

УДК 620.193.013

ОСОБЕННОСТИ ЛОКАЛЬНОЙ АКТИВАЦИИ МЕДИ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ГАЛОГЕНИД-ИОНОВ ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ И ТЕПЛОПЕРЕДАЧЕ

© С.А. Калужина, И.В. Кобаненко

Kaluzhina S.A., Kobanenko I.V. Features of Copper Local Activation in the Presence of Halide Ions Under Elevated Temperature and Heat Transfer. Local activation (LA) which is the cause of the most dangerous kinds of destruction of heat-exchangers of copper and its alloys and research into the mechanism of the processes given are the subject of this paper. The results of the investigation are shown: in carbonatehalide media, the action of temperature and that of heat transfer are opposite: temperature increase stabilises the metal (protecting it from local damage), but heat transfer promotes pitting corrosion. The idea of absorption-penetration mechanism of copper LA with the participation of solid monohalides of copper is expressed and experimentally substantiated.

Локальная активация (ЛА) служит причиной наиболее опасных видов разрушения теплообменного и теплоэнергетического оборудования из меди и ее сплавов, интенсивность которого зависит от природы иона-активатора [1]. Научное прогнозирование рациональных способов защиты в этих случаях должно базироваться на знании механизма указанного процесса в термических и гидродинамических условиях, отвечающих эксплуатационным, с учетом состава коррозионной среды. Изучение последнего в гидрокарбонатно-галогенидных средах и составило предмет настоящей работы.

Эксперименты проводились на установке с вращающимся дисковым теплопередающим электродом из меди [2] ($\omega = 200$ об/мин) с применением комплекса физико-химических методов (циклическая и инверсионная вольтамперометрия, хроноамперометрия, микроскопический, спектральный и рентгенофазовый анализ). Сравнительные электрохимические данные были получены на термодинамическом с раствором электрода (ТРЭ) при температурах поверхности $t_f = 20$ °C и 80 °C и на теплопередающем электроде (ТПЭ) с $t_f = 80$ °C (при температуре раствора 20 °C), величина положительного теплового потока на котором составила $5,68 \cdot 10^4$ Вт/м². Рабочие растворы включали фон $0,1$ М NaHCO_3 и электролиты общего состава $0,1$ М $\text{NaHCO}_3 + 0,01$ М NaX (где $X = \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-$).

Анализ экспериментальных данных показал, что в изученных средах (за исключением фонового раствора, где медь пассивна, и электролита с добавкой I^- -иона, где металл активно растворяется) при комнатной температуре медь подвергается локальной активации лишь в зоне достаточно высоких потенциалов, величина которых определяется природой анионной добавки. Аналогичный эффект на-

блюдается на ТПЭ с $t_f = 80$ °C, в то время как ТРЭ с такой же температурой в растворах с добавкой F^- и Cl^- -ионов сохраняет устойчивое пассивное состояние при всех исследованных потенциалах.

Анодные поляризационные кривые (АПК), снятые на меди после предварительной катодной поляризации (от $E = -1,00$ В (НВЭ)), имеют сложную форму, характерную для пассивирующихся металлов и изменяющуюся в зависимости от природы иона-активатора и термических условий на границе раздела металл/раствор. Обобщая полученные результаты, АПК можно представить в виде следующих типичных схем (рис. 1 и 2), на которых выделяются области активного растворения, пассивации, локальной активации, репассивации и пробоа.

При комнатной температуре АПК меди в фоне и в растворах с добавками галогенид-ионов (за исключением I^-) практически не отличаются по форме (рис. 1 а, б, в, г), хотя нарушение пассивного состояния металла в последних случаях происходит при более отрицательных потенциалах ($E_{\text{ЛА}} = +1,01$ В; $+0,45$ В; $+0,26$ В (НВЭ) в ряду F^- , Cl^- , Br^-) и участки cc'' и cd отвечают различным анодным процессам (на cc'' протекает реакция выделения кислорода из воды, на cd осуществляется ЛА).

