

B. Stypuła, J. Banaś M. Starowicz

ANODOWE ZACHOWANIE SIĘ STALI CHROMOWO – NIKLOWEJ 2205 W STĘŻONYM KWASIE SIARKOWYM W OBSZARZE TRANSPASYWNYM

Streszczenie

W pracy przedstawiono wyniki badań anodowego utleniania oraz morfologię i strukturę powierzchni stali ferrytyczno - austenitycznej (2205). podczas polaryzacji w obszarze potencjałów transpasywnych.

1. Wprowadzenie

Anodowe zachowanie stopów w środowisku stężonego kwasu siarkowego jest ważnym zagadnieniem, zarówno z punktu widzenia teorii procesów korozyjnych jak również z uwagi na praktyczne zastosowanie w doborze odpowiednich materiałów do tego środowiska, a także obróbki powierzchni metali i stopów.

Dotychczasowe badania oparte na pomiarach elektrochemicznych i analizie struktury powierzchni, dotyczyły głównie obszaru potencjałów korozyjnych i obszaru pasywacji [1-4]. Wyniki tych badań można podsumować następująco: W stężonym kwasie siarkowym ($c > 90\% \text{ H}_2\text{SO}_4$), w temperaturze pokojowej, żelazo, stale węglowe i stopowe ulegają samorzutnej pasywacji. W obszarze pasywnym na krzywych polaryzacyjnych żelaza i stali węglowej wyróżniają się dwa zakresy. Pierwszy od potencjału korozyjnego do ok. 0,6 V, tzw. obszar siarczanowy [1,3], w którym tworząca się warstwa pasywna zbudowana jest głównie z siarczanów $\text{FeSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ lub/oraz $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$). Szybkość korozji w tym obszarze potencjałów zależy bezpośrednio od rozpuszczalności siarczanów i determinowana jest szybkością dyfuzji jonów metalu z siarczanowej warstwy pasywnej do roztworu. Szybkość ta rośnie ze wzrostem temperatury.

W drugim obszarze, powyżej 0,6 V, siarczanowa warstwa jest częściowo utleniana. W obszarze tym tworzy się mieszanina siarczanu żelaza II i III. W przypadku stopów Fe-Ni, tworzy się dodatkowo $\beta\text{NiSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Kompleksowe badania strukturalne (dyfrakcyjne XRD, analityczne EDX, spektroskopowe FT-IR) [4] warstw pasywnych (w 92,5% H_2SO_4 , temp. 100°C, w zakresie potencjałów od -50 do 550 mV) na stalach chromowo-niklowych 304L i 316, potwierdziły obecność uwodnionych siarczanów, głównie $\text{FeSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, a także $\text{NiSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (gdzie $n=1$ do 11) i wykazały poza Fe, S, O, obecność Cr, Ni oraz oksyanionów siarki na niższych stopniach utlenienia. Obecność różnych stanów walencyjnych siarki jest zgodna z mechanizmem pasywacji tlenkowej [5,6] przebiegającej najprawdopodobniej równoległe z pasywacją solną (zwłaszcza na stopach z chromem. Badania spasywowanych powierzchni żelaza, chromu oraz stali chromowo – niklowych, a także i żeliwa, za pomocą rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronów XPS [7,6,8,9], potwierdziły podwójną strukturę warstwy pasywnej: obecność siarczanów na zewnętrznej powierzchni i tlenków na granicy metal/warstwa.

W przeciwieństwie do aktywnego roztwarzania i pasywacji, procesy zachodzące w obszarze transpasywnym, na stalach stopowych w stężonym kwasie siarkowym, są mało badane i nie jest dostatecznie poznany ich mechanizm. Warunki przebiegu transpasywnego roztwarzania (wpływ parametrów), jak również mechanizm procesu jest istotny w przypadku stosowania ochrony anodowej urządzeń pracujących w stężonym kwasie. Ponadto procesy te mogą być wykorzystane do obróbki powierzchni stali stopowych.

