

КИНЕТИКА НА РАСТВОРАЊЕ НА ПОВРШИН- СКИТЕ ОКСИДИ НА ЧЕЛИКОТ (ЈУС С146) ВО ХЛОРОВОДОРОДНА КИСЕЛИНА

Т. Грчев¹, Т. Стафилов², К. Василева³

¹Технолошко-металуршки факултет, Универзитет "Кирил и Методиј", Скопје

²Институт за хемија, Природно-математички факултет, Универзитет "Кирил и Методиј", Скопје

³Институт за рударство и металургија, Рудници и железарница "Скопје", Скопје

Испитувана е кинетиката на хемиско растворање на површинските метални оксиди, создадени во атмосферски услови во процесот на топло валање на челични лимови (ЈУС С 0146), во хлороводородна киселина (1–8%, 0,25–2,3 M), во температурно подрачје од 60–80 °C.

Покажано е, со помош на потенциометриска оксидо-редукциска титрација со $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ дека хемискиот состав на овие оксиди одговара на FeO , а средната дебелина изнесува околу 12 μm .

Кинетиката на хемиското растворање на површинскиот FeO , следена преку спектрофотометриско определување на количината на Fe^{2+} -јоните во растворот, зависи пропорционално од концентрацијата на хлороводородната киселина; енергијата на активација на процесот (E_a) изнесува 20 – 37 kJ/mol (зависно од концентрацијата на HCl) и процесот е дифузиjsки контролиран. Покажано е дека граничниот дифузиjsки флуks на протоните од растворот кон оксидот соодветствува на брзината на "консумираните" протони ($\text{FeO} + 2\text{H}^+ = \text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$) а пресметаните вредности на дифузиjsката константа

D_{H^+} ($6,9 \cdot 10^{-5}$ за 60; $1,1 \cdot 10^{-4}$ за 70 и $1,2 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ за 80°C) добро се согласуваат со литературните вредности

Врз основа на добиените резултати предложена е следнава кинетичка равенка за пресметување на дебелината на растворениот оксид (FeO):

$$L = 420 \cdot C_{\text{HCl}} \cdot \exp(-23.000/RT), \text{ } \mu\text{m}$$

каде: C_{HCl} — mol dm^{-3} ; τ — s ; $R = 8,314 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ и T — K .

УВОД

Процесот на отстранување на металните оксиди (создадени во процесот на механичката и топлинската работа, како и со корозија, главно во атмосферски услови) од металните површини е особено важен процес. Тој претходи на понатамошните постапки на корозивната заштита на металите. Овие постапки (фосфатирање, нанесување на органски превлаки, хемиско и галванско нанесување на метални превлекуи) во голема мерка зависат од квалитетот на изведување на процесот на отстранување на површинските оксиди и рамномерно "нагризување" на металната површина, односно минимално создавање на микронерамнини.

Што се однесува до процесот на отстранување на металните оксиди од челични лимови, кои, понатаму, главно, се користат во машинската индустрија (бродоградбата, автомобилската индустрија, производство на апарати од т.н. "бела техника" итн.) тој, засега, се изведува на два начина: механички (најчесто песочење) и хемиски (т.н. декапирање во минерални киселини, HCl и H_2SO_4 , во присуство на инхибитори, при повишени температури од 70 до 95°C). Улогата на инхибиторот во овој процес е главно, да ја сведе на минимум корозијата на металната површина, а со тоа и појавата на дополнителни нерамнини и да ја намали потрошувачката на киселината. Тоа дејство инхибиторот го остварува со својата максимална адсорпција врз "чистата" метална површина, но не и врз оксидната фаза. Според тоа, од особена важност е осознавањето на процесот (механизам, кинетика и сл.) на хемиското растворување на површинските метални оксиди како од теориска така и од практична гледна точка. Со тоа се добиваат и основните односно, оптималните параметри на процесот, како: концентрација на киселината, времето на третман, температурата на растворот и хидродинамичките услови.

Нецелосното, односно недоволно контролираното отстранување на површинските оксиди може понатаму да предизвика и некавалитетна корозивна заштита (лоша адхезија на заштитната превлека од кој и да било вид).

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЕН ДЕЛ

Мерењата беа вршени на стандардни примероци на нискојагле, — родниот челик (JUS Č 0146) со димензии 70 x 15 x 3 mm во HCl со концентрација од 0,25 до 2,3 mol dm³ (1 - 8%) температурно подрачје од 60 – 80 °C.

