

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА АТМОСФЕРНОЙ КОРРОЗИИ ЖЕЛЕЗА В ПРИСУТСТВИИ СЕРНИСТОГО ГАЗА КАК АГРЕССОРА

З. А. Иофа и Г. Г. Беспроскуров

Коррозия железных и стальных изделий в присутствии сернистого газа является наиболее распространенным видом низкотемпературной атмосферной коррозии в городах, промышленных центрах и на железнодорожном транспорте. Однако механизм такой коррозии изучен недостаточно.

В ряде работ, посвященных изучению атмосферной коррозии [1—8], показано, что для образования ржавчины необходима влажность не ниже определенного критического порога, равного примерно 60—70% относительной влажности [7—9], в других работах [10—12], а также в нашей работе [13] показано, что в совершенно чистом воздухе коррозия железа не развивается даже при 100% влажности воздуха. Следовательно, ни влага, ни кислород в отдельности или совместно не являются аггрессорами атмосферной коррозии железа. Последними являются пары кислот, солей, пыль различных веществ и пр. Однако в большинстве работ по изучению атмосферной коррозии мало уделялось внимания изучению особенностей реакции агрессора с железом — основного компонента газовой фазы, наличие которого и вызывает коррозию железа.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Метод исследования. Тонкие пластинки железа «Армко» ($\text{Fe} = 99,9\%$, $\text{C} = 0,04\%$, $\text{Mn} = 0,02\%$, $\text{Si} = 0,03\%$) подвешивались на стеклянных крючках в плотно закрывающихся двухлитровых мерных колбах над свежеприготовленными растворами сернистой кислоты или растворами $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_3$. Скорость коррозии определялась по

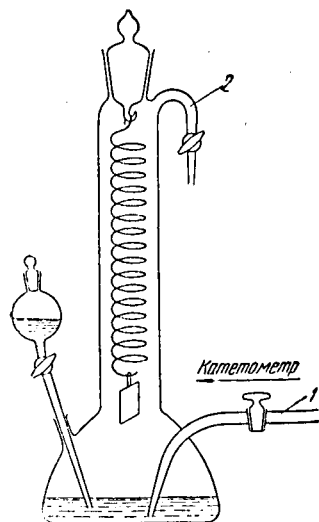


Рис. 1

прибыли в весе периодически взвешиваемых пластинок на аналитических весах. Опыты в бескислородной атмосфере (водородной или азотной) проводились в специальном сосуде, снабженном весами из кварцевой спирали. На дно сосуда (рис. 1) наливался раствор H_2SO_4 определенной концентрации, устанавливавший необходимую влажность газовой фазы. В воронку наливался водный раствор сульфита. На кварцевую спираль, которая заранее калибровалась, подвешивалась железная пластинка. Через ходы 1 и 2 пропускания водорода или очищенный азот до полного вытеснения кислорода из сосуда. После этого отмечалось начальное растяжение кварцевой спирали при помощи настольного микрокатетометра, приливался раствор сульфита из воронки, закрывались краны 1 и 2 и производились измерения растяжения спирали со временем. Вес пластинок (толщиной 0,05 мм) не превышал 0,1 г. Чувствительность кварцевых весов составляла $4 \cdot 10^{-6}$ г на 1 деление окулярмикрометра. Железные пластинки перед опытом полировались при помощи пасты ГОИ, очищались протиранием дихлорэтаном, спиртом и затем обезжиривались катодной поляризацией в растворе KOH , промывались водой, подсушивались фильтровальной бумагой и под вакуумом без подогревания. Опыты проводились при комнатной температуре ($\sim 20^\circ \text{C}$).

Анализ продуктов коррозии производился химическим путем и при помощи радиоактивного изотопа серы S^{35} , которым метился сернистый газ. Измерение счета импульсов радиоактивного излучения пластинками, по мере образования ржавчины, производилось на β установке с торцевой счетной трубкой. Количество железа в ржавчине определялось по разности начального веса пластинок и веса их после полного удаления ржавчины ингибированной кислотой.

В случае очень тонких слоев ржавчины поправка на поглощение не производилась. В других случаях она производилась на основании предварительного определения поглощения пластинками алюминиевой фольги.