2. Część eksperymentalna

Badania przeprowadzono na stali chromowo-niklowej, ferrytyczno austenitycznej. Skład chemiczny stali przedstawia tab.1

Tabela 1 Skład chemiczny badanej stali

Oznaczenie	Symbol	C	P	S	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	Cu	Ti	N
AD	NIROSTA 2205	0.062	0.024	0.001	0.24	1.62	22.5	5.69	3.08	-	-	0.16

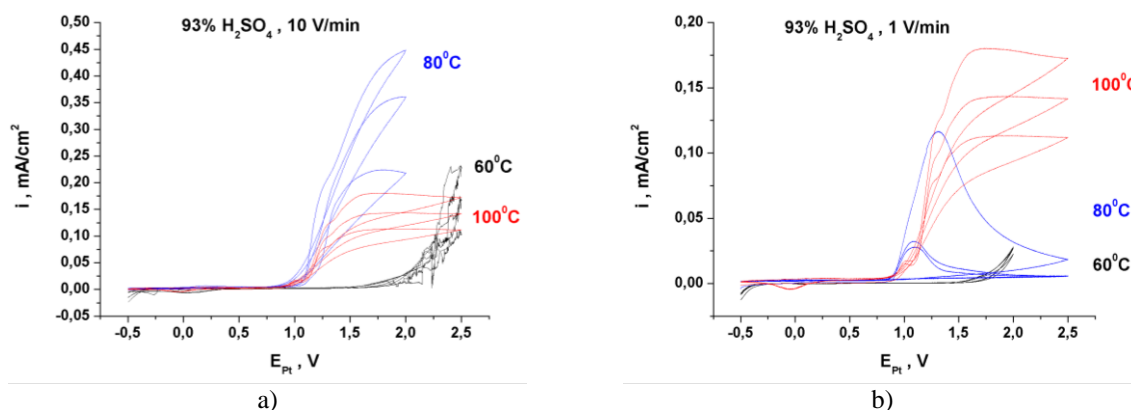
Badania polaryzacyjne prowadzono w stężonym kwasie siarkowym (93 i 98% H_2SO_4 , w zakresie temperatur (60-100°C). Jako elektrodę odniesienia stosowano elektrodę platynową Pt/PtO₂. Wartości potencjałów na wykresach przeliczono na skalę wodorową.

Strukturę warstwy powierzchniowej, utworzonej w czasie anodowej polaryzacji próbek stali, badano za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) i rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronów (XPS).

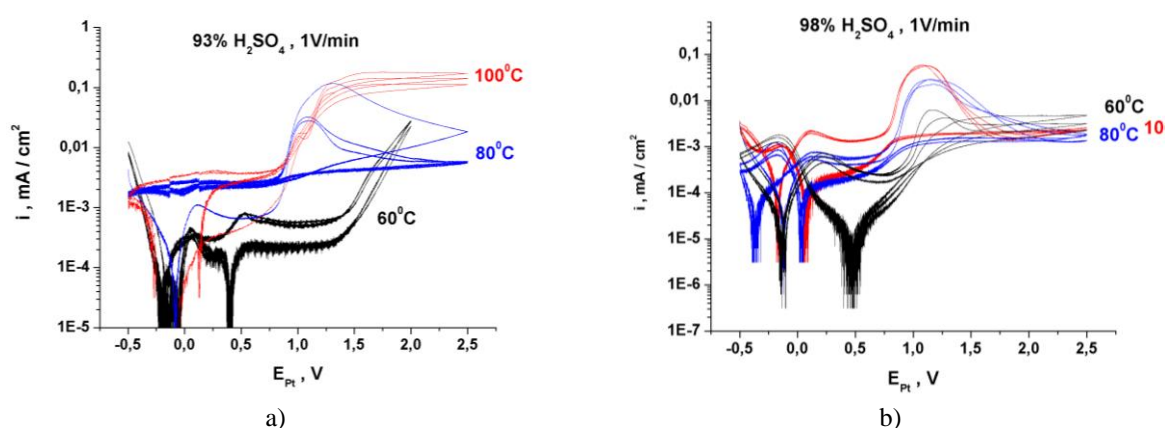
3. Wyniki badań, dyskusja

3.1. Badania polaryzacyjne

Rysunki 1a,b przedstawiają krzywe polaryzacyjne (woltamperometryczne) stali AD w stężonym, gorącym kwasie siarkowym (93 i 98% H_2SO_4 , w zakresie temperatur 60 - 100°C). Na krzywych polaryzacyjnych, w 93% H_2SO_4 (rys.1a), przy wysokim potencjale anodowym ($E > 1,0$ V), zaznacza się obszar transpasywny, tj. obszar ostrego wzrostu gęstości prądu anodowego przy wzroście potencjału. Gęstość prądu w tym obszarze rośnie również ze wzrostem temperatury.



Rys.1a,b. Wpływ temperatury i szybkości polaryzacji na anodowe utlenianie stali AD w obszarze transpasywnym



Rys.2a,b. Wpływ stężenia i temperatury kwasu na przebieg anodowego utleniania stali AD

Przy wyższym stężeniu kwasu (98%) i niskich szybkościach polaryzacji, w obszarze tym pojawia się pik prądowy oraz obszar pasywacji wtórnej (rys. 2a,b) Wzrost stężenia kwasu oraz temperatury stymuluje tworzenie się warstwy pasywnej w tym obszarze, rys.2b.

