

М. ФЕРБЕР, Р. МЕТСИК, Эне РОХУМЯГИ

О ВЛИЯНИИ ДИФфуЗИОННОГО ФАКТОРА НА КИНЕТИКУ ПАССИВАЦИИ СТАЛИ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ МОНОЭТАНОЛАМИНА

M. FERBER, R. METSIK, Ene ROHUMÄGI. DIFUSIOONI MÕJUST TERASE PASSIVATSIOONI
KINEETIKALE MONOETANOLAMIINI VESILAHUSTES

M. FERBER, R. METSIK, Ene ROHUMÄGI. THE DIFFUSION FACTOR INFLUENCE ON THE
STEEL PASSIVATION KINETICS IN MONOETHANOLAMINE AQUEOUS SOLUTION

Нами разработана математическая модель электрохимического поведения стали в водных растворах моноэтанолamina [1, 2]. Согласно разработанным нами представлениям, переход стали из активного состояния в

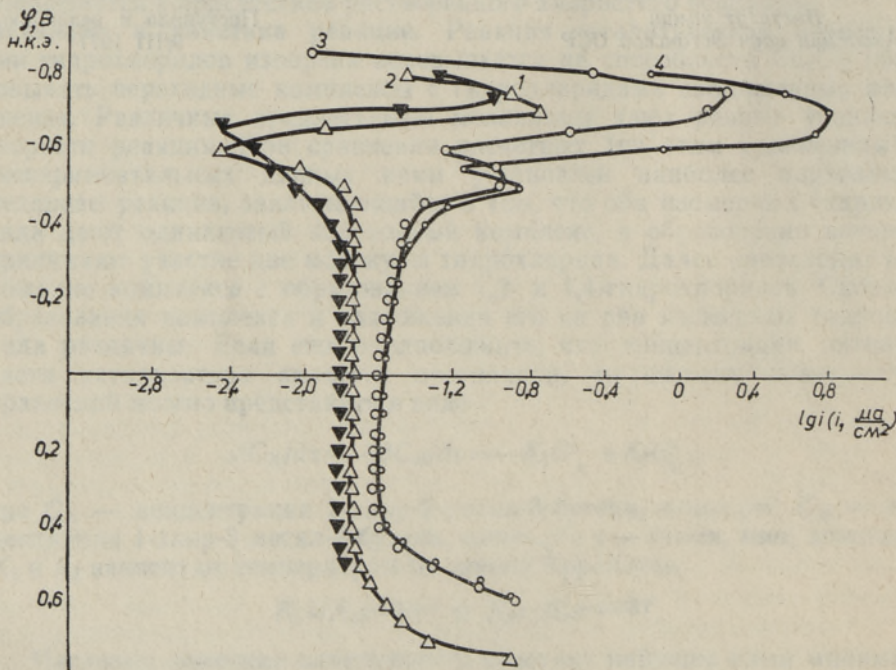


Рис. 1. Анодные поляризационные кривые углеродистой стали в 25%-ном растворе моноэтанолamina (МЭА): 1, 2 — 0,19 моль CO_2 /моль МЭА при 20 °С; 3, 4 — 0,415 моль CO_2 /моль МЭА, 90 °С; 2, 3 — статические условия; 1, 4 — динамические условия.

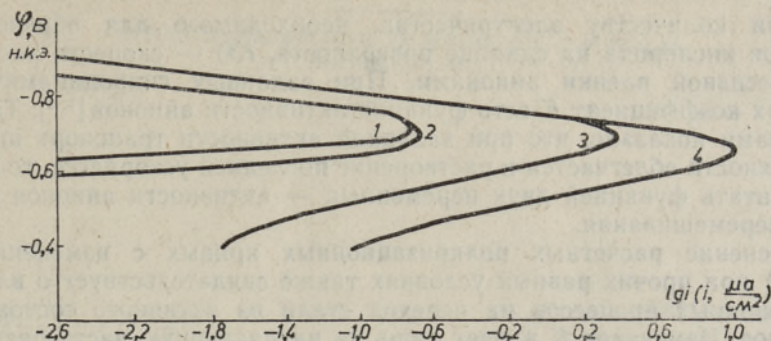
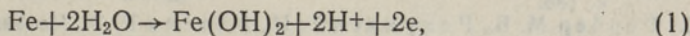
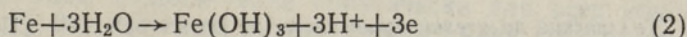


