

На правах рукописи



Бирюков Александр Игоревич

**ОСОБЕННОСТИ КОРРОЗИОННО-ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО  
ПОВЕДЕНИЯ СТАЛИ Ст.3 И МЕДИ  
В СИЛЬНОКИСЛЫХ СУЛЬФАТНЫХ РАСТВОРАХ**

Специальность 02.00.04 – физическая химия

Автореферат  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Челябинск

2013

Диссертация выполнена на кафедре аналитической и физической химии ФГБОУ ВПО «Челябинский государственный университет».

Научный руководитель – профессор, доктор химических наук, заведующий кафедрой аналитической и физической химии ФГБОУ ВПО «ЧелГУ» Тюрин Александр Георгиевич.

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой физической химии ФГБОУ ВПО «ПГНИУ» Шеин Анатолий Борисович;

кандидат химических наук, доцент кафедры неорганической химии ФГБОУ ВПО «ЮУрГУ» (НИУ) Шарлай Екатерина Валерьевна.

Ведущая организация – Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина»

Защита состоится **18 декабря 2013** г., в 16:00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.298.04 при Южно-Уральском государственном университете в зале заседаний диссертационных советов, ауд. 1001.

Ваш отзыв в 1 экз., заверенный печатью, просим отправлять по адресу:  
454080, г. Челябинск, проспект Ленина, 76, ФГБОУ ВПО «ЮУрГУ» (НИУ), ученый совет.  
e-mail: [lilia.if@mail.ru](mailto:lilia.if@mail.ru)  
тел.: (351)267-91-23

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке ФГБОУ ВПО «ЮУрГУ» (НИУ).

Автореферат разослан « \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2013 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета  
доктор технических наук



А. В. Роцин

## **Общая характеристика работы и ее актуальность**

Механизм электрохимических процессов, протекающих на поверхности металлических электродов в сильноокислых средах, в настоящее время определен не до конца. Особенно это касается сред, в которых достаточно сильное воздействие оказывают анионы электролита, в частности, это касается сильноокислых серноокислых водных растворов. Такие металлы, как железо и медь, подвергаются пассивации в кислых сульфатных растворах, и их пассивацию связывают с образованием на поверхности металла пленок продуктов коррозии, состоящих из оксидов и/или сульфатов реагирующих металлов. При этом предполагается, что анионы вступают в адсорбционное равновесие на поверхности корродирующего металла. Также учитывается возможность реакции образования на поверхности металла солевых пленок, например  $\text{FeSO}_4$  или  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . В литературе фактически не упоминается о возможности участия сульфат- и гидросульфат-ионов в катодных реакциях на поверхности корродирующего металла.

Серьезным недостатком исследований коррозионно-электрохимического поведения металлов в серноокислых средах является отсутствие комплексного термодинамического подхода к изучению протекающих процессов. В частности, отсутствуют диаграммы электрохимического равновесия систем, участвующих в растворении, таких как  $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Fe} - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cu} - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ . Совместное применение кинетических и термодинамических методов исследования позволяет уточнить роль анионов в процессах, происходящих при коррозии металлов в кислых средах.

**Цель работы.** Исследовать особенности коррозионно-электрохимического поведения стали Ст.3 и меди в сильноокислых серноокислых водных растворах.

Цель обусловила постановку следующих основных **задач исследования:**

- 1) провести комплексный термодинамический анализ коррозионно-электрохимического поведения стали Ст.3 и меди в водных растворах серной кислоты с помощью диаграмм электрохимического равновесия;
- 2) экспериментально исследовать коррозионно-электрохимическое поведение стали Ст.3 и меди в водных растворах серной кислоты;
- 3) выявить особенности влияния анионного состава электролита на поведение исследуемых металлов в растворах серной кислоты;
- 4) оценить области применения использованных экспериментальных методов к исследуемым системам.

### **Научная новизна диссертационной работы**

1. Уточнены диаграммы Пурбе систем  $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Cu} - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ .
2. Впервые построена диаграмма электрохимического равновесия системы сталь Ст.3 –  $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ .
3. Установлено, что в условиях саморастворения стали Ст.3 и меди в сильноокислых серноокислых растворах наряду с восстановлением ионов водорода следует учитывать конкурирующую катодную реакцию восстановления гидросульфат-ионов до сероводорода.
4. Показано, что в условиях саморастворения стали Ст.3 и меди в исследуемых растворах эти металлы способны пассивироваться по механизмам

серной (свободная сера) или/и сульфидной, но не оксидной и/или сульфатной пассивации.

#### **Практическая значимость работы**

1. Уточнен механизм коррозии стали Ст.3 и меди в сильноокислых серноокислых растворах.

2. Полученные результаты могут быть использованы при совершенствовании технологии электролитического получения меди из серноокислых растворов.

#### **Положения, выносимые на защиту**

1. Диаграммы электрохимического равновесия потенциал  $E$  – рН систем сталь Ст.3 –  $H_2SO_4$  –  $H_2O$  и  $Cu$  –  $H_2SO_4$  –  $H_2O$ , а также системы  $H_2SO_4$  –  $H_2O$ .

2. Вывод о конкурирующей катодной реакции восстановления гидросульфат-ионов наряду с восстановлением водорода в сильноокислых сульфатных растворах на меди и стали Ст.3 в условиях саморастворения.

3. Доказательство термодинамической невозможности самопроизвольной оксидной и/или сульфатной пассивации стали Ст.3 и меди при их потенциалах коррозии в серноокислых растворах.

4. Положение, что пассивационная пленка на меди в исследуемой среде может состоять из различных сульфидных фаз  $Cu/Cu_2S/Cu_9S_5/Cu_9S_6/Cu_7S_6/CuS$ , а на стали Ст.3 в пассивации могут участвовать нестехиометрический моносульфид железа  $FeS_x$ , дисульфид железа  $FeS_2$  и свободная сера.

**Личный вклад автора** состоял в планировании экспериментов, непосредственном их проведении, обработке, анализе и обобщении полученного экспериментального материала по изучению коррозионно-электрохимического поведения исследуемых металлов.

**Публикации и апробация работы.** По результатам исследования опубликовано 16 работ, в том числе пять статей в изданиях, рекомендованных ВАК РФ. Основные результаты и положения диссертационной работы представлялись на Международной школе-конференции «Фундаментальная математика и ее приложения в естествознании» (Уфа, 2011, 2012); XVIII и XIX Международных конференциях «Химическая термодинамика в России» (Самара, 2011; Москва 2013); Молодежной конференции «Международный год химии» (Казань, 2011); XXIX Всероссийском симпозиуме молодых ученых по химической кинетике (Москва, 2011); Шестой Всероссийской конференции молодых ученых, аспирантов и студентов с международным участием «Менделеев-2012. Физическая химия» (Санкт-Петербург, 2012); VI Международной конференции по химии и химическому образованию «Свиридовские чтения 2012» (Минск, 2012); Всероссийской научной молодежной школе – конференции «Химия под знаком СИГМА: исследования, инновации, технологии» (Омск, 2012; Казань, 2012); X Международном Курнаковском совещании по физико-химическому анализу (Самара, 2013), XVI Российской конференции по физической химии и электрохимии расплавленных и твердых электролитов (с международным участием; Екатеринбург, 2013).

