

## КОРРОЗИОННО-ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ СТАЛИ X13 В РАСТВОРЕ 5% NaCl + 0,5% CH<sub>3</sub>COOH + CH<sub>3</sub>COONa + CO<sub>2</sub>

**А. Г. Тюрин**<sup>1</sup>, Д. А. Мананников<sup>2</sup>, В. П. Паршуков<sup>2</sup>, П. А. Николайчук<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup>Челябинский государственный университет, Челябинск, Россия.

<sup>2</sup>Лаборатория коррозионных испытаний, Российский научно-исследовательский институт трубной промышленности, Челябинск, Россия.

\*E-mail: pra@csu.ru.

Построены сечения диаграммы потенциал – pH системы сплав X13 – CH<sub>3</sub>COOH – CO<sub>2</sub> – H<sub>2</sub>O при температурах 20 и 80 °С. Определена природа поверхностных химических соединений при коррозии нержавеющей стали. Показано, что при pH 3 и 4 в исследуемом интервале температур пассивация сплава может протекать за счет образования фазового слоя хромита железа FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> и полислоя оксалата железа FeC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Потенциодинамическим методом исследовано коррозионно-электрохимическое поведение стали X13 в растворе 5% NaCl + 0,5% CH<sub>3</sub>COOH + CH<sub>3</sub>COONa + CO<sub>2</sub> (P<sub>CO<sub>2</sub></sub> = 0,1 МПа) при pH 3 и 4 и температурах 20 и 80 °С. Сопоставление поляризационных кривых с диаграммой электрохимического равновесия сплава позволило разобраться в природе различного коррозионного состояния стали в исследуемом диапазоне pH и потенциалов поляризации.

**Ключевые слова:** сталь X13, нержавеющая сталь, углекислотные среды, диаграммы электрохимического равновесия, коррозионно-электрохимическое поведение, поляризационные кривые.

### Введение

В водных средах пассивирующие свойства железохромистых сплавов меняется скачком при содержаниях хрома ~12 мас.% [1] и ~25 мас.% [2]. В последнем случае анодный ток растворения сплава в пассивной области точно такой же, как и у чистого хрома [3]. В работе [4] обнаружены четыре критических состава, при которых происходит резкое изменение пассивируемости, репассивируемости и питтингостойкости железохромистых сплавов: ~6,5; ~11; ~17; ~27 мас.% хрома.

Термодинамика химической и электрохимической устойчивости сплавов Fe – Cr при стандартной температуре была рассмотрена в работах [5,6]. В них указано, что критический состав ~11 – 12 мас.% Cr и выше обеспечивают условия для создания на сплаве стабильной пассивирующей плёнки чистого хромита железа (FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>), дающего наилучший пассивирующий эффект среди всех шпинелей [Fe(Cr<sub>2-x</sub>Fe<sub>x</sub>)O<sub>4</sub>]<sub>т.р.</sub> исследуемой системы. Другая пороговая концентрация хрома в железохромистых сплавах (~25 – 27 мас.% Cr и выше) связана с образованием на поверхности сплава стабильного пассивирующего слоя Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Первый (~ 6,5 мас.% Cr) и третий (~17 мас.% Cr) критические составы сплавов – это своего рода кинетические фазовые переходы, обусловленные

локальным нарушением (питтинговой коррозией) пассивационного слоя; они не могут быть предсказаны методами классической термодинамики.

В работе исследовалась термодинамика коррозионно-электрохимического поведения ферритной нержавеющей стали X13 в растворе 5% NaCl + 0,5% CH<sub>3</sub>COOH + CH<sub>3</sub>COONa + CO<sub>2</sub> (P<sub>CO<sub>2</sub></sub> = 0,1 МПа) при pH 3 и 4 и температурах 20 и 80 °С. В плане общей химической и электрохимической устойчивости [6] её поведение должно соответствовать поведению бинарного сплава Fe – 13%Cr. Универсальной моделью для определения поверхностных фаз при коррозии сплавов [7] являются диаграммы электрохимического равновесия.

В работе [5] диаграмма потенциал – pH системы Fe – Cr – H<sub>2</sub>O была построена при 25 °С. Для перехода к исследуемым температурам необходимо знать стандартные энергии Гиббса соответствующих химических и электрохимических реакций как функции температуры (табл. 1).

Расчёт сечений диаграммы потенциал – pH системы Fe – Cr – H<sub>2</sub>O при стандартной температуре изложен в работах [5,6]. Феррит – твёрдый раствор железа и хрома с решеткой о.д.к. (α-фазу) – описывали в рамках модели псевдорегулярного раствора с энергией смешения компонен-

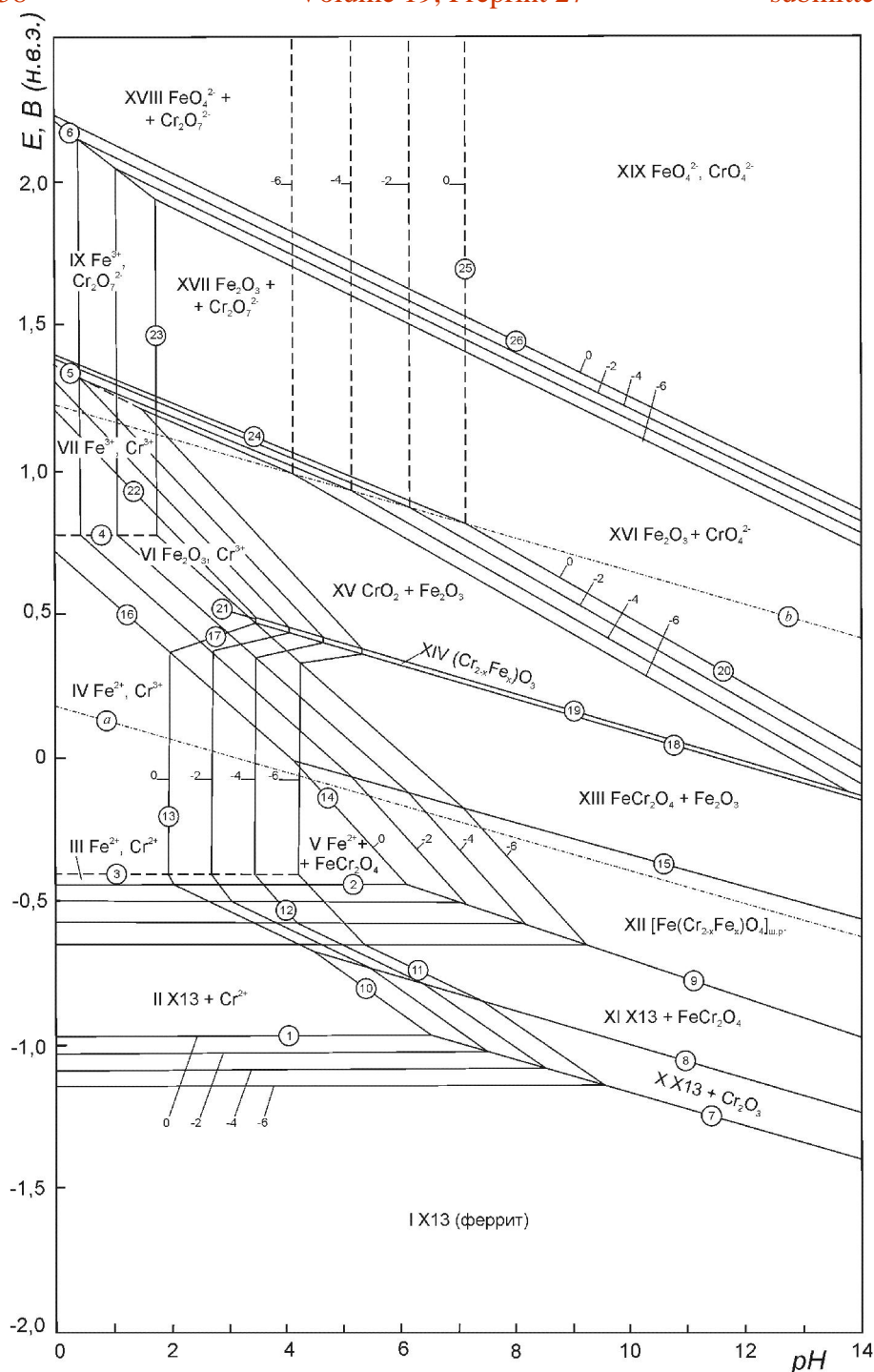


Рис. 1. Диаграмма потенциал – pH системы сплав X13 – H<sub>2</sub>O при 20 °C, 1 бар (воздух) и  $a_i = 10^{-6} \dots 1$  моль/л (негидратированная форма оксидов)

Fig. 1. The potential – pH diagram of the alloy Cr13 – H<sub>2</sub>O system at 20 °C, 1 bar (air) and  $a_i = 10^{-6} \dots 1$  mol/L (unhydrated form of oxides)

тов  $Q_{12} = 25104 - 10,46T$ , Дж/моль [5]. Для желе-  
зохромистого сплава, содержащего 13 мас.% Cr,  
термодинамические активности составили: при  
20 °C:  $a_{Fe(a)} \approx 1,02$  и  $a_{Cr(a)} \approx 114,3$ ; при  
80 °C:  $a_{Fe(a)} \approx 0,99$  и  $a_{Cr(a)} \approx 31,1$ . Ферритный сплав  
X13 и сталь X13, получаемые путём быстрого

охлаждения с высоких температур, являются ме-  
тастабильными при низких температурах: актив-  
ность хрома в них много больше единицы. Это  
заключение соответствует диаграмме равновесия  
Fe – Cr [14] и ранее сделанным выводам по фер-  
ритным сплавам X25 и Fe + 25%Cr + 3%Si [6].

