

УДК 546.74

РЕЗУЛЬТАТЫ ДЛИТЕЛЬНЫХ КОРРОЗИОННЫХ ИСПЫТАНИЙ НИКЕЛЯ В РАСТВОРАХ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ С ДОБАВКОЙ ПРОПИНОЛА

КОНЯЕВ Борис Яковлевич,кандидат химических наук, доцент кафедры химии
Воронежский государственный педагогический университет

АННОТАЦИЯ. Экспериментально определены катодные токи восстановления H^+ (i_H), O_2 (i_O) и ток саморасстворения никеля в 0,5, 3,5 и 7 М H_2SO_4 при 20, 60 и 98°C. При 20°C в 0,5 и 3,5 М H_2SO_4 отношение i_H/i_O незначительно, поэтому существенное уменьшение i_H , достигаемое при добавлении пропинола или пропинола с KI, приводит к практически полному подавлению коррозии при деаэрации растворов. Потери металла за 44,5 года испытаний составили 0,05–0,2 г/м². По гравиметрическим данным рассчитаны толщины защитных пленок (0,004–0,27 мкм). Оценена способность пленок тормозить диффузию кислорода.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: коррозия никеля, ингибирование коррозии, пропинол, деаэрация растворов, токи восстановления, защитные пленки.

KONYAEV B.Y.,Cand. Chemic. Sci., Docent of the Department of Chemistry
Voronezh State Pedagogical University

RESULTS OF LONG-TERM NICKEL CORROSION TESTS IN SULPHURIC ACID SOLUTIONS WITH PROPYNOL ADDITION

ABSTRACT. Cathode currents of regeneration of H^+ (i_H), O_2 (i_O) and nickel corrosion rate are experimentally determined in 0.5, 3.5 and 7 M H_2SO_4 at 20, 60 and 98°C. At 20°C in 0.5 and 3.5 M H_2SO_4 the i_H/i_O ratio is not significant, so a marked decrease of i_H , achieved by adding propynol or a propynol mixture with KI, leads to almost complete suppression of corrosion in deaerated solutions. After 44.5 years of corrosion tests metal losses equaled 0.05 – 0.2 g/m². Protective film thicknesses (0.004 – 0.27 μm) have been calculated using gravimetry data. An ability of films to retard oxygen diffusion has been assessed.

KEY WORDS: nickel corrosion, corrosion inhibition, propynol, solutions' deaeration, reduction currents, protective films.

При коррозии металлов средней активности в аэрированных растворах неокислительных кислот процесс водородной деполяризации (i_H , здесь в единицах плотности тока) лимитируют, как правило, кинетические факторы, а ионизацию кислорода (i_O) ограничивает массоперенос вещества. Поэтому при введении ингибиторов соотношение токов i_H/i_O обычно меняется [1]. Как правило, $i_H / i_H > i_O / i'_O$ (штрихом отмечены соответствующие величины в растворах с добавками). В принципе, могут создаться условия, когда i'_O станет преобладающим в суммарном катодном процессе, тем самым лимитируя защитное действие вводимых веществ.

В таких аспектах процессы коррозии изучались на железе и его сплавах, примеры смены контроля отмечены неоднократно [2–4]. Однако выводы авторов носят лишь качественный или полуквадратный характер. И связана это с экспериментальными трудностями прямого измерения скорости восстановления кислорода (и i_H при небольших величинах коррозии) вследствие её малости, особенно в условиях газовой выделенной водорода.

В работе [5] отмечена малая эффективность добавок пропаргилового спирта (ПС, пропинол) и ПС + KI как ингибиторов коррозии никеля в 0,5 М и 3,5

М H_2SO_4 при невысоких температурах и заметное усиление защитных свойств при 80–98°C. Позже [6] подтверждено предположение, что деаэрация растворов кислоты вкупе с подавлением тока i_H в присутствии указанных выше добавок за счет значительного облагораживания потенциала саморастворяющегося металла приводит к резкому увеличению их защитных свойств.

В публикациях последних лет нам не удалось найти материалы, связанные с обсуждаемыми вопросами.