**Объем и структура работы.** Диссертация состоит из введения, обзора литературы (глава 1), описания материалов и методов исследования (глава 2),

описания полученных результатов (глава 3), заключения, списка использованных источников, включающего 110 наименований цитируемой литературы и приложения. Основное содержание работы изложено на 157 страницах машинописного текста, содержит 11 таблиц, 39 рисунков.

### **Основное содержание работы**

Во *введении* обоснована актуальность выбранной темы, сформулированы цели и задачи диссертационного исследования, указаны его научная новизна и практическая значимость, изложены основные положения, выносимые на защиту, а также приведены результаты апробации работы.

В *первой главе* произведен литературный обзор имеющихся публикаций об изучении коррозионно-электрохимического поведения железа и железоуглеродистых сплавов, а также меди в сильноокислых сульфатных растворах. Описаны используемые в диссертационной работе методы исследования коррозионно-электрохимического поведения: гравиметрия, метод поляризационного сопротивления, потенциостатический. Дается представление о диаграммах электрохимического равновесия потенциал  $E - pH$  и методах их построения.

Показано, что в настоящее время электрохимическое поведение железа и меди, явление их пассивации в кислых сульфатных растворах и растворах серной кислоты объясняются оксидной и/или сульфатной пассивацией. Анионный состав коррозионной среды учитывается лишь при представлении механизма растворения металла. В литературе отсутствует подробный термодинамический анализ процессов растворения металлов в растворах серной кислоты, в частности диаграммы электрохимического равновесия  $H_2SO_4 - H_2O$  и  $Me - H_2SO_4 - H_2O$ , которые позволяют судить о принципиальной возможности тех или иных превращений.

Во *второй главе* описаны применяемые в исследовании материалы и методы. В работе использовались образцы стали Ст.3 (химический состав по ГОСТ 380-94, в масс. %: 0,2 C, 0,5 Mn, 0,2 Si, ост. Fe). В стали обнаружены фазы: феррит ( $\alpha$ -фаза (Fe)), цементит  $(Fe,Mn)_3C$ . При анализе коррозионно-электрохимического поведения стали следует учитывать в качестве самостоятельных фаз неметаллические включения: сульфидные MnS и оксидные  $SiO_2$ . Использовалась химически чистая медь марки М00.

Растворы  $H_2SO_4$  определенных концентраций готовили разбавлением концентрированной серной кислоты (плотность  $1,84 \text{ г/см}^3$ , квалификация х.ч.), плотность соответствующих растворов контролировали с помощью ареометров.

Применяли следующие методы исследования коррозионно-электрохимического поведения металлов и сплавов: построение диаграмм электрохимического равновесия потенциал – pH по методике, разработанной д.х.н. Тюриным А. Г.; гравиметрия; метод поляризационного сопротивления, потенциостатический.

Исследование зависимостей скорости растворения стали Ст.3 и меди от концентрации  $H_2SO_4$  и температуры **гравиметрическим методом** проводили при

температурах 25, 40, 60, 70, 80 °С в интервале концентраций  $\text{H}_2\text{SO}_4$  5—90 % с различным шагом концентраций.

В исследованиях использовали плоские прямоугольные образцы металлов с отверстием для подвешивания. Образцы последовательно зачищали наждачной бумагой с уменьшением размера зерна, измеряли штангенциркулем геометрические параметры с точностью до 0,1 мм, обезжировали ацетоном (квалификация х.ч.), взвешивали с точностью до 0,0001 г и выдерживали в растворах  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Для достижения необходимой температуры испытания емкости с растворами кислоты термостатировали в ультратермостате, поддерживающем температуру с точностью до 0,1 °С. По завершении экспозиции (для стали Ст.3 до 30 мин, для меди — 60 мин) образцы извлекали, промывали дистиллированной водой и удаляли продукты коррозии, высушивали до постоянной массы и взвешивали с точностью до 0,0001 г. Для каждого значения концентрации и температуры проводили три параллельных измерения. Скорость коррозии выражали в размерности  $\text{г/м}^2 \cdot \text{мин}$ , а также в мм/год.

Изучение коррозионно-электрохимического поведения стали Ст.3 и меди **методом поляризационного сопротивления** проводили с помощью универсального коррозиметра «Эксперт-004». Для этого изготовили из оргстекла электрохимическую ячейку размерами 250 × 30 × 70 мм с отверстиями, расположенными противоположно друг другу и имеющими заданную площадь 0,785  $\text{см}^2$ , что позволяет исключить влияние краевых эффектов. Отверстия снабжены изолирующими резиновыми прокладками, исключающими подтекание электролита.

В качестве объекта исследования использовали прямоугольные плоские образцы, поверхность которых шлифовали наждачной бумагой с последовательным уменьшением зерна и обезжировали ацетоном. Образцы закрепляли напротив отверстий электрохимической ячейки и экранированными проводами подсоединяли к контактам коррозиметра. В ячейку заливали определенный объем раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$  заданной концентрации и определяли скорость коррозии с периодичностью 5 мин до установления стационарных показаний прибора.

Использовалась двухэлектродная система, компенсация начальной разницы потенциалов составляла 100 мВ, продолжительность поляризующего импульса — 20 с. Так как порядок значений скорости коррозии неизвестен, измерения проводили в максимальном диапазоне. Среднее из трех последних показаний принимали за установившееся значение скорости коррозии металла.

**Поляризационные кривые** стали Ст.3 и меди снимали с помощью потенциостата IPC Pro MF в трехэлектродной ячейке с внешней термостатируемой рубашкой, температура которой поддерживалась ультратермостатом с точностью до 0,1 °С. В качестве вспомогательного электрода использовали платиновый электрод ЭПЛ-1. Электродом сравнения служил хлоридсеребряный электрод, заполненный насыщенным раствором хлорида калия KCl (квалификация х.ч.).

В конструкции ячейки использовали расширяющийся капилляр, снабженный мембраной из агар-агара, узкий конец которого подводили

максимально близко к поверхности рабочего электрода, а в широкую часть заливали насыщенный раствор KCl и помещали электрод сравнения. Таким образом, исключалось смешивание электролитов и попадание раствора хлорида калия на поверхность рабочего электрода.