Коррозия железа в атмосфере влажного воздуха. На рис. 2 приведены кривые скорости коррозии по прибыли веса железных пластинок над растворами H_2SO_3 . Наблюдение показало, что коррозия начинается в отдельных точках поверхности, затем эти точки сливаются в сплошную пленку ржавчины бархатисто черного цвета. Продукты коррозии гигроскопичны, поэтому поверхность корродирующей пластинки вскоре становится влажной. Начальный цвет через некоторое время переходит в темно-бурый, часто пятнами.

В начальный период, как видно из кривых рис. 2, скорость коррозии зависит от концентрации H_2SO_3 и сравнительно велика. Примерно через 25—30 час. коррозия замедляется и становится мало зависящей от концентрации SO_2 в газовой фазе, что связано с торможением реакции сплошным слоем ржавчины, образующейся к этому времени.

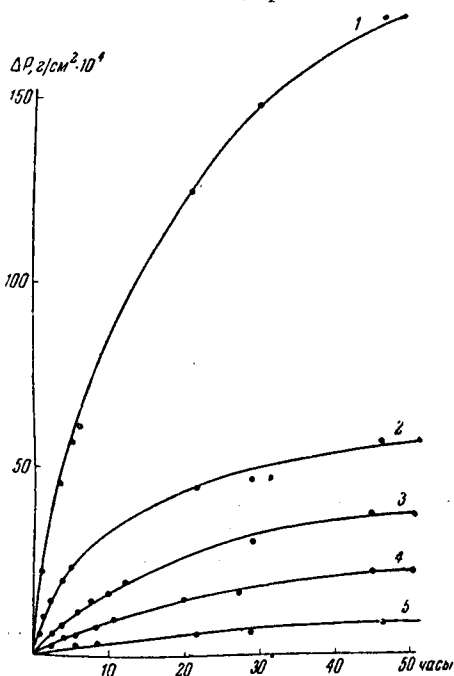


Рис. 2. Кривые скорости коррозии по прибыли веса корродирующих железных пластинок в двухлитровых колбах над растворами H_2SO_3 : 1 — 0,0233N; 2 — 0,0058 N; 3 — 0,0033N; 4 — 0,0016N; 5 — 0,0004 N

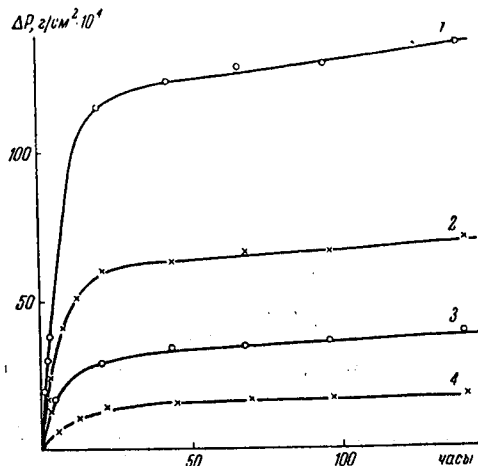


Рис. 3. Кривые скорости коррозии по прибыли веса железных пластинок над растворами 2 N H_2SO_4 , содержащими Na_2SO_3 : 1 — 0,038N; 2 — 0,019N; 3 — 0,0088N; 4 — 0,0044N

В табл. 1 приведены результаты опытов по определению скорости коррозии по прибыли веса в зависимости от парциального давления SO_2 в воздухе* за первые 5 час. и по количеству железа, перешедшего в ржавчину

Таблица 1

Конц. $\text{H}_2\text{SO}_3\text{N}$	$2,3 \cdot 10^{-2}$	$5,8 \cdot 10^{-3}$	$3,3 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-4}$
Конц. SO_2 , г/л	0,75	0,186	0,106	0,051	0,013
Парц. давл. SO_2 , мм	2,1	0,46	0,29	0,12	0,0025
Начальная скорость за 5, час. $\text{г/см}^2 \cdot \text{час} \cdot 10^4$	12	5,0	2,4	0,8	0,3
Железа в ржавч. за 46 час. $\text{г/см}^2 \cdot 10^4$	42	20	17,7	13,4	8,3

* Парциальное давление SO_2 над растворами H_2SO_3 взято из таблиц Ландольта [14]. Парциальное давление над растворами H_2SO_3 ниже $3 \cdot 10^{-3}$ N получено приблизительно из экстраполяции.