Количественную информацию о токах i_H , i_O , i'_H , i'_O и их соотношениях как функцию различных внешних факторов кислотной коррозии металлов оптимальнее получить, используя никель. Этому – при всем сходстве коррозионного и электрохимического поведения железа и никеля – благоприятствуют три обстоятельства:

- 1) как правило, $i_H(Fe) \gg i_H(Ni)$, что значительно уменьшает трудности и ошибки определения i_O ;
- 2) вследствие малого газовой выделенной и, соответственно, дополнительного перемешивания растворов при травлении никеля в жестких условиях почти не меняются значения i_O (измеренные на модельном электроде);

3) накапливающиеся при коррозии железа Fe^{3+} -ионы обуславливают появление новой трудноутиваемой составляющей катодного тока.

Поставлены следующие задачи:

а) определить токи i_H и i_O при саморастворении никеля в аэрированных растворах H_2SO_4 в широком интервале температур;

б) то же самое при введении ПС и ПС + KI;

в) исследовать в длительных испытаниях эффективность этих добавок при элиминировании i_O за счет обескислороживания растворов.

Выбор ПС связан с хорошей изученностью особенностей его действия в самых различных условиях травления железа. Из последних работ отметим исследования Н.И. Подобаева и Я.Г. Авдеева [7–12], причем для растворов H_2SO_4 [8, 10, 12] характерны многие параллели с поведением никеля [6].

1. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Использовалась никелевая фольга (примеси в % ($\cdot 10^4$): As – 6, Pb и Zn – по 2, Cu – 200, Cr – 25, S – 1) толщиной 0,1 мм в состоянии поставки. Образцы металла для весовых испытаний были выполнены в виде прямоугольников площадью 10 или 25 cm^2 . Суммарная площадь образцов при исследованиях в обескислороженных ингибированных растворах составляла 200 cm^2 . В электрохимических опытах (измерения потенциалов и потенциостатические исследования) рабочую поверхность изолировали лаком.

Металл химически полировали в ванне состава (объемные доли, %): HNO_3 ($d = 1,4$ г/мл) – 30; CH_3COOH (ледяная) – 34; $(CH_3CO_2)_O$ – 35; HCl (конц.) – 1, затем промывали в воде и ацетоне.

Взвешивание – на микровесах с чувствительностью $1 \cdot 10^{-5}$ г/дел.

Деаэрацию растворов H_2SO_4 (х.ч.) проводили барботированием очищенного азота в сосуде предварительного насыщения: скорость поступления газа ~ 5 л/час, время – 3 часа. При таком режиме концентрация кислорода в жидкости определяется лишь его остаточными количествами в азоте. Технический азот (~ 2% кислорода) последовательно пропускали через сосуды, заполненные медной фольгой в аммиачном

растворе (15–20% NH_3 , 5 ÷ 6% NH_4Cl , остальное – вода; общая длина трубок $l \sim 6$ м), 30%-ной H_2SO_4 ($l \sim 1,5$ м), хромовой смесью и водой (l по ~ 0,75 м). Полнота очистки азота оценена пробой с бесцветным раствором $[Cu(NH_3)_4]OH$: отсутствие окрашивания при барботировании через него газа свидетельствует о ничтожно малой концентрации кислорода ($< 3 \cdot 10^{-5}$ г/л) [13].

При длительных экспозициях металл корродировал в запаянных стеклянных ампулах, объем раствора 200 мл.

Вследствие чрезвычайно малой скорости коррозии никеля в описываемых условиях существенным фактором при измерении потерь металла мог стать неучтен массы даже тончайшей (единицы нм) покровной пленки из продуктов превращений ПС на поверхности металла: искажения результатов могли составить 10 ÷ 50%, особенно в растворах с добавкой KI. Поэтому нами разработана методика удаления этой пленки (последовательная обработка в бутаноле, KOH + $KMnO_4$, $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$ при pH ~ 5,5; подробности в [6]), обеспечивающая потери никеля $\leq 3 \cdot 10^{-3}$ г/м².

2. ОСОБЕННОСТИ КАТОДНОГО ПРОЦЕССА ПРИ КОРРОЗИИ НИКЕЛЯ В РАСТВОРАХ H_2SO_4

Поскольку потенциал коррозии ($E_{корр}$) никеля в разбавленных растворах серной кислоты принимает значения, близкие к нулю вольт (– 0,02 ÷ – 0,12 В в 0,5 и 3,5 М H_2SO_4 при 20–98°C; величины E даны по н.в.э.), постольку скорость травления металла в жестких условиях, обусловленная восстановлением H^+ -ионов, должна быть невелика. В самом деле, принимая, что газы в жидкости и атмосфере над ней ($p(O_2) \sim 21$ кПа, $p(H_2) \sim 0,051$ Па [14]) находятся в равновесии, получаем, к примеру, при 20°C для меньшей из использованных концентраций $E_{O_2, H^+|H_2O} = 1,17$ В и $E_{H^+|H_2} = 0,16$ В.

