

# ВЛИЯНИЕ АНИОНОВ НА КОРРОЗИОННО-ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ СТАЛИ Ст3 В СУЛЬФАТНЫХ СРЕДАХ.

## СООБЩЕНИЕ 1. ТЕРМОДИНАМИКА

А.Г. Тюрин, А.И. Бирюков

Построены сечения диаграммы потенциал – рН системы «сталь Ст3 –  $\text{H}_2\text{SO}_4$  –  $\text{H}_2\text{O}$ ». Анализируются термодинамические особенности влияния сульфат-ионов на коррозионно-электрохимическое поведение стали.

Ключевые слова: сталь Ст3, сульфатные среды, диаграмма электрохимического равновесия, коррозионно-электрохимическое поведение.

### Введение

Универсальной моделью для определения поверхностных фаз при коррозии сталей и сплавов являются диаграммы потенциал – рН [1]. Метод построения таких диаграмм электрохимического равновесия многокомпонентных металлических и смешанных систем предложен в работе [2].

Диаграмма электрохимического равновесия стали Ст3 в сильноокислых сульфатных растворах построена авторами в работе [3]. Общая диаграмма потенциал – рН стали включает в себя как составляющие равновесные диаграммы для всех возможных фазовых составляющих стали Ст3: феррита ( $\alpha$ -фаза (Fe)), цементита  $(\text{Fe, Mn})_3\text{C}$ , включений сульфида марганца  $\text{MnS}$  и кремнезема  $\text{SiO}_2$ .

Активности компонентов ферритной фазы стали Ст3 при 25 °С составляют [3]:  $a_{\text{Fe}(\alpha)} \approx 0,985$ ;  $a_{\text{Mn}(\alpha)} \approx 0,0247$ ;  $a_{\text{Si}(\alpha)} \approx 4,0 \cdot 10^{-26}$  (стандартное состояние – чистый компонент с о.ц.к. решеткой). Марганец в решетке цементита  $\text{Fe}_3\text{C}$  может замещать практически все атомы железа. Активности компонентов смешанного карбида  $(\text{Fe, Mn})_3\text{C}$  приняты равными их мольным долям (идеальное приближение). Это допущение достаточно корректно, поскольку экспериментальные данные об активностях компонентов отсутствуют, а их изменение в пределах порядка величин практически не сказывается на значениях электродных потенциалов [2].

В настоящей работе диаграмма электрохимического равновесия стали Ст3 обобщена на всю возможную область рН существования сульфатных сред. Диаграмма потенциал – рН системы  $\text{SO}_4^{2-}$  –  $\text{H}_2\text{O}$  при 25 °С, 1 бар (воздух) и  $a_{\text{SO}_4^{2-}} = 0,1$  моль/л представлена на рис. 1.

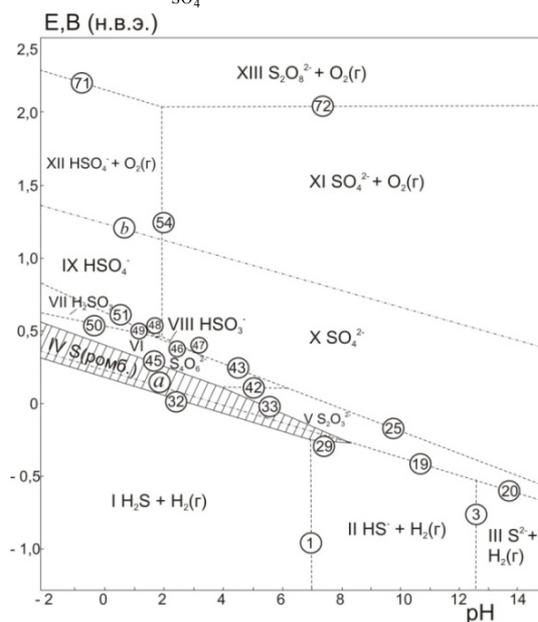


Рис. 1. Диаграмма Е–рН системы  $\text{SO}_4^{2-}$  –  $\text{H}_2\text{O}$  при 25 °С, давлении 1 бар (воздух) и  $a_{\text{SO}_4^{2-}} = 0,1$  моль/л



