

РАСТВОРЕНИЕ НИЗКОУГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ ПРИ КАТОДНОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ В КИСЛЫХ НИТРАТНЫХ СРЕДАХ

© 2010 И. Д. Зарцын, Д. О. Федянин

Воронежский государственный университет, Университетская пл. 1, 394006 Воронеж, Россия

Поступила в редакцию: 02.08.2010 г.

Аннотация. Показано, что железо и низкоуглеродистая сталь растворяются при катодной поляризации в кислых нитратных растворах при смещении потенциала электрода до 0,6 В в отрицательную сторону от потенциала свободной коррозии. Введение в нитратный раствор хлорид- и сульфат-ионов незначительно влияет на скорость растворения металла. Предложено объяснение данного явления, основанное на предположении о взаимосвязи реакций ионизации металла и восстановления нитрат-иона за счет общих промежуточных частиц. Реакции ионизации металла и восстановления окислителя оказываются сопряженными и в потенциостатических условиях. Поэтому изменяются их кинетические и термодинамические закономерности. Высказано предположение, что в качестве общих промежуточных частиц выступают молекулы аммиака, образующиеся на поверхности металла в процессе восстановления NO_3^- -иона и участвующие в процессе ионизации железа.

Ключевые слова: сопряжение, низкоуглеродистая сталь, нитраты.

ВВЕДЕНИЕ

В соответствии с положениями электрохимической кинетики следует ожидать уменьшения скорости ионизации металла по экспоненциальному закону при смещении потенциала электрода в область отрицательных значений. Однако, в многочисленных работах было установлено, что для большого числа металлов и сплавов, важных в техническом отношении (железо, алюминий, медь, марганец, никель, сплавы железа с хромом и т.д.), скорость ионизации при катодной поляризации в кислых хлоридных и сульфатных растворах стремится к некоторой постоянной величине, а в некоторых случаях, даже возрастает [1—12].

Данное явление предложено называть аномальным растворением металлов [9]. Большинство исследований аномального растворения проведено в средах, содержащих единственный окислитель - ион водорода, восстанавливающийся в кинетическом режиме. При этом скорость аномального растворения не зависит от перемешивания электролита, его анионного и катионного состава [12], но растет при повышении кислотности раствора и содержании углерода в железе [10]. Наиболее часто аномальное растворение рассматривают как результат взаимодействия металла с окислителем по химическому механизму. Под химическим меха-

низмом понимают объединение в одном акте процессов окисления атома металла и восстановления частицы (иона, молекулы и т.д.) окислителя. При этом отрицательный и положительный заряды одновременно переносятся через границу раздела фаз в разных направлениях [13—16] в данной точке поверхности. С формальной точки зрения, это эквивалентно отсутствию переноса заряда через двойной электрический слой. Этим и объясняется независимость скорости процесса от потенциала электрода. В то же время, в электрохимической кинетике принято рассматривать процессы присоединения нескольких электронов к частице окислителя и отрыва электронов от атома металла как совокупность одноэлектронных стадий. Поэтому сложно обосновать химический механизм окисления в том случае, когда на восстановление одной частицы окислителя и на ионизацию одного атома металла требуется разное число электронов. Даже в том случае, когда одна или несколько стадий восстановления окислителя сопряжены в одном акте со стадиями ионизации атома металла, остаются стадии переноса заряженных частиц через границу раздела фаз. Как известно, скорость гетерогенной стадии должна зависеть от потенциала электрода в том случае, когда данная стадия сопровождается переносом заряженных частиц через

двойной электрический слой. Трудно обосновать отсутствие таких стадий в многостадийных катодных и анодных процессах.

В работах [16—19] реакции ионизации металла и восстановления окислителя рассматриваются как сопряженные через общие промежуточные частицы или поверхностные состояния. Предполагается, что промежуточные частицы, образующиеся в процессе катодного восстановления окислителя, могут принимать участие в реакции ионизации металла. При этом удалось показать, что металл может ионизироваться при катодной поляризации, а скорость этого процесса может не зависеть от потенциала электрода и без введения дополнительных предположений о слиянии в один акт процессов окисления металла и восстановления окислителя.