Występowanie obszaru transpasywnego może być związane z selektywnym roztwarzaniem chromu, jak również – molibdenu z warstwy pasywnej. Transpasywne roztwarzanie chromu w rozcieńczonych roztworach kwasu przebiega poprzez utlenianie chromu do Cr(VI) i tworzeniem się anionu chromianowego CrO_4^{2-} [10]. Tworzenie jonów chromianowych wymaga obecności cząsteczek wody. Aktywność wody w stężonym kwasie siarkowym jest bardzo niska [11]. Stąd proces roztwarzania chromu ze wzrostem stężenia kwasu jest hamowany, co koreluje z zachowaniem się stali chromowo-niklowej. Mechanizm tego procesu nie jest jednak dostatecznie wyjaśniony.

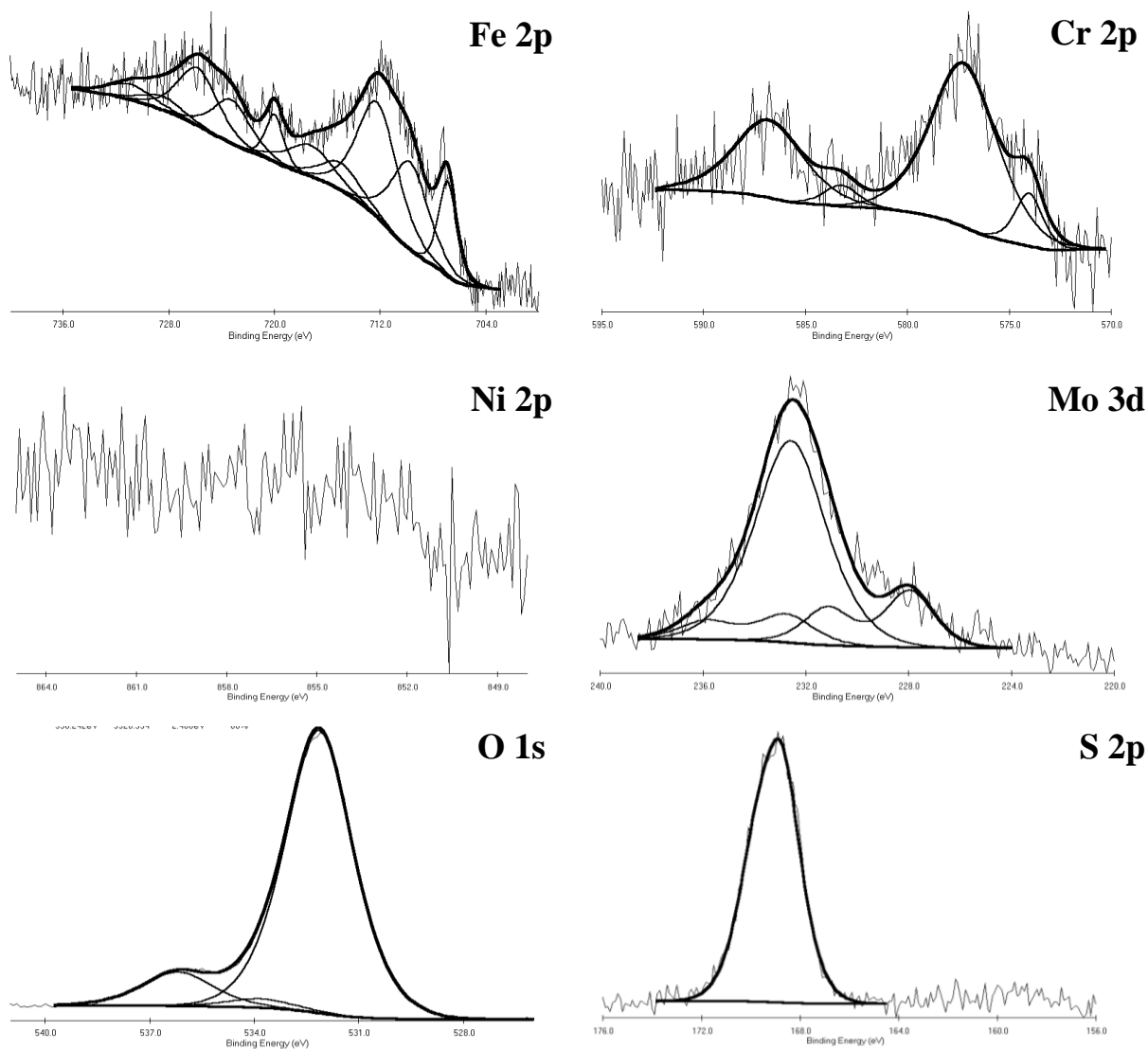
3.2. Wyniki badań struktury powierzchni

3.2.1. Badania XPS

Widma XPS od powierzchni badanej stali 2025, po polaryzacji w 93% H_2SO_4 , przy potencjale 1.5 V przedstawia rysunek rys.3. Od powierzchni zewnętrznej otrzymano sygnały w pasmach: O 1s, S 2p, Fe 2p, Cr 2p, Mo 3d. Energie fotoelektronów (E_w) w poszczególnych pasmach analizowano w oparciu o dane literaturowe [12,13]. W paśmie żelaza Fe 2p poza pikiem pochodzącym od metalicznego żelaza ($E_w = 706.9$ eV) otrzymano dwa piki o energii wiązania 709,8 eV i 712.2 eV. Energia wiązania pierwszego piku najbardziej zbliżona jest do Fe(II) w FeO (710 eV). Energia wiązania drugiego piku leży pomiędzy wartością Fe dla FeSO_4 (711.2 eV) i $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ (713.5 eV). W paśmie chromu widoczny jest pik od metalicznego chromu oraz chromu Cr(III) w CrOOH ($E_w = 777.3$ eV). W paśmie Mo 3d otrzymano dwa piki o energii wiązania 228.0 eV i 232.8 eV. Wartość E_w pierwszego piku jest wyższa o co najmniej 0.1 eV od wartości odpowiadającej atomom Mo w stanie metalicznym (227.5–227.9 eV) a niższa od Mo(IV). Wyższa