## Физическая химия

На ней можно выделить 71 область преобладания различных фаз и фазовых составляющих системы: I – феррит Ст3 ( $\alpha$ -фаза (Fe)) +  $H_2S$  +  $H_2(g)$ ; II – феррит Ст3 ( $\alpha$ -фаза (Fe)) +  $MnSiO_3$  +  $H_2S$  +  $H_2(g)$ ; III – ( $\alpha$ -фаза (Fe)) +  $HS^-$  +  $H_2(g)$ ; IV – ( $\alpha$ -фаза (Fe)) +  $MnSiO_3$  +  $HS^-$  +  $H_2(g)$ ; V – ( $\alpha$ -фаза (Fe)) +  $S^{2-}$  +  $H_2(g)$ ; VI – ( $\alpha$ -фаза (Fe)) +  $MnSiO_3$  +  $S^{2-}$  +  $H_2(g)$ ; VII – ( $\alpha$ -фаза (Fe)) +  $MnSiO_3$  +  $MnS$  +  $S^{2-}$  +  $H_2(g)$ ; VIII – ( $\alpha$ -фаза (Fe)) +  $MnSiO_3$  +  $MnS$  +  $HS^-$  +  $H_2(g)$ ; IX – ( $\alpha$ -фаза (Fe)) +  $MnSiO_3$  +  $MnS$  +  $H_2S$  +  $H_2(g)$ ; X – ( $\alpha$ -фаза (Fe)) +  $MnSiO_3$  +  $Mn^{2+}$ ,  $H_2S$  +  $H_2(g)$ ; XI – ( $\alpha$ -фаза (Fe)) +  $Mn^{2+}$ ,  $H_2S$  +  $H_2(g)$ ; XII – ( $\alpha$ -фаза (Fe)) +  $SiO_2$  +  $Mn^{2+}$ ,  $H_2S$  +  $H_2(g)$ ; XIII –  $C_{(rp.)}$  +  $SiO_2$  +  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $H_2S$  +  $H_2(g)$ ; XIV –  $C_{(rp.)}$  +  $SiO_2$  +  $FeS_x$  ( $1 \leq x \leq 1,105$ ) +  $Mn^{2+}$ ,  $H_2S$  +  $H_2(g)$ ; XV –  $C_{(rp.)}$  +  $SiO_2$  +  $FeS_x$  ( $1 \leq x \leq 1,105$ ) +  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $H_2S$  +  $H_2(g)$ ; XVI –  $C_{(rp.)}$  +  $S$ (помб.) +  $MnSiO_3$  +  $FeS_2$  +  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ; XVII –  $C_{(rp.)}$  +  $MnSiO_3$  +  $FeS_x$  +  $MnS_2$  +  $Mn^{2+}$ ,  $H_2S$  +  $H_2(g)$ ; XVIII –  $C_{(rp.)}$  +  $MnSiO_3$  +  $FeS_x$  +  $Mn^{2+}$ ,  $H_2S$  +  $H_2(g)$ ; XIX –  $C_{(rp.)}$  +  $MnSiO_3$  +  $FeS_x$  +  $MnS$  +  $H_2S$  +  $H_2(g)$ ; XX –  $C_{(rp.)}$  +  $MnSiO_3$  +  $S$ (помб) +  $FeS_x$  +  $MnS_2$  +  $Mn^{2+}$ ; XXI –  $C_{(rp.)}$  +  $MnSiO_3$  +  $S$ (помб) +  $FeS_x$  +  $MnS$  +  $H_2(g)$ ; XXII –  $C_{(rp.)}$  +  $MnSiO_3$  +  $FeS_x$  +  $MnS$  +  $HS^-$  +  $H_2(g)$ ; XXIII –  $C_{(rp.)}$  +  $MnSiO_3$  +  $FeS_x$  +  $MnS$  +  $S_2O_3^{2-}$  +  $H_2(g)$ ; XXIV –  $C_{(rp.)}$  +  $MnSiO_3$  +  $FeS_x$  +  $MnS$  +  $S^{2-}$  +  $H_2(g)$ ; XXV –  $C_{(rp.)}$  +  $MnSiO_3$  +  $Fe_3O_4$  +  $MnS$  +  $S^{2-}$  +  $H_2(g)$ ; XXVI –  $C_{(rp.)}$  +  $MnSiO_3$  +  $Fe_2O_3$  +  $HMnO_2^-$ ,  $S_2O_3^{2-}$ ; XXVII –  $C_{(rp.)}$  +  $MnSiO_3$  +  $Fe_2O_3$  +  $Mn_3O_4$  +  $S_2O_3^{2-}$ ; XXVIII –  $C_{(rp.)}$  +  $MnSiO_3$  +  $Fe_2O_3$  +  $MnS$  +  $S_2O_3^{2-}$ ; XXIX –  $C_{(rp.)}$  +  $MnSiO_3$  +  $FeS_x$  +  $MnS$  +  $S_2O_3^{2-}$ ; XXX –  $C_{(rp.)}$  +  $FeS_x$  +  $Mn^{2+}$ ,  $S_2O_3^{2-}$ ; XXXI –  $MnSiO_3$  +  $Fe_2O_3$  +  $Mn^{2+}$ ,  $S_2O_3^{2-}$ ; XXXII –  $C_{(rp.)}$  +  $MnSiO_3$  +  $FeS_2$  +  $Mn^{2+}$ ,  $S_2O_3^{2-}$ ; XXXIII –  $MnSiO_3$  +  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $S_2O_3^{2-}$ ; XXXIV –  $SiO_2$  +  $FeS_2$  +  $Mn^{2+}$ ,  $S_4O_6^{2-}$ ; XXXV –  $MnSiO_3$  +  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $S_4O_6^{2-}$ ; XXXVI –  $MnSiO_3$  +  $Fe_2O_3$  +  $Mn^{2+}$ ,  $S_4O_6^{2-}$ ; XXXVII –  $C_{(rp.)}$  +  $S$ (помб) +  $SiO_2$  +  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ; XXXVIII –  $S$ (помб) +  $SiO_2$  +  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ; XXXIX –  $SiO_2$  +  $Fe^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $S_4O_6^{2-}$ ; XL –  $SiO_2$  +  $Fe^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $HSO_3^-$ ; XLI –  $SiO_2$  +  $Fe^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $H_2SO_3$ ; XLII –  $SiO_2$  +  $Fe^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $H_2SO_3$ ; XLIII –  $SiO_2$  +  $Fe^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $HSO_4^-$ ; XLIV –  $SiO_2$  +  $Fe^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $SO_4^{2-}$ ; XLV –  $SiO_2$  +  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $HSO_4^-$ ; XLVI –  $SiO_2$  +  $Mn^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $HSO_4^-$ ; XLVII –  $SiO_2$  +  $Fe_2O_3$  +  $Mn^{2+}$ ,  $HSO_4^-$ ; XLVIII –  $SiO_2$  +  $Fe_2O_3$  +  $MnO_2$  +  $HSO_4^-$ ; XLIX –  $SiO_2$  +  $Fe_2O_3$  +  $Mn^{2+}$ ,  $SO_4^{2-}$ ; L –  $MnSiO_3$  +  $Fe_2O_3$  +  $Mn^{2+}$ ,  $SO_4^{2-}$ ; LI –  $MnSiO_3$  +  $Fe_2O_3$  +  $Mn_3O_4$  +  $SO_4^{2-}$ ; LII –  $Fe_2O_3$  +  $Mn_2O_3$  +  $SiO_3^{2-}$ ,  $SO_4^{2-}$ ; LIII –  $MnSiO_3$  +  $Fe_2O_3$  +  $Mn_2O_3$  +  $SO_4^{2-}$ ; LIV –  $MnSiO_3$  +  $Fe_2O_3$  +  $MnO_2$  +  $SO_4^{2-}$ ; LV –  $Fe_2O_3$  +  $MnO_2$  +  $SiO_3^{2-}$ ,  $SO_4^{2-}$ ; LVI –  $Fe_2O_3$  +  $MnO_4^{2-}$ ,  $SiO_3^{2-}$ ,  $SO_4^{2-}$ ; LVII –  $SiO_2$  +  $Fe_2O_3$  +  $MnO_2$  +  $SO_4^{2-}$ ; LVIII –  $SiO_2$  +  $MnO_2$  +  $Fe^{3+}$ ,  $HSO_4^-$  +  $O_2(g)$ ; LIX –  $SiO_2$  +  $MnO_2$  +  $FeO_2$  +  $HSO_4^-$  +  $O_2(g)$ ; LX –  $SiO_2$  +  $Fe^{3+}$ ,  $MnO_4^-$ ,  $HSO_4^-$  +  $O_2(g)$ ; LXI –  $SiO_2$  +  $FeO_2$  +  $MnO_4^-$ ,  $HSO_4^-$ ; LXII –  $SiO_2$  +  $FeO_2$  +  $MnO_2$  +  $SO_4^{2-}$  +  $O_2(g)$ ; LXIII –  $FeO_2$  +  $MnO_2$  +  $SiO_3^{2-}$ ,  $SO_4^{2-}$  +  $O_2(g)$ ; LXIV –  $FeO_2$  +  $MnO_4^{2-}$ ,  $SiO_3^{2-}$ ,  $SO_4^{2-}$  +  $O_2(g)$ ; LXV –  $FeO_2$  +  $MnO_4^-$ ,  $SiO_3^{2-}$ ,  $SO_4^{2-}$  +  $O_2(g)$ ; LXVI –  $SiO_2$  +  $FeO_2$  +  $MnO_4^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ; LXVII –  $SiO_2$  +  $MnO_4^-$ ,  $FeO_4^{2-}$ ,  $SO_4^{2-}$  +  $O_2(g)$ ; LXVIII –  $MnO_4^-$ ,  $FeO_4^{2-}$ ,  $SiO_3^{2-}$ ,  $SO_4^{2-}$  +  $O_2(g)$ ; LXIX –  $MnO_4^-$ ,  $FeO_4^{2-}$ ,  $SiO_3^{2-}$ ,  $S_2O_8^{2-}$  +  $O_2(g)$ ; LXX –  $SiO_2$  +  $MnO_4^-$ ,  $FeO_4^{2-}$ ,  $S_2O_8^{2-}$  +  $O_2(g)$ ; LXXI –  $SiO_2$  +  $FeO_2$  +  $MnO_4^-$ ,  $S_2O_8^{2-}$  +  $O_2(g)$ .