АПК ТРЭ с $t_f = 80$ °C изменяют форму во всех изученных средах, на них появляются два участка независимости тока от потенциала: один $b'c'$ ($E = 0,05$ - $0,13$ В (НВЭ)) - крайне узкий, другой $b''c$ ($E = 0,45$ - $0,93$ В (НВЭ)) - достаточно продолжительный (рис. 1д). Исключение, как и прежде, составляют электролиты с добавкой I^- -иона, где АПК имеют вид, типичный для пассивирующихся металлов,

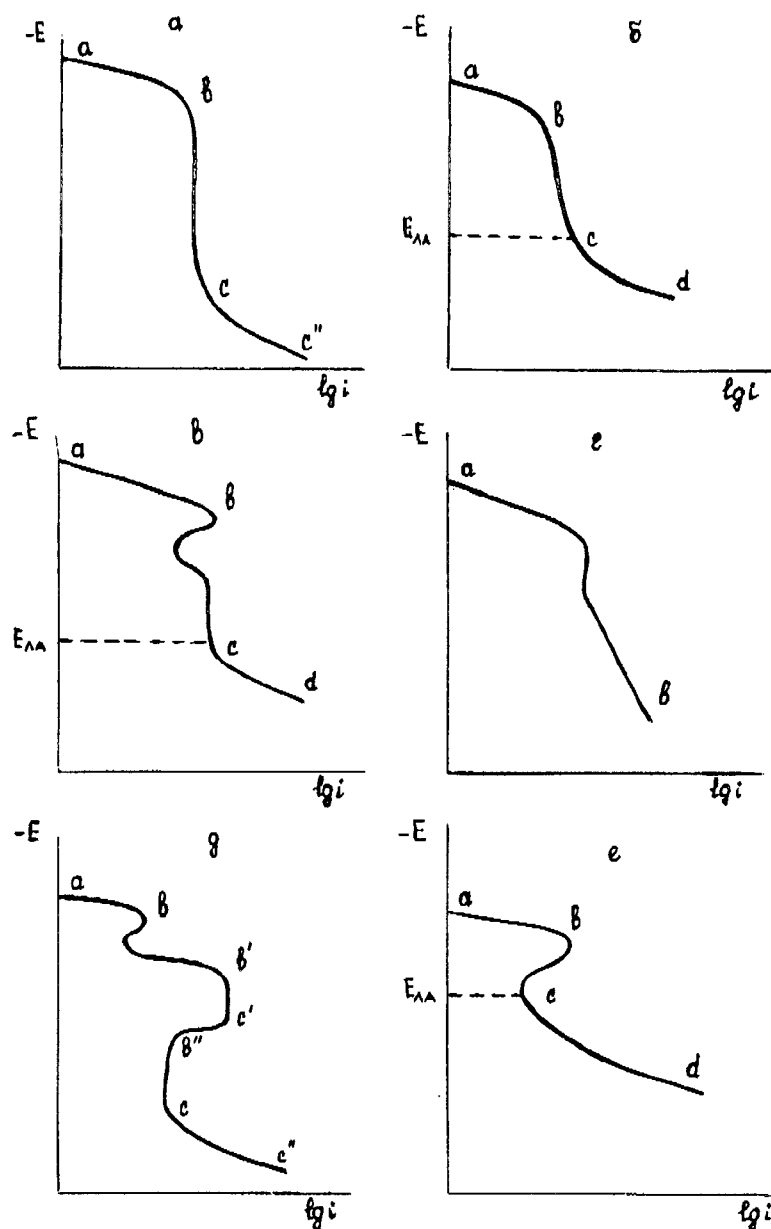


Рис. 1. Схемы АПК на меди в растворах 0,1 М NaHCO_3 (а) и в 0,1 М NaHCO_3 + 0,01 М NaX (б-е) на ТРЭ с $t_f = 20^\circ\text{C}$ (а, б, в, г); с $t_f = 80^\circ\text{C}$ (д, е), где X - F^- (б, д), Cl^- (б, д), Br^- (в, д), I^- (г, е).

