

ВЛИЯНИЕ АТОМАРНОГО ВОДОРОДА НА КИНЕТИКУ АКТИВНОГО РАСТВОРЕНИЯ ЖЕЛЕЗА. III. ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА РАСТВОРЕНИЯ НАВОДОРОЖЕННОГО ЖЕЛЕЗА МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ИМПЕДАНСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ¹

© 2012 А. И. Маршаков, А. А. Рыбкина, Т. А. Ненашева, М. А. Малеева

*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фрумкина Российской академии наук (ИФХЭ РАН)
119071, Москва, Ленинский просп., 31, корп. 4*

Дата поступления 06.06.2012 г.

Аннотация. Обсуждается возможность и необходимость изучения механизма многостадийного процесса растворения железа при контролируемой степени заполнения водородом его поверхности. Приведена уточненная реакционная схема анодного растворения железа в сульфатных электролитах.

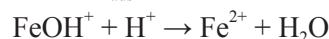
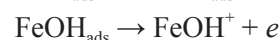
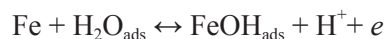
Ключевые слова: растворение железа, водород, адсорбция, абсорбция, метод электрохимической импедансной спектроскопии.

В предыдущих частях статьи [1, 2] описаны закономерности влияния двух форм сорбированного атомарного водорода на суммарную скорость процесса растворения железа в кислых электролитах различного состава. В настоящем (заключительном) сообщении приведены данные о влиянии адсорбированных атомов водорода на кинетические константы элементарных стадий процесса растворения железа в кислом (рН 1.3) и слабокислом (рН 5.5) сульфатных электролитах. Эти результаты были получены при совместном применении методов электрода-мембраны и электрохимической импеданской спектроскопии.

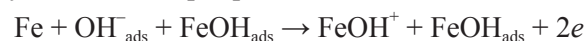
ВЛИЯНИЕ АТОМАРНОГО ВОДОРОДА НА КИНЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ СТАДИЙ РАСТВОРЕНИЯ ЖЕЛЕЗА В КИСЛОМ СУЛЬФАТНОМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ

В результате многолетних исследований анодного поведения железа в сульфатных средах были предложены два механизма растворения металла, включающие либо последовательные одноэлектронные стадии, либо 2-х электронную каталитическую реакцию [3, 4]. Согласно первому механиз-

му соединению FeOH, образующееся в результате реакции между атомами железа и адсорбированными молекулами воды, является промежуточным продуктом последовательной ионизация металла:



По второму механизму частица FeOH является катализатором растворения железа, протекающего с участием адсорбированных OH⁻ ионов:



Эти механизмы получили широкую известность и достаточно полно объяснили зависимости стационарного анодного тока от потенциала, рН и анионного состава раствора. Однако выяснение закономерностей сложного электродного процесса посредством лишь стационарных измерений является трудной, а иногда и неразрешимой задачей. Нестационарные методы, в частности, электрохимическая импедансная спектроскопия (ЭИС), более информативны, поскольку позволяют изучить поведение интермедиатов на поверхности растворяющегося металла [5—9].

Импедансные спектры железа, полученные при анодных потенциалах в кислых (рН 0—5) сульфатных средах, имеют до трех индуктивных петель [10, 11], что указывает на существование, по край-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований по проекту № 10-03-00234-а.

ней мере, трех типов адсорбированных интермедиатов в процессе растворения железа [11, 12]. В этой связи была предложена реакционная схема процесса, которая включает три параллельных пути (маршрута) активного растворения металла и реакцию накопления на его поверхности пассивирующих частиц [11].

В настоящее время схема [11, 12] принята большинством авторов, изучающих импеданс железа в кислотах, как наиболее вероятная [7, 9, 13, 14].

Измерения импеданса мембраны в отсутствие ее дополнительного наводороживания и расчет кинетических характеристик элементарных стадий растворения железа без учета влияния атомарного водорода

Измерения импеданса железной мембраны в кислом сульфатном растворе (рН 1.3) проводили в области потенциалов активного растворения железа $-0.26 \div -0.18$ В, что соответствовало плотностям тока от $10 \div 700$ А·м⁻² [15]. Все годографы имели емкостную петлю в высокочастотном диапазоне и индуктивный низкочастотный участок (рис. 1). При потенциалах, близких к коррозионному, наблюдали одну депрессивную индуктивную петлю с характеристической частотой около 3 Гц (рис. 1 а). При

положительном сдвиге потенциала появилась вторая индуктивная петля вблизи значения 0.07 Гц, а характеристическая частота первой петли увеличилась до 4.5 Гц (рис. 1 б). При дальнейшем сдвиге потенциала в анодную область более высокочастотная индуктивная петля разделилась на две с характеристическими частотами, равными 13.5 и 3.7 Гц (рис. 1 в). На анодной границе исследованной области потенциалов наблюдали три петли с характеристическими частотами, равными 0.07, 3.7 и 35.5 Гц (рис. 1 г).

Для количественного описания экспериментальных годографов использовали эквивалентную схему (рис. 2), которая содержит элементы, моделирующие сопротивление раствора (R_s), емкость электрода (элемент постоянной фазы CPE) и трехмаршрутный процесс растворения металла (R_i и совокупность цепочек R_h и L_h). Полученные значения элементов эквивалентной схемы использовали при расчете кинетических констант элементарных стадий растворения железа, полагая, что реакционную схему этого процесса можно отождествить со схемой на рис. 3 [11, 12].