за 46 час. Коррозия железа протекает с заметной скоростью и при значительно меньших концентрациях SO_2 в воздухе (менее 0,001 мм или $\sim 10^{-4} \%$).

На рис. 3 приведены кривые прибыли веса пластинок при коррозии их над растворами 2N H_2SO_4 , содержащими сернистокислую соль в различных концентрациях. В данном случае более резко выявляется указанная выше форма кривой $\Delta p-t$. Между концентрацией Na_2SO_3 в растворе кислоты и прибылью в весе пластинок, например за 30 час., наблюдается приблизительно пропорциональность. Отсюда вытекает заключение, что с увеличением концентрации SO_2 в газовой фазе увеличивается толщина пленки ржавчины, образующейся за первый период, и возрастает

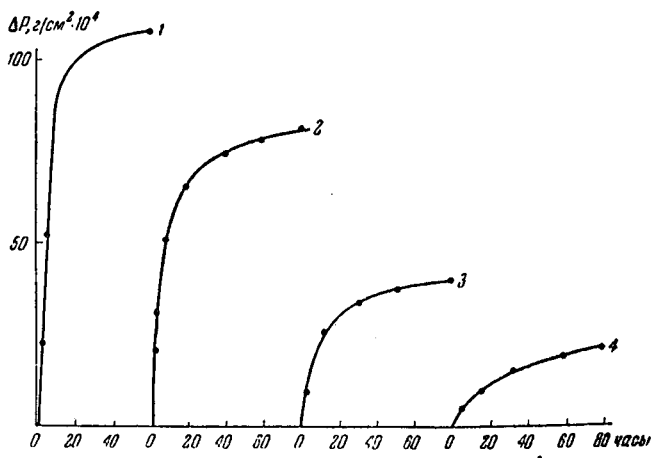


Рис. 4. Кривые прибыли веса со временем железных пластинок (№ 1, 2, 3 и 4), поочередно помещаемых в двухлитровую колбу над одним и тем же раствором ($2\text{N H}_2\text{SO}_4 + 0,038\text{N Na}_2\text{SO}_3$).

скорость ее наращивания. Для доказательства этих выводов приведем кривые рис. 4, которые иллюстрируют процесс коррозии свежих железных пластинок, поочередно помещаемых в одну и ту же колбу над раствором $2\text{N H}_2\text{SO}_4 + 0,038\text{N Na}_2\text{SO}_3$. Как видно из рисунка, каждая новая пластинка повторяет процесс образования пленки ржавчины, способной замедлять процесс коррозии. По мере уменьшения концентрации SO_2 снижается высота второго пологого отрезка $\Delta p-t$ кривой. Замедление коррозии к началу второго периода связано, таким образом, не с недостатком SO_2 в атмосфере, а с образованием слоя ржавчины, замедляющего коррозию. Интересно также отметить, что если в период, когда такой слой уже образовался, увеличить концентрацию SO_2 , то скорость коррозии снова возрастает и устанавливается более толстая пленка ржавчины, отвечающая более высокой концентрации сернистого газа в воздухе.

С уменьшением влажности воздуха при одинаковой концентрации в нем сернистого газа уменьшается начальная скорость коррозии и одновременно уменьшается предельная толщина пленки ржавчины, отвечающей началу замедленной коррозии. Это видно из данных табл. 2.

На рис. 5 показана зависимость начальной скорости коррозии (за первые 5 час.) от относительной влажности воздуха при одинаковом содержании в нем SO_2 . Порог критической влажности в данном случае лежит в пределах 65—70%, что находится в согласии с данными Вернона [8], Паттерсона [9] и др.*

* В случае агрессивов галогеноводородных кислот порог критической влажности лежит значительно ниже [13].

Таблица 2

Раствор 0,038 N Na_2SO_3

Конц. H_2SO_4 N	2	3	4	6	7,5	9	10,6	12,4
Упруг. паров воды при 20°, мм	23	22,2	21,7	19,6	17,8	15,7	13,4	10,9
% влажности	96	93,5	91,6	83	75	66	56	42
Начальн. скорость коррозии, $\text{г/см}^2 \cdot 10^{-4}$	8,5	5,0	3,8	1,3	0,6	0,1	—	—
«Предельная» прибыль веса за 24 часа, $\text{г/см}^2 \cdot 10^{-4}$	120	67	57	16	10	2,0	0,2	0

Примерный анализ ржавчины, образующейся на железных пластинках над раствором 0,038 N Na_2SO_3 в 2 N H_2SO_4 , проведенный с использованием метода радиоактивных индикаторов, показан в табл. 3.