Основные химические и электрохимические равновесия в системе «сталь Ст3 –  $H_2SO_4$  –  $H_2O$ » при 25 °С, давлении 1 бар (воздух) и  $a_{so_3^{2-}} = 0,1$  моль/л,  $a_i = 10^{-3}$  моль/л

Обозначение линии	Электродная реакция	Равновесный потенциал, В, или pH раствора
a	$2H^+ + 2e^- = H_2(g)$ ; $P_{H_2} \approx 5 \cdot 10^{-7}$ бар	0,186 – 0,0591pH
b	$O_2(g) + 4H^+ + 4e^- = 2H_2O$ ; $P_{O_2} \approx 0,21$ бар	1,219 – 0,0591pH
c	$C_{(rp.)} + 4H^+ + 4e^- = CH_4(g)ж$ ; $P_{CH_4} \approx 5 \cdot 10^{-7}$ бар	0,318 – 0,0591pH
Феррит ( $\alpha$ -фаза(Fe))		
1	$H_2S = HS^- + H^+$	pH 6,99
3	$HS^- = S^{2-} + H^+$	pH 12,60
8	$MnS + 2H^+ = Mn^{2+} + 2H_2S$	pH 5,73
13	$FeS_x + 2xH^+ = Fe^{2+} + xH_2S$ ; $1 \leq x \leq 1,105$	pH 8,945/x – 5,9
17	$400Fe_3O_4 + 663 S^{2-} + 3200H^+ + 1874e^- = 1200FeS_{1,105} + 1600H_2O$	0,772 – 0,1009pH
18	$400Fe_3O_4 + 663 S_2O_3^{2-} + 7178H^+ + 5852e^- = 1200FeS_{1,105} + 3589H_2O$	0,396 – 0,0725pH
19	$S_2O_3^{2-} + 8H^+ + 8e^- = 2HS^- + 3H_2O$	0,223 – 0,0591pH
20	$S_2O_3^{2-} + 6H^+ + 8e^- = 2S^{2-} + 3H_2O$	0,022 – 0,0443pH