Рабочий электрод изготавливался из прямоугольного образца металла размерами  $3 \times 3$  мм. К одному концу образца припаивали провод и, поместив образец в стеклянную трубку с запаянным концом, заливали трубку эпоксидным клеем. После высыхания клеевой основы зашлифовывали запаянный конец трубки и зачищали поверхность электрода. Далее рабочую поверхность шлифовали наждачной бумагой с уменьшением размера зерна, полировали на бумаге и сукне до зеркального блеска и полного отсутствия рисок. Непосредственно перед проведением эксперимента поверхность электрода обезжиривали ацетоном (квалификация х.ч.) и высушивали. Рабочий электрод закрепляли вертикально в ячейке с подготовленным раствором  $H_2SO_4$  определенной концентрации, нагретым до заданной температуры. Контакты рабочего, вспомогательного электродов и электрода сравнения при помощи экранированных проводов подсоединялись к соответствующим контактам потенциостата.

Снятие поляризационных кривых осуществлялось в потенциодинамическом режиме при скорости развертки потенциала  $1 \text{ мВ/с}$  в интервале потенциалов от  $-1,3$  до  $+1,7 \text{ В}$  (СВЭ). Периодичность измерений  $dT = 60 \text{ мс}$ . Испытания проводили при температурах  $25, 40, 60 \text{ }^\circ\text{C}$  в растворах  $H_2SO_4$  концентрациями  $10\text{—}70 \%$  без предварительной поляризации или выдержки образца в рабочем растворе.

Для меди также снимали поляризационные кривые в меньшем диапазоне потенциалов: от  $+0,3$  до  $-0,05 \text{ В}$  (СВЭ).

По окончании испытания полученные поляризационные кривые усредняли, значения потенциалов пересчитывали с хлоридсеребряного электрода на стандартную водородную шкалу. Значения плотности тока  $i$ ,  $\text{мА/см}^2$ , логарифмировали и строили поляризационную кривую в тафелевских координатах ( $E$ , мВ –  $\lg |i|$ ).

В *третьей главе* изложены результаты исследования коррозионно-электрохимического поведения изучаемых металлов, а также их обсуждение.

По результатам гравиметрии, скорость коррозии стали Ст.3 с повышением концентрации  $H_2SO_4$  увеличивается до значения  $50 \%$  и имеет минимум при значении концентрации  $75 \%$ . Для всех температур скорость коррозии при данной концентрации  $H_2SO_4$  укладывается интервал  $0,03\text{—}0,28 \text{ г/м}^2 \cdot \text{мин}$ . В данной точке режим протекания процесса приближается к диффузионному. С увеличением температуры скорость коррозии возрастает.

Методом поляризационного сопротивления установлено снижение скорости коррозии стали Ст.3 при повышении концентрации  $H_2SO_4$  от  $10$  до  $50 \%$  с последующим максимумом при значении концентрации  $60 \%$  и минимумом при  $70 \%$ . При концентрации  $70 \%$  скорость коррозии находится в интервале  $0,08\text{—}0,16 \text{ мм/год}$ . Процесс растворения протекает в смешанном режиме во всем интервале температур и концентраций  $H_2SO_4$ . Стационарные (коррозионные)

потенциалы стали Ст.3 во всем интервале концентраций и температур находятся в пределах от  $-0,24$  до  $-0,3$  В. С увеличением температуры, как и с увеличением концентрации  $H_2SO_4$ , стационарные потенциалы стали смещаются в более положительную область.

Характерные поляризационные кривые стали Ст.3 представлены на рис. 1, 2. Поляризационные кривые стали Ст.3 в растворах  $H_2SO_4$ , имеют две области пассивности, следующие после анодной кривой. Ширина областей пассивности зависит от температуры и концентрации  $H_2SO_4$ , при этом первая область пассивности при концентрации  $H_2SO_4$  70 % и температуре  $25\text{ }^\circ\text{C}$  соединяется со второй областью. При температурах  $40$  и  $60\text{ }^\circ\text{C}$  первая область пассивности имеет большее значение. Ток в пассивных зонах снижается с увеличением концентрации  $H_2SO_4$  и возрастает с ростом температуры.

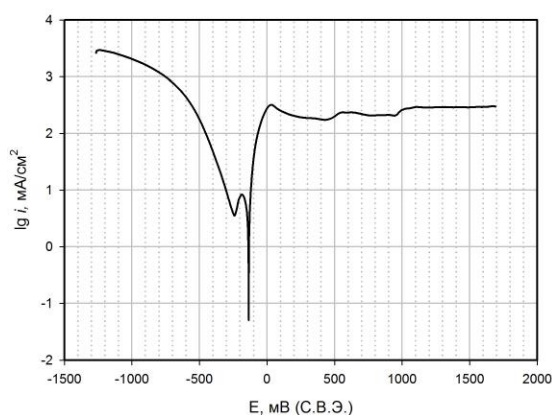


Рис. 1. Поляризационная кривая стали Ст.3 в 10 %-ном растворе  $H_2SO_4$  при температуре  $25\text{ }^\circ\text{C}$

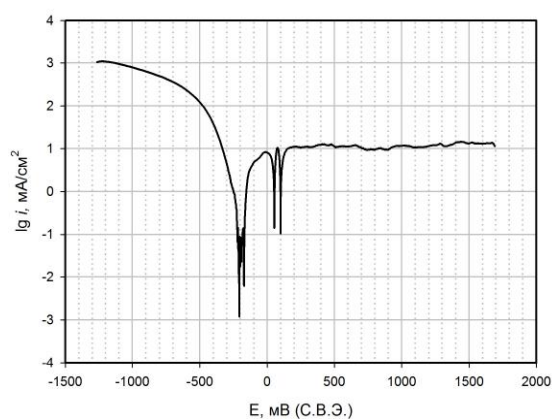


Рис. 2. Поляризационная кривая стали Ст.3 в 70 %-ном растворе  $H_2SO_4$  при температуре  $25\text{ }^\circ\text{C}$

Сравнение данных о скорости растворения (коррозии) стали Ст.3 в растворах  $H_2SO_4$ , полученных различными методами исследования, позволяет сделать вывод о том, что характер зависимостей скорости коррозии от концентрации серной кислоты  $V_k - w, \% H_2SO_4$  совпадает при использовании метода гравиметрии и расчета плотности тока коррозии по поляризационным кривым. В интервале концентраций от 10 до 60 % полученные зависимости возрастают, и максимальное значение наблюдается при концентрации 50—60 %, в отличие от данных, полученных методом поляризационного сопротивления. В последнем случае на данном отрезке зависимость скорости коррозии от концентрации имеет затухающий характер, однако максимум при концентрации 60 % сохраняется. Также на всех зависимостях наблюдаются минимальные значения скорости коррозии при концентрации кислоты 70—75 %.

Расчеты эффективной энергии активации показывают, что при данных концентрациях кислоты процесс протекает в режиме диффузионной кинетики.

Гравиметрический метод дает интегральную характеристику скорости коррозии металла в коррозионной среде, в какой-то степени он является наиболее объективным методом из всех представленных. Однако его недостаток —



отсутствие учета процессов пассивации, особенностей растворения в начальный период экспозиции металла в коррозионной среде и т. д.