подвергающихся при определенных потенциалах ЛА. Введение положительного теплового потока (ПТП) при соответствующей температуре поверхности снижает стабильность пассивного состояния меди во всех исследованных растворах с добавками активаторов: на АПК (рис. 2) появляются зоны (bc) продолжительностью от 0,07 до 0,60 В (НВЭ), где металл квазипассивен. Об этом свидетельствует увеличение скорости анодного процесса в 2,5 - 4,0 раза по сравнению с фоном и вид соответствующих хроноамперограмм.

В современной теории коррозии для количественной оценки склонности металла или сплава к локальному поражению используются значения потенциала ЛА - ($E_{\text{ЛА}}$) и стойкости к ЛА ($\Delta E_{\text{ЛА}} = E_{\text{ЛА}} - E_{\text{СТ}}$, где $E_{\text{СТ}}$ - стационарный

потенциал коррозии металла или сплава) [3]. Последняя характеристика более объективна, особенно в тех случаях, когда под влиянием внешних условий (состава среды, термического, гидродинамического режима) меняется $E_{\text{СТ}}$. Применительно к рассматриваемым системам отмечается именно подобный эффект - $E_{\text{СТ}}$ разблагораживается как при введении в гидрокарбонатный раствор активатора в ряду +0,090 В (фон) $\rightarrow$ 0,070 В (F^-) $\rightarrow$ +0,060 В (Cl^-) $\rightarrow$ +0,030 В (Br^-) $\rightarrow$ -0,070 В (I^-), так и при повышении температуры поверхности ТРЭ (в среднем на 0,010 В) и ТПЭ (приблизительно на 0,030 - 0,040 В). При этом влияние температуры и ПТП (а в режиме теплопереноса при соответствующей температуре поверхности меди $E_{\text{СТ}}$ варьирует на 0,080 В) оказывается

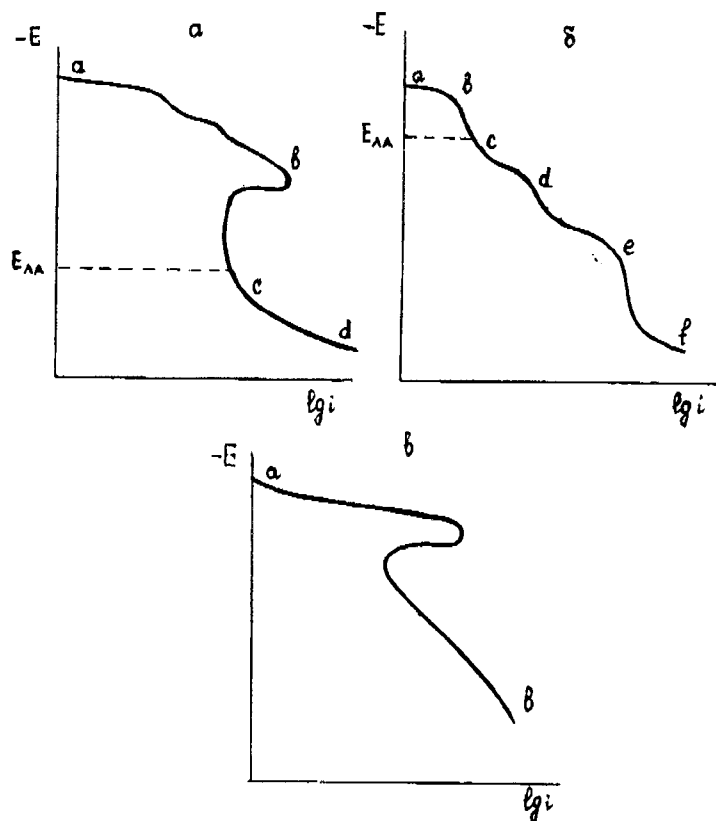


Рис. 2. Схемы АПК на меди в растворе 0,1 М NaHCO_3 + 0,01 М NaX на ТПЭ с $t_f = 80^\circ\text{C}$ ($X - \text{F}^-, \text{Cl}^-$ (а); Br^- (б); I^- (в)).