В соответствии с этой схемой и результатами импедансных измерений (рис. 1) на поверхности железа предполагается наличие трех видов анод-

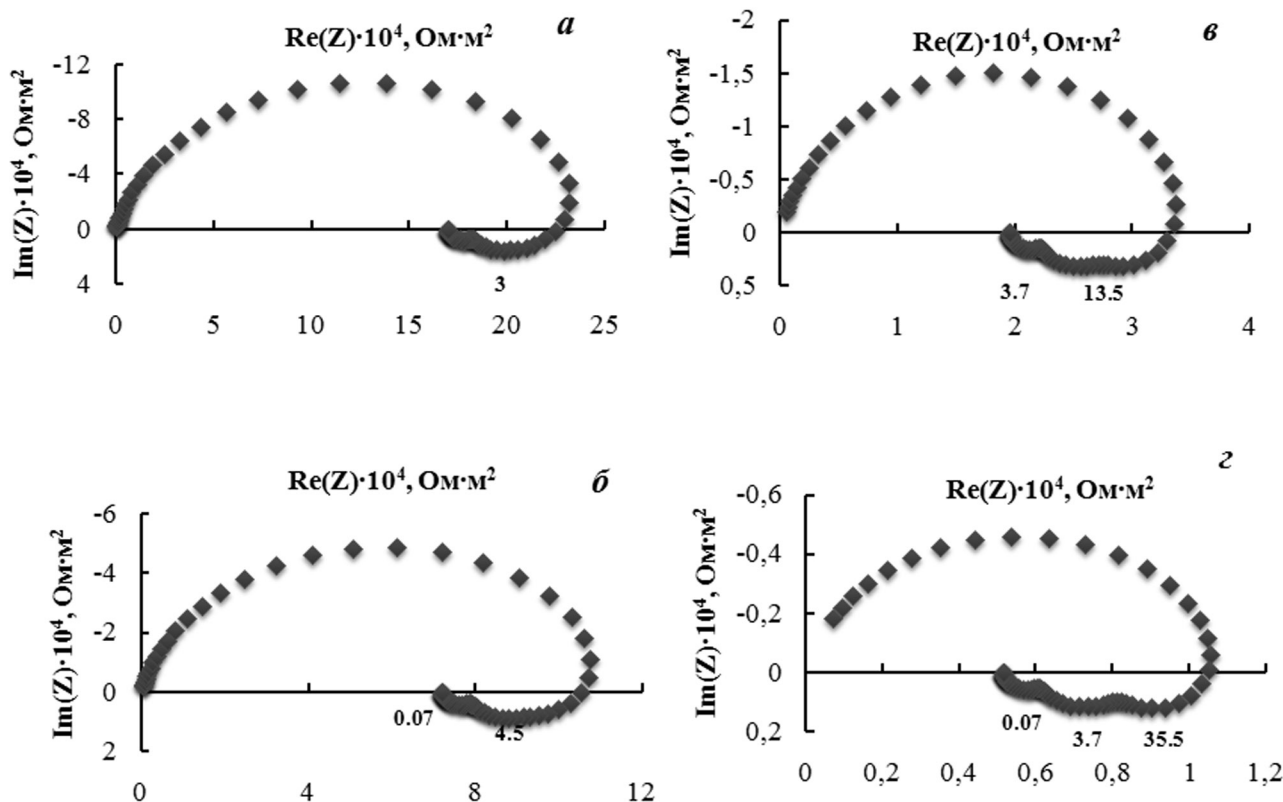


Рис. 1. Импедансные спектры железной мембраны в 0.5 М растворе Na₂SO₄ (рН 1.3) при потенциалах, В: а — (-0.26); б — (-0.24); в — (-0.21); г — (-0.18) [15]

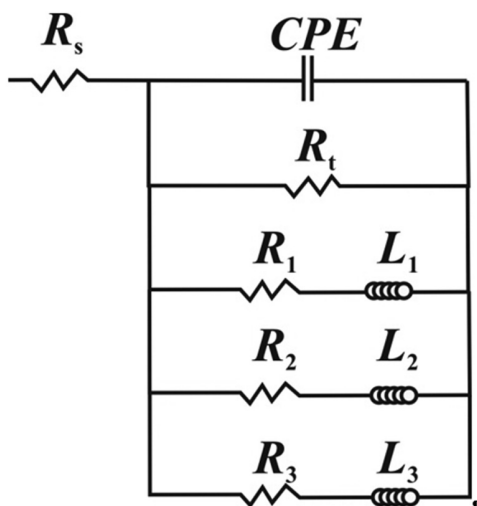


Рис. 2. Электрическая эквивалентная схема, моделирующая поведение железного электрода в широком интервале частот

ных интермедиатов — продуктов взаимодействия ионов металла с электролитом. Принимали следующие упрощения: θ_{Fe1} соответствует степени заполнения поверхности электрода однозарядным ионом железа — Fe(I), θ_{Fe2} — степени заполнения однозарядным ионом металла, но в некой возбужденной форме — Fe*(I), а θ_{Fe3} — степени заполнения поверхности двухзарядной частицей — Fe*(II); процессы адсорбции-десорбции анодных интермедиатов подчиняются изотерме Ленгмюра [13, 16]. Если скорость элементарной стадии (i_j) зависит от потенциала согласно закону Тафеля, тогда формальная константа этой реакции равна

$$K_j = k_j^0 \cdot \exp(\pm b_j E),$$

где k_j^0 — константа скорости стадии, $b_j = F\beta_j n_j / (RT)$ — тафелевский коэффициент, (β_j — число переноса, которое может изменяться от 0 до 1, n_j — число электронов, переносимых на элементарной стадии).

Скорость элементарной стадии (i_j) выражается как

$$i_j = n_j F \Gamma_{\max} \theta_{Fe,h} K_j, \quad (1)$$

где Γ_{\max} — максимальная поверхностная концентрация анодного интермедиата, $\theta_{Fe,h}$ — степень заполнения поверхности адсорбатом.

