

А. Г. Тюрин, А. И. Бирюков

ДИАГРАММА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ СТАЛИ Ст.3 В СИЛЬНОКИСЛЫХ СУЛЬФАТНЫХ РАСТВОРАХ

Ключевые слова: диаграммы потенциал – рН, сталь Ст.3, коррозия стали в сильноокислых сульфатных растворах.

Уточнена диаграмма потенциал – рН системы $H_2SO_4 - H_2O$ при 25°C. Построена диаграмма электрохимического равновесия стали Ст.3 в кислых сульфатных растворах. Обсуждаются особенности коррозии стали и состав солевых пленок.

Keywords: diagram of potential – pH, steel St.3, corrosion steel in strong acid sulphate solutions.

Updated diagram of potential – pH of the system $H_2SO_4 - H_2O$ at 25°C. Built diagram of electrochemical equilibrium began to steel St.3 in the acid sulphate solutions. Specifics are discussed of the corrosion of steel and the salt films.

Введение

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

В соответствии с ГОСТ 380-94, сталь Ст.3 имеет следующий химический состав (мас. %): 0,2 С, 0,5 Мн, 0,2 Si, ост. Fe. В стали обнаружены фазы: феррит (α – фаза (Fe)), цементит (Fe, Mn)₃C. При анализе коррозионно-электрохимического поведения стали следует учитывать в качестве самостоятельных фаз также неметаллические включения: сульфидные MnS и оксидные SiO₂. Таким образом, общая диаграмма электрохимического равновесия стали Ст.3 должна включать в себя как составляющие равновесные диаграммы потенциал – рН для всех возможных фазовых составляющих стали: феррита, цементита, включений сульфида марганца и кремнезема.

Результаты и их обсуждение

Диаграммы электрохимического равновесия сероводорода (H₂S) и сульфида марганца (MnS) в воде были построены в работе [2]. В настоящей работе дополнительно учтена возможность существования в водном растворе тетратионат-ионов (S₄O₆²⁻). В сильноокислых сульфатных растворах (табл. 1) при различных рН и потенциалах возможно существование молекул сероводородной кислоты (H₂S), серы (S_(ромб)), тетратионат-ионов (S₄O₆²⁻), сернистой кислоты (H₂SO₃), гидросульфат-ионов (HSO₄⁻) и персульфат-ионов (S₂O₈²⁻).

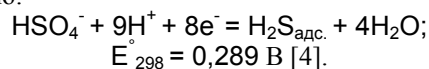
Массовые проценты серной кислоты в воде были пересчитаны на молярность по справочным данным [3], рН растворов определяли экспериментально.

Как видно из диаграмм электрохимического равновесия сульфида марганца [2], включения MnS неустойчивы в кислых средах и активно растворяются при потенциалах коррозии стали (рис.1). Наоборот, оксидные включения кремнезема (SiO₂) в этих условиях термодинамически устойчивы [1].

Таблица 1 – Физико-химические свойства сильноокислых сульфатных растворов при комнатной температуре

Мас. % H ₂ SO ₄	10	20	30	40	50
Моляр - ность С H ₂ SO ₄ , моль/л	1,075	2,33	3,75	5,35	7,11
рН	0,2	- 0,28	- 0,67	- 0,95	- 1,1
Мас. % H ₂ SO ₄	60	70	80	90	95
Моляр - ность С H ₂ SO ₄ , моль/л	9,17	11,5	14,1	16,5	17,75
рН	- 1,3	- 1,4	- 1,55	- 1,66	- 1,71

Экспериментальные значения потенциалов коррозии стали Ст.3 (рис. 1) и рН (табл.1) в сернокислых растворах приходятся на область устойчивости сероводородной кислоты на диаграмме потенциал – рН системы H₂SO₄ – H₂O. Поэтому, наряду с водородным электродом, при коррозии стали в сильноокислых сульфатных растворах необходимо учитывать катодную реакцию:



Анализируя процессы осадкообразования на стали в средах, содержащих сероводород, автор [5] выделяет как предполагаемые продукты коррозии железа пирит или марказит (FeS₂), макинавит (FeS_{1-x}), пиретит (Fe_{1-x}S, или FeS_x), грейгит или смитит (Fe₃S₄) и канзит (Fe₉S₈). На диаграмме состояния железо – сера [6] при низких температурах реализуются фазовые равновесия Fe(α) ↔ FeS(пиретит); FeS_{1,105}(пиретит) ↔ FeS₂(марказит); FeS₂(марказит) ↔ S(ромб.). Фаза FeS_x(пиретит) при комнатной температуре имеет область нестехиометрии (от 1 до 1,105). Таким образом, макинавит (FeS_{1-x}), грейгит или смитит (Fe₃S₄) и

канзит (Fe_9S_8) в системе $\text{Fe} - \text{S}$ не существуют как термодинамически устойчивые фазы. Стандартные энергии Гиббса образования соединений из элементов стали Ст.3 при 25°C приведены в табл. 2.