более значительным, чем варьирование состава раствора, но во всех электролитах $E_{\text{СТ}}$ (ТРЭ) < $E_{\text{СТ}}$ (ТПЭ).

Экспериментальные результаты (вид АПК, хроноамперограммы, микроскопический анализ поверхности после опыта) показали, что при $t_f = 80^\circ\text{C}$ медь во всех гидрокарбонатно-галогенидных растворах (за исключением сред с добавкой I^- -иона) подвергается питтинговой коррозии (ПК). Однако изменение природы аниона-активатора воздействует на топографию поверхности электрода [3, 4]. Так, в присутствии ионов F^- питтинги (ПТ) представляют собой открытые полусферические углубления, сосредоточенные в центре электрода. В электролитах с добавкой Cl^- и Br^- -ионов образуются более мелкие закрытые ПТ неправильной формы, захватывающие практически всю поверхность. При этом склонность меди к ЛА увеличивается в ряду $\text{F}^- \rightarrow \text{Cl}^- \rightarrow \text{Br}^-$ ($\Delta E_{\text{ЛА}} = 0,940 \text{ В} \rightarrow 0,390 \text{ В} \rightarrow 0,230 \text{ В}$ (ТРЭ, $t_f = 20^\circ\text{C}$)). Специфическим оказывается действие F^- и I^- -ионов: в присутствии первых медь проявляет достаточно высокую стойкость к ЛА ($\Delta E_{\text{ЛА}} = 1,01 \text{ В}$ (НВЭ)), при наличии в растворе вторых наблюдается травление по всей поверхности.

При повышении температуры ТРЭ до 80°C ПК меди в изученных средах либо полностью прекращается (F^- и Cl^- -ионы), либо подавляется (Br^- -ионы ($\Delta E_{\text{ЛА}} = 0,230 \text{ В}$ (ТРЭ, $t_f = 20^\circ\text{C}$); $\Delta E_{\text{ЛА}} = 0,810 \text{ В}$ (ТРЭ, $t_f = 80^\circ\text{C}$))). Специфич-

но, как и прежде, влияние I^- -ионов - в их присутствии рост температуры ТРЭ вызывает переход от равномерного травления металла к ЛА. ТПЭ с $t_f = 80^\circ\text{C}$ ведет себя подобно ТРЭ с $t_f = 20^\circ\text{C}$ и подвергается ПК (способность к которой увеличивается в ряду $\text{F}^- \rightarrow \text{Cl}^- \rightarrow \text{Br}^-$ ($\Delta E_{\text{ЛА}} = 0,230 \text{ В} \rightarrow 0,210 \text{ В} \rightarrow 0,130 \text{ В}$ (ТПЭ, $t_f = 80^\circ\text{C}$))) или равномерному травлению (растворы 0,1 М NaHCO_3 + 0,01 М NaI). Действие ПТП проявляется лишь в снижении устойчивости пассивного состояния и, следовательно, в облагораживании $E_{\text{ЛА}}$ и сокращении $\Delta E_{\text{ЛА}}$.

Представленные экспериментальные данные убедительно доказывают выдвинутое априори предположение о существенной роли природы иона-активатора и термического режима в процессах ЛА меди в гидрокарбонатных средах. Обратимся к их анализу, используя имеющийся по данному вопросу литературный материал и результаты дополнительных исследований, проведенных в настоящей работе. Известно [3, 5 - 8], что изменение природы активатора не влияет на состав защитного оксидно-гидроксидного слоя на меди, и во всех изученных системах ЛА протекает по пентрационно-адсорбционному механизму [1]. Однако существуют данные [9], доказывающие, что в средах с добавками ионов, образующих с медью нерастворимые соединения типа CuX , процесс инициирования локального пораже-

ния связан с первичным формированием на гидратированной оксидной пленке, обуславливающей пассивное состояние меди, зародышей кристаллизации CuX , которые, прорастая через пленку до поверхности металла, вызывают его ЛА за счет образования растворимых комплексов. Подобные труднорастворимые соединения с медью могут образовывать галогенид-ионы и, следовательно, изложенный механизм ЛА может быть отнесен к изученным гидрокарбонатно-галогенидным системам, а факторы, замедляющие процесс формирования CuX , должны защищать медь от ЛА.