В разбавленных кислых нитратных растворах на железе и низкоуглеродистой стали NO_3^- -ион восстанавливается до аммиака [7, 20]. При этом для восстановления одной частицы окислителя необходимо восемь электронов. Железо в кислых средах окисляется до Fe^{2+} -ионов. Протекание многостадийного окислительно-восстановительного процесса в данной среде в одну стадию, по химическому механизму, маловероятно. Поэтому экспериментальное доказательство реализации растворения стального электрода при катодной поляризации с участием нитрат-ионов имеет важное значение для теоретической интерпретации явления аномального растворения. В работах Разыграева с соавторами [19, 20] было изучено растворение железа в подкисленных нитратных растворах при анодной и катодной поляризации. Было показано, что при катодной поляризации железо растворяется со скоростью намного превышающей величину, полученную экстраполяцией скорости ионизации металла из анодной области. В то же время исследования были проведены при относительно небольших смещениях потенциала в отрицательную область относительно потенциала свободной коррозии. В связи с вышесказанным представляет интерес изучение закономерностей ионизации железа и низкоуглеродистой стали при катодной поляризации в более широкой области потенциалов.

Цель данной работы — экспериментально подтвердить реализацию растворения низкоуглеродистой стали в кислых нитратных растворах при катодной поляризации в широкой области потенциалов; изучить влияние гидродинамического режима и состава раствора на закономерности этого явления.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Эксперименты проводили в потенциостатическом режиме в стеклянной трехэлектродной электрохимической ячейке при температуре $(22 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C})$ с использованием потенциостата РС-рго. Исследованию подвергали стационарные электроды в покоящихся естественноаэрируемых электролитах и вращающийся электрод, выполненный в форме конуса (ВКЭ) $S = 1,5 \text{ см}^2$. Все рабочие электроды были изготовлены из низкоуглеродистой стали (Сталь 3). Вспомогательными электродами служили платиновые пластины и платиновая сетка, значительно превосходящие по площади рабочие. Все потенциалы в работе даны относительно ст. в. э.

Перед опытом рабочие электроды зачищали наждачной бумагой марки «0», полировали замшей или фильтровальной бумагой, обезжировали этиловым спиртом. После каждой операции электроды промывали дистиллированной водой и удаляли остатки влаги с поверхности металла фильтровальной бумагой.

Количество железа, перешедшее в раствор за время эксперимента, определяли методом комплексонометрического титрования с применением ЭДТА [21] и пересчитывали в токовые единицы по закону Фарадея, в расчете на степень окисления железа $2+$. Чувствительность метода, определенная в специально поставленных экспериментах с использованием железной стружки, составила 10^{-5} М ионов железа ($2+$). Время выдержки электрода при каждом потенциале варьировали от 2 ч до 4 ч, исходя из чувствительности метода и скорости растворения металла.

Рабочие растворы готовили из реактивов квалификации «х.ч.» и бидистиллата.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Скорость растворения железа, определенная на покоящемся стальном электроде в кислом нитратном растворе, несколько уменьшается при смещении потенциала в отрицательную область вблизи потенциала свободной коррозии. При достижении значений потенциала $-0,6 \text{ В}$, скорость растворения практически перестает меняться (рис. 1). Значения скоростей растворения при катодной поляризации на несколько порядков превосходят величины, полученные экстраполяцией поляризационной кривой из области анодных потенциалов (рис. 1 кривая 3). При отрицательных потенциалах скорость растворения возрастает с уменьшением рН.

