

ХУА БАО-ДИН, ШЭНЬ СИН-СУ, З. А. ИОФА и Э. И. МИХАЙЛОВА

**ВЛИЯНИЕ ГАЛОИДНЫХ ИОНОВ НА КОРРОЗИЮ НЕРЖАВЕЮЩЕЙ
СТАЛИ 18-8 В СЕРНОЙ КИСЛОТЕ**

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 30 VII 1959)

Коррозионная устойчивость нержавеющей стали, как известно, связана с их способностью пассивироваться. В серной кислоте сталь 18-8 в отсутствие окислителей растворяется со значительной скоростью⁽¹⁾. С. М. Бабицкий и Х. Л. Цейтлин⁽²⁾ нашли, что добавление небольших количеств галоидных солей существенно уменьшает скорость растворения нержавеющей стали 18-8 в растворах серной кислоты.

Ингибирующее действие галоидных ионов на кислотную коррозию чистого железа, обнаруженное впервые Вальпертом⁽³⁾, было подробно исследовано З. А. Иофа с соотр.⁽⁴⁻⁷⁾. Показано, что галоидные ионы адсорбируются на поверхности железа из кислых растворов и дают с ними прочно связанные, не заполняющие монослоя хемосорбированные слои, которые замедляют скорость электрохимических реакций на железе, в особенности реакцию разряда ионов водорода. Происходящее в присутствии галоидных ионов изменение электрохимических свойств поверхности железа (вероятно, сдвиг потенциала нулевого заряда железа в сторону положительных значений) приводит к облегчению адсорбции ингибиторов — органических соединений основного характера, благодаря чему эти ингибиторы становятся эффективными.

Перенесение этих выводов на нержавеющие стали встречает затруднение, так как галоидные ионы, и в первую очередь ионы хлора, обладают способностью разрушать пассивирующую пленку^(1, 8-10) и, следовательно, казалось бы, должны увеличивать скорость растворения нержавеющей стали в серной кислоте.

С целью выяснения механизма действия галоидных ионов в Институте прикладной химии Академии наук КНР и на кафедре электрохимии МГУ им. М. В. Ломоносова были проведены опыты по измерению скорости растворения нержавеющей стали 18-8* в 10 N H₂SO₄ в зависимости от концентрации добавленных солей NaCl, KBr и KJ, по уменьшению веса образца и по скорости выделения водорода, а также сняты поляризационные кривые

* Применявшаяся в последней серии опытов сталь содержала (в %): Ni 9,3, Cr 16,8, C 0,14, Si 0,25, Mn 0,84, Ti < 0,05, S 0,019, P 0,013.

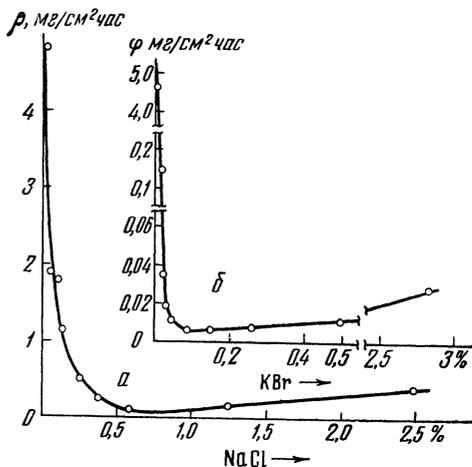


Рис. 1. Зависимость скорости растворения стали 18-8 в 10 N H₂SO₄ от концентрации добавленной соли: а — NaCl, б — KBr

в чистой 10 N H₂SO₄ и с добавлением указанных солей в атмосфере водорода при комнатной температуре. Приведенные кривые на рис. 1 и 2 получены в Китае, а на рис. 3 и 4 — в Москве.

На рис. 1 и 2 кривые дают зависимость скорости растворения стали ρ (в г/см²·час) от концентрации добавленной галоидной соли в процентах,

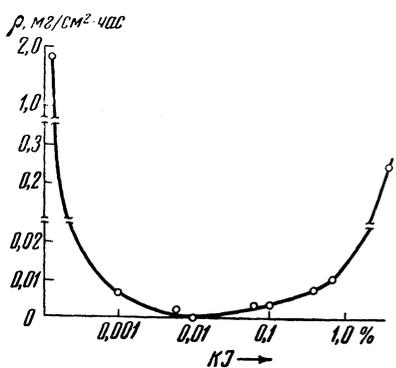


Рис. 2. Зависимость скорости растворения стали 18-8 в 10 N H₂SO₄ от логарифма концентрации добавленного KJ

из которых видно, что галоидные ионы замедляют скорость растворения стали 18-8 в кислоте, причем существует оптимальная концентрация галоидной соли, при которой наблюдается наиболее сильный эффект указанного действия. В приведенной табл. 1 даны приближенные значения оптимальных концентраций галоидных солей и соответствующие скорости растворения стали 18-8 в 10 N H₂SO₄.