energia fotoelektronów 232.8 eV zbliżona jest najbardziej do E_w Mo(VI) w tlenku MoO_3 . Wartości energii w paśmie tlenu 532.0 eV, 533.7 eV wskazują na obecność siarczanów, głównie żelaza Fe(II) lub/oraz Fe(III) którym przypisywana jest energia wiązania ok. 532 eV. Wyższa wartość energii 533.7 eV również przypisywana jest atomom tlenu w anionie SO_4^{2-} . Pojawiająca się wartość energii 536.3 eV najbardziej zbliżona jest to E_w tlenu w zaadsorbowanej wodzie (535.8 eV). Siarka występuje jedynie w siarczanach $E_w = 168.8$ eV.

Po usunięciu zewnętrznej monowarstwy w widmie pojawia się pasmo Ni 2p z energią wiązania 852.6 i 854.5 eV odpowiadające kolejno atomom niklu w formie metalicznej i w tlenku NiO. W paśmie Fe 2p wartość energii 711.5 eV zbliża się do energii odpowiadającej fazom tlenkowym Fe_3O_4 (711.1 eV), Fe_2O_3 (710.8 eV). Dodatkowo w paśmie

tlenu pojawia się pik o energii ok. 530 eV odpowiadający atomom tlenu w tlenkach. Siarka natomiast pozostaje jedynie w siarczanach do końca trawienia próbki.

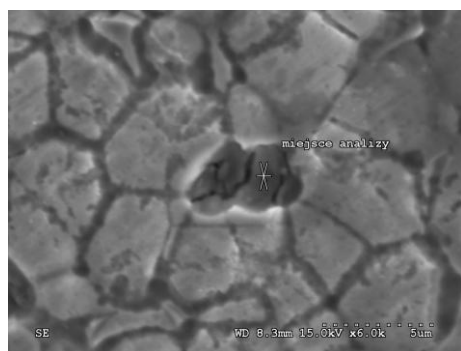


Rys.3. Widma XPS od spasywowanej powierzchni stali duplex przy potencjale 1.5 V

Z badań XPS wynika, że w obszarze wtórnej pasywacji warstwa pasywna ma podwójną strukturę, składającą się z warstwy zewnętrznej zbudowanej głównie z siarczanów żelaza (II i III) i hydroksotlenku chromu CrOOH oraz wewnętrznej składającej się z tlenków żelaza (III i II) i chromu Cr₂O₃. Obie warstwy zawierają niewielkie ilości tlenków molibdenu MoO₂/MoO₃. Na uwagę zasługuje brak sygnału od chromu sześciowartościowego oraz pojawienie się sygnału od stanu metalicznego składników stopowych na zewnętrznej powierzchni. Pojawienie się sygnałów od metali wskazuje na tworzenie się cienkich warstw pasywnych w tym obszarze potencjałów.