Термодинамические свойства феррита описывали в рамках обобщенной модели «регулярного» раствора [10]. Энергетические параметры модели для компонентов твердого раствора с решеткой о.ц.к. (α – фаза (Fe)) приводятся в работе [1].

Активности компонентов ферритной фазы стали Ст.3 при 25°C составляют: $a_{\text{Fe}(\alpha)} \approx 0,985$; $a_{\text{Mn}(\alpha)} \approx 0,0247$; $a_{\text{Si}(\alpha)} \approx 4,0 \cdot 10^{-26}$ (стандартное состояние – чистый компонент с о.ц.к решеткой).

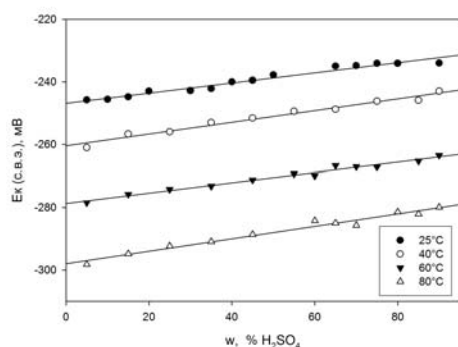


Рис. 1 – Потенциалы коррозии стали Ст.3 в сернокислых растворах при температурах 25 – 80°C

Таблица 2 – Стандартные энергии Гиббса образования соединений из элементов при 25°C [1,4,7]

Соединение	$-\Delta_f G^\circ_{298}$, кДж/моль	Соединение	$-\Delta_f G^\circ_{298}$, кДж/моль
Fe_3O_4	1020,233	Fe_2SiO_4	1375,933
Fe_2O_3	744,224	MnSiO_3	1240,830
FeO_2	360,000*	Mn_2SiO_4	1539,820
MnFe_2O_4	1125,075	Fe_3C	-18,793
MnO	362,770	Mn_3C	-5,312
Mn_3O_4	1281,955	MnS	209,300
Mn_2O_3	879,280	MnS_2	208,370
MnO_2	465,370	$\text{FeS}_{\text{(пиретит)}}$	100,787
Mn_2O_7	262,940	FeS_2	128,412
SiO_2	805,067	$\text{FeS}_{1,105\text{(пиретит)}}$	106,765**

* – уравнение регрессии [8];

** – формула Лагранжа для $\Delta_f G^\circ_{298}(\text{FeS}_x)$ [9].

Энергии Гиббса фазовых превращений веществ при переходе их в α – фазу (Fe) приведены в работе [11].

Активности карбидов, компонентов цементита $(\text{Fe}, \text{Mn})_3\text{C}$, приняты равными их мольным долям (идеальное приближение). Это допущение достаточно корректно, поскольку экспериментальные данные об активностях компонентов в смешанных карбидах отсутствуют, а их изменение в пределах порядка величин мало сказывается на значениях соответствующих электродных потенциалов.

Результаты расчетов диаграммы электрохимического равновесия стали Ст.3 в

сильнокислых сульфатных растворах при 25°C представлены на рис. 2 и 3.

На диаграмме потенциал – pH системы феррит Ст.3 – $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C в кислых средах (рис. 2) можно выделить 28 областей преобладания: I – феррит Ст. 3 (α – фаза (Fe)) + H_2S ; II – α – фаза (Fe) + H_2S , Mn^{2+} ; III – α – фаза (Fe) + SiO_2 + H_2S , Mn^{2+} ; IV – FeS_x (пиретит) + SiO_2 + $\text{C}(\text{г.р.})$ + Mn^{2+} ; V – SiO_2 + $\text{C}(\text{г.р.})$ + H_2S , Mn^{2+} , Fe^{2+} ; VI – FeS_2 + SiO_2 + $\text{C}(\text{г.р.})$ + Mn^{2+} ; VII – $\text{S}(\text{ромб.})$ + SiO_2 + $\text{C}(\text{г.р.})$ + Mn^{2+} , Fe^{2+} ; VIII – $\text{S}(\text{ромб.})$ + SiO_2 + Mn^{2+} , Fe^{2+} ; IX, X – FeS_2 + SiO_2 + Mn^{2+} ; XI – Fe_2O_3 + SiO_2 + $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$, Mn^{2+} ; XII – SiO_2 + $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$, Mn^{2+} , Fe^{2+} ;

