

## ВЛИЯНИЕ АНИОНОВ НА КОРРОЗИОННО-ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ СТАЛИ Ст3 В СУЛЬФАТНЫХ СРЕДАХ. СООБЩЕНИЕ 2. ПОЛЯРИЗАЦИОННЫЕ ИЗМЕРЕНИЯ

*А.Г. Тюрин, А.И. Бирюков*

Потенциодинамическим методом исследовано коррозионно-электрохимическое поведение стали Ст3 в сульфатсодержащих растворах при 25 °С,  $C(\text{SO}_4^{2-}) = 0,1$  моль/л и рН 0,08; 0,66; 1,66; 4; 6,6; 8,5 и 11,5. Сопоставление поляризационных кривых с диаграммой электрохимического равновесия стали позволило разобраться в особенностях коррозионного состояния стали в исследуемом диапазоне рН и потенциалов поляризации.

*Ключевые слова:* сталь Ст3, сульфатсодержащие водные растворы, поляризационные кривые, диаграммы  $E - \text{pH}$ .

### Введение

Во второй половине XX века получил развитие метод исследования коррозии металлов и сплавов с помощью поляризационных диаграмм потенциал – рН [1–4]. Ранее [5] этот термин объединял воображаемые кривые двух электродов гальванического элемента, проведенные от равновесных потенциалов реакций для иллюстрации гипотез о распределении ЭДС между сопротивлениями разных процессов. Стоило, однако, воспринять корродирующий металл как единый электрод, независимо от наличия на поверхности каких-либо неоднородностей, на котором статистически одновременно, независимо и сопряженно протекают анодная и катодная реакции, составляющие процесс коррозии металла [6], как потенциостатическая (потенциодинамическая) анодная кривая стала «коррозионным паспортом» материала в данной среде [7].

Поляризационная диаграмма потенциал – рН реагирует на электродные потенциалы появления новых фаз и фазовые переходы на поверхности металлов, указывая границы начала и конца фазовых превращений. Поэтому поляризационные диаграммы имеют все признаки фазовых диаграмм состояния. Сечениями поляризационных диаграмм при заданном рН выступают поляризационные кривые. Для идентификации фазовых превращений на потенциодинамических поляризационных кривых их совмещают с соответствующими равновесными диаграммами потенциал – рН, что было освещено этими же авторами в предыдущем сообщении.

В работе представлены результаты экспериментального исследования влияния рН на области фазовых превращений на поверхности стали Ст3 в сульфатсодержащих средах.

### Методика эксперимента

В соответствии с ГОСТ 380-94, сталь Ст3 имеет следующий химический состав (мас. %): 0,2 С; 0,5 Мн; 0,2 Si; ост. Fe. В стали обнаружены фазы: феррит ( $\alpha$ -фаза (Fe)), цементит  $(\text{Fe}, \text{Mn})_3\text{C}$ . При термодинамическом анализе коррозионно-электрохимического поведения стали в качестве самостоятельных фаз учтены также неметаллические включения: сульфидные MnS и оксидные  $\text{SiO}_2$ .

Исследования проводили с помощью квазистационарных поляризационных измерений при стандартной температуре. Эксперименты осуществлялись в классической трехэлектродной ячейке ЯСЭ-2 со стационарным электродом из стали Ст3 на потенциостате IPC Pro MF в широком диапазоне потенциалов (–1,5) – (+1,7) В (с.в.э.) со скоростью развертки 1 мВ/с.

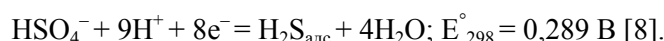
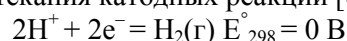
Интервал рН 0,08 – 11,5 в объеме электролита моделировали с помощью растворов  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , NaOH марки «х.ч.» и  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  марки «ч.д.а.». Содержание сульфат-ионов ( $C_{\text{SO}_4^{2-}} = 0,1$  моль/л) регулировали за счет изменения количества сульфата натрия. Значения рН растворов определяли с помощью рН-метра – милливольтметра.