Таблица 3

Продолжительность коррозии, часы	20	100
Количество в ржавчине H_2O , $\text{г/см}^2 \cdot 10^4$	53,3	64
Количество в ржавчине железа, $\text{г/см}^2 \cdot 10^4$	58,6	104
» » » серы, $\text{г/см}^2 \cdot 10^4$	3,4	3,6
Отношение эквив. S/Fe	0,103	0,053

Из таблицы видно, что количество серы, входящее в реакцию с железом мало по сравнению с общей прибылью веса или с количеством прореагировавшего железа и незначительно меняется с продолжительностью

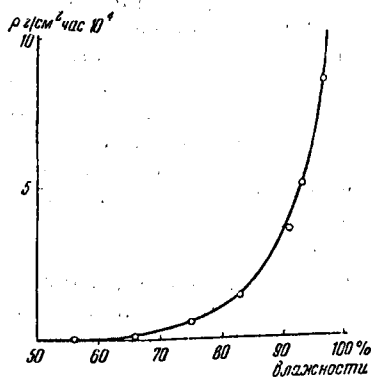


Рис. 5

Рис. 5. Зависимость начальной скорости коррозии по прибыли веса за первые 5 час. от относительной влажности воздуха при одинаковом содержании в нем сернистого газа

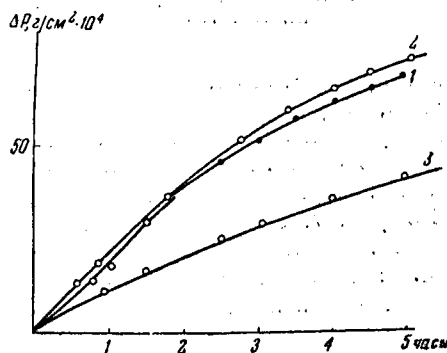


Рис. 6

Рис. 6. Кривые скорости коррозии железных пластинок по прибыли веса над раствором 0,038 N $\text{Na}_2\text{SO}_3 + 2\text{N H}_2\text{SO}_4$: 1 — в водородной атмосфере, 2 — в азотной атмосфере, 3 — в воздухе

коррозии. Отношение эквивалентов серы к железу в ржавчине за первые 20 час. коррозии составляет примерно 0,1 и падает до 0,05 за 100 час.

Был проверен интересный результат опытов Вернона [8], заключающийся в том, что железо, предварительно находившееся некоторое время в атмосфере, содержащей SO_2 при влажности ниже критического порога, корродирует в чистом влажном воздухе с такой же скоростью, с какой оно корродирует в воздухе с тем же постоянным содержанием SO_2 и H_2O . Проверка показала, что это заключение Вернона качественно правильно: такая пластинка действительно корродирует в воздухе, не содержащем SO_2 , однако со скоростью, которая меньше, чем в воздухе с сернистым газом. Эти опыты показывают, что то небольшое количество сернистого газа, которое способно адсорбироваться на поверхности железа в «сухом» воздухе, может развивать коррозию железа, если оно переносится во влажный воздух, не содержащий сернистого газа.

Коррозия в бескислородной атмосфере. Выше отмечалось, что железо почти совсем не подвергается коррозии в чистом влажном воздухе. Оно, как показали опыты, не корродирует и в чистой

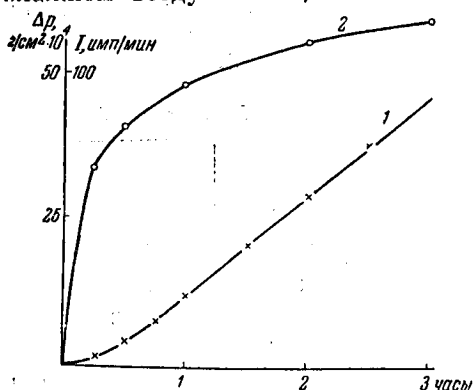


Рис. 7. Кривые прироста 1 — веса и 2 — роста радиоактивности железной пластинки, корродирующей во влажной водородной атмосфере, содержащей сернистый газ

водородной или азотной атмосфере. Однако в присутствии сернистого газа в бескислородной атмосфере при влажности, превышающей критический порог, железо корродирует с неменьшей скоростью, чем в воздухе.