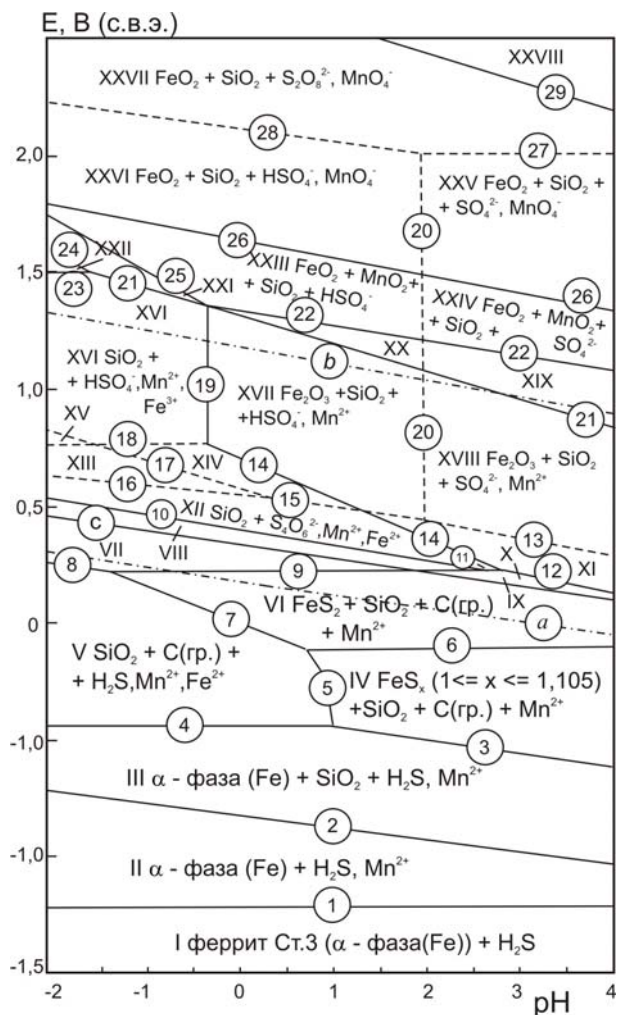


Рис. 2 – Диаграмма E – pH системы феррит стали Ст.3 – $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C , 1 бар (воздух) и $a_{\text{SO}_4^{2-}} = 1$ моль/л, $a_{\text{Mn}^{2+}} = 10^{-3}$ моль/л и $a_{\text{Fe}^{2+}} = 1$ моль/л (негидратированная форма оксидов)

XIII – SiO_2 + H_2SO_3 , Mn^{2+} , Fe^{2+} ; XIV – SiO_2 + HSO_4^- , Mn^{2+} , Fe^{2+} ; XV – SiO_2 + H_2SO_3 , Mn^{2+} , Fe^{3+} ; XVI – SiO_2 + HSO_4^- , Mn^{2+} , Fe^{3+} ; XVII – Fe_2O_3 + SiO_2 + HSO_4^- , Mn^{2+} ; XVIII – Fe_2O_3 + SiO_2 + SO_4^{2-} , Mn^{2+} ; XIX – Fe_2O_3 + MnO_2 + SiO_2 + SO_4^{2-} ; XX – Fe_2O_3 + MnO_2 + SiO_2 + HSO_4^- ; XXI – MnO_2 + SiO_2 + HSO_4^- , Fe^{3+} ; XXII – SiO_2 + HSO_4^- , Mn^{3+} , Fe^{3+} ; XXIII – FeO_2 + MnO_2 + SiO_2 + HSO_4^- ; XXIV – FeO_2 + MnO_2 + SiO_2 + SO_4^{2-} ; XXV – FeO_2 + SiO_2 + SO_4^{2-} , MnO_4^- ; XXVI – FeO_2 + SiO_2 + HSO_4^- , MnO_4^- ; XXVII –

Пунктирные линии между областями отвечают равновесиям между компонентами одной фазы (водного раствора), сплошные – между компонентами разных фаз. Область I – это область термодинамической устойчивости (иммунности) феррита стали Ст.3 и сероводородной кислоты. Область II – область селективной коррозии марганца, область III – селективной коррозии марганца и кремния в феррите. Область V – область общей коррозии железа, марганца и кремния в α -фазе (Fe) и устойчивости углерода (графита), кремнезема (SiO_2) и сероводородной кислоты (H_2S).