В качестве электрода сравнения использовали насыщенный хлоридсеребряный электрод. Все значения потенциалов приведены относительно стандартного водородного электрода. Рабочий электрод из стали Ст3 с рабочей поверхностью 9 мм<sup>2</sup> армировали эпоксидной смолой. Перед из-

мерениями поверхность механически обрабатывали наждачной бумагой, обезжировали этиловым спиртом и промывали дистиллированной водой. Для получения воспроизводимой поверхности электрод перед началом измерений катодно поляризовывали при потенциале  $-1,5$  В в течение 10 минут.

### Результаты и их обсуждение

При коррозии стали состав и, в частности, рН приэлектродного слоя электролита меняются по отношению к исходному (объемному). Для оценки величины изменения рН приэлектродного слоя при снятии поляризационной кривой был проведен специальный эксперимент. Рабочий электрод из стали Ст3 подключался к потенциостату IPC Pro MF, на котором снималась поляризационная кривая в стандартном режиме. Синхронно с ней с помощью стандартного стеклянного электрода на расстоянии порядка  $0,5$  мм от поверхности металла измеряли рН приэлектродного слоя. В качестве электролита использовали раствор  $20\%$   $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Результаты синхронных измерений приведены на рис. 1. Как видно, при катодной поляризации рН приэлектродного слоя возрастает примерно в 4 раза за счет протекания катодных реакций [8]:



Вопрос участия сероводорода в катодном процессе на железе и формирования на нем фазовой пленки  $\text{FeS}$  в кислых сульфатных растворах получил экспериментальное подтверждение в работе [9]. В области анодной поляризации рН раствора не меняется. Таким образом, в процессе снятия поляризационных кривых на стали рН приповерхностного слоя возрастает по сравнению с исходным объемным значением. Этот прирост рН, по-видимому, тем больше, чем меньше его исходное значение, т. е. в более кислых средах.

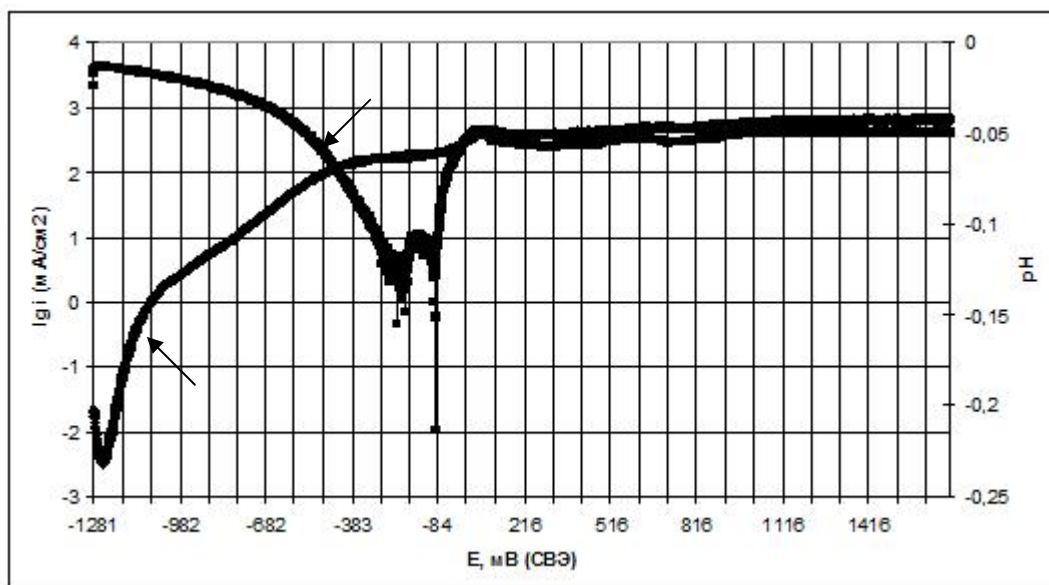


Рис. 1. Потенциодинамическая (1 мВ/с) поляризационная кривая стали Ст3 (1) и синхронное изменение рН приэлектродного слоя (2) в  $20\%$ -й  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при  $25^\circ\text{C}$