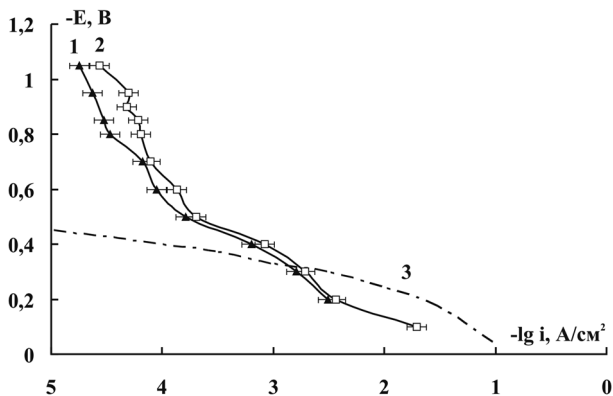


Рис. 1. Зависимость от потенциала скорости растворения железа в покоящихся подкисленных нитратных растворах. 1 — 0,06 М HNO_3 + 0,94 М NaNO_3 ; 2 — 0,1 М HNO_3 + 0,9 М NaNO_3 ; 3 — кривая полученная экстраполяцией из области анодных потенциалов

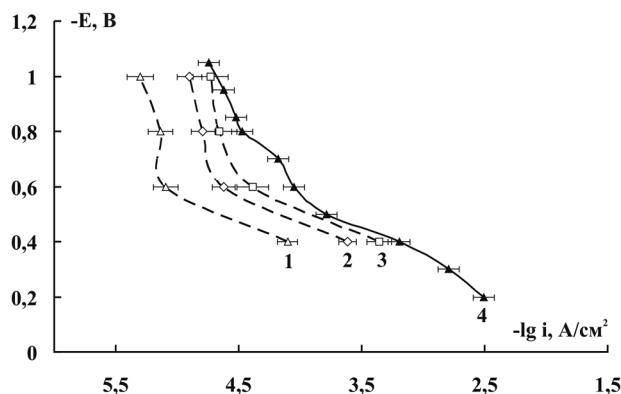


Рис. 2. Зависимость скорости ионизации железа из стального электрода от потенциала в электролитах, содержащих нитрат- и сульфат-ионы: 1 — 0,03 М H_2SO_4 + 0,97 М Na_2SO_4 ; 2 — 0,03 М H_2SO_4 + 0,67 М Na_2SO_4 + 0,3 М NaNO_3 ; 3 — 0,03 М H_2SO_4 + 0,03 М Na_2SO_4 + 0,94 М NaNO_3 ; 4 — 0,06 М HNO_3 + 0,94 М NaNO_3

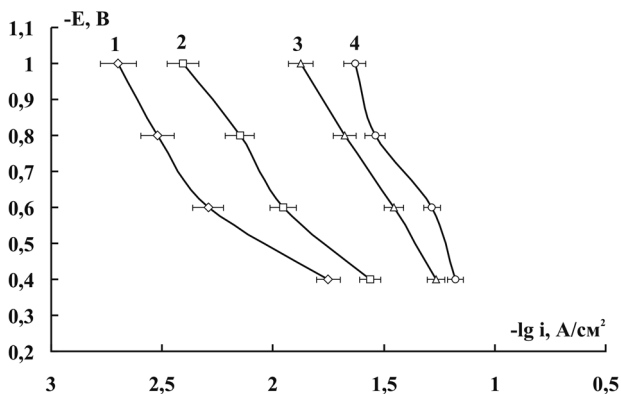


Рис. 3. Зависимость скорости ионизации железа из стального ВКЭ от потенциала в растворе 0,06 М HNO_3 + 0,94 М NaNO_3 при различных скоростях вращения: 1 — 180 об/мин; 2 — 600 об/мин; 3 — 1330 об/мин; 4 — 2014 об/мин