Для экспериментального обоснования изложенной выше концепции относительно механизма ЛА меди в изученных средах были проведены дополнительные исследования с использованием методов циклической вольтамперометрии, спектрального и рентгенофазового анализа. На рис. 3 представлены катодные участки циклограмм, снятых на меди при рассмотренных термических условиях в зоне потенциалов от $-1,000$ до $+1,000$ В (НВЭ) [4]. Наличие на них пиков свидетельствует о восстановлении при соответствующих потенциалах нерастворимых анодных продуктов меди [10], идентификация которых проводилась с привлечением литературных данных [11, 12] относительно потенциалов восстановления характерных для исследованных систем соединений меди: CuOH , Cu_2O , CuO , $\text{Cu}(\text{OH})_2$, $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$, CuX (где X - Cl^- , Br^- , I^-).

Согласно полученным результатам (рис. 3), природа активирующего иона и термические условия оказывают значительное влияние на состав и соотношение масс различных продуктов в пассивирующей пленке. Так, на катодных кривых меди при 20°C обнаружены пики, отвечающие электровосстановлению CuOH , $\text{Cu}(\text{OH})_2$, Cu_2O , CuO , $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$, CuX . При этом пик CuOH часто маскируется пиком CuX , вероятно, из-за близости значений потенциалов их восстановления [11, 12]. Присутствие частиц CuX в фазовой оксидно-гидроксидной пленке подтверждается результатами спектрального и рентгенофазового анализа.

В свете представленных данных вполне логичной становится следующая интерпретация влияния термических условий на анализируемый процесс ЛА меди. Так, характер разрушения поверхности электрода в изученных средах при повышенных температурах должен определяться природой CuX , его количеством на границе раздела оксид/раствор, размерами зародышей кристаллизации [9] и толщиной оксидного слоя. Действительно, рост температуры ТРЭ до 80°C полностью защищает медь от ПК в электролитах с добавками F^- и Cl^- -ионов, заметно ослабляет ее интенсивность в присутствии Br^- -ионов и вызывает переход от равномерного к локальному травлению в системах с ионами I^- , из-за усиления растворяющего действия нагретого электролита.

