

Введение Универсальной моделью для определения поверхностных фаз при коррозии сплавов являются диаграммы потенциал – pH. 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 C, 0,5 Mn, 0,2 Si, ост. Fe. В стали обнаружены фазы: феррит ( $\alpha$  – фаза (Fe)), цементит (Fe, Mn)<sub>3</sub>C. При анализе коррозионно-электрохимического поведения стали следует учитывать в качестве самостоятельных фаз также неметаллические включения: сульфидные MnS и оксидные SiO<sub>2</sub>. Таким образом, общая диаграмма электрохимического равновесия стали Ст.3 должна включать в себя как составляющие равновесные диаграммы потенциал – pH для всех возможных фазовых составляющих стали: феррита, цементита, включений сульфида марганца и кремнезема. Результаты и их обсуждение

Диаграммы электрохимического равновесия сероводорода (H<sub>2</sub>S) и сульфида марганца (MnS) в воде были построены в работе [2]. В настоящей работе дополнительно учтена возможность существования в водном растворе тетрагидрат-ионов (S<sub>4</sub>O<sub>6</sub><sup>2-</sup>). В сильноокислых сульфатных растворах (табл. 1) при различных pH и потенциалах возможно существование молекул сероводородной кислоты (H<sub>2</sub>S), серы (S(ромб)), тетрагидрат-ионов (S<sub>4</sub>O<sub>6</sub><sup>2-</sup>), сернистой кислоты (H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>), гидросульфат-ионов (HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>) и персульфат-ионов (S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>). Массовые проценты серной кислоты в воде были пересчитаны на молярность по справочным данным [3], pH 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 (SiO<sub>2</sub>) в этих условиях термодинамически устойчивы [1].

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

| Мас. % H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>                   | 10    | 20   | 30   | 40   | 50   |
|---------------------------------------------------------|-------|------|------|------|------|
| Моляр - ность С H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , моль/л | 1,075 | 2,33 | 3,75 | 5,35 | 7,11 |
| pH                                                      | 0,2   | 0,28 | 0,67 | 0,95 | 1,1  |

  

| Мас. % H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>                   | 60   | 70   | 80   | 90   | 95    |
|---------------------------------------------------------|------|------|------|------|-------|
| Моляр - ность С H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , моль/л | 9,17 | 11,5 | 14,1 | 16,5 | 17,75 |
| pH                                                      | 1,3  | 1,4  | 1,55 | 1,66 | 1,71  |

Экспериментальные значения потенциалов коррозии стали Ст.3 (рис. 1) и pH (табл.1) в серноокислых растворах приходятся на область устойчивости сероводородной кислоты на диаграмме потенциал – pH системы H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – H<sub>2</sub>O. Поэтому, наряду с водородным электродом, при коррозии стали в сильноокислых сульфатных растворах необходимо учитывать катодную реакцию: HSO<sub>4</sub><sup>-</sup> + 9H<sup>+</sup> + 8e<sup>-</sup> = H<sub>2</sub>S<sub>адс.</sub> + 4H<sub>2</sub>O; E°<sub>298</sub> = 0,289 В [4]. Анализируя процессы осадкообразования на стали в средах, содержащих сероводород, автор [5] выделяет как предполагаемые продукты коррозии железа пирит или марказит (FeS<sub>2</sub>), макинавит (FeS<sub>1-x</sub>), пиретит (Fe<sub>1-x</sub>S, или FeS<sub>x</sub>), грейгит или смитит (Fe<sub>3</sub>S<sub>4</sub>) и канзит (Fe<sub>9</sub>S<sub>8</sub>). На диаграмме состояния железо – сера [6] при низких температурах реализуются фазовые равновесия Fe( $\alpha$ ) ↔ FeS(пиретит); FeS<sub>1,105</sub> (пиретит) ↔ FeS<sub>2</sub> (марказит); FeS<sub>2</sub> (марказит) ↔ S (ромб.). Фаза FeS<sub>x</sub> (пиретит)