В общем случае выполняется условие

$$i_{корр} = i_H + i_O \quad (1)$$

Для определения доли кислородной и, соответственно, водородной деполяризации (N_O и N_H , %) в суммарном катодном процессе на никеле при указанных в табл. 1 условиях мы использовали измерения предельного диффузионного тока кислорода i_{pO_2} на модельном электроде из слабо платинированной платины (сходные результаты получены также для меди).

Корректность измерений обусловлена тем, что:

а) модельная и рабочие системы были одинаковы по геометрическим параметрам;

б) восстановление окислителя протекало в диффузионном режиме: по измерениям на вращающихся дисках кинетический контроль процесса не сказывается и при гораздо больших скоростях подвода вещества к Ni- и Pt-поверхностям;

в) электродный процесс соответствует уравнению:



т.к. на платинированной платине пероксид водорода не образуется [15], а на никеле, по нашим данным, его выход составляет лишь 0,01–0,02 от теоретически возможного.

Таким образом, основная погрешность использованной методики расчета N_O связана не с незнанием точного числа электронов процесса восстановления кислорода, а с трудностями соблюдения одинаковости условий диффузии вещества к поверхности металла: приведенные в табл. 1 расчетные величины для N_O в жестких условиях травления никеля (0,5 М H_2SO_4 при 98°C; 3,5 и 7 М H_2SO_4 при 60 и 98°C) конечно же занижены из-за перемешивания приповерхностного слоя жидкости выделяющимся водородом.

Таблица 1

Характеристики кислородной деполяризации при коррозии никеля в 0,5 ÷ 7 М H₂SO₄; i в А/м²; N_O в %. Площадь образцов 10 см²

c(H ₂ SO ₄), моль/л	20,0°C			60,0°C			98°C		
	$i_{O_2} \cdot 10$	$i_{корр} \cdot 10$	N_O	$i_{O_2} \cdot 10$	$i_{корр} \cdot 10$	N_O	$i_{O_2} \cdot 10$	$i_{корр} \cdot 10$	N_O
0,50	2,0	2,1	95	6,0	6,3	93	6	12,5	~ 50
3,50	0,8	1,3	~ 60	3	12	~ 25	3	82	~ 4
7,00	~ 0,3	1,9	~ 16	~ 1,6	26	~ 6	~ 2	170	~ 1

Результаты измерений демонстрируют превалирующую роль кислородной деполяризации при коррозии никеля в разбавленных растворах серной кислоты. Даже при 98°C в 0,5 М H₂SO₄ токи i_O и i_H сравнимы по величине.

Парадоксальная на первый взгляд малость этих токов в растворах кислоты небольшой и средней концентрации при невысоких температурах даже ввела в заблуждение авторов [16], приписавших наступлению

пассивного состояния отсутствие ощутимых потерь металла в 48%-ной H₂SO₄ (~ 6,8 моль/л).

Указанные закономерности саморастворения никеля и особенности соединений ацетиленового ряда как ингибиторов коррозии [5, 8, 10–12] позволяют объяснить тот факт, что добавки ПС могут эффективно замедлять растворение металла либо в условиях превалирования доли N_H (повышенные температуры, H₂SO₄ достаточно высокой концентрации) [5], либо при деаэрации среды [6].

3. КОРРОЗИОННЫЕ ИСПЫТАНИЯ В ИНГИБИРОВАННЫХ РАСТВОРАХ

В этом разделе рассмотрены закономерности поведения никеля в обескислороженных растворах H₂SO₄ при варьировании состава и концентрации добавок ингибиторов в условиях длительных испытаний (в т.ч. свыше 44 лет).

Данные о коррозии металла и средних толщинах покровных пленок $h_{пл}$ представлены в табл. 2. Расчет толщин сделан, исходя из того, что фактор шероховатости поверхности никеля равен двум, а плотность вещества пленки – 1,5 г/см³.