Поляризационные кривые стали Ст3 в растворах с  $0,1$  М концентрацией гидросульфат- или сульфат-ионов при разных исходных (объемных) значениях рН представлены на рис. 2–6. Стационарный (коррозионный) потенциал стали Ст3 в кислых средах (рис. 2–4) составляет порядка  $-0,15$  В и смещается в отрицательную область с ростом рН (рис. 5, 6). Перегибы на катодных участках кривых обусловлены процессами окисления марганца и кремния ( $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{MnSiO}_3$ ). Как видно из диаграммы электрохимического равновесия, после стационарного потенциала восходящий участок анодной поляризационной кривой связан с образованием слоев сульфида железа  $\text{FeS}_x$  и  $\text{FeS}_2$ , дефектность которых растет с ростом потенциала, а скорость коррозии возрастает. На рис. 2 и 3 в сильнокислых средах мы захватываем область серной пассивности ( $S_{\text{р(омб)}}$ ), где

защитные свойства серно-сульфидной пленки возрастают с ростом ее толщины. При больших pH (рис. 4–5), где невозможно выпадение самородной серы, область солевой (сульфидной) пассивности не имеет нисходящей ветви, дефектность сульфидного слоя растет с потенциалом, и растет анодный ток. Далее мы попадаем в области устойчивости тетрагидрат- и тиосульфат-ионов, где сульфиды железа и марганца теряют устойчивость, растворяются, и при дальнейшей анодной поляризации ( $E = 0,55–0,75$  В) на стали возникает оксидная пленка на основе  $Fe_2O_3$  [10]. Перехода стали в транспассивное состояние не достигается.

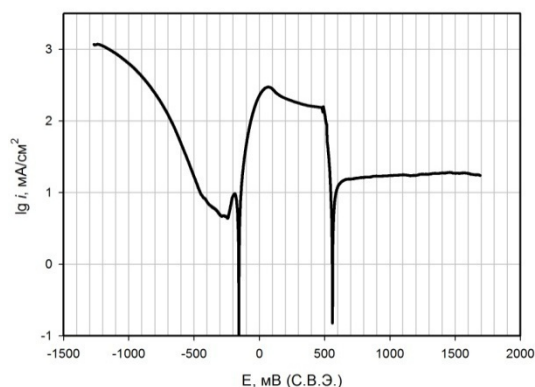


Рис. 2. Потенциодинамическая (1 мВ/с) поляризационная кривая стали Ст3 в растворе с 0,1 М концентрацией гидросульфат-ионов при pH = 0,08

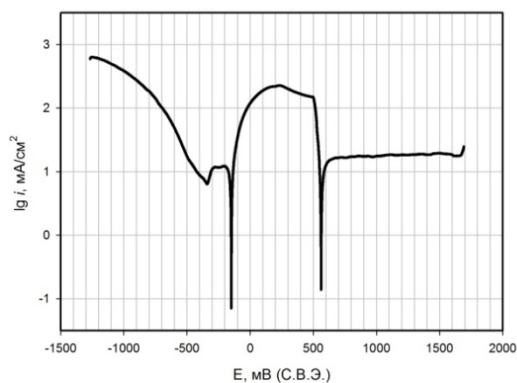


Рис. 3. Потенциодинамическая (1 мВ/с) поляризационная кривая стали Ст3 в растворе с 0,1 М концентрацией гидросульфат-ионов при pH = 0,66

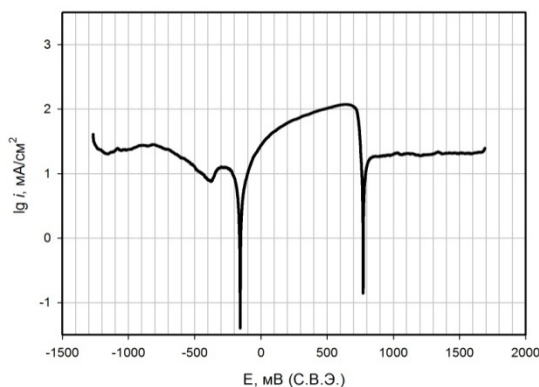


Рис. 4. Потенциодинамическая (1 мВ/с) поляризационная кривая стали Ст3 в растворе с 0,1 М концентрацией гидросульфат-ионов при pH = 1,66