Продолжение таблицы

Обозначение линии	Электродная реакция	Равновесный потенциал, В, или pH раствора
21	$2 \text{HMnO}_2^- + \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 12\text{H}^+ + 8e^- = 2\text{MnS} + 7\text{H}_2\text{O}$	0,6445 – 0,08865pH
22	$\text{Mn}_3\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O} + 2e^- = 3\text{HMnO}_2^- + \text{H}^+$	-0,975 – 0,0295pH
23	$3\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2e^- = 2\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$	0,231 – 0,0591pH
24	$2\text{Mn}_3\text{O}_4 + 3\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 34\text{H}^+ + 28e^- = 6\text{MnS} + 17\text{H}_2\text{O}$	0,414 – 0,0718pH
25	$2\text{SO}_4^{2-} + 10\text{H}^+ + 8e^- = \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 5\text{H}_2\text{O}$	0,544 – 0,0739pH
26	$\text{Mn}_3\text{O}_4 + 8\text{H}^+ + 2e^- = 3\text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	2,079 – 0,2364pH
27	$2\text{Mn}^{2+} + \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 6\text{H}^+ + 8e^- = \text{MnS} + 3\text{H}_2\text{O}$	0,135 – 0,0443pH
28	$200\text{Fe}_2\text{O}_3 + 221\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 2526\text{H}^+ + 2084e^- = 400\text{FeS}_{1,105} + 1263\text{H}_2\text{O}$	0,384 – 0,0716pH
29	$\text{S}(\text{помб}) + \text{H}^+ + 2e^- = \text{HS}^-$	-0,0355 – 0,0295pH
30	$\text{MnS}_2 + \text{Mn}^{2+} + 2e^- = 2 \text{MnS}$	-0,249
31	$\text{MnS}_2 + 4\text{H}^+ + 2e^- = \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{S}$	0,428 – 0,1182pH
32	$\text{S}(\text{помб}) + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{H}_2\text{S}$	0,172 – 0,0591pH
33	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 6\text{H}^+ + 4e^- = 2\text{S}(\text{помб}) + 3\text{H}_2\text{O}$	0,453 – 0,08865pH
34	$\text{Mn}^{2+} + \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 6\text{H}^+ + 6e^- = \text{MnS}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	0,772 – 0,1009pH
35	$\text{Mn}^{2+} + 2\text{S}(\text{помб}) + 2e^- = \text{MnS}_2$	-0,119
36	$221\text{FeS}_2 + 179\text{Fe}^{2+} + 358e^- = 400\text{FeS}_{1,105}$	-0,1135
37	$\text{FeS}_2 + 4\text{H}^+ + 2e^- = \text{Fe}^{2+} + 2\text{H}_2\text{S}$	0,207 – 0,1182pH
38	$\text{Fe}^{2+} + 2\text{S}(\text{помб}) + 2e^- = \text{FeS}_2$	0,136
39	$2\text{Fe}^{2+} + \text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 12\text{H}^+ + 14e^- = 2\text{FeS}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	0,385 – 0,0665pH
40	$\text{Fe}^{2+} + \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 6\text{H}^+ + 4e^- = \text{FeS}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	0,477 – 0,08865pH
41	$\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 18\text{H}^+ + 14e^- = 2\text{FeS}_2 + 9\text{H}_2\text{O}$	0,415 – 0,076pH
42	$\text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2e^- = 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	0,1095
43	$4\text{SO}_4^{2-} + 20\text{H}^+ + 14e^- = \text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 10\text{H}_2\text{O}$	0,606 – 0,0844pH
44	$\text{Fe}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ + 2e^- = 2\text{Fe}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O}$	0,909 – 0,1773pH
45	$\text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 12\text{H}^+ + 10e^- = 4\text{S}(\text{помб}) + 6\text{H}_2\text{O}$	0,385 – 0,0709pH
46	$4\text{HSO}_3^- + 8\text{H}^+ + 6e^- = \text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 6\text{H}_2\text{O}$	0,596 – 0,0788pH
47	$\text{SO}_4^{2-} + 3\text{H}^+ + 2e^- = \text{HSO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$	0,632 – 0,08865pH
48	$\text{HSO}_4^- + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{HSO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$	0,575 – 0,0591pH
49	$\text{H}_2\text{SO}_3 = \text{HSO}_3^- + \text{H}^+$	pH 1,85
50	$4\text{H}_2\text{SO}_3 + 4\text{H}^+ + 6e^- = \text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 6\text{H}_2\text{O}$	0,5235 – 0,0394pH
51	$\text{HSO}_4^- + 3\text{H}^+ + 2e^- = \text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	0,630 – 0,08865pH
52	$\text{Fe}^{2+} + e^- = \text{Fe}^{3+}$	0,771
53	$\text{Fe}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ = 2\text{Fe}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$	pH 0,779
54	$\text{HSO}_4^- = \text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+$	pH 1,94
55	$\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2e^- = \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	1,3145 – 0,1182pH
56	$\text{Mn}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ + 2e^- = 2\text{Mn}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O}$	1,667 – 0,1773pH
57	$3\text{Mn}_2\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2e^- = 3\text{Mn}_3\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$	0,846 – 0,0591pH
59	$2\text{MnO}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{Mn}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$	0,926 – 0,0591pH
62	$\text{SiO}_3^{2-} + 2\text{H}^+ = \text{SiO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	pH 12,44
63	$\text{MnO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2e^- = \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	2,1605 – 0,1182pH
64	$2\text{FeO}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$	1,315 – 0,0591pH
65	$\text{MnO}_4^- + e^- = \text{MnO}_4^{2-}$	0,588
66	$\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3e^- = \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	1,636 – 0,0788pH
67	$\text{FeO}_2 + 4\text{H}^+ + e^- = \text{Fe}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}$	1,453 – 0,2364pH
68	$\text{Mn}^{3+} + e^- = \text{Mn}^{2+}$	1,510
69	$\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + e^- = \text{Mn}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}$	1,117 – 0,2364pH