Потенциометриската титрација, заради утврдување на хемискиот состав на површинскиот оксид (по неговото растворање во 200 cm³ 6% HCl*¹ при 80 °C за време од 5 минути), беше вршена со помош на 0,2 mol dm⁻³ Ce(SO₄)₂ во присуство на спрегата Pt–заситена каломелова електрода (зке). Со оваа постапка се определува вкупно количество на Fe²⁺ јоните во растворот откако претходно гравиметриски ќе се утврди вкупното количество на растворените метални оксиди. Брзината на хемиското растворање на железните оксиди беше следена спектрофотометриски (според стандардната фенантролинска метода) како и со примена на атомската апсорпциона спектрометрија. Челичните примероци беа третирани со хлороводородна киселина со волумен на растворот од 120 cm³, во стаклени ќелии со двојни сидови, термостатиран на 60, 70 и 80 °C со точност од ±0,1 °C. Во одредени временски интервали (10–240 s) примероците беа вадени од растворот, а тој анализиран спектрофотометриски заради утврдување на концентрацијата на феријоните. Тоа, јасно, претпоставува работа секогаш со нов челичен примерок (за секоја експериментално добиена точка од дијаграмите претставени на сликите 2 и 3). Оваа постапка беше повторувана и со третман на еден ист челичен примерок во целиот временски интервал (до 240 s), односно со земање примерок од растворот во одредени временски интервали. Овие две постапки дадоа многу блиски резултати.

Учеството на фери јоните, продукти на корозија на челикот, во вкупно утврденото количество може да се занемари, главно, заради високиот однос меѓу брзината на растворање на оксидот и онаа на металната површина ($v_{\text{окс}}/v_{\text{кор}}$), кој во овие услови се движи во границите од 10 до 30 (зависно од температурата и концентрацијата на HCl).

*1 и присуството на 1 cm³ од комерцијалниот инхибитор Qwene 3125 - Qwecker Chimica

РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

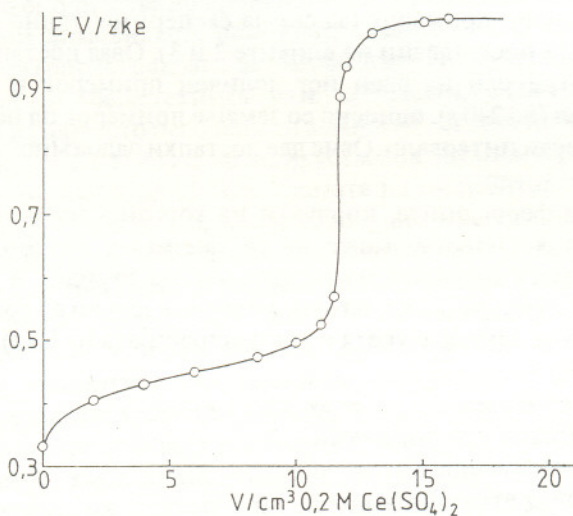
Утврдивање на составот на површинските оксиди на челикот

Потенциометриска, оксидо-редукциска титрација на растворот (200 cm^3 6% HCl + 1 cm^3 Qwene 3125) по растворањето на металните оксиди од челичниот примерок со површина од 24 cm^2 , Сл. 1, овозможува определување на вкупното количество на фери јоните според равенката:

$$m_{\text{Fe}^{2+}} = V_{\text{ек}} \cdot M_{\text{Ce}^{4+}} \cdot f \cdot A_{\text{Fe}}, \quad (\text{mg}) \quad (1)$$

каде што $V_{\text{ек}}$ претставува волуменот на растворот од $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ во cm^3 во еквивалентната точка, $M_{\text{Ce}^{4+}}$ претставува концентрацијата на овој раствор (mol dm^{-3}), f -фактор на растворот определен со титрација на стандарден раствор на FeCl_2 а A_{Fe} е атомската маса на железото.

На тој начин пресметаното количество на Fe^{2+} изнесува: $11,6 \times 0,20 \times 0,95 \times 55,85 = 123,1 \text{ mg}$. Од друга страна, гравиметриски беше утврдено дека вкупното количество на растворените оксиди изнесува: $123,1/160 \text{ mg}$. $\rho = 0,7694$, што со голема точност одговара на стехиометрискиот удел на Fe во FeO (0,7773).