Номера стадий (j) и степеней заполнения поверхности адсорбатом (h) в (1) определяются в соответствии со схемой на рис. 3, а скорость первой стадии равна

$$i_1 = F \Gamma_{\max} \left(1 - \sum_{h=1}^3 \theta_{Fe,h}\right) K_1.$$

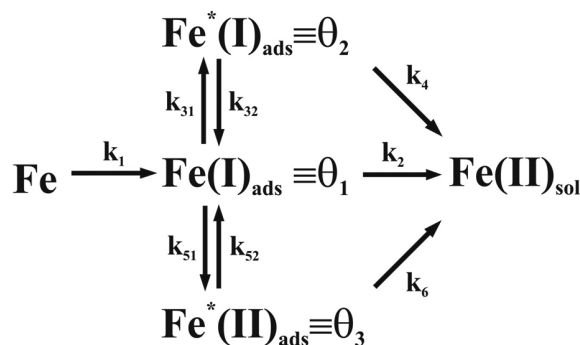


Рис. 3. Модель растворения железного электрода в 1 М сульфатном растворе в интервале pH 0—5 [11, 12]

Для удобства расчета и более сжатого представления его результатов формальную константу скорости элементарной стадии можно записать как частоту, которая выражается в виде [17, 18]:

$$\omega_j = \frac{k_j^0}{\Gamma_{\max}} \cdot \exp(\pm b_j E), \quad (2)$$

Методом направленных графов было получено выражение адмиттанса реакционной схемы [17, 18]:

$$Y_F = A_0 + \frac{C_1(j\omega)^2 + C_2(j\omega) + C_3}{(j\omega)^3 + B_1(j\omega)^2 + B_2(j\omega) + B_3}, \quad (3)$$

представляющее собой дробно-рациональную функцию третьего порядка.

Чтобы частотная зависимость Y_F (3) была сопоставима с экспериментальными импедансными спектрами (рис. 1), значения A_0 , C_h и B_h должны быть больше нуля. Необходимым условием устойчивости процессов, описываемых (3), являются отрицательные вещественные значения корней знаменателя [19]. Определение величин A_0 , C_h и B_h дано [15].

Если предположить, что в процессе расходования одного из адсорбатов, количество остальных не изменяется, можно получить значения характеристических частот [12, 15]:

$$\omega_1^{\text{хар}} = \omega_1 + \omega_2 + \omega_{31} + \omega_{51}; \quad \omega_2^{\text{хар}} = \omega_{32}; \quad \omega_3^{\text{хар}} = \omega_{52} \quad (4)$$

Была найдена связь между коэффициентами уравнения (3) и параметрами электрической эквивалентной схемы на рис. 2 [15]. Затем, с помощью программы, минимизирующей невязку между экспериментальными и расчетными величинами методом сопряженных градиентов, был получен набор тафелевских коэффициентов b_j и констант скоростей элементарных стадий k_j^0 (последние даны в табл.). Рассчитанные значения кинетических констант элементарных стадий в целом удовлетво-

Таблица. Значения констант скоростей элементарных стадий растворения железа в электролитах различного состава в отсутствие дополнительного наводороживания мембраны (θ_0) и при максимальных (в изученном диапазоне) степенях заполнения поверхности металла атомами водорода (θ_m)

Константы скоростей стадий, моль·с ⁻¹ ·м ⁻²)	Электролит; потенциал (E)							
	0.5 М раствор SO ₄ ²⁻ (рН 1.3), $E = -0.23$ В		0.5 М раствор SO ₄ ²⁻ (рН 5.5), $E = -0.4$ В		0.5 М раствор SO ₄ ²⁻ + цитратный буфер (рН 5.5)			
					$E = -0.4$ В		$E = -0.32$ В	
	$\theta_0 = 0.012$	$\theta_m = 0.024$	$\theta_0 = 0.006$	$\theta_m = 0.072$	$\theta_0 = 0.036$	$\theta_m = 0.083$	$\theta_0 = 0.018$	$\theta_m = 0.061$
k_1	0.81	0.49	130	77	68	34	46	14
k_2	0.014		0.01		$5.0 \cdot 10^{-3}$		0.011	0.02
k_{31}	$4.9 \cdot 10^{-6}$	$5.0 \cdot 10^{-7}$	$3.2 \cdot 10^{-5}$	$1.6 \cdot 10^{-5}$	$1.3 \cdot 10^{-5}$	$3.0 \cdot 10^{-5}$	$3.3 \cdot 10^{-5}$	$3.4 \cdot 10^{-4}$
k_{32}	$2.8 \cdot 10^{-5}$	$6.0 \cdot 10^{-6}$	$7.0 \cdot 10^{-7}$		$2.0 \cdot 10^{-6}$	$1.0 \cdot 10^{-6}$	$2.0 \cdot 10^{-6}$	
k_4	11		4		2		0.17	2
k_{51}	$5.1 \cdot 10^{-5}$	$5.3 \cdot 10^{-6}$	$4.6 \cdot 10^{-3}$	$2.4 \cdot 10^{-3}$	$2.0 \cdot 10^{-2}$		$1.1 \cdot 10^{-2}$	$3.0 \cdot 10^{-2}$
k_{52}	$3.5 \cdot 10^{-6}$	$7.1 \cdot 10^{-7}$	$4.0 \cdot 10^{-7}$	$9.0 \cdot 10^{-7}$	$2.0 \cdot 10^{-6}$		$2.0 \cdot 10^{-6}$	
k_6	0.4		0.4		$4.0 \cdot 10^{-3}$		$4.0 \cdot 10^{-4}$	$4.0 \cdot 10^{-3}$

рительно согласуются с величинами, полученными другими авторами [12, 13], а наблюдаемые отличия могут быть обусловлены различной структурой железного электрода.

Импедансные спектры, рассчитанные с использованием кинетических характеристик элементарных стадий (табл.), удовлетворительно коррелируют с опытными (рис. 1). Коэффициент корреляции по величинам Z , $Re(Z)$, $Im(Z)$ составляет 0.995 (при $E = -0.26 \div -0.24$ В), несколько уменьшается при более анодных потенциалах, но не падает ниже 0.94 [15].