Таблица 2

Характеристики потерь металла $\Delta m \cdot 10^2$ (Δm в г/м²) и толщины покровной пленки на никеле в обескислороженных растворах H₂SO₄ с добавкой ПС и композиции ПС + KI при комнатной температуре

Состав раствора, моль/л			Экспозиция металла в растворе τ , суток					Толщина $h_{пл}$ при $\tau = \tau_{макс}$, НМ
H ₂ SO ₄	ПС	KI	83,3	333,3	666,7	2750	16250	
0,5	10 ⁻³	—	—	4–5	4–5	4–5	—	—
0,5	10 ⁻³	10 ⁻⁴	—	4–5	4–5	4–5	10–20	~ 4
0,5	10 ⁻²	—	—	—	4–5	4–5	10–15	~ 6
0,5	10 ⁻¹	—	1–2	1–2	1–2	1–2	~ 5	< 4
0,5	10 ⁻¹	10 ⁻²	—	1–2	2–3	2–3	10–20	~ 8
3,5	10 ⁻²	—	1–2	1–2	~ 2	~ 2	~ 10	~ 4
3,5	10 ⁻¹	—	1–2	—	1–2	~ 2	—	—
3,5	10 ⁻¹	10 ⁻²	—	3–4	4–5	~ 8	~ 140	~ 2,7·10 ²

Экспериментальный материал и результаты, содержащиеся в работах [5, 8, 10–12], позволяет сделать следующие выводы:

1. Смещение на 0,2 ÷ 0,3 В потенциала коррозии никеля добавками, содержащими ПС, практически полностью подавляет катодный процесс восстановления H⁺-ионов: уменьшение его скорости составляет 5 порядков величины, в сравнении же с величинами коррозии в аэрированных растворах H₂SO₄, соответственно, еще больше (см. параметры $i_{корр}$ и N_O в табл. 1 при 20°C).

2. Защитная пленка, столь эффективно уменьшающая i_H , снижает скорость транспорта кислорода к поверхности металла в совершенно иной мере. Плотность предельного тока диффузии в чистой кислоте и в ингибированных ПС и ПС + KI растворах различаются лишь на первые десятки процентов (ср., например,

данные табл. 1 и характеристики катодных кривых при 60°C [5]. Результаты при 20°C аналогичны).

Именно по этой причине ПС и композиции ПС + KI малоэффективны как ингибиторы коррозии никеля в нежестких условиях травления металла [5]. Малость защитного действия ПС характерна также для коррозии железа в растворах H₂SO₄ [10–12], но факторы, ответственные за это, авторами, к сожалению, не обсуждаются.

3. Однако и небольшая в абсолютных цифрах блокировка поверхности никеля от подвода кислорода к металлу тоже свидетельствует, если учесть ничтожно малые толщины покровных слоев, о ее хороших чисто механических барьерных свойствах.

Этот тезис подтверждают измерения токов на вращающемся дисковом Ni-электроде в аэрированной 0,5 М H₂SO₄ с добавкой 0,01 моль/л ПС. Величина i_O при

катодных потенциалах – на 0,05–0,1 В отрицательнее $E_{корр}$ и заметно возрастает лишь при малых оборотах диска (измерения проведены при $\omega = 1 \div 25$ об/с). Уже при $\omega > 2$ об/с кривая $i = f(\sqrt{\omega})$ почти параллельна оси $\sqrt{\omega}$. В отличие от прямолинейной зависимости, полученной в кислоте без добавки, здесь тангенс угла наклона к оси ω равен $\sim 0,99 \text{ А} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{об}^{-0,5} \cdot \text{с}^{-0,5}$.

4. Относительно толстая, видимая невооруженным глазом пленка, образовавшаяся при больших экспозициях в 3,5 М H_2SO_4 с добавкой ПС + KI, менее эффективна. Деструктивные явления – возникновение мути, изменения цвета, запаха – заметны и в растворе.

5. Значительное облагораживание $E_{корр}$ никеля в растворах, содержащих ПС и ПС + KI, является предпосылкой развития местной, в т.ч. и питтинговой коррозии. Тем не менее в условиях, приведенных в табл. 2, местное травление никеля визуально не наблюдалось, хотя $\Delta E_{корр} \sim$ втрое больше, чем для железа (см. [11]).

Однако оно зафиксировано в некоторых контрольных опытах при повышенной температуре. При 60°C в кислоте обеих концентраций с добавкой 0,1 моль/л ПС коррозия равномерна при всех исследованных экспозициях (до 16000 часов). В 3,5 М H_2SO_4 + 0,1 М ПС + 0,01 М KI мелкие пятна и даже язвы наблюдались на отдельных образцах никеля при длительной выдержке (свыше 8000 часов). При 98°C время начального равномерного травления металла короче: 8000–12000 часов для 0,5 М H_2SO_4 и < 12000 часов для 3,5 М H_2SO_4 с добавками. При этой температуре из-за развития язвенной коррозии потери образцов металла в параллельных испытаниях могли отличаться на дватри порядка.