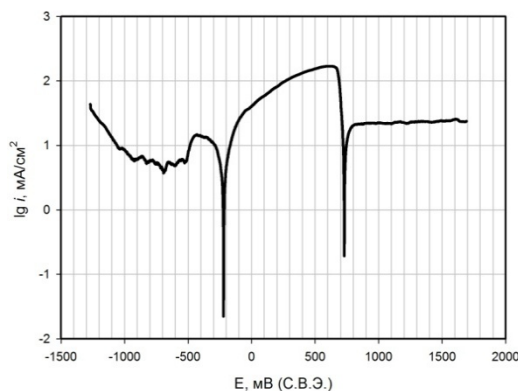


Рис. 5. Потенциодинамическая (1 мВ/с) поляризационная кривая стали Ст3 в растворе с 0,1 М концентрацией гидросульфат-ионов при pH = 6,6

В сильнощелочной среде (рис. 6) практически все фазы стали Ст3 теряют термодинамическую устойчивость: кремнезем растворяется с образованием гидротетрагидрат- ( $HSiO_3^-$ ) и метасиликат-ионов ( $SiO_3^{2-}$ ), марганец легко переходит в манганат- ( $MnO_4^{2-}$ ) и перманганат-ионы ( $MnO_4^-$ ), оксиды и сульфид железа гидролизуются, поэтому поляризационная кривая, характеризующая диффузионный режим процесса, имеет такой размытый вид.

На рис. 7 представлены фотографии поверхности стали Ст3 после выдержки в растворе  $H_2SO_4$ , концентрацией 50%, в течение 10 минут при комнатной температуре, полученные с помощью растрового электронного микроскопа.

На рис. 7, а и 7, б представлен внешний вид поверхности при увеличениях 500 и 2000 соответственно. На поверхности видны образования продуктов коррозии, размером около 5 мкм, скопившиеся по краям рисок и царапин, оставшихся после зачистки образца абразивным материалом. Слой данных образований неравномерный и неоднородный.

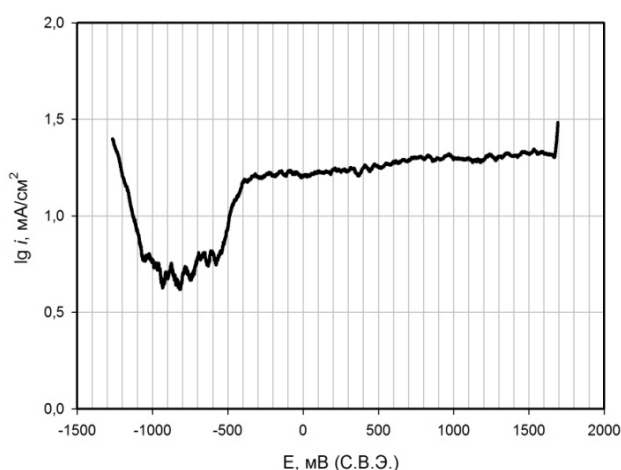


Рис. 6. Потенциодинамическая (1 мВ/с) поляризационная кривая стали Ст3 в растворе с 0,1 М концентрацией гидросульфат-ионов при pH = 11,5

