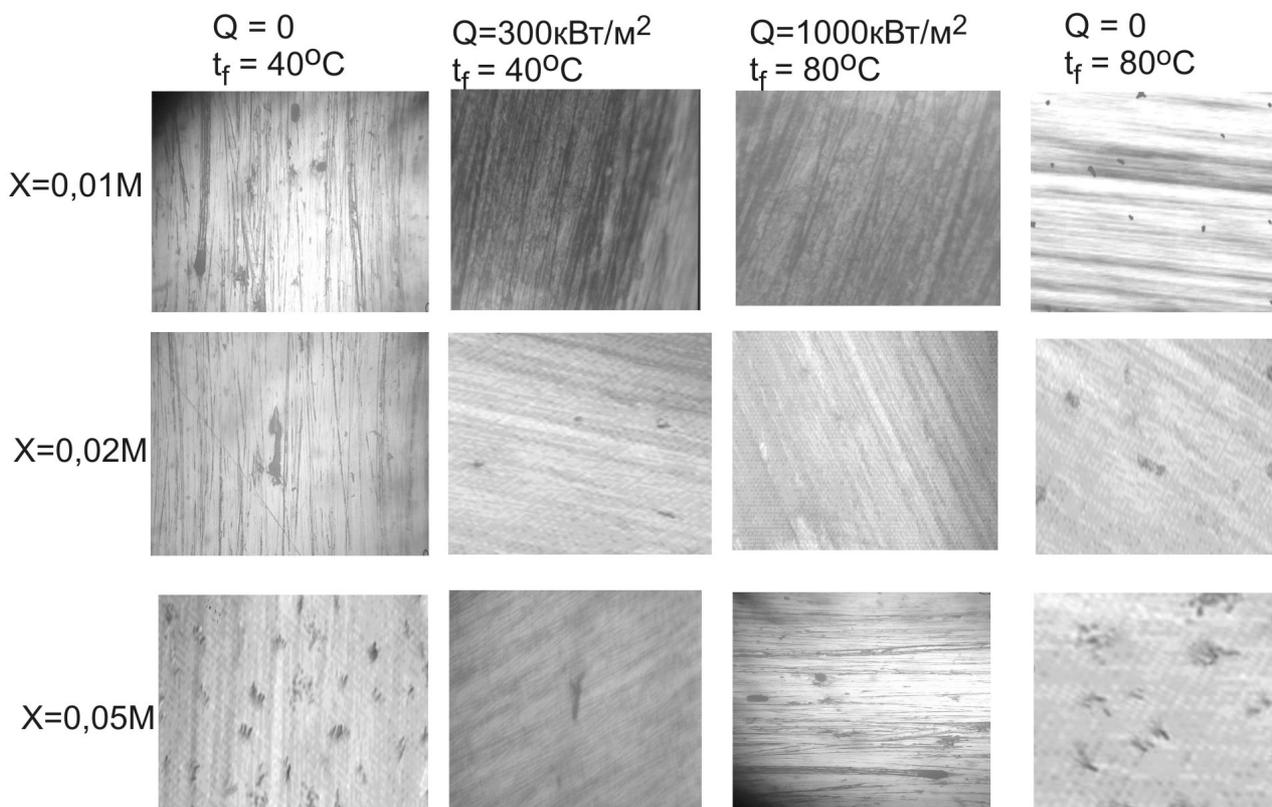


Рис. 4. Вид поверхности железа после снятия анодных поляризационных кривых в $0,2M H_3BO_3 + 0,05M Na_2B_4O_7 + xM Na_2SO_4$ ($pH = 8,4$ — фон) при различных термических условиях

Влияние ПТП на потенциал ПО углеродистой стали с $g_C = 0,800\%$ в $0,2M H_3BO_3 + 0,05M Na_2B_4O_7 + XM Na_2SO_4$ ($pH = 8,4$), $\omega = 500$ об/мин.