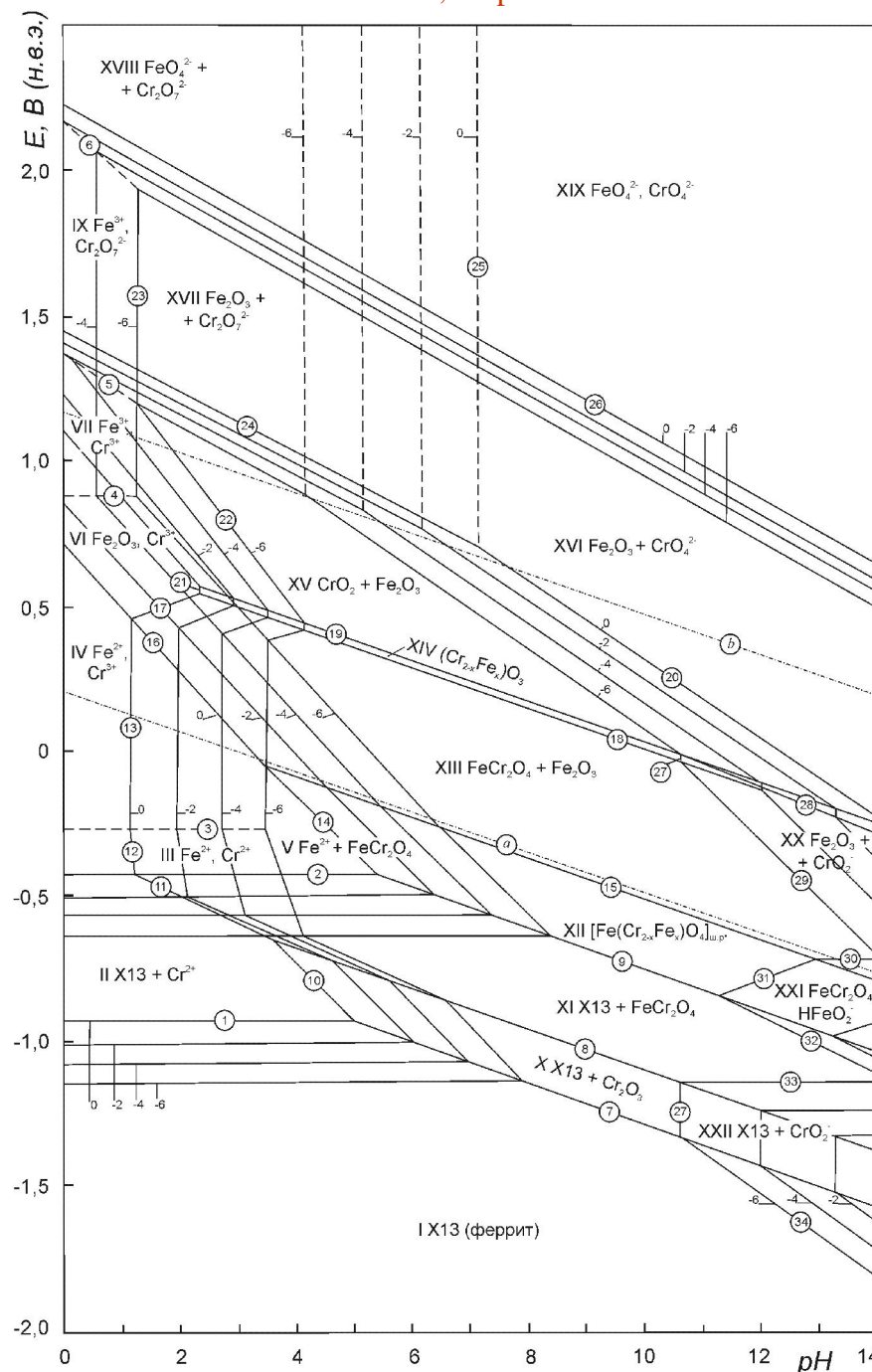


Рис. 2. Диаграмма потенциал – pH системы сплав X13 – H<sub>2</sub>O при 80 °C, 1 бар (воздух) и  $a_i = 10^{-6} \dots 1$  моль/л (негидратированная форма оксидов)

Fig. 2. The potential – pH diagram of the alloy Cr13 – H<sub>2</sub>O system at 80 °C, 1 bar (air) and  $a_i = 10^{-6} \dots 1$  mol/L (unhydrated form of oxides)

### Термодинамические расчёты

Сечения диаграммы потенциал – pH системы сплав X13 – H<sub>2</sub>O при 20 и 80 °C приведены на рис. 1 и 2. На них нанесены семейства линий при активностях ионов железа и хрома в растворах, равных  $10^0$ ,  $10^{-2}$ ,  $10^{-4}$  и  $10^{-6}$  моль/л. Эти линии обозначены соответственно числами 0, -2, -4 и -6.

На диаграмме электрохимического равновесия в интервале pH от 0 до 14 при 20 °C можно выделить 19, а при 80 °C – 22 области преобладания: I – область термодинамической устойчивости (иммунитет) сплава X13; II – X13 + Cr<sup>2+</sup>; III – Fe<sup>2+</sup>, Cr<sup>2+</sup>; IV – Fe<sup>2+</sup>, Cr<sup>3+</sup>; V – FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> + Fe<sup>2+</sup>; VI – Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Cr<sup>3+</sup>; VII – Fe<sup>3+</sup>, Cr<sup>3+</sup>; VIII – CrO<sub>2</sub> +

Табл. 1. Энергии Гиббса основных химических и электрохимических реакций в системе Fe – Cr – CH<sub>3</sub>COOH – CO<sub>2</sub>  
Table 1. The Gibbs energies of the basic chemical and electrochemical reactions in Fe – Cr – CH<sub>3</sub>COOH – CO<sub>2</sub> system