Обозначение линии	Электродная реакция	Равновесный потенциал, В, или pH раствора
70	$\text{FeO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2e^- = \text{FeO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	2,584 – 0,1182pH
71	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\text{H}^+ + 2e^- = 2\text{HSO}_4^-$	2,1525 – 0,0591pH
72	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2e^- = 2\text{SO}_4^{2-}$	2,0395
Феррит стали Ст3		
2	$\text{MnSiO}_3 + 6\text{H}^+ + 6e^- = \text{Si}(\alpha) + \text{Mn}(\alpha) + 3\text{H}_2\text{O};$ $a_{\text{Mn}(\alpha)} \approx 0,025; a_{\text{Si}(\alpha)} \approx 4,0 \cdot 10^{-26}$	– 0,888 – 0,0591pH
4	$\text{MnS} + 2e^- = \text{Mn}(\alpha) + \text{S}^{2-}; a_{\text{Mn}(\alpha)} \approx 0,025$	– 1,461
5	$\text{MnS} + \text{H}^+ + 2e^- = \text{Mn}(\alpha) + \text{HS}^-; a_{\text{Mn}(\alpha)} \approx 0,025$	– 1,0897 – 0,0285pH
6	$\text{MnS} + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{Mn}(\alpha) + \text{H}_2\text{S}; a_{\text{Mn}(\alpha)} \approx 0,025$	– 0,883 – 0,0591pH
7	$\text{Mn}^{2+} + 2e^- = \text{Mn}(\alpha); a_{\text{Mn}(\alpha)} \approx 0,025$	– 1,222
10	$\text{MnSiO}_3 + 2\text{H}^+ = \text{Mn}^{2+} + \text{SiO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	pH 4,05
11	$\text{SiO}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^- = \text{Si}(\alpha) + 2\text{H}_2\text{O};$ $a_{\text{Si}(\alpha)} \approx 4,0 \cdot 10^{-25}$	– 0,841 – 0,0591pH
12	$\text{Fe}^{2+} + 2e^- = \text{Fe}(\alpha); a_{\text{Fe}(\alpha)} \approx 0,985$	– 0,529
14	$\text{FeS} + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{H}_2\text{S} + \text{Fe}(\alpha); a_{\text{Fe}(\alpha)} \approx 0,985$	– 0,351 – 0,0591pH
15	$\text{FeS} + \text{H}^+ + 2e^- = \text{HS}^- + \text{Fe}(\alpha); a_{\text{Fe}(\alpha)} \approx 0,985$	– 0,557 – 0,0295pH
16	$\text{FeS} + 2e^- = \text{S}^{2-} + \text{Fe}(\alpha); a_{\text{Fe}(\alpha)} \approx 0,985$	– 0,930
58	$\text{Mn}_2\text{O}_3 + 2\text{SiO}_3^{2-} + 6\text{H}^+ + 2e^- = 2\text{MnSiO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$	2,658 – 0,1773pH
60	$\text{MnO}_2 + \text{SiO}_3^{2-} + 4\text{H}^+ + 2e^- = \text{MnSiO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$	1,8105 – 0,1182pH
61	$\text{SiO}_2 + \text{MnO}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{MnSiO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	1,075 – 0,0591pH
Цементит стали Ст3		
12 <sup>*</sup>	$\text{Fe}^{2+} + 2e^- = \text{Fe}(\alpha); a_{\text{Fe}(\alpha)} \approx 1$	– 0,529
14 <sup>*</sup>	$\text{FeS} + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{H}_2\text{S} + \text{Fe}(\alpha); a_{\text{Fe}(\alpha)} \approx 1$	– 0,351 – 0,0591pH
15 <sup>*</sup>	$\text{FeS} + \text{H}^+ + 2e^- = \text{HS}^- + \text{Fe}(\alpha); a_{\text{Fe}(\alpha)} \approx 1$	– 0,557 – 0,0295pH
16 <sup>*</sup>	$\text{FeS} + 2e^- = \text{S}^{2-} + \text{Fe}(\alpha); a_{\text{Fe}(\alpha)} \approx 1$	– 0,930
73	$3\text{MnS} + \text{C}(\text{rp}) + 6e^- = \text{Mn}_3\text{C} + 3\text{S}^{2-}$	– 1,518
74	$\text{MnS} + 2e^- = \text{Mn}(\alpha) + \text{S}^{2-}; a_{\text{Mn}(\alpha)} \approx 1$	– 1,508
75	$3\text{MnS} + \text{C}(\text{rp}) + 3\text{H}^+ + 6e^- = \text{Mn}_3\text{C} + 3\text{HS}^-$	– 1,146 – 0,0295pH
76	$\text{MnS} + \text{H}^+ + 2e^- = \text{Mn}(\alpha) + \text{HS}^-; a_{\text{Mn}(\alpha)} \approx 1$	– 1,136 – 0,0295pH
77	$3\text{MnS} + \text{C}(\text{rp}) + 6\text{H}^+ + 6e^- = \text{Mn}_3\text{C} + 3\text{H}_2\text{S}$	– 0,939 – 0,0591pH
78	$\text{MnS} + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{Mn}(\alpha) + \text{H}_2\text{S}; a_{\text{Mn}(\alpha)} \approx 1$	– 0,929 – 0,0591pH
79	$3\text{Mn}^{2+} + \text{C}(\text{rp}) + 6e^- = \text{Mn}_3\text{C}$	– 1,278
80	$\text{Mn}^{2+} + 2e^- = \text{Mn}(\alpha)$	– 1,268
81	$3\text{FeS} + \text{C}(\text{rp}) + 6e^- = \text{Fe}_3\text{C} + 3\text{S}^{2-}$	– 0,9625
82	$3\text{FeS} + \text{C}(\text{rp}) + 3\text{H}^+ + 6e^- = \text{Fe}_3\text{C} + 3\text{HS}^-$	– 0,5895 – 0,0295pH
83	$3\text{FeS} + \text{C}(\text{rp}) + 6\text{H}^+ + 6e^- = \text{Fe}_3\text{C} + 3\text{H}_2\text{S}$	– 0,3835 – 0,0591pH
84	$3\text{Fe}^{2+} + \text{C}(\text{rp}) + 6e^- = \text{Fe}_3\text{C}$	– 0,5615
Включения сульфида марганца (MnS)		
74	$\text{MnS} + 2e^- = \text{S}^{2-} + \text{Mn}(\alpha(\text{Mn})); a_{\text{Mn}(\alpha)} = 1$	– 1,508
76	$\text{MnS} + \text{H}^+ + 2e^- = \text{HS}^- + \text{Mn}(\alpha(\text{Mn})); a_{\text{Mn}(\alpha)} = 1$	– 1,136 – 0,0295pH
78	$\text{MnS} + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{H}_2\text{S} + \text{Mn}(\alpha(\text{Mn})); a_{\text{Mn}(\alpha)} = 1$	– 0,929 – 0,0591pH
80	$\text{Mn}^{2+} + 2e^- = \text{Mn}(\alpha(\text{Mn})); a_{\text{Mn}(\alpha)} = 1$	– 1,268
Включения кремнезема		
85	$\text{SiO}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^- = \text{Si}(\text{A}) + 2\text{H}_2\text{O}; a_{\text{Si}(\alpha)} = 1$	– 0,857 – 0,0591pH
86	$\text{SiO}_3^{2-} + 6\text{H}^+ + 4e^- = \text{Si}(\text{A}) + 3\text{H}_2\text{O}; a_{\text{Si}(\alpha)} = 1$	– 0,499 – 0,0591pH