Метод поляризационного сопротивления реагирует на мгновенное состояние поверхности металла в электролите в данный промежуток времени. Недостаток данного метода состоит и в отсутствии учета образования на поверхности металла пассивационных пленок за время экспозиции металла в электролите. Следовательно, данный метод плохо применим для изучения процессов, протекающих в режимах смешанной или диффузионной кинетики – режимах, в которых, согласно расчетам эффективной энергии активации, протекают процессы растворения стали Ст.3 в растворах серной кислоты. Поэтому наблюдается несоответствие между зависимостями скорости коррозии в интервале концентраций  $H_2SO_4$  10–60 %, полученными разными методами.

Согласно уточненной диаграмме системы  $SO_4^{2-} - H_2O$  (рис. 3), в сильноокислых сульфатных растворах при различных рН и потенциалах возможно существование молекул сероводородной кислоты  $H_2S$ , гидросульфид-ионов  $HS^-$ , серы  $S_{(ромб)}$ , тетраионат-ионов  $S_4O_6^{2-}$ , тиосульфат-ионов  $S_2O_3^{2-}$ , сернистой кислоты  $H_2SO_3$ , гидросульфат-ионов  $HSO_4^-$  и персульфат-ионов  $S_2O_8^{2-}$ .

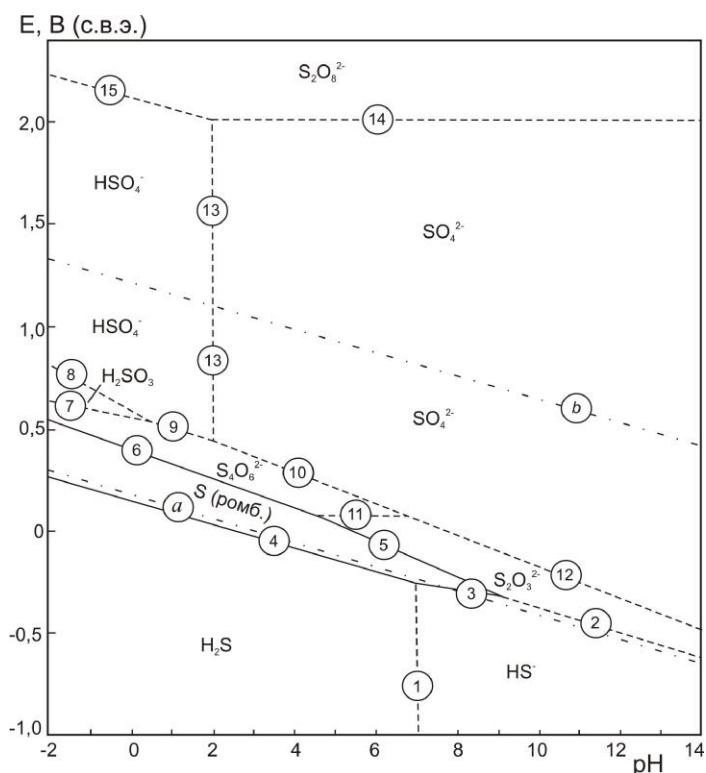


Рис. 3. Диаграмма E – рН системы  $SO_4^{2-} - H_2O$  при 25 °С, 1 бар (воздух) и  $a_{SO_4^{2-}} = 1$  моль/л

Установлено, что экспериментальные значения потенциалов коррозии стали Ст.3 и рН в растворах  $H_2SO_4$  приходятся на область устойчивости  $H_2S$  на диаграмме потенциал – рН системы  $SO_4^{2-} - H_2O$ . Поэтому при коррозии стали в сильноокислых сульфатных растворах наряду с водородным электродом необходимо учитывать конкурирующую катодную реакцию:

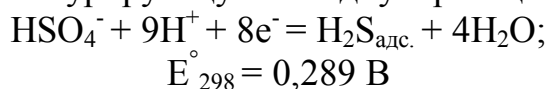


Диаграмма электрохимического равновесия феррита стали Ст.3 в сильноокислых сульфатных растворах приведена на рис. 4.  
Е, В (с.в.э.)

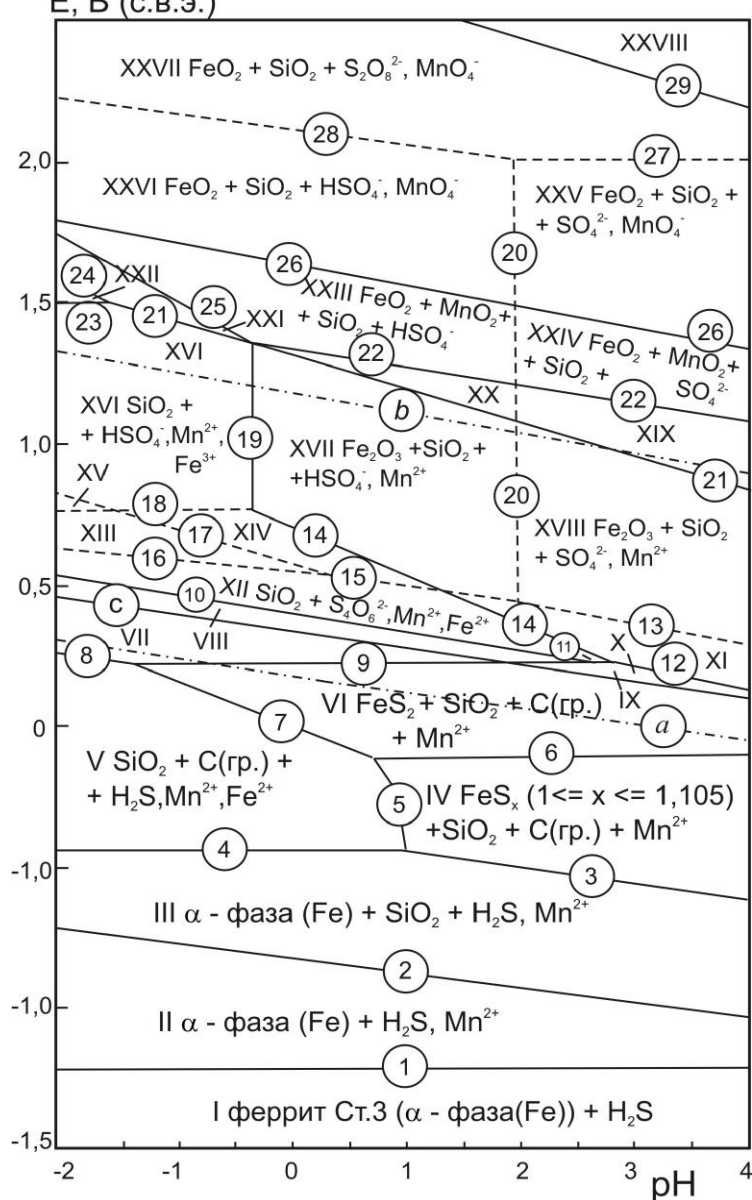


Рис.4. Диаграмма E – pH системы феррит стали Ст.3 – H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – H<sub>2</sub>O при 25 °С, 1 бар (воздух) и  $a_{SO_4^{2-}} = 1$  моль/л,  $a_{Mn^{2+}} = 10^{-3}$  моль/л,  $a_{Fe^{2+}} = 1$  моль/л (негидратированная форма оксидов)

Выделяя первый минимум на поляризационных кривых стали Ст.3 в растворах H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и принимая его за стационарный потенциал, наблюдаем на поляризационных кривых две области пассивности, разделенные вторым минимумом плотности тока.