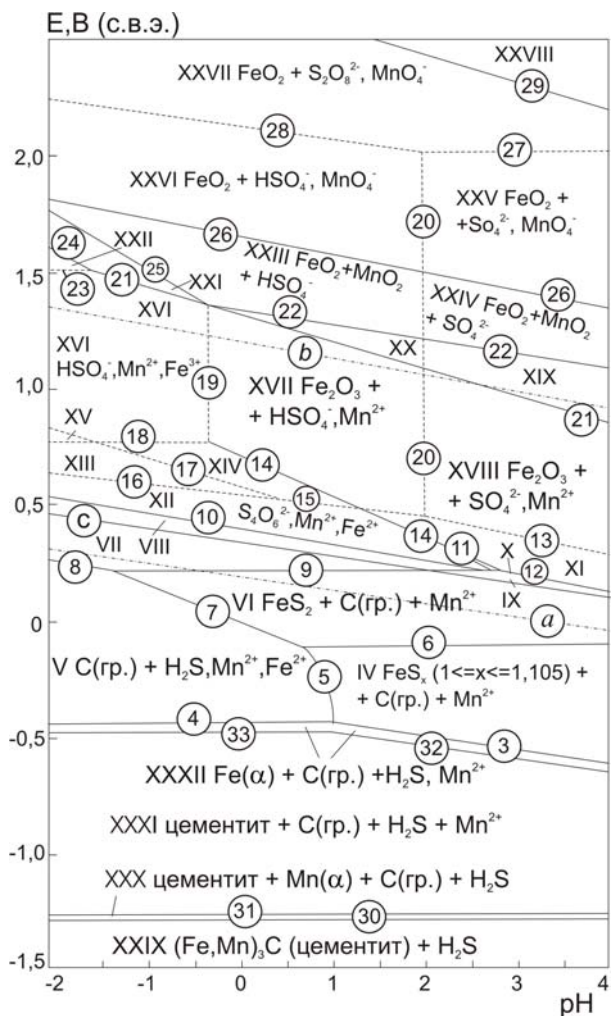


Рис. 3 - Диаграмма E – pH системы цементит $(\text{Fe,Mn})_3\text{C} - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C, 1 бар (воздух) и $a_{\text{SO}_4^{2-}} = 1$ моль/л, $a_{\text{Mn}^{2+}} = 10^{-3}$ моль/л и $a_{\text{Fe}^{2+}} = 1$ моль/л (негидратированная форма оксидов)

Аналогичные выводы можно сделать по диаграмме электрохимического равновесия цемента (рис. 3). Области IV – XXVIII соответствуют этим же областям на рис. 2, только на них в качестве равновесной фазы отсутствует кремнезем (SiO_2): кремния нет в составе $(\text{Fe}, \text{Mn})_3\text{C}$. Дополнительные области XXIX – XXXII отвечают равновесиям с участием смешанного карбида. Фазовые равновесия с участием цемента являются метастабильными, так как он

Вопрос участия сероводорода в катодном процессе на железе и формирования на нем фазовой пленки FeS в кислых сульфатных растворах получил экспериментальное подтверждение в работе [12]. Давно известно [13], что на поверхности активно растворяющегося железа в растворах серной кислоты при высоких концентрациях наблюдается образование солевых пленок. А. М. Сухотин связывает это с кристаллами соли $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ [13]. Анализируя зависимость скорости коррозии железа от концентрации серной кислоты при 20°C, Н. Д. Томашов [14] отмечает два максимума скорости коррозии. Первый (большой) наблюдается при ~ 50% H_2SO_4 , снижение скорости коррозии в 70 – 100%-ной H_2SO_4 определяется оксидной пассивацией – окислительным пассивирующим действием концентрированной H_2SO_4 . Второй (небольшой) максимум коррозии и последующее снижение коррозии в серной кислоте с избытком SO_3 (олеуме) Томашов Н. Д. истолковывает как «разрушение оксидных пассивных пленок и последующее возникновение сульфатных или сульфидных пленок» [14].

Все так, но все наоборот. Как следует из диаграммы электрохимического равновесия стали Ст.3 в сернокислых растворах (рис. 2 и 3), самопроизвольная оксидная или сульфатная пассивация стали при ее потенциалах коррозии (рис. 1) термодинамически невозможна. За счет протекания катодных реакций рН среды (табл.1) на поверхности металла возрастает, и система из области V активного растворения стали переходит через активно-пассивное состояние (линию 5) в область сульфидной пассивности IV.