На основании данных (табл.) были рассчитаны суммарная скорость и парциальные токи параллельных реакций процесса растворения железа при разных потенциалах. Скорость растворения металла при потенциалах, близких к коррозионному, определяется первым маршрутом реакционной схемы (рис. 3, стадии 1 и 2), то есть совокупностью последовательных одноэлектронных реакций. Расчет показывает, что при сдвиге потенциала в анодную сторону происходит накопление частиц-катализаторов ($Fe^*(I)$ и $Fe^*(II)$) на поверхности электрода и существенно возрастает вклад в суммарный процесс каталитических реакций — стадий 4 и 6 на рис. 3. Однако, в диапазоне значений потенциала ($-0.26 \div -0.18$ В), отвечающих активному растворению металла, на поверхности электрода

преобладает адсорбат первого типа — $Fe(I)$. Суммарная степень заполнения поверхности металла интермедиатами при наиболее анодном потенциале не превышает 0.3 [15].

Измерения импеданса мембраны при ее наводороживании. Влияние атомарного водорода на константы скорости элементарных стадий анодного растворения железа

Рост степени заполнения поверхности железа водородом θ (при увеличении катодного тока на наводороживающей стороне мембраны) приводит к уменьшению скорости растворения металла (см. рис. 4 в [2], кривая 1) [20, 21]. Импедансные спектры, полученные при постоянном потенциале (-0.23 В) и различных θ , показаны на рис. 4. Как видно, значения поляризационного сопротивления увеличиваются с ростом θ , что согласуется с уменьшением скорости растворения металла. Диаметр емкостной петли и, следовательно, сопротивление разряда также возрастают. Как в отсутствие дополнительного потока водорода в мембране ($\theta = 1.2$ %), так и при катодной поляризации ее наводороживающей стороны, полученные импедансные спектры имеют низкочастотный индуктивный участок.

Количество индуктивных петель годографа зависит от потенциала, но при заданном E не из-

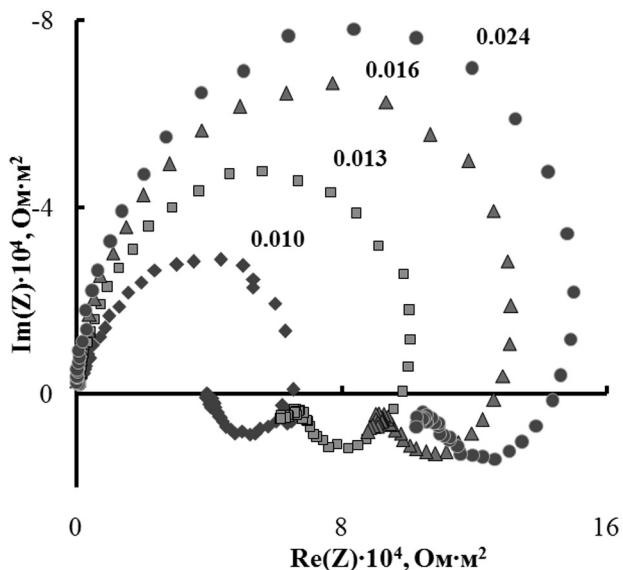


Рис. 4. Опытные импедансные спектры рабочей стороны железной мембраны в 0.5 М растворе Na_2SO_4 (рН 1.3) при различных степенях заполнения ее поверхности атомарным водородом (значение θ указано над соответствующим спектром). $E = -0.23$ В [15]

меняется с ростом θ . Поскольку при всех изученных потенциалах одна из индуктивных петель имеет ярко выраженный депрессивный характер, сделали заключение о наличии трех констант времени и, следовательно, о существовании трех типов анодных интермедиатов. В этой связи, для количественной интерпретации импедансных спектров наводороженного железа использовали эквивалентную схему на рис. 2, реакцию схему на рис. 3 и выражения (1) — (3).

Значения всех характеристических частот индуктивных петель ($w_h^{\text{хар}}$) экспериментальных годографов уменьшаются с ростом θ , а ход их зависимости от потенциала при постоянной θ симбиатен кривым $w_h^{\text{хар}} - E$, полученным в отсутствие дополнительного наводороживания мембраны. В этой связи сделано допущение, что тафелевские наклоны элементарных стадий растворения железа не изменяются при наводороживании мембраны. Кроме того, в соответствии с (4) из наклонов зависимостей $w_2^{\text{хар}}$ и $w_3^{\text{хар}}$ от потенциала были оценены значения констант скоростей стадий 32 и 52 (рис. 3) [15].

Полученные данные не позволили однозначно определить влияние атомарного водорода на все последовательные элементарные стадии параллельных маршрутов растворения железа. Поэтому, в первом приближении, полагали, что увеличение θ не изменяло констант скоростей стадий десорб-

ции в раствор анодных интермедиатов (стадии 2, 4 и 6 на рис. 3), но изменяло степени заполнения поверхности электрода этими частицами.

С учетом сделанных предположений оказалось, что при увеличении θ константы скоростей всех стадий адсорбции уменьшаются (см. в табл. значения констант при $\theta = 0.024$). Полученные данные использовали для расчета изменения суммарной скорости растворения железа от θ при нескольких значениях потенциала. Наблюдается удовлетворительное совпадение опытных и расчетных кривых [15].

Рассчитанные изменения степеней заполнения поверхности железа анодными интермедиатами показали, что с ростом θ должно происходить монотонное уменьшение (примерно в 2 раза) количества всех типов адсорбированных анодных частиц [15]. Следовательно, наводороживание металла тормозит все три маршрута растворения железа.

Таким образом, совместное применение методов биполярного электрода-мембраны и электрохимической импедансной спектроскопии позволяет установить механизм влияния атомарного водорода на сложные коррозионно-электрохимические процессы на поверхности железа; рассчитывать кинетические константы элементарных стадий, изменение степеней заполнения поверхности интермедиатами реакции и парциальных скоростей параллельных маршрутов растворения металла в зависимости от количества адсорбированного водорода.