Потенциалы начала пассивации для первой зоны пассивности находятся в интервале от +0,09 до +0,2 В. Накладывая соответствующие поляризационные кривые на равновесную диаграмму потенциал – pH стали Ст.3 – H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – H<sub>2</sub>O (см. рис. 4), видим, что данным потенциалам соответствуют области V, VI, VII в интервале значений pH от –2 до +1. При этом область V — это область активного

растворения стали с образованием включений диоксида кремния  $\text{SiO}_2$ , графита  $\text{C}(\text{гр.})$ , сероводорода  $\text{H}_2\text{S}$ , ионов  $\text{Mn}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{2+}$ ; область *VI* — область сульфидной пассивации с образованием следующих твердых продуктов:  $\text{FeS}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{C}(\text{гр.})$  и ионов  $\text{Mn}^{2+}$ ; область *VII* — область существования элементарной серы —  $\text{S}(\text{ромб.})$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{C}(\text{гр.})$ , ионов  $\text{Mn}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{2+}$ . Следует учесть, что на диаграмме указаны равновесные потенциалы, т. е. без учета перенапряжения протекающих в системе реакций и смещения рН раствора вблизи поверхности электрода с ходом поляризационной кривой в положительную область вследствие протекания при катодных потенциалах реакций восстановления ионов водорода и конкурирующей реакции восстановления гидросульфат ионов.

Можно предположить, что первой области пассивности на поляризационных кривых отвечает область неустойчивой сульфидной пассивации на диаграммах потенциал – рН стали Ст.3 в растворах  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Далее, после областей сульфидной пассивации происходит также накопление на поверхности небольших количеств элементарной серы и система смещается в область *XII* — область существования тетраионат-ионов  $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ , а также диоксида кремния  $\text{SiO}_2$  и ионов  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ . Здесь наблюдается второй максимум плотности тока.

Говоря о сульфидной пассивации, следует отметить, что в присутствии кислорода в водных средах сульфиды металлов подвергаются выщелачиванию. Если процесс ведется при температуре до  $120\text{ }^\circ\text{C}$  (точка плавления серы) и в кислой среде, окисление ионов  $\text{S}^{2-}$  идет только до элементарной серы. Выше  $120\text{ }^\circ\text{C}$  преимущественно образуются сульфат-ионы.

Гетерогенный процесс выщелачивания сульфида с участием кислорода состоит из следующих стадий: растворение (абсорбция) кислорода в водной фазе; диффузия растворенного кислорода к реагирующей поверхности через внешнедиффузионный слой; химическое взаимодействие сульфида с кислородом на поверхности твердого тела; обратная диффузия продуктов реакции в объеме раствора.

При анодной поляризации на поляризационных кривых наблюдается вторая область пассивации. Ее потенциалы начала пассивации находятся в интервале от  $+0,8$  до  $+1,0$  В, что соответствует областям *XVII*, *XVIII* на диаграмме потенциал – рН. Эти области отвечают оксидной пассивации стали в растворах серной кислоты — наличию на поверхности электрода слоя оксида железа (III) —  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Соответственно, вторая область пассивности на поляризационных кривых обусловлена оксидной пассивацией.

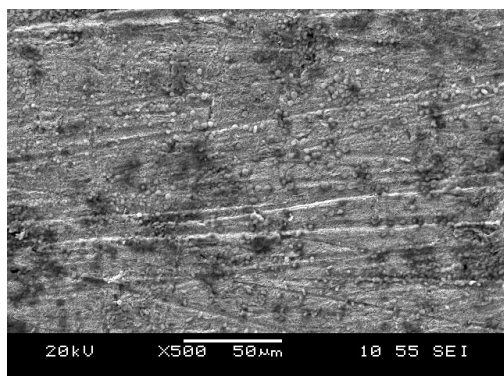
Включения сульфида марганца  $\text{MnS}$  во всем интервале рН и потенциалов являются неустойчивыми и растворяются. Включения же диоксида кремния  $\text{SiO}_2$  устойчивы и не растворяются.

Рассматривая поляризационные кривые стали Ст.3, полученные в солевых сульфатных растворах с различным рН, можно сделать аналогичные выводы.

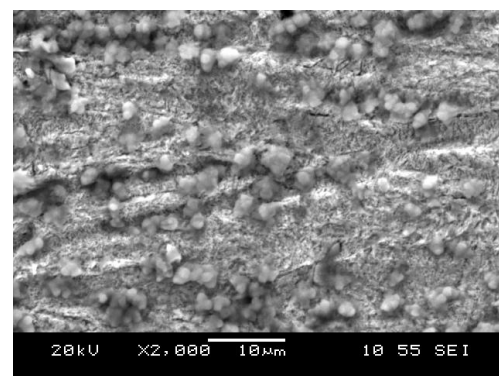
Из анализа экспериментальных данных и диаграмм электрохимического равновесия потенциал – рН следует вывод о пассивировании железа в растворах серной кислоты при саморастворении следующими соединениями: элементарной серой, нестехиометрическим моносulfидом железа  $\text{FeS}_x$ , дисulfидом железа  $\text{FeS}_2$ . В условиях саморастворения стали и железа в растворах серной кислоты

различных концентраций потенциал, необходимый для достижения области оксидной пассивности, не достигается.

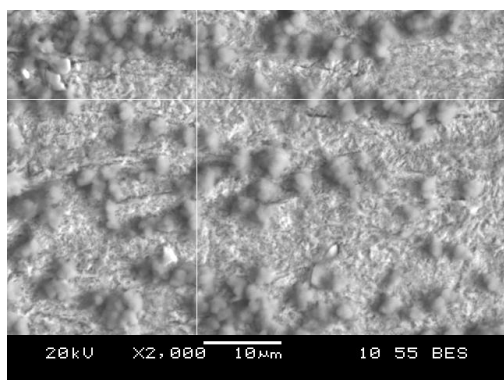
На растровом электронном микроскопе исследовали поверхность образцов стали Ст.3 после экспозиции в 50 %-ной серной кислоте в течение 10 мин при температуре 25 °С. Поверхность образцов покрыта продуктами коррозии черного цвета, пленка равномерная, матовая. Микрофотографии поверхности представлены на рис. 5 (пересечением линий указаны точки определения химического состава продуктов коррозии).