При концентрации галоидной соли меньше оптимальной скорость коррозии со временем нарастает, а при концентрации выше оптимальной она падает. Из табл. 1 видно, что в ряду Cl — Br — J уменьшается концент-

рация галоидной соли, при которой наблюдается наиболее сильное подавление коррозии и значительно возрастает эффект ингибирования.

Из поляризационных кривых, показанных на рис. 3, следует, что при стационарном потенциале сталь 18-8 в 10 N H₂SO₄ активна, пассивация начинается при более положительном потенциале и при анодной плотности тока, которая выше тока саморастворения. Ионы хлора, добавленные к кислоте, депассивируют сталь; ее не удастся запассивировать при всех значениях i_3 , которые указаны на рис. 3. Ионы хлора, кроме того, ускоряют анодный процесс в области потенциалов, где отсутствие ионов хлора сталь активна. Из сравнения катодных кривых видно, что ионы хлора увеличивают водородное перенапряжение и смещают стационарный потенциал в сторону более отрицательных значений. Замедление коррозии при стационарном потенциале всецело вызывается увеличением водородного перенапряжения. Благодаря последнему депассивирующее действие ионов хлора не приводит к ускорению саморастворения стали.

На рис. 4 приведены поляризационные кривые в чистой 10 N H₂SO₄ (кривые 1, 1') и с добавлением KBr и KJ в концентрациях близких к оптимальным (кривые 2, 2' и 3, 3'). При стационарном потенциале и в этих случаях сталь активна, однако, в отличие от ионов хлора, ионы брома и йода в указанных малых концентрациях замедляют анодную реакцию ионизации металла, что в случае ионов йода приводит к сдвигу стационарного потенциала в сторону более положительных значений. В присутствии этих ионов пассивация наступает хотя и при более положительных потенциалах, но при меньших значениях i_a , чем в чистой H₂SO₄. Замедление анодного процесса и увеличение водородного перенапряжения приводят к значительному замедлению скорости коррозии. Таким образом, хемосорбированный слой галоидных ионов, увеличивающий водородное перенапряжение и, очевидно, не исчезающий при более положительных потенциалах, способствует пассивации стали при анодной поляризации в случае ионов

Таблица 1

Добавленная соль	Оптимальная концентрация, моль/л	Скорость коррозии, г/см ² ·час	Кэфф. замедл. коррозии
Без добавки	—	3·10 ⁻³	1
NaCl	0,1	5·10 ⁻⁵	60
KBr	0,008	5·10 ⁻⁶	600
KJ	0,0006	7·10 ⁻⁷	4000

брома и йода и препятствует установлению пассивного состояния в случае ионов хлора.

Тот факт, что в присутствии ионов хлора, в отличие от ионов брома и йода, пассивное состояние не устанавливается при анодной поляризации, показывает, что обменная адсорбция между пассиватором — хемосорбированным кислородом ⁽¹⁰⁾ и ионами хлора происходит значительно легче, чем с ионами брома и йода. При значительном увеличении концентрации

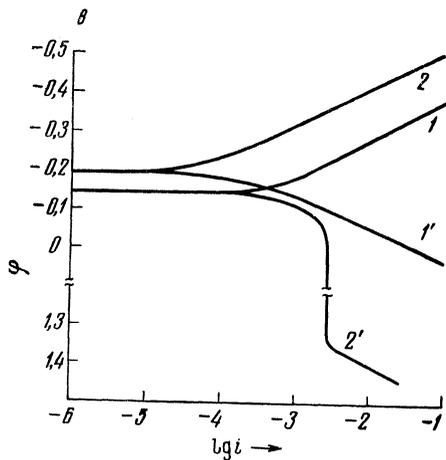


Рис. 3. Поляризационные кривые на электроде из нержавеющей стали 18-8: 1, 1' — в 10 N H₂SO₄; 2, 2' — в 10 N H₂SO₄ + 0,1 N NaCl