Содержание кремния (0,2 мас. %) и марганца (0,5 мас. %) в стали Ст3 недостаточно, чтобы совместно ( $MnSiO_3$ ) или раздельно ( $SiO_2$ ,  $Mn_3O_4$ ,  $Mn_2O_3$ ,  $MnO_2$ ) образовывать сплошную оксидную пассивационную пленку. То же самое касается сульфидов марганца ( $MnS$  и  $MnS_2$ ) и возможности образования ими сплошной сульфидной пассивационной пленки.

В присутствии  $MnS$  оксид марганца (II) на диаграмме неустойчив. Аналогично практически исчезает магнетит ( $Fe_3O_4$ ), его область устойчивости XXV ограничена линиями 17, 18 и 23. Таким образом, в сульфидсодержащих средах металлическая матрица стали Ст3 может подвергаться «серной» ( $S_{(ромб)}$ , области XXXVII и XXXVIII), серно-сульфидной ( $S_{(ромб)}$ ,  $FeS_2$  и  $FeS_x$ ,  $1 \leq x \leq 1,105$ ) или сульфидной ( $FeS_2$ ,  $FeS_x$ ) пассивации, а также оксидной пассивации с образованием ( $Fe_2O_3$  и/или  $Fe_3O_4$ ). Первая область пассивности достигается системой самопроизвольно при потенциалах коррозии, а вторая (оксидная) – только при анодной поляризации. На рис. 2 штрихом отмечены области «серной», серно-сульфидной и сульфидной пассивности, обеспечиваемые наличием избыточных сульфат-ионов в водном растворе.

Диаграмма электрохимического равновесия цементита  $(Fe, Mn)_3C$  с сульфатсодержащей средой при 25 °C и  $a_{SO_4^{2-}} = 0,1$  моль/л приведена на рис. 3. На ней аналогично рис. 2 можно выделить 65 областей преобладания. Также штрихом отмечены области «серной», серно-сульфидной и сульфидной пассивности для смешанного карбида.

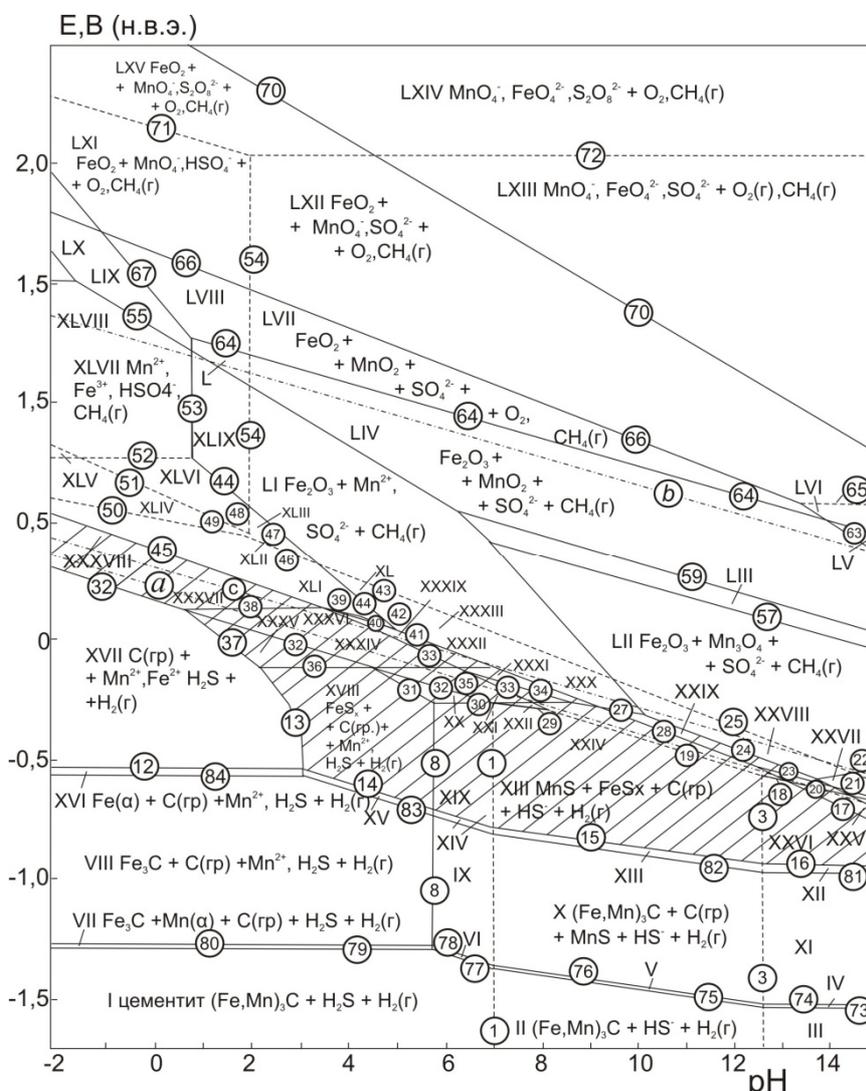


Рис. 3. Диаграмма E–pH системы цементит  $(Fe, Mn)_3C - SO_4^{2-} - H_2O$  при 25 °C, давлении 1 бар (воздух) и  $a_{SO_4^{2-}} = 0,1$  моль/л и  $a_i = 10^{-3}$  моль/л (негидратированная форма оксидов)

## Физическая химия

Как видно из рис. 4, включения сульфидов марганца устойчивы в стали лишь в нейтральных и щелочных средах, в кислых они подвергаются активному растворению.