№	Уравнение реакции	$\Delta G^0_T = \Delta H^0_T - T\Delta S^0_T$ , Дж	Ссылка
a	$2H^+ + 2e = H_2$	0 - 0T	[8]
b	$O_2 + 4H^+ + 4e = 2H_2O$	-571618+326,51T	[8]
1	$Cr^{2+} + 2e = Cr$ (α, феррит)	206233-100,85T	[8,9]
2	$Fe^{2+} + 2e = Fe$ (α, феррит)	87935-10,034T	[8]
3	$Cr^{3+} + e = Cr^{2+}$	108015-230,473T	[8,9]
4	$Fe^{3+} + e = Fe^{2+}$	-21330-178,09T	[8,10]
5	$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e = 2Cr^{3+} + 7H_2O$	-987833+731,16T	[8,9]
6	$FeO_4^{2-} + 8H^+ + 3e = Fe^{3+} + 4H_2O$	-710116+246,035T	[8]
7	$Cr_2O_3 + 6H^+ + 6e = 2Cr(α) + 3H_2O$	426189-301,5T	[8,9]
8	$FeCr_2O_4 + 2H^+ + 2e = Fe(α) + Cr_2O_3 + H_2O$	102764-74,17T	[5,6]
9	$Fe_3O_4 + 8H^+ + 8e = 3Fe(α) + 4H_2O$	179450-382,01T	[10]
10	$Cr_2O_3 + 6H^+ + 2e = 2Cr^{2+} + 3H_2O$	14110-99,80T	[8,9]
11	$FeCr_2O_4 + 8H^+ + 4e = Fe(α) + Cr^{2+} + 4H_2O$	140035-251,045T	[5,6]
12	$FeCr_2O_4 + 8H^+ + 2e = Fe^{2+} + Cr^{2+} + 4H_2O$	8038-93,023T	[5,6]
13	$FeCr_2O_4 + 8H^+ = Fe^{2+} + 2Cr^{3+} + 4H_2O$	195810-372,7T	[5,6]
14	$Fe_3O_4 + 8H^+ + 2e = 3Fe^{2+} + 4H_2O$	-211331+92,05T	[10]
15	$3Fe_2O_3 + 2H^+ + 2e = 2Fe_3O_4 + H_2O$	87555-142,28T	[10]
16	$Fe_2O_3 + 6H^+ + 2e = 2Fe^{2+} + 3H_2O$	-180074+144,81T	[10]
17	$Fe_2O_3 + 4Cr^{3+} + 5H_2O + 2e = 2FeCr_2O_4 + 10H^+$	357550-876,06T	[5,6]
18	$2Cr_2O_3 + Fe_2O_3 + 2H^+ + 2e = 2FeCr_2O_4 + H_2O$	-83083-153,76T	[5,6]
19	$2CrO_2 + 2H^+ + 2e = Cr_2O_3 + H_2O$	-101645-96,65T	[5,9]
20	$CrO_4^{2-} + 4H^+ + 2e = CrO_2 + 2H_2O$	-277260-125,09T	[5,9]
21	$Cr_2O_3 + 6H^+ = 2Cr^{3+} + 3H_2O$	-201760+361,15T	[8,9]
22	$CrO_2 + 4H^+ + e = Cr^{3+} + 2H_2O$	-151712+132,55T	[5,9]
23	$Fe_2O_3 + 6H^+ = 2Fe^{3+} + 3H_2O$	-99342+370,12T	[10]
24	$Cr_2O_7^{2-} + 6H^+ + 4e = 2CrO_2 + 3H_2O$	-494757-169,71T	[5,9]
25	$Cr_2O_7^{2-} + H_2O = 2CrO_4^{2-} + 2H^+$	34+273,27T	[9]
26	$2FeO_4^{2-} + 10H^+ + 6e = Fe_2O_3 + 5H_2O$	-1122400-546,2T	[8, 10]
27	$2CrO_2 + 6H^+ = Cr_2O_3 + 3H_2O$	-215645-26,28T	[9]
28	$CrO_4^{2-} + 4H^+ + 3e = CrO_2 + 2H_2O$	-232342-138,55T	[9]
29	$4CrO_2 + Fe_2O_3 + 6H^+ + 2e = 2FeCr_2O_4 + 3H_2O$	-511230-216,28T	[5,6]
30	$Fe_2O_3 + H_2O + 2e = 2HFeO_2^-$	282786-177,36T	[10]
31	$Fe_3O_4 + 2H_2O + 2e = 3HFeO_2^- + H^+$	409091-194,9T	[10]
32	$HFeO_2^- + 3H^+ + 2e = Fe(α) + 4H_2O$	-34880+202,19T	[10]
33	$FeCr_2O_4 + 2e = 2CrO_2 + Fe(α)$	317350-445,0T	[5,6]
34	$CrO_2 + 4H^+ + 3e = Cr(α) + 2H_2O$	69515+180T	[9]
35	$CrO_3^{3-} + 6H^+ + 3e = Cr(α) + 3H_2O$	113960-597,28T	[9]
36	$CrO_3^{3-} + 2H^+ = CrO_2 + 2H_2O$	-33756-456,21T	[9]
37	$FeCr_2O_4 + 2H_2O + 2e = Fe(α) + 2CrO_3^{3-} + 4H^+$	394174+818,9T	[6,9]
38	$4CrO_3^{3-} + Fe_2O_3 + 14H^+ + 2e = 2FeCr_2O_4 + 7H_2O$	-639414-2062,6T	[6,9]
39	$CrO_4^{2-} + 2H^+ + 3e = CrO_3^{3-} + H_2O$	-427442+921,43T	[9, 10]
40	$FeCO_3 + H^+ + 2e = Fe(α) + HCO_3^-$	94950-26,82T	[8, 11]
41	$FeCO_3 + 2H^+ + 2e = Fe(α) + H_2CO_3$	87210-124,2T	[8, 11]
42	$Fe^{2+} + H_2CO_3 = FeCO_3 + 2H^+$	19837+114,17T	[8, 11]
43	$Fe_3O_4 + 3H_2CO_3 + 2H^+ + 2e = 3FeCO_3 + 4H_2O$	-125600+150,29T	[10, 11]
44	$Fe_3O_4 + 3HCO_3^- + 5H^+ + 2e = 3FeCO_3 + 4H_2O$	-148700-141,85T	[10, 11]
45	$HCO_3^- = CO_3^{2-} + H^+$	14640+148,61T	[11]
46	$H_2CO_3 = HCO_3^- + H^+$	7740+97,38T	[11]
47	$CH_3COOH \leftrightarrow CH_3COO^- + H^+$	-420+92,47T	[11]
48	$C_2O_4^{2-} + 7H^+ + 6e = CH_3COO^- + 2H_2O$	113340-183,32T	[8, 11]
49	$FeC_2O_4 + 2e = Fe(α) + C_2O_4^{2-}$	-58384+646,45T	[11-13]
50	$Fe_3O_4 + 3C_2O_4^{2-} + 8H^+ + 2e = 3FeC_2O_4 + 4H_2O$	-217180-345,46T	[11-13]
51	$FeC_2O_4 + 7H^+ + 8e = Fe(α) + CH_3COO^- + 2H_2O$	73894+411,67T	[8, 11-13]
52	$FeC_2O_4 + 8H^+ + 8e = Fe(α) + CH_3COOH + 2H_2O$	77033+308,75T	[8, 11-13]
53	$FeC_2O_4 + 8H^+ + 6e = Fe^{2+} + CH_3COOH + 2H_2O$	-106316+607,85T	[8, 11-13]
54	$Fe_2O_3 + C_2O_4^{2-} + 6H^+ + 4e = FeC_2O_4 + 3H_2O$	-122655-193,1T	[11-13]
55	$Fe_3O_3 + HC_2O_4^- + 5H^+ + 4e = FeC_2O_4 + 3H_2O$	-129225-105,37T	[11-13]
56	$Fe^{3+} + H_2C_2O_4 + e = FeC_2O_4 + 2H^+$	-7157-305,53T	[11-13]
57	$Fe^{3+} + HC_2O_4^- + e = FeC_2O_4 + H^+$	-18378-291,93T	[11-13]
58	$HC_2O_4^- = C_2O_4^{2-} + H^+$	-6570+35,38T	[11]
59	$H_2C_2O_4 = HC_2O_4^- + H^+$	-3140+35,38T	[11]



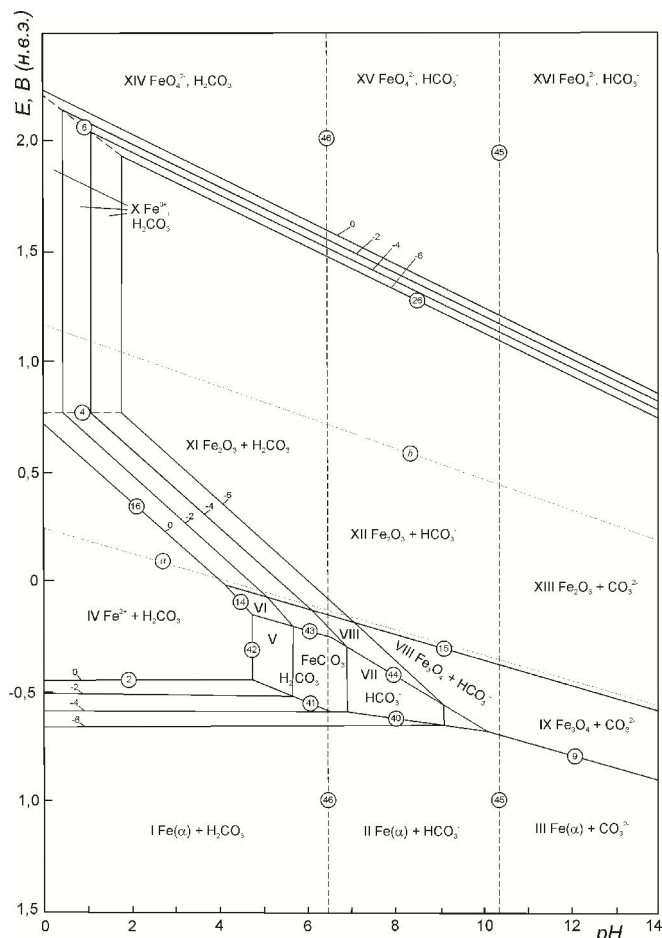


Рис. 3. Диаграмма потенциал – pH системы Fe – CO<sub>2</sub> (10<sup>-4</sup> моль/л) – H<sub>2</sub>O при 20°C, 1 бар (воздух) и активностях ионов в растворе  $a_i = 10^{-6} \dots 1$  моль/л (негидратированная форма оксидов)