На рис. 6 показаны типичные кривые прироста веса железных пластинок, корродирующих над раствором $0,038 \text{ N Na}_2\text{SO}_3 + 2 \text{ N H}_2\text{SO}_4$ за первые 5 час. в водородной атмосфере (кривая 1), азотной атмосфере (кривая 2) и в воздухе (кривая 3). Из кривых этого рисунка видно, что в водородной и азотной атмосфере в присутствии сернистого газа и влаги в тех же концентрациях коррозия протекает практически с одинаковой скоростью.

В присутствии же кислорода скорость коррозии несколько меньше, что связано, вероятно, с защитным действием получающейся ржавчины. В водородной атмосфере в опыте, результат которого показан на рис. 6, уже через 6 мин. можно было видеть черные точки коррозионных поражений. В воздухе такие точки были заметны лишь через 20 мин.

Из рис. 7, на котором приведены кривая роста радиоактивности и кривая прироста веса со временем в водородной атмосфере видно, что скорость абсорбции сернистого газа в первые 15—20 мин. значительно больше, чем в последующее время, прирост же веса, наоборот, сначала

Таблица 4

	Газовая атмосфера		
	водородная	азотная	воздушная
Конц. Na_2SO_3 в $2\text{NH}_2\text{SO}_4$	0,009		
Продолжительность, часы	2	5	5
Количество S, $\text{г/см}^2 \cdot 10^4$	2,1	3,1	2,6
Количество Fe, $\text{г/см}^2 \cdot 10^4$	11,6	15,1	17,2
Отношение эквив. S/Fe	0,33	0,36	0,30

мала, затем она возрастает. Отсюда можно сделать вывод, что за первые 15 мин. в очень тонкой пленке влаги, которая образуется на поверхности железа, происходит преимущественно образование сернистой кислоты и только в последующее время она реагирует более интенсивно с железом с одновременным поглощением влаги.

В табл. 4 приведены результаты анализа ржавчины, проведенного при использовании метода радиоактивных индикаторов.

Из данных табл. 4 видно, что соотношение эквивалентов S/Fe в ржавчине, получающейся в водородной атмосфере, не зависит от продолжительности коррозии и близко к величине 0,33, в то время как в воздухе это соотношение падает со временем.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Низкотемпературная атмосферная коррозия протекает в пленке влаги на поверхности железа по реакциям, которые качественно аналогичны таковым в растворах электролитов. Это следует из того факта, что железо корродирует со сколь-либо заметной скоростью лишь в атмосфере с влажностью не ниже определенного критического порога с одновременным содержанием в ней агрессора.

Коррозия начинается на отдельных мелких точечных участках, на которых возможна капиллярная конденсация влаги (при относительной влажности ниже 100%) и абсорбция агрессора. В случае малой относительной влажности воздуха точечный характер коррозии может продолжаться длительное время.

Для выяснения механизма атмосферной коррозии в присутствии сернистого газа важно иметь сведения относительно реакций, приводящих к растворению или ржавлению железа, погруженного в электролит с SO_2 . В литературе таких сведений очень мало. В. А. Карницкий и Н. А. Голубев [15], изучавшие влияние SO_2 и H_2S в H_2SO_4 и HCl на скорость растворения технического железа, считают, что ускоряющее действие SO_2 связано с образованием H_2S . В работе Макрайдеса и Хаккермана [16], изучавших действие производных тиомочевины на скорость растворения железа в растворах серной кислоты, ускоряющее действие тиомочевины объясняют образованием ионов HS^- , которые облегчают переход ионов железа в раствор через промежуточное образование FeS . В работе [17] стимулирующее действие HS^- объясняется ускорением анодной и катодной реакций благодаря устанавливающемуся отрицательному ϕ_1 -потенциалу. Опыты последнего времени по изучению совместного действия HS -ионов и ингибиторов показали более сложное действие этих анионов. В присутствии ряда ингибиторов исчезает стимулирующее действие ионов HS^- и последние усиливают действие этих ингибиторов, подобно тому, как это происходит в случае галоидных анионов [18].