Сл. 1. Потенциометриска титрација на 200 cm^3 6% HCl (+ 1 cm^3 Qwene) и присуство на Fe^{2+} јони добиени со растворање на површинските оксиди (160 mg) од челичен примерок со површина од 24 cm^2 .

Може да се констатира дека најверојатниот состав на површинските Fe-оксиди е FeO. Притоа, треба да се напомене дека количеството на фери јоните во растворот, како продукт на корозијата на челикот, може сосема да се занемари во дадените услови (присуство на инхибитор и време на третман од 5 минути), бидејќи тоа изнесува околу 0,3 mg, добиено во истите услови за чиста метална површина.

Од добиените резултати, коишто претставуваат средни вредности од 5 мерења, може да се пресмета и следнава дебелина на оксидниот слој според равенката:

$$L_{\text{FeO}} = \frac{m_{\text{Fe}^{2+}} \cdot 10^{-3} \cdot 10^4}{A \cdot 0,777 \cdot \rho_{\text{FeO}}} = \frac{123,1 \cdot 10}{24 \cdot 0,777 \cdot 5,7} = 11,6 \mu\text{m} \quad (2)$$

каде што $m_{\text{Fe}^{2+}}$ е вкупната количина на фери јоните утврдена со потенциометриската титрација (mg), A е површината на челичниот примерок (cm^2) и ρ_{FeO} е густината на FeO (g cm^{-3}).

Од друга страна, вредноста на потенцијалот, на почетокот на титрацијата (за $V=0$), сл. 1, од 0,332 V(зке), исто така, укажува на исклучително мало количество, односно концентрација на фери јони во растворот. Имено, според Нернстовата равенка и вредноста на овој потенцијал, добиен е сооднос $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+} = 1,35 \cdot 10^3$.

Понатамошните испитувања беа насочени кон утврдувањето на кинетиката на процесот на хемиското растворање на површинските железни оксиди како функција од концентрацијата на хлороводородната киселина и температурата.

Испитувања на кинетиката на хемиско растворање на оксидите

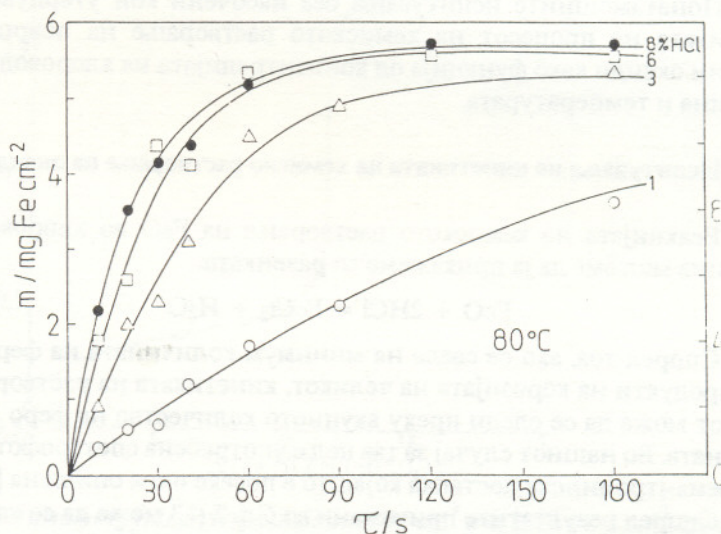
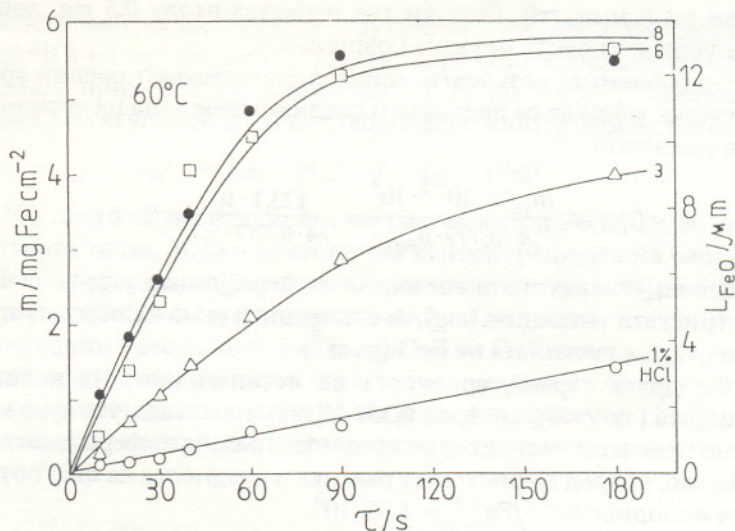
Реакцијата на хемиското растворање на FeO во хлороводородна киселина можеме да ја прикажеме со равенката:



Според тоа, ако се сведе на минимум количината на фери јоните, како продукти на корозијата на челикот, кинетиката на растворањето на оксидот може да се следи преку вкупното количество на фери јоните во средината. Во нашиот случај за таа цел е употребена спектрофотометриската фенантролинска постапка којашто е повеќе пати опишана [1, 2]

Според резултатите прикажани во Сл. 2 и 3 може да се констатира дека брзината на хемиското растворање на FeO зависи како од концентрацијата на хлороводородната киселина така и од температурата и дека како

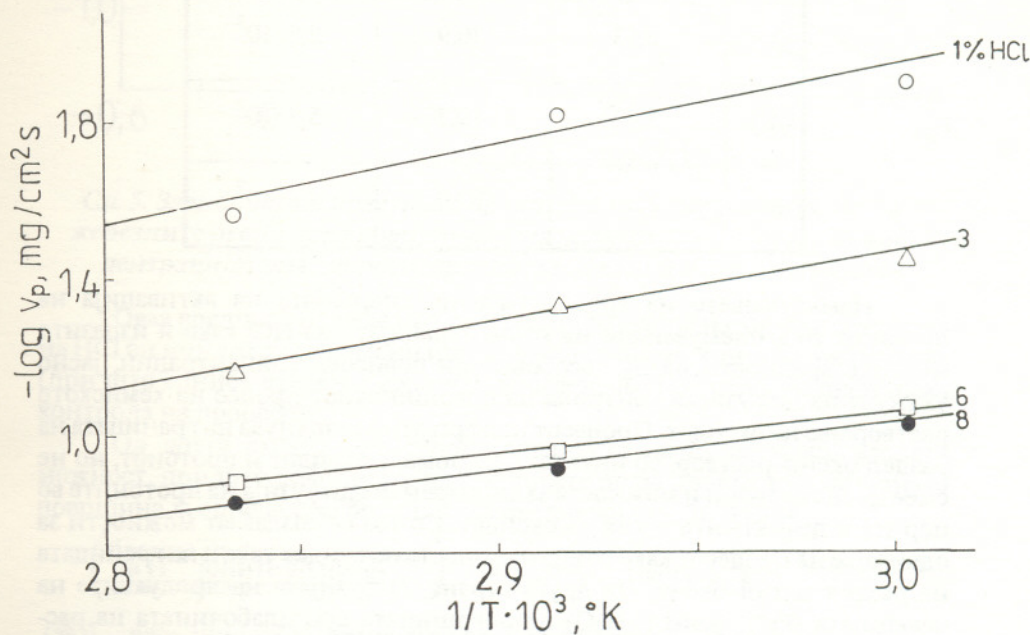
гранична вредност се добива количеството од околу $5,5 \text{ mg Fe}^{2+}/\text{cm}^2$, што соодветствува на веќе пресметаната дебелина на оксидниот слој од околу $12 \mu\text{m}$. Оваа вредност добро се согласува со некои литературни податоци [3, 4].



Сл. 2 и 3. Брзина на хемиското растворање на железните оксиди присутни врз површината на челикот (ЈУС Џ 0146)

Очигледно е дека времето неопходно за достигнување на граничната вредност на раствореното количество оксид (сл. 2 и 3) зависи од концентрацијата на HCl и температурата, така што при 60°C (за 6 и 8% HCl) тоа изнесува околу 90 s, додека при 80°C само околу 45 s. Овие испитувања се вршени во мирни раствори, така што влијанието на хидро динамичките услови (движење на металната површина во однос на растворот или обратно) сигурно би довело до понатамошно намалување на неопходното време за целосно растворање на металниот оксид од површината.

Почетните брзини на овој процес (линеарниот дел од кривите $dm/d\tau$) регуларно зависат од температурата на растворот и концентрацијата на HCl, па со нивна помош можат да се определат вредностите на енергијата на активацијата на процесот, како и редот на реакцијата во однос на HCl. Како што може да се види од сл. 4, добиени се линеарни зависимости $\log v_p - 1/T$ од чии наклони можат, според Арениусовата равенка, да се определат вредностите на енергијата на активација на процесот.