РАСТВОРЕНИЕ НАВОДОРОЖЕННОГО ЖЕЛЕЗА В СЛАБОКИСЛЫХ СРЕДАХ

В предыдущем разделе было показано, что атомарный водород тормозит растворение железа в кислом электролите, уменьшая степени заполнения поверхности металла интермедиатами анодного процесса. Напротив, наводороживание металла значительно снижает коррозионную устойчивость железа, никеля, углеродистой и нержавеющей сталей в нейтральных средах [22—26]. Было необходимо понять причины различного влияния атомарного водорода на анодное поведение металлов в кислых и нейтральных электролитах; определить условия, при которых наводороживание металла приводит к торможению или ускорению коррозионного процесса. Одним из путей решения этой задачи является изучение кинетики анодного растворения наводороженного железа в средах с рН 5 ÷ 6. Такие исследования имеют и практическое значение, поскольку большое число стальных кон-

струкций эксплуатируются в природных водных электролитах, имеющих pH в области слабокислых значений. При этом кинетика и механизм активного растворения железа в таких электролитах методом ЭИС изучены явно недостаточно; как правило, исследования проводились в средах с pH не более 5 [11].

Влияние диффузионного потока водорода через мембрану на стационарную скорость растворения железа

Анодные поляризационные кривые на железе в сульфатных электролитах с pH 5.5 отличаются от полученных в кислотах тем, что кроме тафелевского участка с наклоном 0.04 В в слабкислых средах наблюдается второй участок с большим наклоном (0.16 ÷ 0.17 В) при менее отрицательных потенциалах (рис. 5) [27]. Хорошо различим пик тока между двумя тафелевскими участками. По-видимому, его появление свидетельствует о том, что один путь (маршрут) растворения железа тормозится за счет пассивации поверхности металла и растворение металла при менее отрицательных потенциалах происходит на частично окисленной поверхности железа.

Надо отметить, что использование цитратного буфера должно было препятствовать подкислению приэлектродного слоя электролита при интенсивном анодном растворении железа. Однако, как оказалось, цитрат-анионы существенно тормозят растворение металла, хотя и не меняют вид анодной кривой (рис. 5, кривая 2).

В области потенциалов, отвечающих первому тафелевскому участку ($b_a = 0.04$ В), увеличение потока водорода через мембрану тормозит растворение железа в средах с pH 5.5, также как это наблюдалось в кислых сульфатных электролитах (см. рис. 3 в [2]).

Переход ко второму участку поляризационной кривой (с высоким наклоном) показал противоположный эффект — рост анодного тока с увеличением потока водорода через мембрану. В 0.5 М растворе Na_2SO_4 максимальное увеличение анодного тока при $E = -0.3$ В — примерно в 5 раз. Максимальное ускорение анодного процесса наблюдается при очень небольших концентрациях водорода в металле (до 5×10^{-3} моль·м⁻³), а затем с ростом C_s ток несколько снижается. Похожий эффект наблюдается в буферном растворе при потенциалах в области второго участка поляризационной кривой (рис. 5): увеличение потока водорода приводит к росту анодного тока [27].

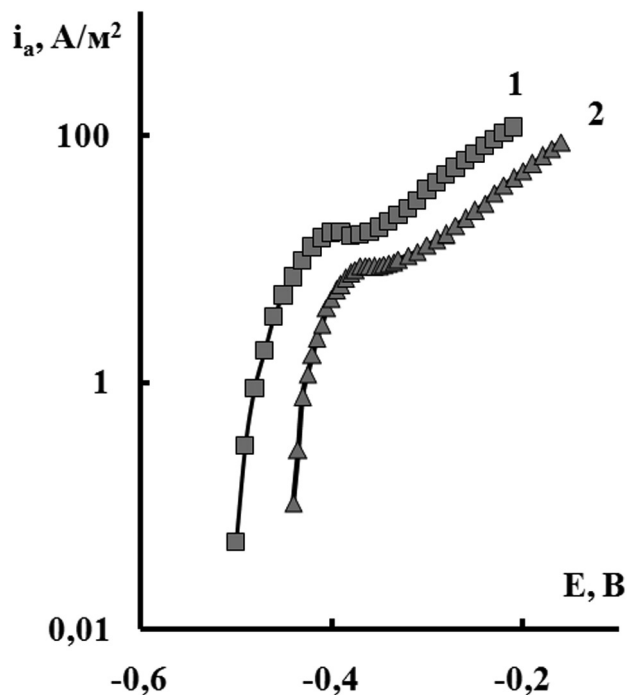


Рис. 5. Анодные поляризационные кривые, полученные в 0.5 М Na_2SO_4 (1) и в сульфатном буферном растворе (pH 5.5) (2) [27]

Подобный эффект наблюдался и при растворении наводороженной малолегированной стали в нейтральном (pH 6.5) электролите: анодный ток возрастал после предварительной катодной поляризации электрода [28—34]. Показано, что увеличение анодного тока связано с растворением металла [28]. Однако авторы [28—34] формально связывают наблюдаемое ускорение анодной реакции с изменением химического потенциала стали при ее наводороживании, не учитывая стадийность процесса растворения металла. Кроме того, их концепция не объясняет торможение растворения наводороженного железа в кислых электролитах.