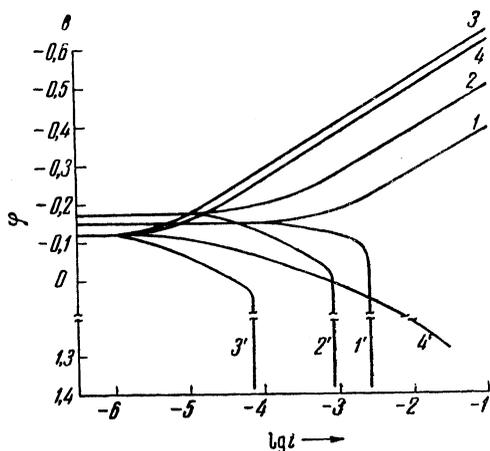


Рис. 4. Поляризационные кривые на электроде из нержавеющей стали 18-8; 1, 1' — в 10 N H₂SO₄; 2, 2' — + 0,01 N KBr; 3, 3' — + 0,001 N KJ; 4, 4' — + 0,2 N KJ

сверх оптимальной ионы брома и йода подобно ионам хлора облегчают ионизацию и препятствуют пассивации стали 18-8 при анодной поляризации. При увеличении концентрации KJ наблюдается также снижение водородного перенапряжения (рис. 4, 4, 4') и снижение ингибиторного действия на коррозию (рис. 2).

Аналогичное повышение скорости саморастворения при добавлении больших концентраций KJ к раствору кислоты наблюдается и в случае чистого железа. Например, в 4 N H₂SO₄ скорость растворения железа армоко изменяется с изменением концентрации KJ следующим образом:

Концентрация KJ	0,001N	0,02N	0,1N	1,0N
ρ, г/см ² ·час	4,2·10 ⁻⁵	2,2·10 ⁻⁷	2,0·10 ⁻⁷	5,2·10 ⁻⁷

Можно предположить, что обращение эффекта при добавлении больших концентраций KJ связано с образованием помимо хемосорбированного слоя, еще слабо связанного на металле слоя анионов йода, который дей-

Таблица 2
Скорость растворения стали 18-8 в 10 NH₂SO₄

Добавки	ρ, г/см ² ·час	Коэфф. замедл. коррозии
Без добавки	1,5·10 ⁻⁸	1
0,0005 N KJ	8·10 ⁻⁷	1800
0,001 M [N(C ₄ H ₉) ₄] ₂ SO ₄	9,4·10 ⁻⁴	1,60
0,001 M [N(C ₄ H ₉) ₄] ₂ SO ₄ + 0,0005 N KJ	1,2·10 ⁻⁷	12000
0,003 N Na ₂ S	7,2·10 ⁻⁴	2,1
0,003 N Na ₂ S + 0,001 M [N(C ₄ H ₉) ₄] ₂ SO ₄	5,6·10 ⁻⁶	270

ствуется на водородное перенапряжение в противоположном направлении, т. е. так же, как в случае адсорбции этих анионов на ртути (¹¹). В случае анодного процесса возможно также участие адсорбированных анионов в элементарном акте ионизации металла с первичным образованием комплексных анионов.

Сходство в поведении стали 18-8 и железа наблюдается и в других процессах, например в том, что присутствие галоидных ионов (⁶) или сульфидов (¹²) в растворе кислоты увеличивает ингибирующее действие органических катионов. В табл. 2 приведена скорость растворения стали в 10 N H₂SO₄.

Полученные в настоящей работе данные, в особенности облегчение пассивирования ионами брома и йода, представляют, как нам кажется, интерес для общей теории пассивности, так как они несовместимы с представлением об обязательной фазовой природе адсорбционных слоев и подтверждают значение адсорбционных явлений.

Институт прикладной химии
Академии наук КНР
Чанчунь

Поступило
30 VII 1959

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Г. В. Акимов, Основы учения о коррозии и защите металлов, М., 1946.
² С. М. Бабицкий, Х. Л. Цейтлин, Исследования по нержавеющим сталям, Изд. АН СССР, 1956, стр. 69. ³ G. Walpert, Zs. phys. Chem., A, 151, 219 (1931).
⁴ З. А. Иофа, Э. И. Ляховецкая, К. Шарифов, ДАН, 84, 543 (1952).
⁵ З. А. Иофа, Г. Б. Рождественская, ДАН, 91, 1159 (1953). ⁶ З. А. Иофа, Вестн. Московск. гос. унив., № 2, 139 (1956). ⁷ Э. О. Аязян, ДАН 100, 473 (1950). ⁸ Ю. Эванс, Коррозия, пассивность и защита металлов, М., 1941.
⁹ Б. В. Эршлер, Тр. 2-й конфер. по коррозии металлов, 2, 1943, стр. 58. ¹⁰ Л. Ванюкова, Б. Кабанов, ДАН, 59, 917 (1948). ¹¹ З. Иофа, Б. Кабанов и др., ЖФХ, 26, 1326 (1939). ¹² З. А. Иофа, Тез. докл. и сообщ. всесоюз. науч.-технич. совещ. по коррозии и защите металлов, 1958, № 3, стр. 11.