Fig. 3. The potential – pH diagram of Fe – CO<sub>2</sub> (10<sup>-4</sup> mol/L) – H<sub>2</sub>O system at 20°C, 1 bar (air) and activities of ions in solution  $a_i = 10^{-6} \dots 1$  mol/L (unhydrated form of oxides)

Fe<sup>3+</sup>; IX – Fe<sup>3+</sup>, Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>; X – X13 + Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; XI – X13 + FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>; XII – [Fe(Cr<sub>2-x</sub>Fe<sub>x</sub>)O<sub>4</sub>]<sub>ш.п.</sub>; XIII – FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> + Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; XIV – (Cr<sub>2-x</sub>Fe<sub>x</sub>)O<sub>3</sub>; XV – CrO<sub>2</sub> + Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; XVI – Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>; XVII – Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>; XVIII – Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>, FeO<sub>4</sub><sup>2-</sup>; XIX – CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, FeO<sub>4</sub><sup>2-</sup>; XX – Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + CrO<sub>2</sub>; XXI – FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> + HFeO<sub>2</sub>; XXII – X13 + CrO<sub>2</sub>. Уравнения реакций и нумерация линий на всех сечениях исследуемой диаграммы электрохимического равновесия соответствует данным табл. 1.

В зависимости от температуры и концентраций (активностей) ионов железа и хрома в водном растворе для данной области pH на поверхности сплава X13 в условиях анодной поляризации возможна следующая цепочка превращений: сплав X13 (I) → сплав X13 + Cr<sup>2+</sup> (II) → Fe<sup>2+</sup>, Cr<sup>2+</sup> (III) или сплав X13 + FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (XI) → Fe<sup>2+</sup>,

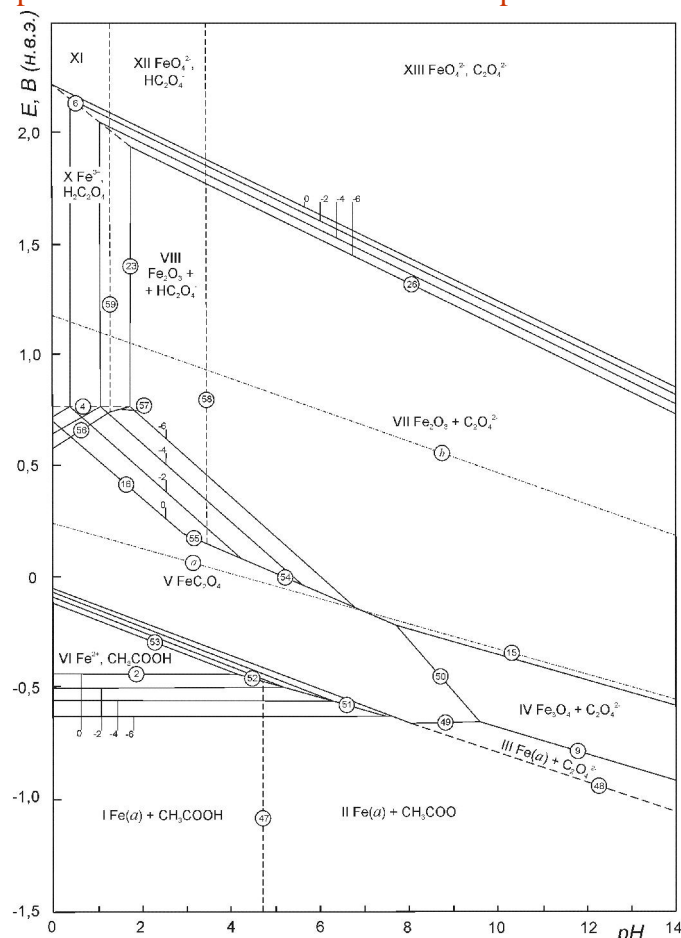
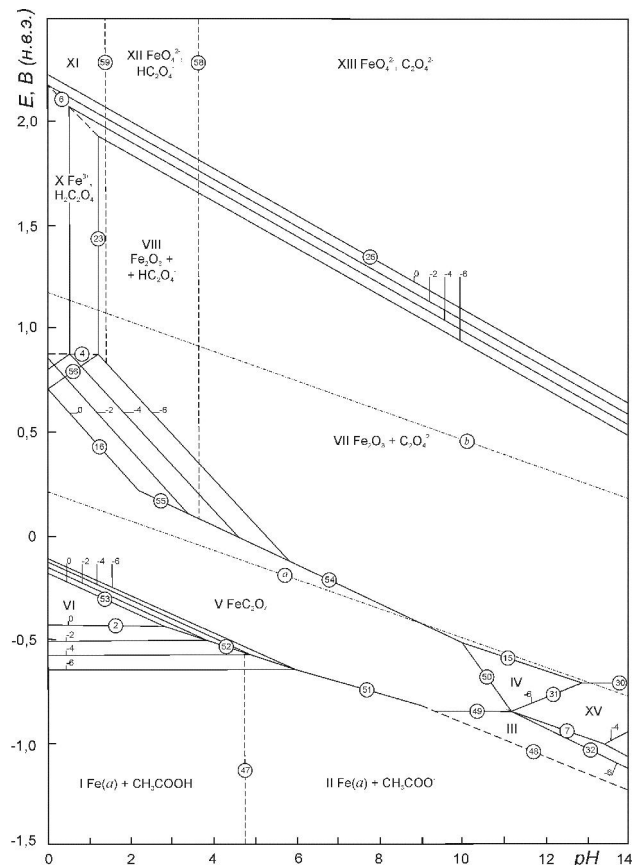


Рис. 4. Диаграмма потенциал – pH системы Fe – CH<sub>3</sub>COOH (0,1 моль/л) – H<sub>2</sub>O при 20°C, 1 бар (воздух) и активностях ионов в растворе  $a_i = 10^{-6} \dots 1$  моль/л (негидратированная форма оксидов)

Fig. 4. The potential – pH diagram of Fe – CH<sub>3</sub>COOH (0,1 mol/L) – H<sub>2</sub>O system at 20°C, 1 bar (air) and activities of ions in solution  $a_i = 10^{-6} \dots 1$  mol/L (unhydrated form of oxides)

Cr<sup>3+</sup> (IV) или FeCrO<sub>4</sub> + Fe<sup>2+</sup> (V) → Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Cr<sup>3+</sup> (VI) → Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + CrO<sub>2</sub> (XV) → Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> (XVII) → Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>, FeO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. Хром может принимать участие в пассивации нержавеющей стали X13, если процесс на поверхности металла реализуется через область образования (область XI на рис. 1 и 2) и область термодинамической устойчивости (область V и XIII) хромита железа FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. В противном случае сплав X13 в области потенциалов -0,5 В до +0,5 В корродирует в активном состоянии (области III и IV). Так при активностях (концентрациях) ионов железа и хрома в растворе порядка 10<sup>-4</sup> моль/л и pH 4 образование фазового слоя FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> на стали X13 должно определять её коррозионно-электрохимическое поведение в исследуемом растворе и данной области потенциалов поляризации. При pH 3 и температуре 80 °C



**Рис. 5. Диаграмма потенциал – pH системы Fe – CH<sub>3</sub>COOH (0,1 моль/л) – H<sub>2</sub>O при 80°C, 1 бар (воздух) и активностях ионов в растворе  $a_i = 10^{-6} \dots 1$  моль/л (негидратированная форма оксидов)**

**Fig. 5. The potential – pH diagram of Fe – CH<sub>3</sub>COOH (0,1 mol/L) – H<sub>2</sub>O system at 80°C, 1 bar (air) and activities of ions in solution  $a_i = 10^{-6} \dots 1$  mol/L (unhydrated form of oxides)**

сплав пассивируется за счёт образования оксидной плёнки хрома железа, но очень близок к активно-пассивному состоянию. При 20 °C и pH 3 мы попадаем в область активного состояния сплава, где хром в стали уже не определяет её коррозионную стойкость.