$C_{SO_4^{2-}}$	$t = 40^\circ C$		$t = 60^\circ C$		$t = 80^\circ C$	
	$Q = 0$	$Q = 300$ кВт/м ²	$Q = 0$	$Q = 700$ кВт/м ²	$Q = 0$	$Q = 1000$ кВт/м ²
0,01	0,45	ПТ нет	0,40	ПТ нет	0,35	ПТ нет
0,02	0,41	0,45	0,36	ПТ нет	0,30	ПТ нет
0,03	0,37	н/и	0,32	0,40	0,26	ПТ нет
0,04	0,34	н/и	0,28	н/и	0,22	0,35
0,05	0,32	н/и	0,25	н/и	0,19	н/и

установлено, что определяющим фактором при пассивации сплава является температура его поверхности, так как величина теплового потока не влияет на состав защитной пленки, лишь увеличивая ее стабильность. В то же время в процессах локальной активации железоуглеродистых сплавов основным фактором служит термическое состояние границы твердая фаза/жидкость. При этом теплоперенос от сплава к раствору оказывает значительный защитный эффект, и изученные сплавы сохраняют пассивное состояние при всех исследованных значениях тепловых потоков и потенциалов. Данный эффект связан с термодиффузией кислорода и гидроксид-ионов из холодного раствора к нагретой поверхности, а также снижением реальной приэлектродной концентрации агрессивных сульфат-ионов. Увеличение содержания углерода в сплаве при заданных термических условиях стабилизирует его пассивное состояние и уменьшает склонность к локальным поражениям.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ (№ 08-03-00194).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ross T. K. Corrosion and Heat Transfer — a Review // Br. Corros. J. — 1967. — V. 2, July, P. 131—142.

2. Prozek T., Novak P., Bystriansky J. Effect of Heat Flux on Stainless Steel Pitting Corrosion // Proceed. 15th Internat. Corrosion Congress, Granada, Spain, 2002, № 139, 7p.

3. Калужина С. А. Термогальваническая коррозия металлов и сплавов. Воронеж. Изд-во Воронеж. ун-та. 1988. С. 67, 85.

4. Калужина С. А., Богданова Г. П., Малыгин В. В. Метод для исследования коррозии металлов в различных термических и гидродинамических режимах // Физико-химические процессы в гетерогенных структурах : сб. науч. тр. — Воронеж, 1985. — С. 38—47.

5. Muratova N. A., Melchenko E. E., Kaluzhina S. A. // The European Corrosion Congress (Eurocorr 2005) : Abstr. of The International Congress, Lisbon (Portugal), 4—8 September 2005. — Lisbon, 2005. — № P-275-F. — P. 239.

6. Пахомов В. С., Паршин А. Г. Особенности коррозии металлов в условиях теплопередачи // Защита металлов. — 1991. — Т. 27, №4. — С. 642—651.

7. Сухотин А. М. Физическая химия пассивирующих пленок на железе. — Л. : Химия, 1989. — 320 с.

8. Muratova N. A., Kaluzhina S. A. Comparison of the quantities characteristic of anodic polarization curves with E-pH diagram of Fe-H₂O system // Book of Abstr. of 209 ECS Meeting, Denver, USA. — P. 330.

9. Muratova N. A., Kaluzhina S. A. Book of Abstracts of VIII Int. Frumkin Symp. "Kinetics of Electrode Processes", Moscow, 18—22 October 2005. — P. 252.

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

Муратова Наталья Александровна — к.х.н., инженер-химик, Молочный комбинат «Воронежский»; тел.: (4732) 425251, e-mail: muratova_natasha@mail.ru

Иванова Лилия Владимировна — студентка Воронежского государственного университета; тел.: (4732) 208538

Kaluzhina Svetlana A. — professor of physical chemistry chair, Voronezh State University; tel.: (4732) 208538, e-mail: kaluzhina@vmail.ru

Muratova Natalia A. — engineer-chemist, Milk complex "Voronezhskiy"; tel.: (4732) 425251, e-mail: muratova_natasha@mail.ru

Ivanova Lilia V. — student of Voronezh State University; tel.: (4732) 208538