Сл. 4. Зависност на почетните брзини на хемиското растворање на железните оксиди од температурата

Вредностите на почетните брзини на реакцијата се определени според методот на најмали квадрати во линеарното дел на графички прикажаните дијаграми (сл. 2, 3). Во сите случаи се добиени високи коефициенти на корелација (поголеми од 0,97).

Пресметаните вредности на енергијата на активацијата (E_a) и фреквентниот фактор (A) се дадени во Табелата I.

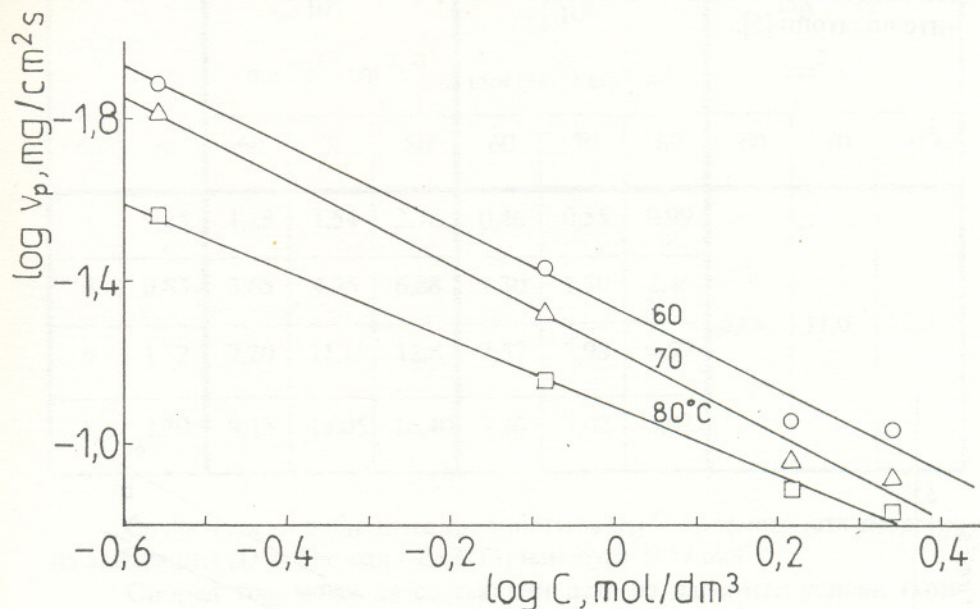
ТАБЕЛА I

Вредности на енергијата на активација и фреквентниот фактор за процесот на растворање на FeO во HCl (60 – 80°C)

%	C_{HCl} $mol \cdot dm^{-3}$	E_a , $kJ \cdot mol^{-1}$	A
1	0,25	37,3	$8,6 \cdot 10^3$
3	0,83	30,9	$2,5 \cdot 10^3$
6	1,72	19,2	$5,2 \cdot 10^2$
8	2,30	23,0	$4,8 \cdot 10^2$

Намалувањето на вредностите на енергијата на активација на процесот со зголемувањето на концентрацијата на HCl како и изразито ниските вредности на E_a , особено при повисоки концентрации, јасно укажува на дифузиска контрола на површинскиот процес на хемиското растворање на оксидот. Процесот најверојатно започнува на границата на раздел оксид-раствор, со интеракција помеѓу оксидот и протонот, но не смее да се занемари и можноста за едновремена дифузија на протоните во порите и дефектните места на оксидот. Со тоа се создаваат можности за одвивање на процесот како во внатрешноста на оксидот така и на границата на раздел метал-оксид. Од друга страна, дифузијата на продуктите на реакцијата (Fe^{2+} јони и H_2O) од површината кон длабочината на растворот, заради високата растворливост на Fe^{2+} , во испитуваното рН подрачје, не би требало да претставува лимитирачки фактор.

Од зависностите $\log v_p - \log C_{HCl}$, сл. 5, може да се определи редот на реакцијата на растворањето на FeO во однос на HCl. Така определените вредности (повторно според методот на најмали квадрати) изнесуваат: 0,99 (60 °C), 1,03 (70 °C) и 0,82 (80 °C).