Возможное влияние компонентов исследуемого раствора: углекислого газа (CO<sub>2</sub>) и уксусной кислоты (CH<sub>3</sub>COOH) – оценивали с помощью диаграмм pH – потенциал систем Fe – CO<sub>2</sub> – H<sub>2</sub>O (рис.3) и Fe – CH<sub>3</sub>COOH – H<sub>2</sub>O (рис. 4 и 5). Известно [15], что при 25 °C произведения растворимости  $PR_{FeCO_3} \approx 2 \cdot 10^{-7}$  и  $PR_{FeC_2O_4} \approx 3,5 \cdot 10^{-11}$ , поэтому солевые плёнки сидерита и оксалата железа (II) возможны на поверхности стали X13. Хром в этом плане не является конкурентом железу. Щавелевая кислота (H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) и продукты её диссоциации (HC<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>-</sup>, C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup>) образуются в ре-

зультате процессов окисления уксусной кислоты и ацетат-ионов в рассматриваемом интервале потенциалов [8, 15].

Гипотетическая диаграмма Пурбе для системы Fe – CO<sub>2</sub> – H<sub>2</sub>O при 25°C и  $c_{CO_2} = 1$  моль/л для гидратированной формы оксидов приводится в работе [16]. Растворимость CO<sub>2</sub> в воде при  $P_{CO_2} = 0,1$  МПа (1атм) и температурах 20 – 80 °C составляет порядка  $10^{-4}$  моль/л [15]. Таким образом, для обеспечения содержания CO<sub>2</sub> в воде ~1 моль/л необходимо  $P_{CO_2} \sim 10^4$  атм. В этих условиях сидерит FeCO<sub>3</sub> может образовываться на поверхности  $\alpha$ -железа при pH  $\geq 5$  [16].

Диаграмма потенциал – pH реальной системы Fe – CO<sub>2</sub> (10<sup>-4</sup> моль/л) – H<sub>2</sub>O при 20 °C,  $P_{CO_2} \approx 0,1$  МПа и активностях ионов железа в растворе  $10^{-6} \dots 1$  моль/л по данным авторов представлена на рис. 5. В расчётах равновесий с участием FeCO<sub>3</sub>, угольной кислоты и её анионов использовали данные [8, 10, 11] (табл. 1). На диаграмме можно выделить 16 областей преобладания. Области V (FeCO<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) и VII (FeCO<sub>3</sub> + HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>) – это области термодинамической устойчивости осадка FeCO<sub>3</sub> на стали. При  $a_{Fe^{2+}} = 10^{-4}$  моль/л сидерит выделяется на поверхности  $\alpha$ -Fe (феррита) в интервале pH 7 – 10. При 80 °C область устойчивости FeCO<sub>3</sub> смещается дальше в сторону увеличения pH. Таким образом, содержание CO<sub>2</sub> в исследуемом растворе 5% NaCl + 0,5% CH<sub>3</sub>COOH + CH<sub>3</sub>COONa + CO<sub>2</sub> ( $P_{CO_2} = 0,1$  МПа) практически не влияет на пассивируемость стали X13 при pH 3 и 4.

Сечения диаграммы электрохимического равновесия системы Fe – CH<sub>3</sub>COOH (0,1 моль/л) – H<sub>2</sub>O при 20 и 80 °C и активностях ионов железа  $10^{-6} \dots 1$  моль/л представлены на рис. 4 и 5, а стандартные энергии Гиббса реакций – в табл. 1. На диаграммах можно выделить 15 областей преобладания: I – Fe ( $\alpha$ ) + CH<sub>3</sub>COOH; II – Fe ( $\alpha$ ) + CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>; III – Fe ( $\alpha$ ) + C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup>; IV – Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> + C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup>; V – FeC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>; VI – Fe<sup>2+</sup>, CH<sub>3</sub>COOH; VII – Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup>; VIII – Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + HC<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>-</sup>; IX – Fe<sup>3+</sup>, HC<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>-</sup>; X – Fe<sup>3+</sup>, H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>; XI – FeO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>; XII – FeO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, HC<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>-</sup>; XIII – FeO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup>; XIV – Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>; XV – HFeO<sub>2</sub><sup>-</sup>, C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup>. Область V образования твёрдого оксалата железа (II) занимает все кислые, нейтральные и слабощелочные среды. С ростом температуры щелочная граница сдвигается до pH ~11. Эти выводы авторов принципиаль-

но подтверждаются результатами более ранних исследований [12, 13].

### Поляризационные измерения

Экспериментальное определение координат поляризационной диаграммы потенциал – pH базируется на снятии потенциостатических (потенциодинамических) анодных поляризационных кривых, которые стали «коррозионным паспортом» материала в данной среде [7, 10, 17, 18]. Коррозионно-электрохимическое поведение металла труб из стали X13 (табл. 2) в растворе 5% NaCl + 0,5% CH<sub>3</sub>COOH + CH<sub>3</sub>COONa + CO<sub>2</sub> (P<sub>CO<sub>2</sub></sub> = 0,1 МПа) при pH 3 и 4 и температурах 20° и 80°С исследовали на потенциостате Gamry Series G750. Поляризационные кривые снимали в потенциодинамическом режиме.

Для испытаний использовались цилиндрические образцы диаметром 9,5 мм и высотой 5 мм с отверстием в торцевой части, для крепления токопровода. Рабочая площадь поверхности составляла порядка 2,7 см<sup>2</sup>. Рабочую поверхность образца шлифовали до придания гладкого блестящего вида, после чего измеряли диаметр и высоту образца для расчета площади рабочей поверхности. Перед испытанием поверхность образца обезжиривали ацетоном.

Поляризацию образцов проводили в открытой стеклянной трёхэлектродной термостатированной ячейке, объемом один литр. Электродом сравнения служил насыщенный каломельный электрод. Подготовленный образец погружали в испытательный раствор. Электрохимическую

ячейку термостатировали при заданной температуре с погрешностью ±2°. Определяли потенциал саморастворения (коррозионный, или компромиссионный) E<sub>к</sub> стали X13, для чего без внешней поляризации регистрировали потенциал в течение не менее чем одного часа, принимая за E<sub>к</sub> потенциал в конце выдержки при условии, что изменение потенциала за последние 0,5 часа было не более ±30 мВ. Образец катодно поляризовали при потенциале -1,1 В (н.в.э.) в течение 10 минут. Затем регистрировали анодную потенциодинамическую кривую со скоростью развёрстки потенциала 0,1 мВ/сек. Значения потенциалов пересчитывали на шкалу н.в.э. с учётом температурного изменения потенциала каломельного электрода.

Результаты поляризационных измерений представлены на рис. 6 и 7. По анодным поляризационным кривым были определены: потенциал пассивации (E<sub>п</sub>); потенциал питтингообразования (E<sub>по</sub>); размер области пассивности (ΔE); показатель питтингостойкости (ΔE<sub>п</sub>) – разность потенциалов питтингообразования и свободной коррозии [19]; коэффициент Тафеля для области активного растворения (b<sub>a</sub>) и скорость коррозии в пассивном состоянии (i<sub>п</sub>). Результаты представлены в табл. 3. Из анализа полученных результатов видно, что с повышением температуры значительно уменьшается область потенциалов, в которой металл находится в пассивном состоянии (ΔE), уменьшается показатель питтингостойкости (ΔE<sub>п</sub>), что свидетельствует о меньшей стабильности металла и большей вероятности питтингообразования при повышенных температурах.