Самой стабильной фазовой составляющей стали Ст3 являются включения кремнезема. На диаграмме E–pH они термодинамически устойчивы выше линии 85 и левее линии 62 (см. таблицу). Правее линии 62 и выше линии 86 кремнезем термодинамически неустойчив и растворяется с образованием метасиликат-иона ( $\text{SiO}_3^{2-}$ ).

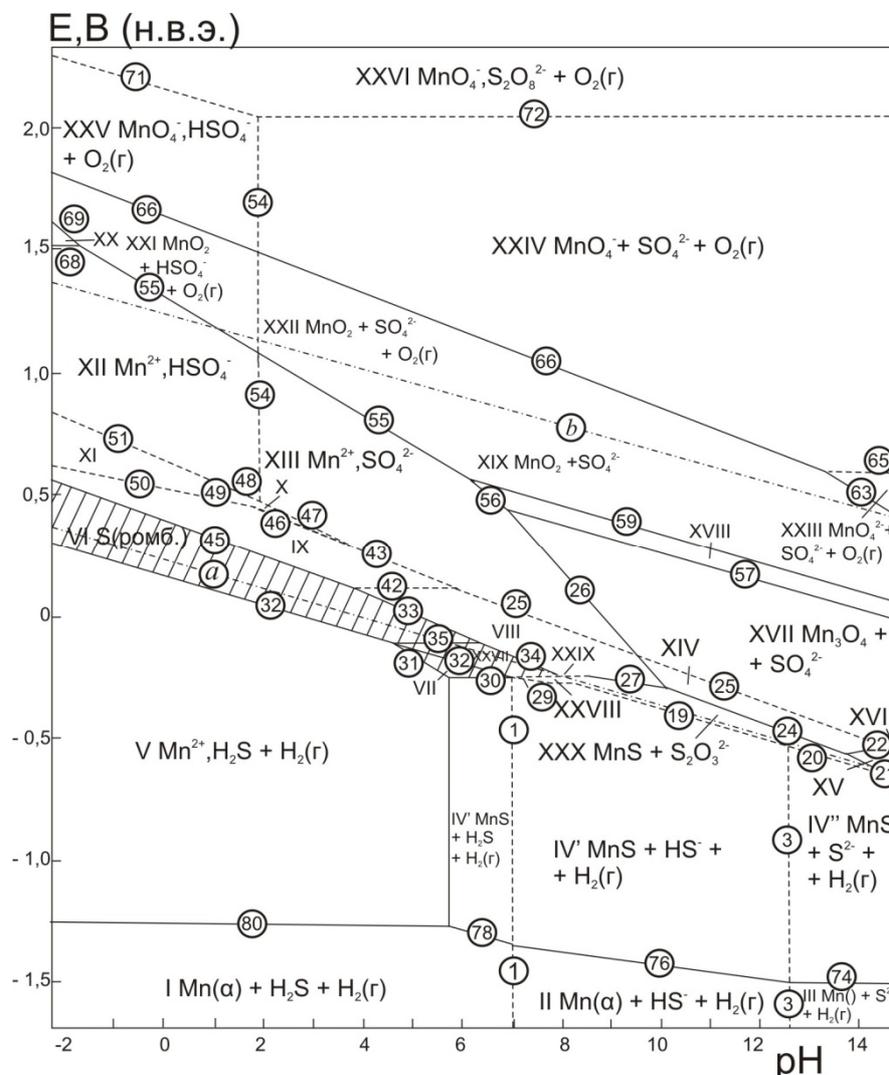


Рис. 4. Диаграмма E–pH системы включения  $\text{MnS} - \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$  при 25°C, давлении 1 бар (воздух) и  $a_{\text{SO}_4^{2-}} = 0,1$  моль/л и  $a_{\text{Mn}^{2+}} = 10^{-3}$  моль/л (негидратированная форма оксидов)

### Заключение

1. Построена диаграмма E–pH системы «сталь Ст3 –  $\text{SO}_4^{2-}$  –  $\text{H}_2\text{O}$ » при 25 °С.
2. Доказано, что самопроизвольно в сульфатсодержащих средах сталь Ст3 может подвергаться «серной», серно-сульфидной или сульфидной пассивности, а в условиях анодной поляризации – оксидной.

### Литература

1. Куров, О.В. К определению поверхностных химических соединений при коррозии сплавов / О.В. Куров // Защита металлов. – 1998. – Т. 34, № 3. – С. 237–244.
2. Тюрин, А.Г. Термодинамика химической и электрохимической устойчивости твердых сплавов железа, хрома и никеля: монография / А.Г. Тюрин. – Челябинск: Изд-во Челяб. гос. ун-та, 2011. – 241 с.

3. Тюрин, А.Г. Диаграмма электрохимического равновесия стали Ст3 в сильноокислых сульфатных растворах / А.Г. Тюрин, А.И. Бирюков // Вестник Казанского национального исследовательского технологического университета. – 2012. – Вып. № 18. – С. 40–45.
4. Колотыркин, Я.М. Об участии анионов в элементарных стадиях электрохимической реакции растворения железа в кислых растворах / Я.М. Колотыркин, Г.М. Флорианович, Л.А. Соколова // Электрохимия. – 1967. – Т. 3, № 11. – С. 1359–1363.
5. Савиткин, И.И. Восстановление водорода на вращающемся дисковом электроде на железе армо в слабокислых сульфатных растворах / И.И. Савиткин, Н.И. Подобаев // Электрохимия. – 1975. – Т. 10, № 4. – С. 582–583.
6. Томашов, Н.Д. Теория коррозии и коррозионно-стойкие конструкционные сплавы / Н.Д. Томашов, Г.П. Чернова. – М.: Металлургия, 1986. – 200 с.
7. Сухотин, А.М. Физическая химия пассивирующих пленок на железе / А.М. Сухотин. – Л.Химия. – 1989. – 320 с.
8. Киш, Л. Кинетика электрохимического растворения металлов / Л. Киш. – М.: Мир, 1990. – 272 с.
9. Киш, Л. Моделирование влияния среды на анодное растворение металлов / Л. Киш // Электрохимия. – 2000. – Т. 36, № 10. – С. 1191–1196.
10. Подобаев, Н.И. Уточненная схема механизма анодного растворения железа в кислых сульфатных растворах / Н.И. Подобаев, О.В. Кривохвостова // Защита металлов. – 2003. – Т. 39. – № 2. – С. 213–216.
11. Плетнев, М.А. Кооперативные эффекты в задаче о кислотной коррозии металлов / М.А. Плетнев, С.М. Решетников // Защита металлов. – Т. 40, № 5. – С. 513–521.
12. Николайчук, П.А. Термодинамика химической и электрохимической устойчивости медно-никелевых сплавов / П.А. Николайчук, А.Г. Тюрин // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2012. – Т. 48, № 4. – С. 398–412.