Сл. 5. Зависност на почетните брзини на хемиско растворање на железните оксиди врз површината на челикот (ЈУС Џ 0146) од концентрацијата на хлороводородната киселина и температурата

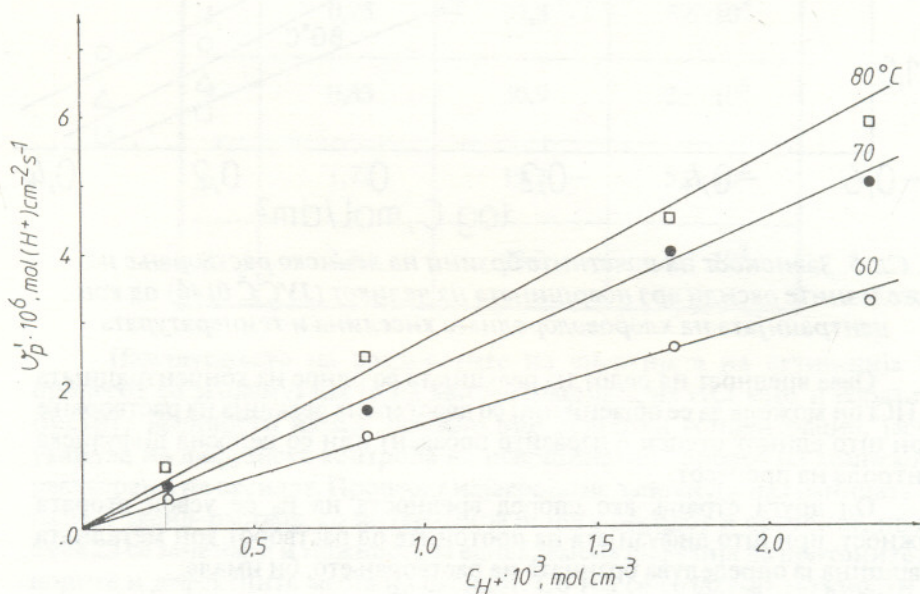
Оваа вредност на редот на реакцијата во однос на концентрацијата на HCl би можела да се објасни или со двостепена реакција на растворање (при што едниот степен е изразито побавен) или со целосна дифузииска контрола на процесот.

Од друга страна, ако според вредноста на E_a се усвои втората можност, при што дифузијата на протоните од растворот кон металната површина ја определува брзината на растворањето, би имале:

$$\left(\begin{array}{l} \text{брзина на "консумирање"} \\ \text{на H}^+ \text{ јоните во повр-} \\ \text{шинската реакција} \end{array} \right) = D_H + \frac{C_{H^+}^0}{\delta} \quad (\text{mol cm}^{-2} \text{s}^{-1})$$

(за δ – дебелина на дифузискиот слој, за немешани раствори, е усвоена вредноста од 0,05 cm [5])

Брзината на "консумирање" на протоните е определена врз основа на експериментално добиените вредности, сл. 2 и 3 и табела II, како и наклоните на линеарните зависности, прикажани на сл. 6, се пресметани вредности на дифузиската константа на H^+ -јоните. На овој начин добиените вредности, табела II, доста добро се согласуваат со литературните податоци [5].



Сл. 6. Зависност на брзината на "консумирање" на водородните јони во реакцијата на растворање на површинскиот оксид од концентрацијата на HCl

ТАБЕЛА II

Зависност на почетните брзини на хемиското растворање на површинските оксиди на челикот од концентracијата на HCl и температурата

C _{HCl}		$v_p \cdot 10^2$ mg Fe ²⁺ cm ⁻² s ⁻¹			$v'_p \cdot 10^6$ mol (H ⁺) cm ⁻² s ⁻¹			D _{H+} · 10 ⁵ cm ² s ⁻¹		
%	m	60	70	80	60	70	80	60	70	80°C
1	0,25	1,28	1,54	2,76	0,46	0,55	0,99	6,88	11,0	12,0
3	0,83	3,65	4,75	6,88	1,30	1,70	2,46			
6	1,72	7,20	11,15	12,8	2,57	3,98	4,57			
8	2,30	9,13	14,05	16,40	3,26	5,02	5,02			

Врз основа на добиените вредности за D_{H^+} , пресметаната енергија на активација ($D = D_0 \exp(-E_a/RT)$) изнесува 27 kJ mol⁻¹.