Импедансные измерения. Расчет констант скорости элементарных стадий анодного процесса

В 0.5 М растворе Na_2SO_4 (pH 5.5) при потенциалах первого участка анодной кривой (рис. 5) импедансный спектр имеет в низкочастотном диапазоне две индуктивные петли, из которых одна носит явно депрессивный характер [27]. В этой связи можно сделать заключение о наличии трех констант времени и, следовательно, о существовании трех типов интермедиатов анодного процесса. Для количественного описания экспериментальных годографов использовали эквивалентную схему на рис. 2, а при поиске констант скоростей элементар-

ных стадий (k_j^0) активного растворения железа принимали, что реакционная схема процесса такая же, как в электролите с рН 1.3 (рис. 3) [11, 15]. Кроме того, допускали, что величины тафелевских коэффициентов элементарных стадий не изменяются при уменьшении кислотности раствора [11]. Тогда, используя вышеописанные процедуру расчета и допущения, были найдены величины k_j^0 в отсутствие дополнительного наводороживания мембран (при $\theta_0 = 0.006$) и при максимальном (в изученном диапазоне) потоке водорода в металле ($\theta_m = 0.072$) (табл.).

Введение в сульфатный раствор цитратного буфера изменяет импедансный спектр, снятый при потенциале в области первого тафелевского участка анодной кривой ($E = -0.4$ В). Кроме высокочастотной емкостной петли, годограф имеет индуктивную петлю при средних (около 0.5 Гц) и еще одну емкостную петлю при самых низких ($f < 0.08$ Гц) частотах. В этой связи для количественного описания годографов использовали эквивалентную схему, в которой вместо одного из элементов индуктивности использован элемент емкости C_i [27].

Увеличение потока водорода через мембрану приводит к росту низкочастотного предела годографа (это согласуется с уменьшением анодного тока) и к исчезновению низкочастотной емкостной петли. Торможение активного растворения железа при его наводороживании в сульфатно-цитратном электролите при потенциалах связано, прежде всего, с уменьшением константы скорости стадии 1 (табл.).

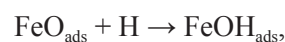
При потенциалах предпассивации металла (рис. 5) на годографе наблюдали три емкостных полуокружности в отсутствие дополнительного наводороживания металла. При катодной поляризации наводороживающей стороны мембраны среднечастотная емкостная петля становится индуктивной, на годографе остается две емкостных петли в высокочастотном и низкочастотном диапазонах. Способом несколько отличным от вышеописанного, были рассчитаны константы скорости элементарных стадий анодного процесса (рис. 3) [27], которые даны в табл. Видно, что при увеличении степени наводороживания железа константа скорости стадии 1 уменьшается, а константы скорости стадий 2, 31, 32, 4, 51 и 6 — возрастают. Такое действие водорода отлично от наблюдаемого при более отрицательном (-0.4 В) потенциале.

Общепринято, что со сдвигом потенциала в положительную сторону возрастает степень за-

полнения поверхности железа адсорбированным кислородом или поверхностными оксидами [35, 36]. Надо отметить, что, хотя процесс образования пассивирующих частиц не учитывался в использованной реакционной модели, но изменение степени заполнения поверхности кислородом должно проявиться в значениях констант скорости ряда элементарных стадий.

При сравнении значений констант в сульфатно-цитратном буфере, полученных на мембране без дополнительного наводороживания, обнаружено, что константы скорости стадий 4 и 6 уменьшаются примерно в 10 раз при переходе к менее отрицательному потенциалу (табл.). Очевидно, что этот эффект связан с увеличением степени заполнения поверхности железа адсорбированным кислородом.

Атомы водорода, десорбирующиеся из наводороженного металла, могут взаимодействовать с поверхностным кислородом:



активируя растворение металла. Как следует из таблицы, при наводороживании металла константы скорости каталитических стадий 4 и 6 возрастают и становятся равными их значениям в области потенциалов первого тафелевского участка анодной кривой.

РЕАКЦИОННАЯ СХЕМА РАСТВОРЕНИЯ ЖЕЛЕЗА В СУЛЬФАТНОМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ

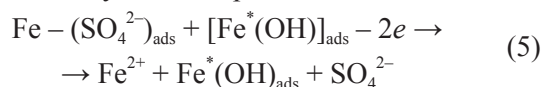
Сравнение значений констант скоростей анодного процесса на железном электроде с разными θ в кислом и слабокислых растворах позволяет сделать некоторые выводы об участии адсорбированных частиц в различных стадиях процесса ионизации металла. Так, увеличение рН раствора приводит к росту значений k_1 и k_{51} (табл. 1). Следовательно, стадии 1 и 51 (рис. 3) протекают с участием гидроксил ионов, и в результате на поверхности металла образуются анодные интермедиаты $\text{Fe}(\text{OH})$ и $\text{Fe}(\text{OH})_2$. Адсорбированный атомарный водород уменьшает k_1 во всех изученных средах. Следовательно, атомы Н вытесняют с поверхности металла гидроксил-ионы, которые являются активаторами растворения металла [3].

Надо отметить, что реакция десорбции $\text{Fe}(\text{OH})$ в раствор (стадия 2) идет без участия компонентов электролита, так как значения k_2 , полученные во всех изученных средах, близки между собой (табл.).

Прямая реакция обратимого перехода между двумя типами интермедиатов $\text{Fe}(\text{I})$ и $\text{Fe}^*(\text{I})$ (стадия

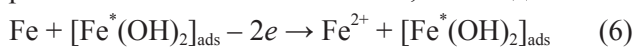
31 на рис. 3) протекает без участия компонентов электролита. Однако константа скорости обратной стадии 32 несколько меньше в растворе с рН 5.5; то есть, переход $Fe^*(OH)$ в $Fe(OH)$ заторможен на более гидроксильной поверхности металла. Адсорбированные атомы H несколько уменьшают константы k_{31} и k_{32} в кислом растворе.

Каталитическая стадия 4 (рис. 4) протекает с участием $Fe^*(OH)$ и, по-видимому, сульфат-ионов, так как k_4 уменьшается с ростом рН раствора (гидроксил-ионы вытесняют ионы сульфата с поверхности металла). Очевидно, что эта реакция протекает следующим образом



Как отмечалось выше, прямая реакция обратимого перехода между $Fe(I)$ и $Fe^{**}(II)$ (стадия 51 на рис. 3) протекает с участием OH^- ионов. Атомарный водород тормозит прямую и обратную реакции в кислом растворе.