Табл. 2. Химический состав исследуемых образцов стали X13

Table 2. The chemical composition of the studied samples of Cr13 steel

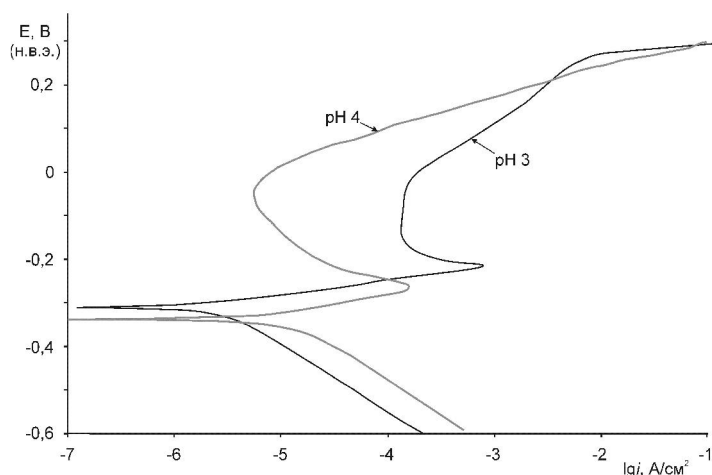
Массовая доля элементов, %												
C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Cu	Mo	Al	Ti	V	W
0,15	0,41	0,35	0,010	0,002	12,49	0,16	0,07	0,007	0,016	0,001	0,021	0,001

Табл. 3. Коррозионно-электрохимические характеристики стали X13 в растворе 5% NaCl + 0,5% CH<sub>3</sub>COOH + CH<sub>3</sub>COONa + CO<sub>2</sub> (P<sub>CO<sub>2</sub></sub> = 0,1 МПа)

Table 3. The corrosion-electrochemical characteristics of the Cr13 steel in a 5% NaCl + 0,5% CH<sub>3</sub>COOH + CH<sub>3</sub>COONa + CO<sub>2</sub> (P<sub>CO<sub>2</sub></sub> = 0,1 МПа) solution

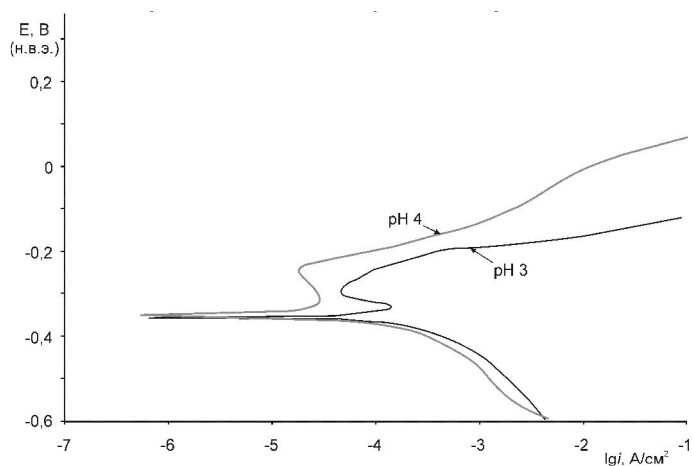
Условия испытания	E <sub>к</sub> , мВ	E <sub>п</sub> , мВ	E <sub>по</sub> , мВ	ΔE, мВ	ΔE <sub>п</sub> , мВ	b <sub>a</sub>	i <sub>п</sub> , мА/см <sup>2</sup> (мм/год)
t = 20°С, pH 4	-346	-260	- 29	231	317	0,072	0,005 (0,04)
t = 20°С, pH 3	-360	-212	- 30	182	330	0,134	0,111 (0,86)
t = 80°С, pH 4	-380	-317	- 241	76	139	0,059	0,018 (0,14)
t = 80°С, pH 3	-389	-329	-294	35	95	0,034	0,046 (0,36)





**Рис. 6. Поляризационные кривые стали X13 при 20°C**

**Fig. 6. The polarization curves of the Cr13 steel at 20°C**

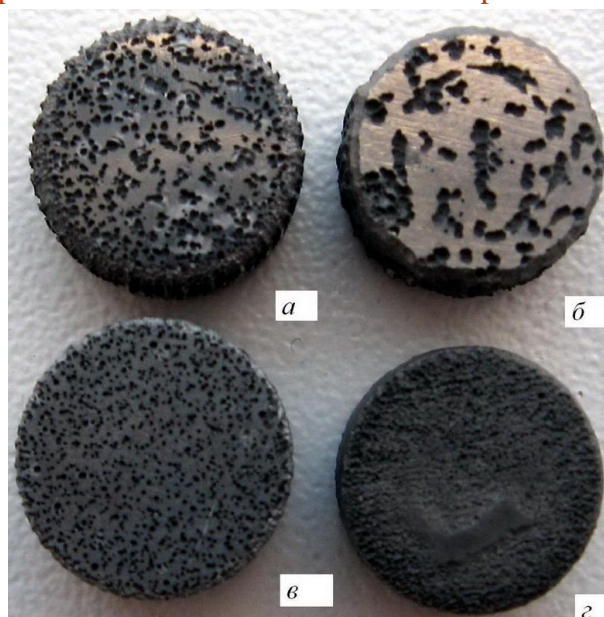


**Рис. 7. Поляризационные кривые стали X13 при 80°C**

**Fig. 7. The polarization curves of the Cr13 steel at 80°C**

Понижение pH испытательной среды с 4 до 3 также приводит к сужению области пассивности ( $\Delta E$ ) и увеличению скорости общей коррозии. Аномалия в температурной зависимости скорости коррозии стали в пассивном состоянии ( $i_n$ ) при pH 3 свидетельствует об изменении механизма пассивации металла при переходе от 20° до 80°C.

Визуальный осмотр образцов после электрохимических испытаний (рис. 8) показал, что на поверхности всех образцов имеются питтинги, причём на образцах испытанных при pH 3 количество очагов локальных коррозионных повреждений больше. Поверхность образцов испытанных при pH 4 блестящая, что свидетельствует о наличии только локальных коррозионных повреждений, а при pH 3 матовая, то есть активируется вся поверхность образца и помимо растворения в



**Рис. 8. Вид образцов из стали X13 после электрохимических испытаний при различных условиях: а – 20°C, pH 4; б – 80°C, pH 4; в – 20°C, pH 3; г – 80°C, pH 3.**

**Fig. 8. The view of the Cr13 steel samples after electrochemical test at the various conditions: а – 20°C, pH 4; б – 80°C, pH 4; в – 20°C, pH 3; г – 80°C, pH 3.**

питтингах идёт анодное растворение всей поверхности.

Время одного электрохимического испытания составляло ~4 часа: 1,5 часа – время регистрации коррозионного (стационарного) потенциала и 2,5 часа – время съёмки поляризационной кривой. Элементарный расчёт показывает, что для обеспечения в 1 л исследуемого раствора концентрации (активности) ионов железа(II) и хрома(III)  $\sim 10^{-4}$  моль/л необходимо, чтобы за время испытания с рабочей поверхности образца в раствор перешло ~5,5 мг стали, средний съём с поверхности составил ~2,6 мкм, а средняя общая скорость коррозии ~0,57 мм/год. Тогда для обеспечения  $c_i = 10^{-3}$  моль/л средняя общая скорость коррозии стали должна составлять ~5,7 мм/год; для  $c_i = 10^{-2}$  моль/л уже ~57 мм/год. Данные табл. 3 свидетельствуют, что после единичного испытания концентрации ионов железа и хрома в исследуемом растворе в электрохимической ячейке составляли величины  $\sim 10^{-4}$  моль/л.

Сечения равновесной диаграммы потенциал – pH системы сплав X13 –  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (0,1 моль/л) –  $\text{CO}_2$  ( $10^{-4}$  моль/л) –  $\text{H}_2\text{O}$  при активностях (концентрациях) ионов железа и хрома  $a_i = 10^{-4}$  моль/л и температурах 20° и 80 °C приведены на