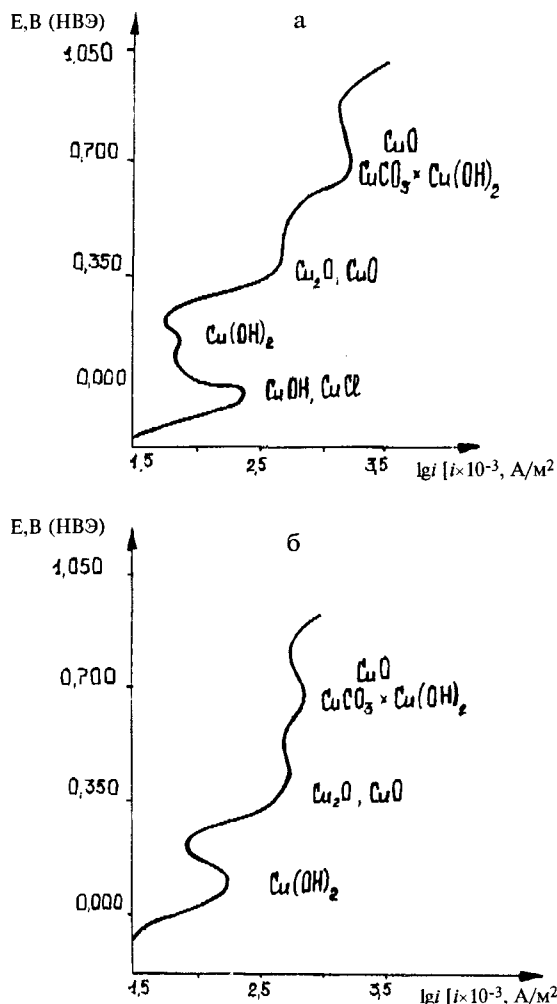


Рис. 3. Катодные участки циклограмм на меди в растворе $0,1 \text{ M NaHCO}_3 + 0,01 \text{ M NaX}$ на ТРЭ при $t_f = 20^\circ\text{C}$ (а), $t_f = 80^\circ\text{C}$ (б).

Данный эффект тем выше, чем больше произведение растворимости соответствующего соединения CuX ($\text{PR}_{\text{CuCl}} = 1,82 \cdot 10^{-6}$; $\text{PR}_{\text{CuBr}} = 4,15 \cdot 10^{-8}$; $\text{PR}_{\text{CuI}} = 5,06 \cdot 10^{-12}$ [11]). В конечном счете рост температуры ТРЭ до 80°C либо устраняет с поверхности оксида частицы CuX , вызывающие ЛА меди (среды с F^- и Cl^- -ионами), либо уменьшает количество и размеры последних (растворы с Br^- и I^- -ионами) (рис. 3). Происходящее одновременно с этим увеличение толщины пассивирующего оксидно-гидроксидного слоя препятствует прорастанию частиц CuX вглубь пленки до поверхности металла, что также должно защищать высокотемпературный электрод от ЛА или подавлять ее.

Наличие ПТП на ТПЭ из меди с $t_f = 80^\circ\text{C}$, облегчая процесс термодиффузии кислорода и гидроксид-ионов из холодного электролита к нагретому электроду, приводит к некоторому увеличению массы оксидно-гидроксидного слоя, присутствующего на поверхности металла, при одновременном его разрыхлении и повышении дефектности [13]. Эти факторы

должны найти отражение в процессе ЛА меди при обязательном учете механизма последней и природы активирующих частиц. Так, контакт нагретой окисленной меди с холодным гидрокарбонатным раствором, содержащим галогенид-ионы, должен, в первую очередь, способствовать формированию на поверхности пассивного слоя зародышей кристаллизации CuX критических размеров, ответственных в этих системах за ЛА металла. Такой эффект, действительно, был обнаружен в указанных электролитах (рис. 3), где на ТПЭ либо развивается ПК (в отличие от ТРЭ с той же температурой поверхности) - среды с F^- и Cl^- -ионами, либо происходит усиление локального поражения - растворы с Br^- и I^- -ионами.

Обобщение полученных экспериментальных данных позволяет сделать следующие заключения. В исследованных гидрокарбонатно-галогенидных растворах ЛА меди происходит по адсорбционно-пенетрационному механизму с участием в качестве активирующих частиц труднорастворимых моногалогенидных комплексов меди CuX . При этом рост температуры защищает медь от ЛА, а режим теплопереноса стимулирует ее. В связи с этим результаты настоящего исследования доказывают необходимость учета реальных термических и гидродинамических условий при разработке мер противокоррозионной защиты теплообменного оборудования из меди и ее сплавов, охлаждаемого карбонатной водой, содержащей галогенид-ионы.

ВЫВОДЫ

1. С использованием комплекса физико-химических методов исследования на установке с вращающимся дисковым теплопередающим электродом контактного нагрева ($\omega = 200$ об/мин) проанализировано влияние анионного состава электролита и термических условий (температуры и теплового потока) на процесс локальной активации меди в растворах $0,1 \text{ M NaHCO}_3 + 0,01 \text{ M NaX}$ (где $\text{X} = \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-$).