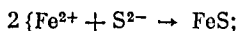
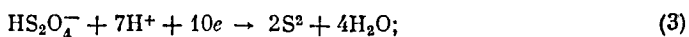
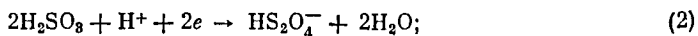
Действие сернистого газа должно отличаться от действия сероводорода тем, что в первой стадии реакции сернистая кислота, получающаяся при растворении сернистого газа в воде, является сильным деполаризатором катодной реакции, при этом она раскисляется до сероводорода. Реакция деполаризации катодного процесса сернистым газом, растворяющимся в пленке влаги на поверхности железа и других металлов в условиях, имитирующих атмосферную коррозию, изучалась И. Л. Розенфельдом с сотрудниками [19].

Мы изучали реакции между железом и сернистым газом в растворах с различным значением pH. Это исследование показало, что в сильно подкисленных растворах сернистой кислоты железо обильно выделяет водород и продукты восстановления сернистой кислоты: сероводород и серу. Раствор из-за выделения серы принимает молочно-желтый цвет. Поверхность железа остается свободной от продуктов реакции. С уменьшением кислотности раствора уменьшается скорость выделения водорода и воз-

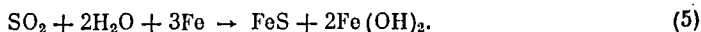
растает относительное количество образующегося сероводорода. При дальнейшем снижении кислотности сернистой кислоты (от 3 до 6 pH), а также в чистом водном растворе сернистой кислоты железо покрывается слоем сернистого железа бархатисто-черного цвета. Водород и сероводород при этом совсем не выделяются. В растворах с pH больше 7 преимущественно находятся ионы сернистой кислоты SO_3^{2-} , которые не являются окислителем, и железо в таких растворах совсем не подвергается коррозии.

Результаты проведенных опытов позволяют сделать предварительные выводы о механизме коррозии железа в атмосфере, содержащей сернистый газ. В кислой среде сернистая кислота является окислителем (для реакции $\text{H}_2\text{SO}_3 \rightarrow \text{S}$ $E_0 = 0,45 \text{ V}$ [20]). Ионы же SO_3^{2-} при стационарном потенциале железа являются восстановителем ($E_0 = -0,59 \text{ V}$). Сернистая кислота деполяризует катодный процесс, восстанавливаясь до сероводорода.

Восстановление сернистой кислоты на железе в слабо кислой среде протекает, по-видимому, через гидросернистую кислоту по следующим схематическим уравнениям:

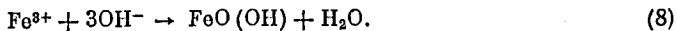
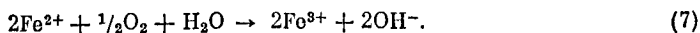


Суммарная реакция в отсутствие кислорода:



Справедливость этих уравнений подтверждается найденным на опыте соотношением эквивалентов серы к железу в ржавчине.

В присутствии кислорода происходит деполяризация катодного процесса и окисление двухвалентного железа:



В результате количество гидроокиси и окиси железа возрастает и уменьшается соотношение эквивалентов серы к железу. Ионы HS^- , получающиеся в процессе восстановления сернистой кислоты, способны ускорять не только реакцию (1), что известно из ранее проведенных работ, но, по-видимому, и реакцию (7).

ВЫВОДЫ

1. Исследовалась коррозия железа в атмосфере, содержащей сернистый газ.

2. Показано, что начальная скорость коррозии возрастает с увеличением концентрации сернистого газа в воздухе. Уменьшение влажности снижает скорость коррозии и при относительной влажности ниже 65—70% коррозия практически прекращается.

3. Через 25—30 час. коррозии во влажном воздухе образуется слой ржавчины, замедляющий этот процесс: чем больше концентрация сернисто-

го газа в атмосфере, тем толще слой ржавчины, образующийся за это время.

4. Коррозия, начавшаяся в атмосфере с сернистым газом, продолжается в совершенно чистом влажном воздухе, но с меньшей скоростью.