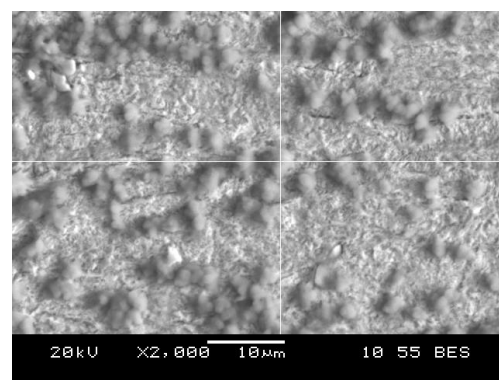
а



б



в



г

Рис. 5. Микрофотографии поверхности стали Ст.3 после выдержки в растворе  $H_2SO_4$

На рис. 5, а, б, представлен внешний вид поверхности при увеличениях в 500 и 2000 крат соответственно. На поверхности видны образования продуктов коррозии размером около 5 мкм, скопившиеся по краям рисок и царапин, оставшихся после предварительной зачистки образца абразивным материалом. Слой данных образований неравномерный и неоднородный.

На рис. 5, в, г, пересечением линий отмечены места, для которых определен элементный состав. Так, на рис. 5, в, между двумя линиями образований

продуктов коррозии содержание железа составляет 99 %. Элементный состав продуктов коррозии на рис. 5, г, представлен следующими элементами: Fe (47 %), S (15 %) и др.

Таким образом, первичные продукты коррозии стали Ст.3 в растворах серной кислоты представляют собой округлые образования, неравномерно распределённые по поверхности стали, располагающиеся у наиболее активных с точки зрения коррозионного воздействия участках — рисках и царапинах.

В ходе исследования коррозионно-электрохимического поведения меди в растворах  $H_2SO_4$  получены следующие результаты. Зависимости скорости коррозии меди от концентрации  $H_2SO_4$ , полученные с помощью метода гравиметрии при различных температурах, слабо коррелируют между собой в области концентраций 10—50 %. При значении концентрации 60 % наблюдается максимум, при 70 % — минимум скорости коррозии. При этом скорость коррозии, измеренная при температуре 25 °С, больше, чем при температуре 40 °С. Следовательно, метод гравиметрии мало применим для исследования коррозионно-электрохимического поведения меди в растворах  $H_2SO_4$ . Причинами этого является как малый материальный эффект растворения меди в данных коррозионных средах, так и быстрое окисление поверхности меди кислородом воздуха при сушке образцов, очистке их от продуктов коррозии и других операциях.

Методом поляризационного сопротивления получены более сходные между собой зависимости скорости коррозии от концентрации. Наблюдаются два максимума при концентрациях 20 и 40 %. Минимум скорости коррозии приходится на концентрации 60—70 %. С увеличением температуры скорость коррозии возрастает, однако в интервале концентраций 10—40 % различия в значениях скорости коррозии между температурами 25—40 °С и 50—60 °С минимальны. Однако и при исследовании коррозионно-электрохимического поведения меди данным методом велика погрешность и мала воспроизводимость измерений, ввиду того что процесс растворения меди в растворах  $H_2SO_4$  протекает в диффузионном режиме.

На диаграмме электрохимического равновесия системы  $Cu - H_2SO_4 - H_2O$  при 25 °С (рис. 6) можно выделить 12 областей преобладания (термодинамической устойчивости) различных фаз и фазовых составляющих системы: *I* —  $CuH_{0,8} + H_2S$ ; *II* —  $Cu + H_2S$ ; *III* —  $Cu_2S$ ; *IV* —  $Cu_9S_5$ ; *V* —  $Cu_9S_6$ ; *VI* —  $Cu_7S_6$ ; *VII* —  $CuS$ ; *VIII* —  $Cu^{2+}$ ,  $S_4O_6^{2-}$ ; *IX* —  $Cu^{2+}$ ,  $HSO_4^-$ ; *X* —  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ ; *XI* —  $Cu_2O_3 + SO_4^{2-}$ ; *XII* —  $Cu_2O_3 + HSO_4^-$ . Пять сульфидных фаз, присутствующих на диаграмме электрохимического равновесия меди в сернокислых растворах, определяются диаграммой состояния системы  $Cu-S$ . Они способны образоваться на поверхности меди в результате протекания катодной реакции восстановления гидросульфат-ионов.

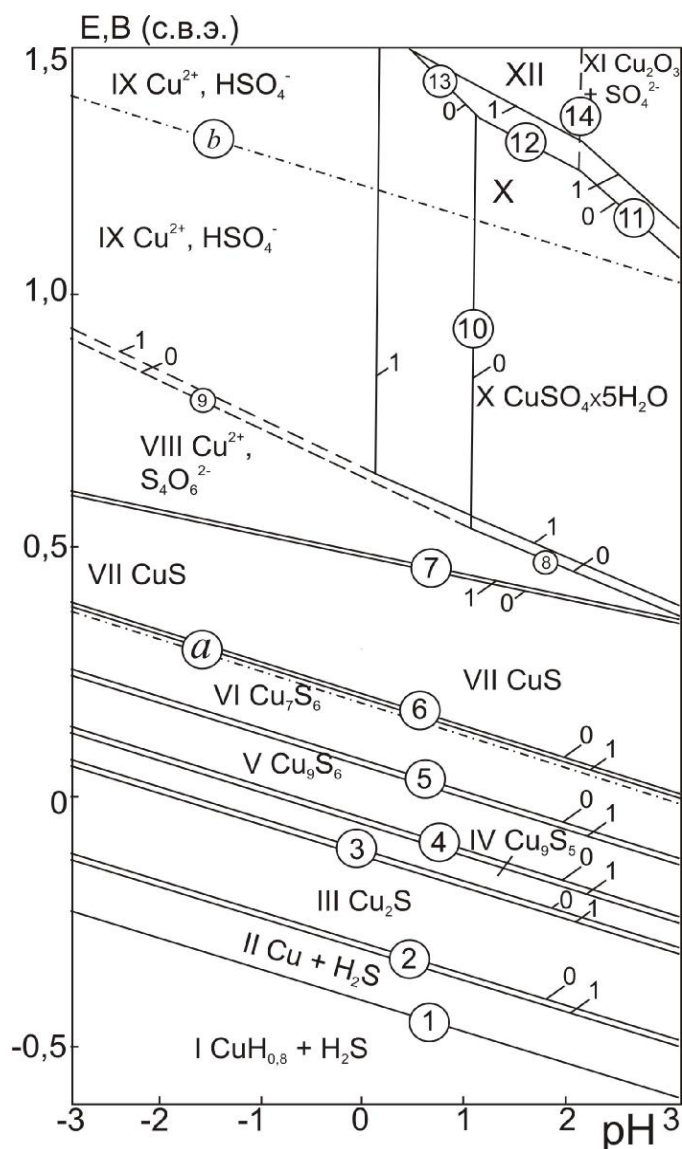


Рис. 6. Диаграмма E – pH системы Cu – H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – H<sub>2</sub>O при 25°C, P = 1 бар (воздух),  
 $a_{\text{SO}_4^{2-}} = 1$  (0) и 10 (1) моль/л и  $a_{\text{Cu}^{2+}} = 1$  моль/л

Снятие поляризационных кривых осуществлялось в потенциодинамическом режиме при скорости развертки потенциала 1 мВ/с в интервале потенциалов от –1,5 до +1,0 В. Испытания проводили при температурах 25, 40, 60 °С в растворах H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> с концентрациями 10—70 % без предварительной поляризации или выдержки образца в рабочем растворе.