Според тоа, може да се заклучи дека во дадените услови (концентрацијата на HCl и температура), растворањето на површинските оксиди на челикот е целосно под дифузиска контрола.

Врз основа на добиените податоци за кинетиката на хемиското растворање на површинските Fe оксиди во хлороводородна киселина во температурно подрачје од 60 до 80 °C е определена следнава равенка:

$$L = 420 \cdot C_{HCl} \cdot \tau \cdot \exp(-23\,000/RT) \quad (\mu\text{mFeO}) \quad (5)$$

каде што L претставува дебелината на растворениот оксиден слој, C_{HCl} е концентрацијата на HCl, mol · dm⁻³, τ е времето во s. Ова е типична кинетичка равенка за процесот на хемиско растворање на FeO во хлороводородна киселина. Средната вредност на константата на брзината на реакцијата, во зависност од температурата е дадена со изразот: $k = 420 \exp(-23000/RT)$. Бројната вредност на k_0 од 420 претставува средна вредност на предекспоненцијалниот фактор, за сите концентрации на HCl, а за енергијата на активација (E_a) е усвоена вредноста од 23000 Jmol⁻¹ (Табела I), која дава најдобри согласувања со експерименталните резул-

тати. Треба да се нагласи дека оваа равенка може да се примени само за линеарниот дел на зависноста $L_{FeO} - \tau$ па според тоа може со доволна точност (особено за повисоки концентрации за HCl) да послужи за пресметување на оптималното време за хемиското растворање на оксидот. За таа цел претходно, според веќе опишаната постапка, треба да биде определена дебелината на оксидниот слој.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] N.Nagayama, M.Cohen, *J. Electrochem.Soc.*, **109**, 781 (1962)
- [2] T. Grčev, T.Stafilov, K.Vasileva, D.Čamovska, *Glas.hem.tehnol. Makedonija*, **9**, 29 (1990)
- [3] Е.С.Иванов, *Ингибитори корозии металов в киселых средах*, Металургия, Москва, 1986.
- [4] D.R.Gabe, *Principles of Metal Surface Treatment and Protection*, Pergamon Press, 1978.
- [5] R.N.Adams, *Electrochemistry at Solid Electrodes*, Marcel Dekker, New York, 1969

KINETICS OF THE DISSOLUTION OF SURFACE OXIDES ON MILD STEEL IN HYDROCHLORIC ACID.

T.Grčev¹, T.Stafilov², K.Vasileva³

The kinetic of the chemical dissolution of surface metallic oxides on steel sheets (formed, mainly, in process of hot rolling) in hydrochloric acid (1–8 w. %; 0,25–2,3 m), at 60 – 80°C, was studied.

It was determined (using potentiometric, oxido–reduction titration with Ce(IV)–sulphate) that the chemical composition of surface oxides corresponds to that of FeO with an average thickness of $12 \pm 0,5 \mu\text{m}$.

The rate of dissolution of the surface oxide, followed by spectrophotometric determination of the Fe^{2+} –concentration in the solution, is proportional to the HCl concentration in the solution ($v_{\text{diss}} = k \text{CHCl}$). The activation energy of this process ranged between 20 – 37 kJ mol⁻¹ (depending on the HCl conc.), and clearly indicates that the process is diffusion controled. It was shown that the limiting diffusion flux

of protons ($D_{H^+} C_{H^+}^0 / \delta$), from the bulk of the solution to the oxide-solution interface, exactly corresponds to the quantity of the protons consumed in the dissolution process ($FeO + 2H^+ = Fe^{2+} + H_2O$). The determined values of the diffusion coefficients (D_{H^+}):

$6,9 \cdot 10^{-5}$ for 60° , $1,1 \cdot 10^{-4}$ for 70° and $1,2 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ for 80° are in fairly good agreement with recorded data.

Taking into account all these, experimentally obtained, parameters the following equation for determining the thickness of the oxide dissolved, can be proposed:

$$L = 420 \cdot C_{HCl} \tau \cdot \exp(-23.000/RT), \mu m$$

where: $C-HCl$ – mol dm^{-3} ; t – s; $R = 8,314 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ and T – K

¹Faculty of Technology and Metallurgy,
University "Cyril and Methodius", Skopje

²Institute of Chemistry, Faculty of Science,
University "Cyril and Methodius", Skopje

³Institute of Mining and Metallurgy,
Mines and Steel-Works "Skopje", Skopje