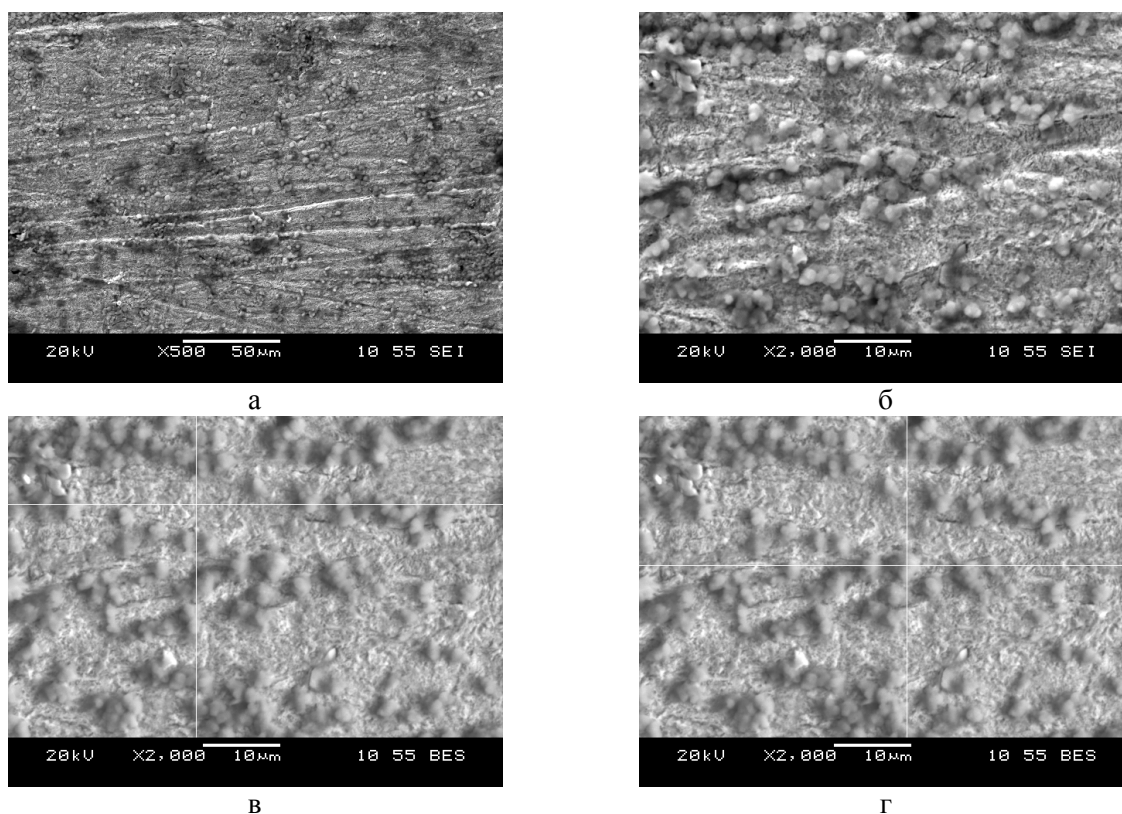


Рис. 7. Микрофотографии поверхности стали Ст3 после выдержки в растворе H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

На рис. 7, в и 7, г пересечением линий отмечены места, для которых определен элементный состав. Так, на рис. 7 в между двумя линиями образований продуктов коррозии содержание железа составляет 99 %. Элементный состав продуктов коррозии, на рис. 7, г, представлен следующими элементами: Fe (47 %), S (15 %) и др.

Таким образом, первичные продукты коррозии стали Ст3 в растворах серной кислоты представляют собой округлые образования, неравномерно распределённые по поверхности стали, располагающиеся в наиболее активных, с точки зрения коррозионного воздействия участках – рисках и царапинах.

**Заключение**

1. Исследовано влияние рН на коррозионно-электрохимическое поведение стали Ст3 в сульфатсодержащих растворах при 25 °С и  $C_{\text{SO}_4^{2-}} \sim 0,1$  моль/л.

2. Сопоставление поляризационных кривых с диаграммой электрохимического растворения стали Ст3 позволило идентифицировать области фазовых превращений на потенциодинамических кривых.

3. Подтверждено, что оксидной пассивации стали предшествует солевая пассивация. Однако она имеет не сульфатную ( $\text{FeSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ), а серно-сульфидную природу ( $S_{(\text{ромб})}$  и сульфиды железа, марганца).

**Литература**

1. Pourbaix, M. Experimental determination of potential – pH diagrams / M. Pourbaix // Corrosion – NACE. – 1970. – V. 26. – P. 431–438.

2. Фрейман, Л.И. Потенциостатические методы в коррозионных исследованиях и электрохимической защите / Л.И. Фрейман, В.А. Макаров, И.Е. Брыскин. – Л.: Химия, 1972. – 240 с.

3. Lennon, S.J. The experimental determination of potential – pH diagrams for the Ni – H<sub>2</sub>O and low alloy steel – H<sub>2</sub>O systems / S.J. Lennon, F.P.A. Robinson // Corrosion Science. – 1986. – V. 26, № 12. – P. 985–1007.