Константа скорости каталитической стадии 6 не изменяется при увеличении рН раствора, но уменьшается в цитратном буфере. По-видимому, ионы цитрата блокируют активные центры растворения металла. Можно полагать, что стадия 6:



протекает на участках поверхности металла, свободных от частиц цитрата. Возможно, что реакция (6) протекает также как и стадия (5) с участием сульфат-ионов, а анионы-ингибиторы препятствуют адсорбции на поверхности металла сульфата.

Явление пассивации металла в слабокислом цитратном буфере проявляется в уменьшении констант k_4 и k_6 при потенциалах второго участка анодной кривой. При наводороживании железа эти константы увеличиваются примерно в 10 раз и принимают такие же значения, как и при потенциалах активного растворения железа в данной среде.

Таким образом, при совместном применении методов электрохимической импедансной спектроскопии и электрода-мембраны было показано влияние атомарного водорода на кинетические константы элементарных стадий, на степени заполнения поверхности интермедиатами анодного процесса и вклад каждого маршрута в суммарную скорость растворения металла. Полученные данные позволили уточнить реакционную схему анодного растворения железа в сульфатных электролитах и, главное, в результате этих исследований была создана методическая база для изучения механизма

процессов растворения и пассивации железа и его сплавов при контролируемой степени наводороживания металла.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Общеизвестно, что наводороживание металла является причиной водородного охрупчивания и растрескивания сталей. В данном сообщении и в предыдущих частях статьи [1, 2] мы старались подчеркнуть другой аспект влияния атомарного водорода на коррозионную стойкость металла, а именно, изменение скорости растворения железа при его наводороживании. Оказалось, что водород, переходящий из фазы металла на его поверхность, может ускорять ионизацию железа в электролитах определенного анионного состава или при потенциалах предпассивации металла. Очевидно, что представления о кинетике растворения наводороженного металла должны найти применение при объяснении ряда явлений, возникающих при коррозии стальных конструкций. Так, остается неясным механизм роста коррозионной трещины в малолегированных (трубных) сталях при механическом напряжении металла. При этом полагают, что формирование квазихрупких трещин при растрескивании сталей в коррозионных средах с рН, близким к нейтральному, объясняется синергетическим действием локального растворения и наводороживания металла [31, 37—40]. Для объяснения этого и некоторых других коррозионных явлений необходимо изучить кинетические закономерности репассивации ювенильной поверхности наводороженных сталей [41—43]. Неясны причины и механизм формирования локальных очагов коррозии углеродистых сталей при потенциалах их активного растворения или катодной поляризации [44], но ряд данных указывает, что этот эффект также может быть объяснен особенностями кинетики растворения наводороженного металла [45, 46]. В этой связи необходимо проведение дальнейших исследований с целью выяснения роли атомарного водорода в процессах локальной коррозии железа и сплавов на его основе. Решение данной задачи необходимо для совершенствования методов прогнозирования и диагностики коррозионной устойчивости стальных изделий и сооружений.