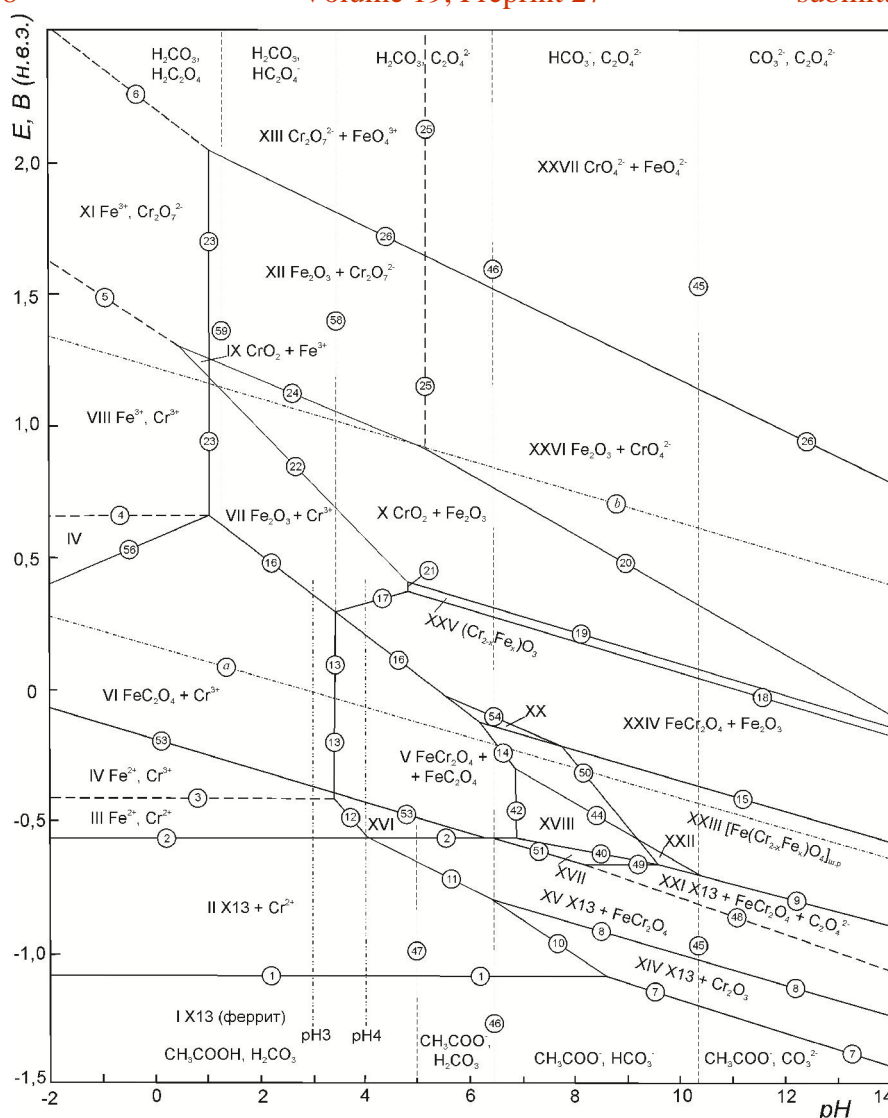


Рис. 9. Диаграмма потенциал – рН системы сплав Х13 –  $\text{CH}_3\text{COOH}$  ( $\sim 0,1$  моль/л) –  $\text{CO}_2$  ( $\sim 10^{-4}$  моль/л) –  $\text{H}_2\text{O}$  при  $20^\circ\text{C}$ ,  $P=1$  бар (воздух) и концентрациях (активностях) ионов железа и хрома  $\sim 10^{-4}$  моль/л (негидратированная форма оксидов).

**Fig. 9. The potential – pH diagram of alloy Cr13 – CH<sub>3</sub>COOH (~0,1 mol/L) – CO<sub>2</sub> (~ 10<sup>-4</sup> mol/L) – H<sub>2</sub>O system at 20°C, P=1 bar (air) and the concentrations (activities) of iron and chromium ions ~10<sup>-4</sup> mol/L (unhydrated form of the oxides).**

рис. 4 и 5. При pH 4 и 3 и потенциалах от -0,6 до +0,3 В (н.в.э.) пассивация стали может быть обеспечена за счёт образования на поверхности фазового слоя хромита железа  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  и (или) оксалата железа  $\text{FeC}_2\text{O}_4$ . Пассивация стали за счёт плёнки оксалата железа (II) действительно возможна [12, 13], однако её защитные функции значительно ниже, чем у хромита железа (II). Оксалатные плёнки чаще всего используют как средство промежуточной защиты (конверсионные покрытия). Для pH 4 при всех температурах пассивацию стали и основную функцию защиты ( $i_n$ ) обеспечивает шпинельная оксидная плёнка  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ . Для pH 3

при 20°C от потенциала коррозии  $E_k$  и выше, т.е. в условиях анодной поляризации, система попадает в область преобладания VI –  $FeC_2O_4 + Cr^{3+}$  (рис. 9), где пассивность стали обеспечивает только плёнка оксалата железа (II). В этом случае плотность тока в пассивной области ( $i_n$ ) на два порядка выше, чем при pH 4 (табл. 3), где пассивность стали определяет фазовый слой хромита железа (II). При 80°C и pH 3 (см. рис. 10) система остаётся в области V устойчивости  $FeCr_2O_4$ , хотя и предельно близко к линии 13, ограничивающей термодинамическую устойчивость двойного оксида железа (II) и хрома (III). Изменение природы

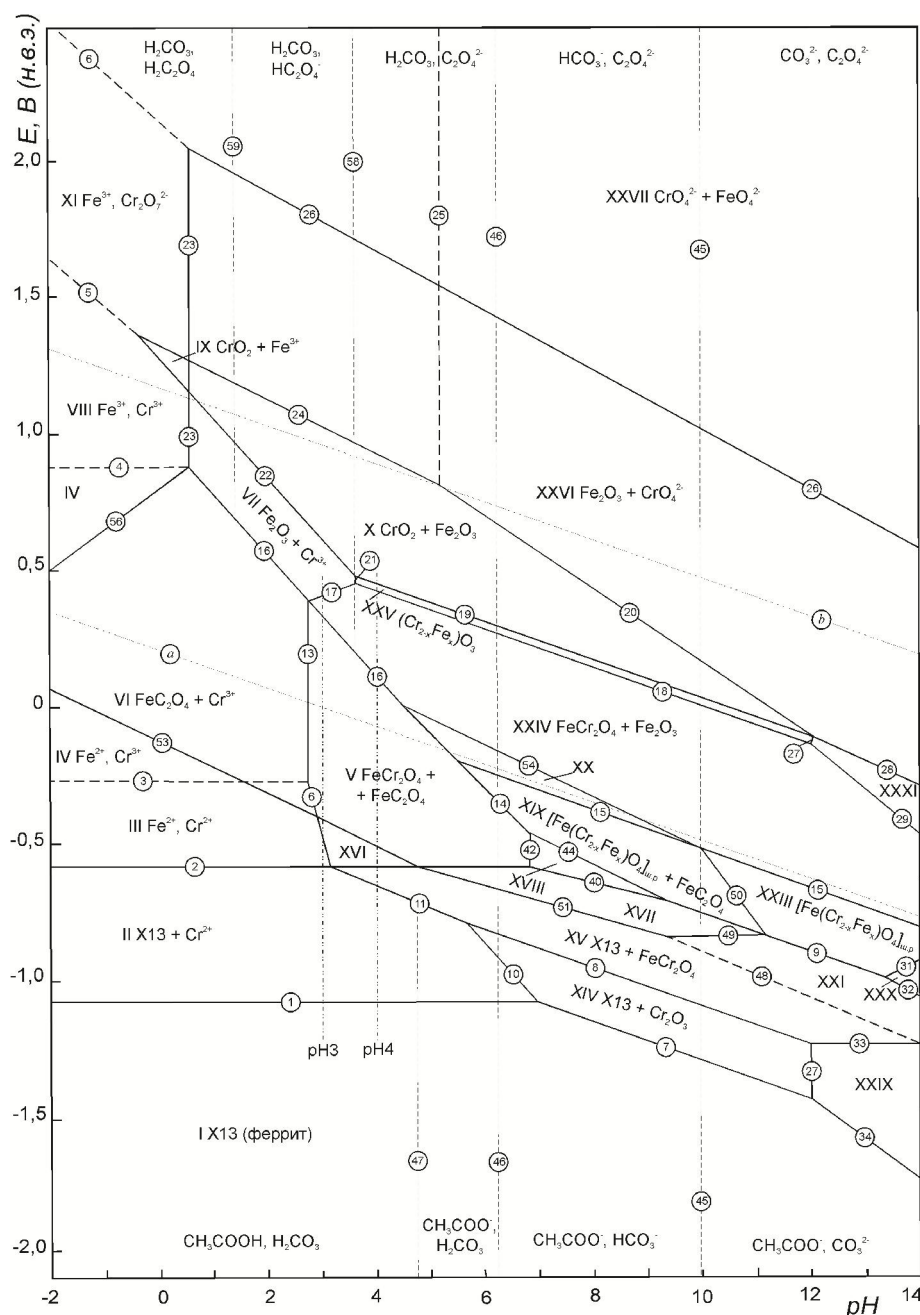


Рис. 10. Диаграмма потенциал – pH системы сплав X13 –  $\text{CH}_3\text{COOH}$  ( $\sim 0,1$  моль/л) –  $\text{CO}_2$  ( $\sim 10^{-4}$  моль/л) –  $\text{H}_2\text{O}$  при  $80^\circ\text{C}$ ,  $P=1$  бар (воздух) и концентрациях (активностях) ионов железа и хрома  $\sim 10^{-4}$  моль/л (негидратированная форма оксидов).

Fig. 10. The potential – pH diagram of alloy Cr13 –  $\text{CH}_3\text{COOH}$  ( $\sim 0,1$  mol/L) –  $\text{CO}_2$  ( $\sim 10^{-4}$  mol/L) –  $\text{H}_2\text{O}$  system at  $80^\circ\text{C}$ ,  $P=1$  bar (air) and the concentrations (activities) of iron and chromium ions  $\sim 10^{-4}$  mol/L (unhydrated form of the oxides).