5. Анализ ржавчины, проведенный при помощи радиоактивного изотопа серы, показал, что в бескислородной (водородной и азотной) атмосфере отношение эквивалентов серы к железу в ржавчине близко к 0,33 и почти не изменяется со временем коррозии. В присутствии кислорода это соотношение уменьшается со временем.

6. Сделан вывод о механизме атмосферной коррозии в присутствии сернистого газа. Коррозия протекает по электрохимическому механизму под пленкой влаги на поверхности железа. Сернистая кислота, образующаяся при растворении SO_2 в этой пленке, является окислителем, деполяризует катодную реакцию и восстанавливается до ионов сульфида, которые, благодаря устанавливающемуся отрицательному ϕ_1 -потенциалу, стимулируют и анодную реакцию. В воздухе происходит деполяризация кислородом катодного процесса и окисление двухвалентного железа в трехвалентное. Ионы сульфида, по-видимому, катализируют последнюю реакцию.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила
11. VII. 1956

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. В. Акимов, Основы учения о коррозии и защите металлов, 1945.
2. Г. В. Акимов, Теория и методы исследования коррозии металлов, Изд-во АН СССР, 1945.
3. Ю. Эванс, Коррозия, пассивность и защита металлов, 1941.
4. Н. Д. Томашев, Теория атмосферной коррозии металлов, Металлургиздат, 1951.
5. Н. Д. Томашев, Теория коррозии металлов, Металлургиздат, 1952.
6. В. А. Кистяковский, Труды I Конференции по коррозии металлов, Изд-во АН СССР, 1935.
7. А. В. Соловьев, Исследование некоторых факторов атмосферной коррозии металлов, Изд-во АН СССР, 1938.
8. W. Vernon, Trans. Farad. Soc., 19, 886, 1924.
9. W. Patterson, L. Hebb, Trans. Farad. Soc., 27, 277, 1931; W. Patterson, J. Soc. Chem. Ind., 49, 203, 1930.
10. О. Кренке, Э. Маас, В. Бек, Коррозия и защита металлов, ОНТИ, 1935.
11. В. Скорчелетти и С. Тукачинский, Журн. прикл. химии, 26, 1953.
12. А. Кочетков, Изв. АН СССР, № 6, 320, 1944.
13. З. А. Иофа и Л. Д. Шибасева, Труды 5-го Всесоюзного совещания по коррозии и защите металлов, 1956, стр. 96.
14. Landolt-Börnstein, Phys. chem. Tabellen, 1 Erg. B., 764.
15. В. А. Карницкий и Н. А. Голубев, Журн. прикл. химии, 8, 864, 1938.
16. A. Makrides a. N. Hackerman, Ind. Eng. Chem., 47, 1773, 1955.
17. В. А. Кузнецов и З. А. Иофа, Жур. физ. химии, 21, 201, 1947.
18. З. А. Иофа, Труды конференции по ингибиторам коррозии металлов, 1956.
19. И. Л. Розенфельд и Т. И. Павлуккая, Исследования по коррозии металлов, Изд-во АН СССР, т. 4, 198, 1956.
20. Т. Лукошина, К. Жигалова и И. Розенфельд, Журн. Зав. лаб. 26, 1463, 1956.
21. В. М. Латицер, Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах, ИИЛ, М., 1954.

A STUDY OF THE MECHANISM OF THE ATMOSPHERIC CORROSION OF IRON IN THE PRESENCE OF SULFUR DIOXIDE AS AGGRESSIVE AGENT

Z. A. Iofa and G. G. Besproskurnov (Moscow)

Summary

The corrosion of iron has been investigated in an atmosphere containing sulfur dioxide. The initial corrosion rate (at constant humidity) was shown to be proportional to the sulfur dioxide concentration in the atmosphere. After 25—30 hours a layer of rust is formed that slows down the process. Corrosion once having started in an atmosphere with sulfur dioxide continues to progress in absolutely pure humid air.

Analysis of the rust carried out with the aid of labeled sulfur showed that in an oxygenless (hydrogen or nitrogen) atmosphere the ratio of the equivalents of sulfur and iron are close to 0.33. In the presence of oxygen the ratio diminishes as the corrosion progresses.

Equations have been presented for the electrochemical reactions proceeding under the film of water at the iron surface leading to corrosion in the presence of the aggressive agent sulfur dioxide.