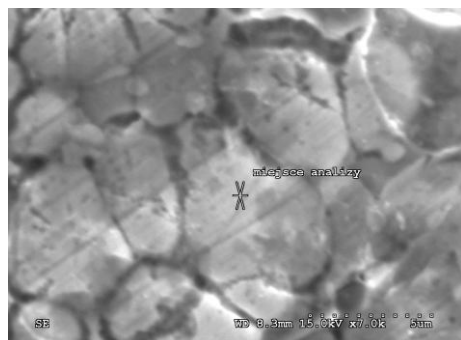
3.2.2. Wyniki badań SEM

Badaniom SEM poddano polaryzowaną powierzchnię, w 93% H₂SO₄, przy potencjale 1,5 V. Przeprowadzone badania wykazały złożoną komórkową morfologię warstwy utlenionej na powierzchni próbki. Stwierdzono pewne różnice w składzie chemicznym różnych elementów struktury warstwy.



Element	Atom % (calc.)	Mass %
O -K	41.99	18.51
S -K	10.98	9.70
Cr-K	11.67	16.73
Mn-K	1.13	1.71
Fe-K	32.26	49.66
Ni-K	1.49	2.42
Mo-L	0.48	1.28
Total	100.00	100.00

a)



Element	Atom % (calc.)	Mass %
C -K	21.60	5.91
O -K	6.04	2.20
Si-K	0.35	0.23
Cr-K	16.28	19.30
Mn-K	1.77	2.22
Fe-K	47.84	60.89
Ni-K	4.86	6.51
Mo-L	1.25	2.74
Total	100.00	100.00

b)

Rys.4a,b. Obraz i analiza powierzchni stali 2205 techniką SEM / EDS

Miejsca jaśniejsze, ubogie w tlen, wskazują na proces trawienia stopu. Miejsca ciemne, bogate w tlen i siarkę – zubożone w chrom i molibden, a także w nikiel wskazują na tworzenie się warstwy siarczanowej. Obecność siarczanów potwierdzają proporcje molowe siarki do tlenu (10.9 : 41.9). Wyniki analizy SEM/EDS korelują z wynikami badań XPS.

4. Podsumowanie

Stal chromowo–niklowa o strukturze ferrytyczno–austenitycznej, w kwasie siarkowym (93%), w obszarze wysokich potencjałów anodowych ($E > 1,5V$) ulega transpasywnemu roztwarzaniu. Przy wyższym stężeniu kwasu (98%) występuje obszar pasywacji wtórnej. Morfologia i skład warstwy powierzchniowej (pasywnej) wskazują na strukturalne trawienie powierzchni, przy równoczesnym tworzeniu się bardzo cienkiej niejednorodnej warstewki,

tlenkowo-siarczanowej. Wzrost temperatury i stężenia kwasu ułatwia proces pasywacji wtórnej.

Badania wykonano w ramach pracy No.10.10.170.317

Literatura

1. B.E. Wilde, E. Williams: *Electrochimica Acta* 16 1971-1985 (1971)
2. B.T.Elison, W.R. Schmeal J.Electrochem. Soc. 125,4,524-531(1978)
3. F.Zucchi, G.Gilli, P.A. Borea, G.Trabanelli: *Corrosion Science* 12, 699-711 (1972)
4. H. Werner, G. Riedel, k. Kirchheiner: *Materials and Corrosion* 47, 246 (1996)
5. M. Renner: *Materials and Corrosion* 47, 246-260 (1996)
6. B. Stypuła: *Materials Science Forum Vols.* 185-188, 897-906 (1995)
7. J. Banaś B. Stypuła, M. Sabet, M. Starowicz: *Kwas Siarkowy*, Wyd. IOR, Poznań, 171-180 (2001)
8. B. Mazurkiewicz, *Electrochim. Acta*, 38 495-502(1993)
9. J.R. Kish, M.B. Ives, J.R. Rodda, *Corros. Sci.* 45, 1571-1594 (2003)
10. H.Krawiec, B. Stypuła, J. Stoch, M.Mikołajczyk, *Corros. Sci.*48 596-607(2006)
11. M. Bojinov: *The mechanism of the transpassive dissolution of chromium in acid sulfate solutions*, *J. Electrochem. Soc.* **145**, 6, 2043 (1998)
12. E. Hoegfeld: *Acta Chemica Scand.* 14, 1627 (1960)
13. C.D. Wagner, W.M. Riggs, L.E. Davis, G.E. Muilenberg: *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, Minnesota, USA, 1979
14. *Practical Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy* Edited by D. Briggs & M.P. Seah, 1983, John Wiley & Sons, Ltd.

)