**Тюрин Александр Георгиевич** – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой аналитической и физической химии, Челябинский государственный университет. 454021, г. Челябинск, ул. Бр. Кашириных, 129. E-mail: tag@csu.ru

**Бирюков Александр Игоревич** – аспирант, кафедра аналитической и физической химии, химический факультет, Челябинский государственный университет. 454021, г. Челябинск, ул. Бр. Кашириных, 129. E-mail: st4857@yandex.ru

---

**Bulletin of the South Ural State University**  
**Series "Chemistry"**  
**2013, vol. 5, no. 3, pp. 36–44**

---

## **INFLUENCE OF ANIONS ON THE CORROSION-ELECTROCHEMICAL BEHAVIOR OF STEEL St3 IN SULPHATE MEDIA. REPORT 1. THERMODYNAMICS**

**A.G. Tyurin**, Chelyabinsk State University, Chelyabinsk, Russian Federation, tag@csu.ru

**A.I. Birukov**, Chelyabinsk State University, Chelyabinsk, Russian Federation, st4857@yandex.ru

Sections of the diagram "potential – pH" for the system "Steel St3 – H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – H<sub>2</sub>O" have been constructed. The thermodynamic characteristics of sulfate ions influence on the corrosion-electrochemical behavior of steel are analyzed.

*Keywords: steel St3, sulfate media, diagram of electrochemical equilibrium, corrosion-electrochemical behavior.*

### References

1. Kurov O.V. Determination of surface chemical compounds in the corrosion of alloys [K opredeleniju poverhnostnyh himicheskikh soedinenij pri korrozii splavov]. *Zashhita metallov*, 1998, vol. 34, no. 3, pp. 237–244.
2. Turin A.G. *Termodinamika himicheskoj i jelektrohimicheskoj ustojchivosti tverdyh splavov zheleza, hroma i nikelja: monografija* [Thermodynamics of chemical and electrochemical stability of hard alloys of iron, chromium and nickel: Monograph]. Cheljabinsk, Izd-vo Cheljab. gos. un-ta, 2011. 241 p.
3. Turin A.G., Biryukov A.I. Diagram of the electrochemical equilibrium in Article 3 are highly acidic sulfate solutions [Diagramma jelektrohimicheskogo ravnovesija stali St.3 v sil'nokislyh sul'fatnyh rastvorah] / A. G. Tjurin // *Vestnik Kazanskogo Nacional'nogo Issledovatel'skogo tehnologicheskogo universiteta*, 2012, vol. 18, pp. 40–45.
4. Kolotykin Ya. M., Florianovich G.M., Sokolova L.A. Participation anions elementary stages of the electrochemical reaction of iron dissolution in acidic [Ob uchastii anionov v jelementarnyh stadijah jelektrohimicheskoj reakcii rastvorenija zheleza v kislyh rastvorah]. *Elektrohimija*, 1967, vol. 3, no. 11, pp. 1359–1363.
5. Savitkin I.I., Podobaev N.I. Recovery of hydrogen on a rotating disk electrode for Armco iron in weakly acidic sulfate solutions [Vosstanovlenie vodoroda na vrashhajushhemsja diskovom jelektrode na zheleze armko v slabokislyh sul'fatnyh rastvorah]. *Elektrohimija*, 1975, vol. 10, no. 4, pp. 582–583.
6. Tomashov N.D., Chernova G.P. *Teorija korrozii i korroзионно-stojkie konstrukcionnye splavy* [The theory of corrosion and corrosion-resistant structural alloys]. Moskva, 1986. 200 p.
7. Suhotin A.M. *Fizicheskaja himija passivirujushhij plenok na zheleze* [Physical Chemistry of the passivating film on iron]. Leningrad, 1989. 320 p.
8. Kish L. *Kinetika jelektrohimicheskogo rastvorenija metallov* [The kinetics of the electrochemical dissolution of metals]. Moscow, 1990. 272 p.
9. Kish L. Modeling the influence of environment on the anodic dissolution of metals [Modelirovanie vlijanija srede na anodnoe rastvorenije metallov]. *Elektrohimija*, 2000, vol. 36, no. 10, pp. 1191–1196.
10. Podobaev N.I., Krivohvostova O.V. The updated scheme of the mechanism of anodic dissolution of iron in acid sulfate solutions [Utochnennaja shema mehanizma anodnogo rastvorenija zheleza v kislyh sul'fatnyh rastvorah]. *Zashhita metallov*, 2003, vol. 39, no. 2, pp. 213–216.
11. Pletnev M.A., Reshetnikov S.M. Cooperative effects in the problem of acid corrosion of metals [Kooperativnye jeffekty v zadache o kislotnoj korrozii metallov], *Zashhita metallov*, vol. 40, no. 5, pp. 513–521.
12. Nikolajchuk P.A., Turin A.G. [Termodinamika himicheskoj i jelektrohimicheskoj ustojchivosti medno-nikelevykh splavov], *Fizikohimija poverhnosti i zashhita materialov*, 2012, vol. 48, no. 4, pp. 398–412.

*Поступила в редакцию 17 июня 2013 г.*