Так как стационарным участкам предшествовала зона пассивности, снимали поляризационные кривые при обратной развертке потенциала в интервале от +0,3 до –0,05 В. Характерные поляризационные кривые приведены на рис. 7 и 8.



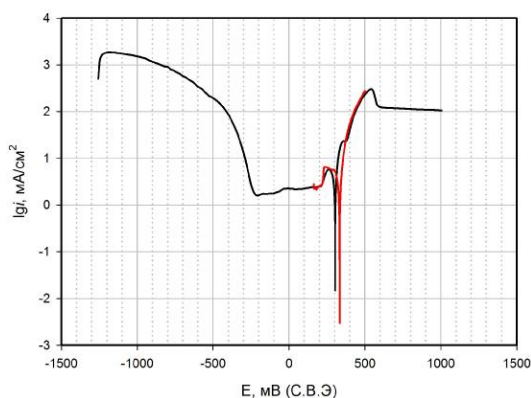


Рис. 7. Поляризационная кривая меди в 10 %-ном растворе  $H_2SO_4$  при температуре 25 °С

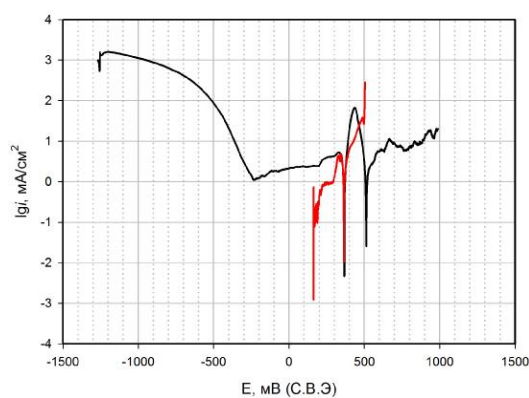


Рис. 8. Поляризационная кривая меди в 60 %-ном растворе  $H_2SO_4$  при температуре 25 °С

Стационарные потенциалы меди в растворах  $H_2SO_4$  различной концентрации, определенные с помощью поляризационных кривых, снятых в интервале потенциалов от +0,5 до +0,15 В, находятся в интервале значений от +0,3 до +0,5 В. Согласно диаграмме электрохимического равновесия системы  $Cu - H_2SO_4 - H_2O$ , данному интервалу потенциалов при рН от  $-2$  до  $-1$  соответствует область *VI* – область существования сульфида меди (II) –  $CuS$ . В условиях саморастворения медь в растворах серной кислоты подвергается сульфидной пассивации.

На поляризационных кривых, снятых в большем интервале потенциалов, наблюдаются две области пассивности, разделенные стационарным потенциалом.

Потенциалы начала пассивации первой пассивной области на поляризационных кривых находятся в интервале приблизительно от  $-0,1$  до  $-0,2$  В. Среднее значение потенциалов начала пассивации для температуры 25 °С составляет  $-0,2$  В, для 40 °С составляет  $-0,174$  В, для 60 °С составляет  $-0,1$  В. Совмещая полученные экспериментальные данные с диаграммой электрохимического равновесия системы  $Cu - H_2SO_4 - H_2O$  (см. рис. 6) и учитывая рН растворов  $H_2SO_4$ , видим, что данным потенциалам соответствует переход через линию 2 в область *III* — область термодинамической устойчивости сульфида меди (I)  $Cu_2S$ . Среднее значение потенциала конца пассивации для всех концентраций: для температуры 25 °С составляет +0,228 В, для 40 °С — +0,234 В, 60 °С — +0,253 В. Данные интервал потенциалов ограничивает пассивную область, состоящую из различных сульфидов меди:  $Cu_2S/Cu_9S_5/Cu_9S_6/Cu_7S_6$ . Очевидно, первая область пассивности на поляризационных кривых меди в растворах  $H_2SO_4$  отвечает данной области термодинамической устойчивости сульфидов меди. Наблюдается четыре перехода в различные модификации сульфидов, соответственно показания тока в пассивной зоне должны быть нестабильными, что зарегистрировано в ходе эксперимента — отклонения значений тока в первой пассивной зоне от среднего составляли до 100 %.

Ток пассивности в первой (сульфидной) пассивационной зоне находится в интервале 0,1—0,3 мА. Максимальное значение наблюдается при концентрации серной кислоты 70 %.

Потенциалы начала пассивации второй зоны пассивности находятся в интервале от +0,5 до +0,6 В. Данному значению потенциалов соответствует область  $X$  на диаграмме электрохимического равновесия. Область  $X$  — область термодинамической устойчивости сульфата меди  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Данная область соответствует значению рН 1,0—2,0. Учитывая протекание катодных реакций восстановления как ионов водорода  $\text{H}^+$ , так и восстановления гидросульфат ионов  $\text{HSO}_4^-$ , значение рН в приповерхностном слое может повышаться и достигать данных значений. Следовательно, вторая зона пассивности на поляризационных кривых меди в растворах серной кислоты вызвана солевой пассивацией сульфатом меди.

Таким образом, первая зона пассивности соответствует термодинамической устойчивости различных сульфидов меди. Стационарные потенциалы меди в растворах серной кислоты находятся в области термодинамической устойчивости сульфида меди (II). Вторая область пассивности, наступающая при потенциалах гораздо положительнее стационарного — область сульфатной пассивации меди в растворах серной кислоты.

В *заключении* обобщены данные работы, по результатам которых можно сделать следующие выводы.

1. Проведен комплексный термодинамический анализ коррозионно-электрохимического поведения стали Ст.3 и меди. Уточнены диаграммы Пурбе систем  $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Cu} - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ . Впервые построена диаграмма электрохимического равновесия системы сталь Ст.3 –  $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ . Показана термодинамическая невозможность самопроизвольной оксидной и/или сульфатной пассивации исследуемых металлов в сильноокислых сульфатных растворах при их потенциалах коррозии.

2. Согласно диаграммам электрохимического равновесия, исследуемые металлы в условиях саморастворения находятся в областях сульфидной пассивности, так как в сильноокислых сульфатных растворах совместно с водородным электродом протекает конкурирующая катодная реакция восстановления гидросульфат-ионов до молекул сероводорода.