2. Показано, что агрессивность анионов в отношении локальной активации меди возрастает в ряду $\text{F}^- \rightarrow \text{Cl}^- \rightarrow \text{Br}^-$ во всех термических режимах. Обнаружено специфическое действие иона I^- , в присутствии которого в заданной концентрации медь при 20°C подвергается интенсивному травлению по всей поверхности. Повышение температуры ТРЭ до 80°C , значительно сказываясь на стабильности пассивного состояния металла, приводит либо к прекращению ЛА (F^- и Cl^- -

ионы), либо к ее частичному подавлению (Br^- -ионы). В растворах с добавкой I^- -ионов осуществляется переход от равномерного травления ($t_f = 20^\circ\text{C}$) к ЛА ($t_f = 80^\circ\text{C}$). Во всех изученных средах ТПЭ с $t_f = 80^\circ\text{C}$ ведет себя подобно ТРЭ с $t_f = 20^\circ\text{C}$, и воздействие положительного теплового потока проявляется только в стабилизации пассивного состояния.

3. На основе электрохимических и физических исследований с привлечением литературных данных идентифицирован адсорбционно-пенетрационный механизм локальной активации меди в гидрокарбонатно-галогенидных средах, роль частиц-активаторов в которых выполняют труднорастворимые моногалогениды меди CuX . Растворение их в нагретом электролите (в соответствии с произведениями растворимости) приводит к ослаблению или устранению локальной активации ТРЭ с $t_f = 80^\circ\text{C}$. Контакт нагретого металла с холодным раствором (ТПЭ с $t_f = 80^\circ\text{C}$), напротив, способствует формированию частиц CuX , чем и обеспечивает усиление интенсивности локального растворения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кеше Г. Коррозия металлов. М.: Металлургия, 1984. 400 с.
2. Калужина С.А. Термогальваническая коррозия металлов и сплавов. Воронеж: Изд-во ВГУ, 1988. 192 с.
3. Фрейман Л.И. Стабильность и кинетика развития питтингов // Итоги науки и техники. Коррозия и защита от коррозии. М., 1985. Т. 2. С. 3-59.
4. Кузнецов Ю.И., Решетников С.М. Анионная активация висмута в водных растворах // Электрохимия. 1991. Т. 27. № 1. С. 64-70.
5. Lacey V.F. Development leading to the Present Understanding of the mechanism of Pitting Copper // Br. Corros. J. 1972. № 1. P. 36-40.
6. Кузнецов Ю.И., Рылкина М.В. О депассивации меди в нейтральных средах неорганическими анионами // Защита металлов. 1991. Т. 27. № 3. С. 395-402.
7. Калужина С.А., Кобаненко И.В., Санина М.Ю. // Защита-95: Тез. докл. / Второй Междунар. конгр. М., 1995. С. 93.
8. Калужина С.А., Кобаненко И.В., Санина М.Ю., Нафикова Н.Г. // Экватек-96: Тез. докл. / Второй Междунар. конгр. М., 1996. С. 199.
9. Okada T. Halide nuclei theory of pitting initiation // J. Electrochem. Soc. 1984. V. 131. № 1. P. 241-245.
10. Брайнина Х.З., Нейман В. Твердофазные реакции в электроаналитической химии. М.: Химия, 1982. С. 264.
11. Латимер В.М. Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах / Пер. с англ. В.В. Лосева, И.И. Третьякова / Под ред. К.В. Астахова. М.: Госиноиздат, 1954. 400 с.
12. Thomas J., Tiller A. Formation and breakdown of surface films of copper in sodium carbonate and sodium chloride // J. Br. Corr. 1972. V. 7. № 6. P. 256-267.
13. Калужина С.А., Малыгин В.В., Образцова Т.Б. Влияние термических условий на природу и стабильность пассивного состояния меди в гидрокарбонатном растворе // Электронная обработка материалов. 1990. № 3. С. 54-56.

Поступила в редакцию 6 декабря 1996 г.