пассивационной плёнки на стали X13 при pH 3 с ростом температуры обеспечивает эффект снижения скорости коррозии стали в пассивном состоянии с ростом температуры. При снижении pH коррозионной среды устойчивость и защитные

свойства плёнки  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  падают, а полислой  $\text{FeC}_2\text{O}_4$  в полной мере не в состоянии противостоять агрессивному компоненту (5% NaCl). Поэтому сталь X13 в этих условиях переходит от питтинговой к общей коррозии.

## Заключение

1. Потенциодинамическим методом изучено коррозионно-электрохимическое поведение стали X13 в растворе 5% NaCl + 0,5% CH<sub>3</sub>COOH + CH<sub>3</sub>COONa + CO<sub>2</sub> (P<sub>CO<sub>2</sub></sub> = 0,1 МПа) при pH 3 и 4 и температурах 20 и 80°C. Определены значения потенциалов саморастворения, пассивации, питтингообразования, производные от них величины, а так же скорость коррозии в пассивном состоянии. Установлена температурная аномалия в коррозионной стойкости стали X13 при pH 3.

2. Сопоставление поляризационной диаграммы потенциал – pH с диаграммой электрохимического равновесия позволило однозначно интерпретировать результаты поляризационных измерений. Изменение природы пассивационной плёнки на стали X13 при pH 3 с полислоя оксала железа (II) при 20°C на фазовый слой хромита железа (II) при 80°C обеспечивает эффект снижения в три раза скорости коррозии стали в пассивном состоянии при повышении температуры на 60°C.

3. Рассмотрена термодинамика коррозионно-электрохимического поведения сплава X13 в растворе 5% NaCl + 0,5% CH<sub>3</sub>COOH + CH<sub>3</sub>COONa + CO<sub>2</sub> (P<sub>CO<sub>2</sub></sub> = 0,1 МПа) при pH 3 и 4 и температурах 20° и 80°C. Построены сечения диаграммы электрохимического равновесия сплава для систем X13 – H<sub>2</sub>O, Fe – CO<sub>2</sub> (10<sup>-4</sup> моль/л) – H<sub>2</sub>O и Fe – CH<sub>3</sub>COOH (0,1 моль/л) – H<sub>2</sub>O.

4. Показано, что возможная пассивация стали в исследуемом растворе при заданных pH и температурах может протекать за счёт образования фазового слоя хромита железа FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> и полислоя оксалата железа FeC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

## Список литературы

### References

1. Uhlig H. H., Revie R. W. *Corrosion and corrosion control*. 3<sup>rd</sup> ed. New York: Wiley, 1985. 458 p.
2. Zhuk N. P. *Kurs korrozii i zashchity metallov*. Moscow: OOO TID "Al'yans", 2006. 472 p. (In Russian).
3. Chulanov O. B., Tomashov N. D., Ustinskij E. N. Change in the electronic structure of iron-chromium alloys at critical chromium concentration. *Zashchita Metallov*, 1994, vol. 30, no 1, pp. 15 – 19.
4. Reformatskaya I. I., Podobaev A. N., Trofimova E. V., Ashcheulova, I. I. Developing concepts of chromium

functions in the passivation and pitting of Fe-Cr alloys. *Protection of Metals*, 2004, vol. 40, no 3, pp. 207 – 213.

5. Tyurin A. G. Thermodynamics of the chemical and electrochemical resistance of iron-chromium alloys. *Zashchita Metallov*, 1999, vol. 35, no 3, pp. 244 – 249.

6. Tyurin A. G. *Termodinamika khimicheskoi i elektrokhimicheskoi ustoichivosti tyordyykh splavov zheleza, khroma i nikelya*. Chelyabinsk: Chelyabinsk State University Publishing, 2011. 241 p. (In Russian).

7. Kurov O. V. To the identification of surface chemical compounds on corroding alloys. *Protection of Metals*, 1998, vol. 34, no 3., pp. 204 – 210.

8. A. M. Sukhotin. *Spravochnik po elektrokhimii*. Moscow: Khimiya, 1981. 488 p. (In Russian)

9. Lee J. B. Elevated temperature potential – pH diagrams for the Cr-H<sub>2</sub>O, Ti-H<sub>2</sub>O, Mo-H<sub>2</sub>O and Pt-H<sub>2</sub>O systems. *Corrosion*, 1981, vol. 37, no 8, pp. 467 – 481.

10. Belyaev V. P., Parputs I. V., Artem'ev V. I., Sukhotin, A. M. Potential – pH diagram and passivity of iron in hot alkaline solutions. *Protection of Metals*, 1984, vol. 20, no 6, pp. 692 – 696.

11. Vasil'ev V. P. *Termodinamicheskiye svoystva rastvorov elektrolitov*. Moscow: Vysshaya shkola, 1982. 320 p. (In Russian)

12. Sukhotin A. M. *Fizicheskaya khimiya passiviruyushchikh plynok na zheleze*. Leningrad: Khimiya, 1989. 320 p. (In Russian)

13. Saltykov S. N. Makarov G. V., Toroitseva E. L., Filatova Ya. B. Anodic behavior of white iron phases in oxalic media. *Protection of Metals*, 2004, vol. 40, no 1, pp. 56 – 61.

14. Kubaschewski O. *Iron-Binary Phase Diagrams*. Berlin: Springer, 1982. 185 p.

15. Lur'e Yu. Yu. *Spravochnik po analiticheskoi khimii*. 5<sup>th</sup> ed. Moscow: Khimiya, 1979. 480 p.

16. Zavyalov V. V. *Problemy ekspluatatsionnoi nadyozhnosti truboprovodov na pozdnei stadii razrabotki mestorozhdenii*. Moscow: OAO "VINIOENG", 2005. 332 p. (In Russian)

17. Pourbaix M. Significance of protection potential in pitting and intergranular corrosion. *Corrosion*, 1970, vol. 26, no 10, pp. 431 – 438.

18. Novakovskii V. M. Istoki idei. Nekotorye etapy i motivy nauchnogo tvorchestva Ya. M. Kolotyorkina. *Zashchita metallov*, 1991, vol. 27, no 4. pp. 532 - 545. (In Russian)

19. Freiman, L. I., Flis Ya., Prazhak M., Garts I., Narovska B., Bartonichek R., Kristal' M. M., Baru R. L., Mandzhagaladze S. N., Glazkova S. A., Tlamsa Ya., Reformatskaya I. I., Starosvetskii D. I., Basman A. R., Markova T. P. Standartization of methods of accelerated tests of stainless steel of its resistance to pitting corrosion. Electrochemical tests. *Protection of Metals*, 1986, vol. 22, no 2, pp. 149 – 164.



**CORROSION-ELECTROCHEMICAL BEHAVIOUR OF Cr13 STEEL  
IN A 5% NaCl + 0,5% CH<sub>3</sub>COOH + CH<sub>3</sub>COONa + CO<sub>2</sub> SOLUTION****A. G. Tyurin<sup>1</sup>, D. A. Manannikov<sup>2</sup>, V. P. Parshukov<sup>2</sup>, P. A. Nikolaychuk<sup>1,\*</sup>**<sup>1</sup>*Chelyabinsk State University, Chelyabinsk, Russia.*<sup>2</sup>*Laboratory of the Corrosion Testing, Russian Scientific-Research Institute of the Pipe Industry,  
Chelyabinsk, Russia.**\*E-mail: npa@csu.ru.*

The cross sections of the potential – pH diagram of alloy Cr13 – CH<sub>3</sub>COOH – CO<sub>2</sub> – H<sub>2</sub>O system at the temperatures 20 and 80 °C were plotted. The nature of the surface chemical compounds with the corrosion of stainless steel Cr13 was determined. It was stated that at pH 3 and 4 in the studied temperature range the alloy passivation may proceed due to the formation of iron chromite FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> phase layer and of iron oxalate FeC<sub>2</sub>O<sub>4</sub> poly-layer. A corrosion-electrochemical behaviour of steel Cr13 in a 5% NaCl + 0,5% CH<sub>3</sub>COOH + CH<sub>3</sub>COONa + CO<sub>2</sub> (P<sub>CO<sub>2</sub></sub> = 0,1 MPa) solution at pH 3 and 4 and temperatures 20 and 80 °C was studied by the potentiostatic method. A comparison of the polarization curves with the electrochemical equilibrium diagram of the alloy allowed one to deal with the nature of different corrosion state of the steel in the studied pH and polarization potentials range.

**Keywords:** *steel Cr13, stainless steel, carbonic acid environments, electrochemical equilibrium diagrams, polarization curves, corrosion-electrochemical behaviour.*