Причиной уменьшения защитных свойств кроющихся пленок на отдельных участках поверхности никеля при длительных испытаниях наверняка является их старение, деструкция, связанная в том числе и с постепенно происходящими химическими изменениями в растворе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Антропов Л.И. О механизме действия ингибиторов кислотной коррозии / Л.И. Антропов // Защита металлов. – 1966. – Т. 2. – № 3. – С. 279–289.
2. Анощенко И.П. О кинетике растворения железа в шестинормальной серной кислоте в присутствии кислорода и некоторых других добавок / И.П. Анощенко // Тр. Новочерк. политехн. ин-та. – 1959. – Т. 72. – С. 67–78.
3. Базезин С.А. Исследование защитного действия ингибиторов коррозии стали в соляной кислоте в зависимости от температуры, давления и концентрации кислоты / С.А. Базезин, Н.И. Подобаев, Ф.К. Курбанов // Защита металлов. – 1965. – Т. 1. – № 3. – С. 337–340.
4. Водянова Г.П. Коррозия нержавеющей стали 1X18H9T в растворах соляной кислоты : дисс. ... канд. хим. наук / Г.П. Водянова. – Воронеж : ВГУ, 1972. – 120 с.
5. Хитров В.А. О защитном действии пропаргилового спирта при коррозии никеля в серной кислоте / А.В. Хитров, Б.Я. Коняев // Защита металлов. – 1967. – Т. 3. – № 2. – С. 184–186.
6. Коняев Б.Я. О торможении коррозии никеля добавками пропаргилового спирта в деаэрированных растворах серной кислоты / Б.Я. Коняев // Защита металлов. – 1978. – Т. 14. – № 3. – С. 353–355.
7. Подобаев Н.И. Особенности действия пропаргилового спирта и пропаргилхлорида на железный электрод в минеральных кислотах / Н.И. Подобаев, Я.Г. Авдеев // Защита металлов. – 2000. – Т. 36. – № 2. – С. 206–210.
8. Подобаев Н.И. Влияние некоторых анионов и ингибиторов в смеси с пропаргильным спиртом на электродные реакции и коррозию стали в серной кислоте / Н.И. Подобаев, Я.Г. Авдеев // Защита металлов. – 2000. – Т. 36. – № 3. – С. 283–290.
9. Подобаев Н.И. Влияние некоторых анионов и ингибиторов в смеси с пропаргильным спиртом на электродные реакции и коррозию стали в серной кислоте / Н.И. Подобаев, Я.Г. Авдеев // Защита металлов. – 2001. – Т. 37. – № 1. – С. 19–23.
10. Подобаев Н.И. Влияние температуры и времени на кислотную коррозию стали в присутствии ингибиторов ацетиленоводного ряда / Н.И. Подобаев, Я.Г. Авдеев // Защита металлов. – 2001. – Т. 37. – № 6. – С. 588–592.
11. Подобаев Н.И. Влияние молекулярной структуры ацетиленовых соединений на кинетику электродных реакций железа в соляной и серной кислотах / Н.И. Подобаев, Я.Г. Авдеев // Защита металлов. – 2002. – Т. 38. – № 1. – С. 51–55.
12. Подобаев Н.И. Ацетиленовые соединения как ингибиторы кислотной коррозии железа. Обзор / Н.И. Подобаев, Я.Г. Авдеев // Защита металлов. – 2004. – Т. 40. – № 1. – С. 11–18.
13. Ефимина Б.Г. Газовый анализ / Б.Г. Ефимина. – М. : Госхимиздат, 1955. – С. 269.
14. Жук Н.П. Курс теории коррозии и защиты металлов / Н.П. Жук. – М. : Металлургия. – 1976. – 472 с.
15. Некрасов Л.Н. Определение порядка реакции электровосстановления кислорода на платине / Л.Н. Некрасов, Т.К. Золотарева // Электрохимия. – 1968. – Т. 4. – № 6. – С. 864–867.
16. Паршутин В.В. Влияние среды на коррозионное и электрохимическое поведение никеля / В.В. Паршутин, Н.Л. Богдашкина, Г.П. Чернова // Защита металлов. – 2007. – Т. 43. – № 1. – С. 64–70.