при комнатной температуре имеет область нестехиометрии (от 1 до 1,105). Таким образом, макинавит ( $\text{FeS}_{1-x}$ ), грейгит или смитит ( $\text{Fe}_3\text{S}_4$ ) и канзит ( $\text{Fe}_9\text{S}_8$ ) в системе Fe – 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. ( $\alpha$  – 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 |
|--------------------------------|--------------------------------------|
| $\text{Fe}_3\text{O}_4$        | 1020,233                             |
| $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$      | 1375,933                             |
| $\text{Fe}_2\text{O}_3$        | 744,224                              |
| $\text{MnSiO}_3$               | 1240,830                             |
| $\text{FeO}_2$                 | 360,000*                             |
| $\text{Mn}_2\text{SiO}_4$      | 1539,820                             |
| $\text{MnFe}_2\text{O}_4$      | 1125,075                             |
| $\text{Fe}_3\text{C}$          | -18,793                              |
| $\text{MnO}$                   | 362,770                              |
| $\text{Mn}_3\text{C}$          | -5,312                               |
| $\text{Mn}_3\text{O}_4$        | 1281,955                             |
| $\text{MnS}$                   | 209,300                              |
| $\text{Mn}_2\text{O}_3$        | 879,280                              |
| $\text{MnS}_2$                 | 208,370                              |
| $\text{MnO}_2$                 | 465,370                              |
| $\text{FeS}$ (пиретит)         | 100,787                              |
| $\text{Mn}_2\text{O}_7$        | 262,940                              |
| $\text{FeS}_2$                 | 128,412                              |
| $\text{SiO}_2$                 | 805,067                              |
| $\text{FeS}_{1,105}$ (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  $\alpha$  – 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 сильноокислых 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 ( $\alpha$  – фаза (Fe)) +  $\text{H}_2\text{S}$ ; II –  $\alpha$  – фаза (Fe)) +  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ; III –  $\alpha$  – фаза (Fe)) +  $\text{SiO}_2$  +  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ; IV –  $\text{FeS}_x$  (пиретит) +  $\text{SiO}_2$  + C(гр.) +  $\text{Mn}^{2+}$ ; V –  $\text{SiO}_2$  + C(гр.) +  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ; VI –  $\text{FeS}_2$  +  $\text{SiO}_2$  + C(гр.) +  $\text{Mn}^{2+}$ ; VII – S(ромб.) +  $\text{SiO}_2$  + C(гр.) +  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ; VIII – S(ромб.) +  $\text{SiO}_2$  +  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ; IX, X –  $\text{FeS}_2$  +  $\text{SiO}_2$  +  $\text{Mn}^{2+}$ ; XI –  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  +  $\text{SiO}_2$  +  $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ; XII –  $\text{SiO}_2$  +  $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ; 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  $a = 1$  моль/л,  $a = 10^{-3}$  моль/л и  $a = 1$  моль/л (негидратированная форма оксидов) XIII –  $\text{SiO}_2$  +  $\text{H}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ; XIV –  $\text{SiO}_2$  +  $\text{HSO}_4^-$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ; XV –  $\text{SiO}_2$  +  $\text{H}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ; XVI –  $\text{SiO}_2$  +  $\text{HSO}_4^-$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ; XVII –  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  +  $\text{SiO}_2$  +  $\text{HSO}_4^-$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ; XVIII –  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  +  $\text{SiO}_2$  +  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ; XIX –  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  +  $\text{MnO}_2$  +  $\text{SiO}_2$  +  $\text{SO}_4^{2-}$ ; XX –  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  +  $\text{MnO}_2$  +  $\text{SiO}_2$  +  $\text{HSO}_4^-$ ; XXI –  $\text{MnO}_2$  +  $\text{SiO}_2$  +  $\text{HSO}_4^-$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ; XXII –  $\text{SiO}_2$  +  $\text{HSO}_4^-$ ,  $\text{Mn}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ; XXIII –  $\text{FeO}_2$  +  $\text{MnO}_2$  +  $\text{SiO}_2$  +  $\text{HSO}_4^-$ ; XXIV –  $\text{FeO}_2$  +  $\text{MnO}_2$  +  $\text{SiO}_2$  +  $\text{SO}_4^{2-}$ ; XXV –

$\text{FeO}_2 + \text{SiO}_2 + \text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{MnO}_4^-$ ; XXVI –  $\text{FeO}_2 + \text{SiO}_2 + \text{HSO}_4^-$ ,  $\text{MnO}_4^-$ ; XXVII –  $\text{FeO}_2 + \text{SiO}_2 + \text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ,  $\text{MnO}_4^-$ ; XXVIII –  $\text{SiO}_2 + \text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ,  $\text{MnO}_4^-$ ,  $\text{FeO}_4^{2-}$  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  $\alpha$  – фазе (Fe) и устойчивости углерода (графита), кремнезема ( $\text{SiO}_2$ ) и сероводородной кислоты ( $\text{H}_2\text{S}$ ). 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 = 1 моль/л, =  $10^{-3}$  моль/л и = 1 моль/л (негидратированная форма оксидов) Аналогичные выводы можно сделать по диаграмме электрохимического равновесия цементита (рис. 3). Области IV – XXVIII соответствуют этим же областям на рис. 2, только на них в качестве равновесной фазы отсутствует кремнезем ( $\text{SiO}_2$ ): кремния нет в составе  $(\text{Fe, Mn})_3\text{C}$ . Дополнительные области XXIX – XXXII отвечают равновесиям с участием смешанного карбида. Фазовые равновесия с участием цементита являются метастабильными, так как он термодинамически неустойчив при стандартной температуре (см. табл. 3). Поэтому равновесные потенциалы растворения карбидов  $\text{Mn}_3\text{C}$  и  $\text{Fe}_3\text{C}$  (линии 30, 32 и 33) более отрицательны, чем потенциалы растворения чистых марганца и железа (линии 31, 3 и 4). Потенциал графитового электрода (линия с) более положителен, чем потенциал коррозии феррита и цементита. Следовательно, в структуре стали графит выступает в качестве катодной добавки. 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 [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%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , снижение скорости коррозии в 70 – 100%-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  определяется оксидной пассивацией – окислительным пассивирующим действием концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Второй (небольшой) максимум коррозии и последующее снижение коррозии в серной кислоте с избытком  $\text{SO}_3$  (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 pH 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 ( $\text{FeS}_x$ ) и марказита ( $\text{FeS}_2$ ). Слой сульфида железа, прилегающий к поверхности металла, отличается высокой плотностью. В соответствии с диаграммой потенциал – 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 поверхностью [5]. Как правило, сульфидные пленки в промышленных нефтепромысловых средах не служат эффективной защитой черного металла. В oleуме 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.