3. Экспериментально изучено коррозионно-электрохимическое поведение стали Ст.3 и меди в сильноокислых сульфатных растворах тремя методами: гравиметрия, поляризационное сопротивление, потенциостатический. Эти методы в ряде случаев дают противоречивые результаты ввиду сложности протекающих на поверхности металла в сильноокислых средах процессов. Согласно диаграммам электрохимического равновесия, при потенциалах первых областей пассивности исследуемые металлы находятся в областях устойчивости сульфидов различного состава.

4. Установлено, что в условиях саморастворения пассивационной пленки на меди в серноокислых растворах может быть от одной до пяти сульфидных фаз  $\text{Cu}_2\text{S}/\text{Cu}_9\text{S}_5/\text{Cu}_9\text{S}_6/\text{Cu}_7\text{S}_6/\text{CuS}$ , а на стали Ст.3 в первичной пассивации могут участвовать как нестехиометрический моносульфид железа  $\text{FeS}_x$ , так и дисульфид железа  $\text{FeS}_2$  и свободная сера ( $\text{S}_{(\text{ромб})}$ ).



## СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

### Статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах и изданиях, рекомендованных ВАК для публикации основных научных результатов

1. Тюрин, А. Г. Диаграмма электрохимического равновесия стали Ст.3 в сильноокислых сульфатных растворах / А. Г. Тюрин, А. И. Бирюков // Вестник Казанского технологического университета. – 2012. – № 16. – С. 74–78.
2. Тюрин, А. Г. Диаграмма электрохимического равновесия стали Ст.3 в сильноокислых растворах / А. Г. Тюрин, А. И. Бирюков // Свиридовские чтения: сб. ст. Вып. 8. – Минск: Изд-во БГУ, 2012. – С. 160–167.
3. Тюрин, А. Г. Влияние анионов на коррозионно-электрохимическое поведение стали Ст.3 в сульфатных средах. Сообщение 1. Термодинамика. / А. Г. Тюрин, А. И. Бирюков // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2013. – Т. 5, № 3. – С. 36–44.
4. Тюрин, А. Г. Влияние анионов на коррозионно-электрохимическое поведение стали Ст.3 в сульфатных средах. Сообщение 2. Поляризационные измерения / А. Г. Тюрин, А. И. Бирюков // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2013. – Т. 5, № 3. – С. 45–50.
5. Тюрин, А. Г. Диаграмма  $E - pH$  системы  $Cu - H_2SO_4 - H_2O$  / А. Г. Тюрин, А. И. Бирюков // X Международное Курнаковское совещание по физико-химическому анализу: сб. трудов в 2 томах. — Том. 2. – Самара: Изд-во Самар. гос. техн. ун-та, 2013. – С. 82–85.

### Другие публикации

6. Тюрин, А. Г. Влияние структуры водных растворов кислот на коррозионно-электрохимическое поведение стали Ст.3 / А. Г. Тюрин, А. И. Костенок, А. И. Бирюков // Молодежная конференция «Международный год химии»: сб. материалов; М-во образ. и науки, Казан. нац. исслед. технол. ун-т. – Казань: КНИТУ, 2011. – С. 178–179.
7. Тюрин, А. Г. О влиянии «структуры» водных растворов серной кислоты на скорость коррозии стали Ст. 3 / А. Г. Тюрин, А. И. Бирюков, А. И. Костенок // XXIX Всероссийский симпозиум молодых ученых по химической кинетике: тезисы докладов; Химический факультет МГУ им. М. В. Ломоносова. – Москва: МГУ, 2011. – С. 20.
8. Бирюков, А. И. Термодинамика и кинетика электрохимического растворения меди в водных растворах серной кислоты / А. И. Бирюков; науч. рук. А. Г. Тюрин // Менделеев-2012. Физическая химия. Шестая Всероссийская конференция молодых ученых, аспирантов и студентов с международным участием. Тезисы докладов. – СПб., 2012. – С. 185–186.
9. Tyurin, A. G. Electrochemical equilibrium diagrams of steel St.3 in acid solution / A. G. Tyurin, A. I. Biryukov // Sviridov Readings 2012 : 6<sup>th</sup> Intern. Conf. on Chemistry and Chemical Education, Minsk, Belarus, 9-13 April, 2012 : Book of Abstr. – Minsk: Publ. Center of BSU, 2012. – 108 p.

10. Тюрин, А. Г. Кинетические особенности электрохимического растворения стали Ст.3 в водных растворах  $H_2SO_4$  / А. Г. Тюрин, А. И. Бирюков, А. И. Костенок // Труды Всероссийской научной молодежной школы–конференции «Химия под знаком СИГМА: исследования, инновации, технологии». – Омск: 14–22 мая 2012 г. – С. 372–373.

11. Тюрин, А. Г. Диаграмма электрохимического равновесия стали Ст.3 в сильноокислых сульфатных растворах / А. Г. Тюрин, А. И. Бирюков // Химия под знаком Сигма: исследования, инновации, технологии: материалы Всероссийской молодежной конференции, 2–4 июля 2012 г.; М-во образ. и науки России, Казан. нац. исслед. технол. ун-т. – Казань: Изд-во КНИТУ, 2012. – С. 157–159.

12. Тюрин, А. Г. Исследование электрохимического поведения меди в растворах серной кислоты / А. Г. Тюрин, А. И. Бирюков // Фундаментальная математика и ее приложения в естествознании: тез. докл. междунар. школы–конференции для студентов, аспирантов и молодых ученых / отв. ред. Р. Ф. Альмухаметов. – Уфа: РИЦ БашГУ, 2012. – С. 146.

13. Тюрин, А. Г. Особенности электрохимического поведения меди в растворах серной кислоты / А. Г. Тюрин, А. И. Бирюков // Фундаментальная математика и ее приложения в естествознании: материалы междунар. школы–конференции для студентов, аспирантов и молодых ученых. Т. 3 Химия. 14–18 октября 2012 г. / отв. ред. Р. Ф. Альмухаметов. – Уфа: РИЦ БашГУ, 2012. – С. 62–69

14. Tyurin, A. G. Diagram of E – pH system Cu –  $H_2SO_4$  –  $H_2O$  / A. G. Tyurin, A. I. Biryukov // Abstracts of the 10<sup>th</sup> International Kurnakov Conference in Physical-Chemical Analysis. Vol.2. – Samara: State Technical University, 2013. – p.311.

15. Tyurin, A. G. Diagrams electrochemical equilibria steel ST.3 and cooper sulfate water solutions / A. G. Tyurin, A. I. Biryukov // Abstracts of the XIX International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia (June 24-28, 2013, Moscow). – MITHT Publisher. – P. 325.

16. Тюрин, А. Г. Особенности коррозионно-электрохимического поведения стали Ст. 3 и меди в серноокислых водных растворах / А. Г. Тюрин, А. И. Бирюков, А. П. Тронов // Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов: материалы XVI Рос. конф. (с междунар. участием): В 2-х т. Т. I. – Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2013. – С. 341.