Рис. 2. Расчетные анодные поляризационные кривые углеродистой стали в 25%-ном растворе моноэтаноламина: 1, 2 — pH 10,3 (соответствует кривым 1, 2 на рис. 1); 3, 4 — pH 8,6 (соответствует кривым 3, 4 на рис. 1). 1 — $K=10^{-4}$, 2 — $K=10^{-3}$, 3 — $K=10^{-2}$, 4 — $K=10^{-1}$.

пассивное определяется протеканием трех конкурирующих реакций — активного растворения



пассивации



и чисто химической реакции растворения пассивной пленки.

Доказано, что реакции (1) и (2) лимитированы стадией переноса заряда [1, 2]. В то же время экспериментальные данные показывают, что кинетика перехода стали из активного состояния в пассивное зависит от гидродинамических условий (рис. 1). При перемешивании раствора по сравнению со статическими условиями возрастает плотность критического тока пассивации. Значительно расширяется и область потенциалов, соответствующих активному растворению. Гидродинамические условия практически не влияют на плотность тока в области полной пассивации. Следовательно, процессы диффузии играют важную роль при переходе стали из активного состояния в пассивное, но не влияют на растворение в области потенциалов, соответствующих пассивному состоянию.

Так как протекание реакций (1) и (2) лимитировано стадией переноса заряда, то, очевидно, диффузионный фактор в основном влияет на скорость растворения пассивной пленки анионами. Действительно, при перемешивании транспорт анионов к поверхности металла значительно облегчается, и растворение последней существенно увеличивается.

При снятии поляризационных кривых потенциостатическим методом пассивация поверхности стали характеризуется степенью заполнения поверхности кислородом (Θ). При переходе стали из активного состояния в пассивное степень заполнения поверхности определяется совокупностью дифференциальных уравнений [1, 2]

$$\frac{d\Theta}{dt} = C i_2^{l+1} (1 - \Theta) - K\Theta \quad (3)$$

при заданном потенциале $\varphi_{e+1} = \varphi_e + \Delta\varphi$ и заданной активности анионов, где i_2^{l+1} — плотность тока растворения пассивной пленки, C — величина,

обратная количеству электричества, необходимого для образования монослоя кислорода на единице поверхности, $K\theta$ — скорость растворения пассивной пленки анионами. При заданных гидродинамических условиях коэффициент K есть функция активности анионов [1, 2]. Так как выше нами показано, что при заданной активности транспорт анионов к поверхности облегчается и растворение последней ускоряется, то K следует считать функцией двух переменных — активности анионов и скорости перемешивания.

Изменение расчетных поляризационных кривых с изменением K (рис. 2) при прочих равных условиях также свидетельствует о влиянии диффузионных процессов на переход стали из активного состояния в пассивное. Изменение K влияет лишь на ниспадающую часть расчетной поляризационной кривой. Аналогичным образом диффузионный фактор влияет на экспериментальные поляризационные кривые. Хорошее согласование экспериментальных и теоретических поляризационных кривых свидетельствует о правильности сделанных предположений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Фербер М. Б., Исследование пассивации стали потенциостатическим методом. Тез. докл. I республиканской конференции молодых ученых-химиков. Таллин, 1975, с. 185.
2. Фербер М. Б., Рохумяги Э. И., Метсик Р. Э., Механизм коррозии углеродистой стали в растворах моноэтаноламина. Коррозия и защита в нефтегазовой промышленности. М., 1975, № 11, с. 3.

Таллинский политехнический институт
НИИ сланцев

Поступила в редакцию
9/VI 1977