4. Куров, О.В. К определению поверхностных химических соединений при коррозии сплавов / О. В. Куров // Защита металлов. – 1998. – Т. 34, № 3. – С. 237–244.

5. Улиг, Г. Коррозия металлов: пер. с англ. / Г. Улиг. – М.: Металлургия, 1968. – 308 с.

6. Колотыркин, Я.М. Электрохимические аспекты коррозии металлов / Я.М. Колотыркин // Защита металлов. – 1975. – Т. 11, № 6. – С. 675–686.

7. Новаковский, В.М. Истоки идей. Некоторые этапы и мотивы научного творчества Я.М. Колотыркина / В.М. Новаковский // Защита металлов. – 1991. – Т. 27, № 4. – С. 532–545.

8. Справочник по электрохимии / под. ред. А.М. Сухотина. – Л.: Химия, 1981. – 488 с.

9. Подобаев, Н.И. Об участии сероводорода в катодном процессе на железе в кислых средах / Н.И. Подобаев, О.Г. Баринов // Защита металлов. – 2000. – Т. 36, № 2. – С. 203–205.

10. Сухотин, А.М. Физическая химия пассивирующих пленок на железе / А.М. Сухотин. – Л.: Химия, 1989. – 320 с.

**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

**INFLUENCE OF ANIONS ON THE CORROSION-ELECTROCHEMICAL BEHAVIOR OF STEEL St3 IN SULPHATE MEDIA. REPORT 2. POLARIZATION MEASUREMENTS**

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

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

Corrosion-electrochemical behavior of steel St3 in sulfate-containing solutions has been investigated at 25°C,  $C(\text{SO}_4^{2-}) = 0.1 \text{ mol/L}$ , and pH 0.08; 0.66; 1.66; 4; 6.6; 8.5 and 11.5. Comparison of the polarization curves with the diagram of electrochemical equilibrium has offered a clearer understanding of the corrosion state peculiarities of steel within the investigated range of pH and potential polarization.

*Keywords:* steel St3, sulfate-containing aqueous solutions, polarization curves, diagrams  $E - \text{pH}$ .

### References

1. Pourbaix M. Experimental determination of potential – pH diagrams. *Corrosion – NACE*. 1970. Vol. 26. pp. 431–438.
2. Frejman L.I., Makarov V.A., Bryskin I.E. *Potenciostaticheskie metody v korrozionnyh issledovaniyah i jelektrohimicheskoy zashhite* [Potentiostatic methods in the study of corrosion and electrochemical protection]. Leningrad, Himija. 1972. 240 p.
3. Lennon S.J., Robinson F.P.A. The experimental determination of potential – pH diagrams for the Ni – H<sub>2</sub>O and low alloy steel – H<sub>2</sub>O systems. *Corrosion Science*. 1986, vol. 26, no. 12, pp. 985–1007.
4. 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.
5. Ulig G. *Korroziya metallov* [Metal corrosion]. Moscow, Metallurgija, 1968, 308 p.
6. Kolotyркиn Ya.M. Electrochemical aspects of corrosion of metals [Jelektrohimicheskie aspekty korrozii metallov]. *Zashhita metallov*, 1975, vol. 11, no. 6, pp. 675–686.
7. Novakovskij V.M. The origins of ideas. Some stages and motives of scientific creativity Y.M. Kolotyркиn [Istoki idej. Nekotorye jetapy i motivy nauchnogo tvorchestva Ja. M. Kolotyркиna]. *Zashhita metallov*, 1991, vol. 27, no. 4, pp. 532–545.
8. Suhotin A.M. *Spravochnik po jelektrohimii* [Handbook of Electrochemistry]. Leningrad, Himija, 1981, 488 p.
9. Podobaev N.I. *The participation of hydrogen sulfide in the cathodic process in iron in acidic medium* [Ob uchastii serovodoroda v katodnom processe na zheleze v kislyh sredah]. *Zashhita metallov*, 2000, vol. 36, no. 2, pp. 203–205.
10. Suhotin A.M. *Fizicheskaja himija passivirujushhih plenok na zheleze* [Physical Chemistry of the passivating film on iron]. Leningrad, Himija, 1989, 320 p.

*Поступила в редакцию 17 июня 2013 г.*