Эксперименты [15] показали, что пленки сульфида представляют собой двухфазную смесь пиретита (FeS_x) и марказита (FeS_2). Слой сульфида железа, прилегающий к поверхности металла, отличается высокой плотностью. В соответствии с диаграммой потенциал – $\text{pH Fe} - \text{H}_2\text{S} - \text{H}_2\text{O}$ [9] и рис. 2 и 3 – это стехиометрический FeS . Последующие слои пиретита, обладая дефектной структурой (x увеличивается от 1 до 1,105 [6]), способствует легкому проникновению агрессивных компонентов среды: молекул воды хлор- и сульфат-ионов [15]. В зависимости от условий опытов скорость общей коррозии стали Ст.3 с сульфидной пленкой в 5 – 20 раз ниже скорости с чистой поверхности [5]. Как правило, сульфидные пленки в промышленных нефтепромысловых средах не служат эффективной защитой черного металла.

В олеуме коррозионный потенциал стали возрастает. В этих условиях (область XVII на рис. 2

и 3) создаются термодинамические условия для оксидной пассивации поверхности стали и более эффективной защиты металла от коррозии.

Выводы

1) Уточнена диаграмма потенциал – pH системы $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$. Показано, что в условиях саморастворения стали Ст.3 в сильноокислых сульфатных растворах, наряду с водородным электродом, необходимо учитывать катодную реакцию: $\text{HSO}_4^- + 9\text{H}^+ + 8\text{e}^- = \text{H}_2\text{S}_{\text{адс.}} + 4\text{H}_2\text{O}$.

2) Построена диаграмма электрохимического равновесия стали Ст.3 в кислых сульфатных растворах. Показано, что в этих условиях сталь самопроизвольно может подвергаться сульфидной, а не сульфатной и/или оксидной пассивации.

Литература

1. 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.
2. Тюрин, А. Г. Термодинамика химической и электрохимической устойчивости коррозионно-активных неметаллических включений / А. Г. Тюрин, И. Ю. Пышминцев, И. В. Костицына, И. В. Зубкова // Защита металлов. – 2007. – т.43, №1. – с. 39 – 49.
3. Лурье, Ю. Ю. Справочник по аналитической химии / Ю. Ю. Лурье. – М.: Химия, 1979. – 480 с.
4. Справочник по электрохимии: под ред. А. М. Сухотина. – Л.: Химия, 1981. – 488 с.
5. Завьялов, В. В. Проблемы эксплуатационной надежности трубопроводов на поздней стадии разработки месторождений / В. В. Завьялов. – М.: ОАВ «ВНИИОЭНГ», 2005. – 332 с.
6. Диаграммы состояния двойных систем на основе железа: справ. изд.: О. Кубашевски. – М.: Металлургия, 1985. – 184 с.
7. Рузинов, Л. П. Равновесные превращения металлургических реакций: справ. изд. / Л. П. Рузинов, Б. С. Гуляницкий. – М.: Металлургия, 1975. – 416 с.
8. Nikolaychuk, P. A. The analysis of standard Gibbs energies of formation of MeO_2 type oxides of fourth period d-elements / P. A. Nikolaychuk, A. G. Tyurin // Abstracts of the XVIII International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia: Vol.2. – Samara: Samara State Technical University, 2011 – P. 17 – 18.
9. Тюрин, А. Г. Диаграммы химической и электрохимической устойчивости железоуглеродистых сплавов в водных средах, содержащих сероводород / А.Г. Тюрин, И. В. Костицына, Д. А. Мананников, В. П. Паршуков // Фундаментальные и прикладные проблемы науки. Т.2. – Материалы VI Международного симпозиума. – М.: Изд-во РАН, 2011. – с.234 – 241.
10. Тюрин, А. Г. К термодинамике молекулярных и ионных растворов / А. Г. Тюрин // Известия РАН. Металлы, 1993, №2. – с. 48 – 56.
11. Могутнов, Б. М. Термодинамика сплавов железа / Б. М. Могутнов, И. А. Томилин, Л. А. Шварцман. – М.: Металлургия, 1984. – 208 с.
12. Подобаев, Н. И. Об участии сероводорода в катодном процессе на железе в кислых растворах / Н. И. Подобаев, О. Г. Баринов // Защита металлов, 2000, Т.36, №2. – с. 203 – 205.
13. Сухотин, А. М. Физическая химия пассивирующих пленок на железе / А. М. Сухотин. – Л.: Химия, 1989. – 320 с.
14. Томашов, Н. Д. Теория коррозии и коррозионностойкие конструкционные сплавы / Н. Д. Томашов, Г. П. Чернова. – М.: Металлургия, 1986. – 359 с.
15. Гутман, Э. М. Защита газопроводов нефтяных промыслов от сероводородной коррозии / Э. М. Гутман, М. Д. Гетманский, О. В. Кланчук, Л. Е. Кригман. – М.: Недра, 1988. – 200 с.