Другими перспективными направлениями практического приложения полученных результатов является разработка ингибиторов кислотной коррозии сталей и импульсных режимом катодной защиты стальных конструкций с учетом кинетики растворения наводороженного металла.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Маршаков А. И., Рыбкина А. А., Ненашева Т. А., Малеева М. А. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2012. Т. 14. № 2. С. 208—216.
2. Маршаков А. И., Рыбкина А. А., Ненашева Т. А., Малеева М. А. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2012. Т. 14. № 3. С. 249—357.
3. Флорианович Г. М. В кн. Коррозия и защита от коррозии. Т.6. (Итоги науки и техники). Изд-во ВНИИ-ТИ, Москва, 1978. С. 136.
4. Lorenz W. J., Heusler K. E. Corrosion mechanisms. (Ed. F. Mansfeld) Marsel Dekker, New York, 1986. P. 455.
5. Epelboin I., Keddam M., Lestrade J. C. // Faraday discussions of the chemical society. 1974. V. 56. P. 264.
6. Choi Y.-S., Nesic S., Ling S. // Electrochimica Acta. 2011. V. 56. P. 1752.
7. Ma H., Li G., Chen S., Zhao S., Cheng X. // Corrosion Science. 2002. V. 44. № 6. P. 1177.
8. Sánchez-Moreno M., Takenouti H., García-Jareño J. J., Vicente F., Alonso C. // Electrochim. Acta. 2009. V. 54. № 28. P. 7222.
9. Ma H., Cheng X., Chen S. et al. // J. of Electroanalytical Chemistry. 1998. V. 451. № 1—2. P. 11.
10. Schweickert H., Lorenz W. J., Friedburg H. // J. Electrochem. Soc. 1980. V. 127. № 8. P. 1693.
11. Keddam M., Mattos O. R., Takenouti H. // J. Electrochem. Soc. 1981. V. 128. № 2. P. 257.
12. Keddam M., Mattos O. R., Takenouti H. // J. Electrochem. Soc. 1981. V. 128. № 2. P. 266.
13. Barcia O. E., Mattos O. R. // Electrochimica Acta. 1990. V. 35. № 10. P. 1601.
14. Ma H., Li G., Chen S., Zhao S., Cheng X. // Corrosion Science. 2002. V. 44. № 6. P. 1177.
15. Малеева М. А., Рыбкина А. А., Маршаков А. И., Елкин В. В. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2008. Т. 44. № 6. С. 587.
16. Iyer R. N., Takeuchi I., Zamanzadeh M., Pickering H. W. // Corrosion. 1990. V. 46. № 6. P. 460.
17. Елкин В. В., Малеева М. А., Маршаков А. И. // Коррозия: материалы, защита. 2007. Т. 4. С. 37.
18. Елкин В. В., Малеева М. А., Маршаков А. И. // Коррозия: материалы, защита. 2007. Т. 7. С. 42.
19. Первозванский А. А. В кн. Курс теории автоматического управления: Учеб. пособ. Изд-во М:Наука Гл. ред. физ.-мат. лит., Москва. 1986, С. 616
20. Маршаков А. И., Рыбкина А. А., Ненашева Т. А. // Коррозия: материалы, защита. 2006. Т. 5. С. 2.
21. Маршаков А. И., Рыбкина А. А., Скуратник Я. Б. // Электрохимия. Т. 36. № 10. С. 1244.
22. Yang Q., Luo J. L. // J. Electrochem. Soc. 2001. V. 148. № 1. P. B29.
23. Yu J. G., Zhang C. S., Luo J. L., Norton P. R. // J. Electrochem. Soc. 2003. V. 150. № 2. P. B68.
24. Zeng Y. M., Luo J. L., Norton P. R. // Electrochimica Acta. 2004. V. 49. № 5. P. 703.
25. Ненашева Т. А., Маршаков А. И. // Коррозия: материалы, защита. 2008. Т. 4. С. 10.
26. Su-II Pyun, Oriani R. A. // Corrosion Science. 1989. V. 29. № 5. P. 485.
27. Маршаков А. И., Малеева М. А., Рыбкина А. А., Елкин В. В. // Физико-химические процессы на межфазных границах. 2010. Т. 46. № 1. С. 36.
28. Li M. C., Cheng Y. F. // Electrochimica Acta. 2007. V. 52. № 28. P. 8111.
29. Cheng Y. F. // J. Mater. Sci. 2007. V. 42. № 8. P. 2701.
30. Zhang G. A., Cheng Y. F. // Corrosion Science. 2009. V. 51. № 8. P. 1714.
31. Liu Z. Y., Li X. G., Cheng Y. F. // Corrosion Science. 2012. V. 55. № 1. P. 54.
32. Xue H. B., Cheng Y. F. // Electrochimica Acta. 2010. V. 55. № 20. P. 5670.
33. Mao S. X., Gu B., Wu N. Q., Qiao L. J. // Philosophical Magazine A. 2001. V. 81. № 7. P. 1813.
34. Gu B., Luo J. L., Mao S. X. // Corrosion. 1999. V. 55. № 1. P. 96.
35. Kabanov B. N., Burstein R., Frumkin A. // Discussions of the Faraday Society. 1947. V. 1. № 1. P. 259.
36. Колотыркин Я. М. // Успехи химии. 1962. Т. 31. № 3. С. 322.
37. Малкин А. И., Маршаков А. И., Арабей А. Б. // Коррозия: материалы, защита. 2009. Т. 26. С. 1.
38. Арабей А. Б., Богданов Р. И., Игнатенко В. Э., Ненашева Т. А., Маршаков А. И. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2011. Т. 47. № 2. С. 208.
39. Tang X., Cheng Y. F. // Corrosion Science. 2011. V. 53. № 9. P. 2927.
40. Huang Y., Xuan F.-Z., Tu S.-T., Itoh T. // Materials Science and Engineering A. 2011. V. 528. P. 1882.
41. Подобаев А. Н., Кривохвостова О. В. // Защита металлов. 2002. Т. 38. № 4. С. 375.
42. Подобаев А. Н., Реформатская И. И., Кривохвостова О. В. // Защита металлов. 2000. Т. 36. № 4. С. 352.
43. Подобаев А. Н., Кривохвостова О. В. // Защита металлов. 2003. Т. 39. № 2. С. 213.
44. Liu Z. Y., Li X. G., Cheng Y. F. // Electrochim. Acta. 2012. V. 60. № 1. P. 259.
45. Ненашева Т. А., Маршаков А. И. // Коррозия: материалы, защита. 2009. Т. 2. С. 1.
46. Маршаков А. И., Ненашева Т. А. // Коррозия: материалы, защита. 2010. Т. 7. С. 1.

Маршаков Андрей Игоревич — д.х.н., профессор, заведующий лабораторией коррозии металлов в природных условиях, ИФХЭ РАН; тел.: (495) 3349805, e-mail: mar@ipc.rssi.ru

Marshakov Andrey I. — grand PhD (Chem.), professor, head of the laboratory of the corrosion of metals in natural conditions, IPCE RAS; tel.: (495) 3349805, e-mail: mar@ipc.rssi.ru

Рыбкина Алевтина Александровна — к.х.н., научный сотрудник лаборатории коррозии металлов в природных условиях, ИФХЭ РАН; тел.: (495) 3349805, e-mail: aa_rybkina@mail.ru

Ненасева Татьяна Анатольевна — к.х.н., научный сотрудник лаборатории коррозии металлов в природных условиях, ИФХЭ РАН; тел.: (495) 3349805, e-mail: nenasheva@ipc.rssi.ru

Малеева Марина Алексеевна — к.х.н., научный сотрудник лаборатории коррозии металлов в природных условиях, ИФХЭ РАН; тел.: (495) 3349805, e-mail: marina.maleeva@gmail.com

Rybkina Alevtina A. — Ph.D. (Chem.), scientific employee of the laboratory of the corrosion of metals in natural conditions, IPCE RAS; tel.: (495) 3349805, e-mail: aa_rybkina@mail.ru

Nenasheva Tatiana A. — Ph.D. (Chem.), scientific employee of the laboratory of the corrosion of metals in natural conditions, IPCE RAS; tel.: (495) 3349805, e-mail: nenasheva@ipc.rssi.ru

Maleeva Marina A. — Ph.D. (Chem.), scientific employee of the laboratory of the corrosion of metals in natural conditions, IPCE RAS; tel.: (495) 3349805, e-mail: marina.maleeva@gmail.com