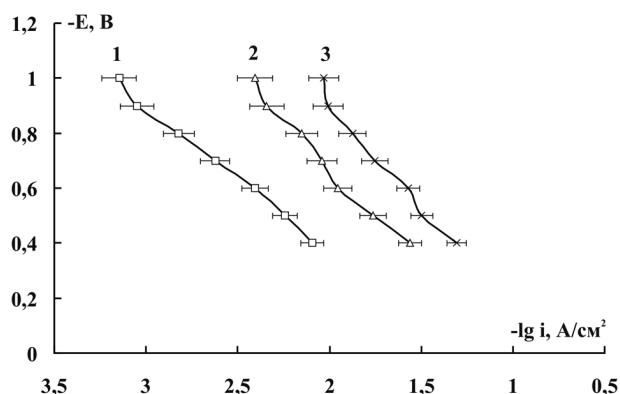


Рис. 4. Зависимость скорости ионизации железа из стального ВКЭ — 600 об/мин, в растворах с различной концентрацией кислоты: 1 — 0,02 М HNO_3 + 0,98 М NaNO_3 ; 2 — 0,06 М HNO_3 + 0,94 М NaNO_3 ; 3 — 0,1 М HNO_3 + 0,9 М NaNO_3 .

Введение в подкисленный нитратный раствор сульфат ионов, вплоть до концентраций 0,1 М, практически не оказывает влияния на закономерности ионизации металла при катодной поляризации.

Постепенная замена нитратного электролита на сульфатный сопровождается резким уменьшением скорости ионизации при катодной поляризации (рис. 2).

Скорость восстановления NO_3^- -иона в разбавленных кислых растворах сильно зависит от интенсивности перемешивания раствора [19, 20]. В связи с этим дальнейшие эксперименты были проведены на вращающемся электроде. При катодной поляризации стального электрода на его поверх-

ности наблюдается обильное образование пузырьков выделяющихся газов (водорода и, вероятно, аммиака), экранирующих поверхность. Поэтому был изготовлен вращающийся электрод конической формы (ВКЭ), обеспечивающий эффективный отвод газообразных продуктов реакции с поверхности металла, угол конуса — 60° .

Вращение электрода приводит к резкому увеличению скорости растворения железа при катодной поляризации (рис. 3). Аналитически определенное количество железа возросло в сотни раз при переходе от стационарного электрода к ВКЭ.

Подкисление растворов также способствует росту скорости ионизации стального электрода (рис. 4), как и в случае с перемешиваемыми

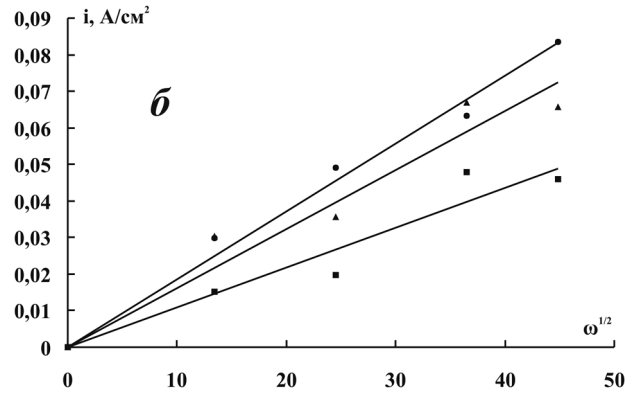
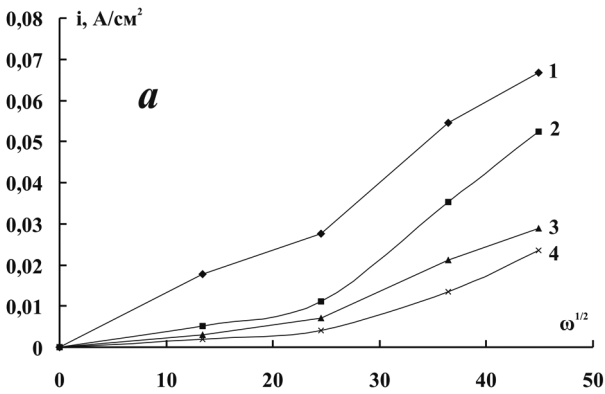


Рис. 5. *a* — Зависимость скорости растворения стального электрода ВКЭ от $\omega^{1/2}$: 1 — $-0,4$ В; 2 — $-0,6$ В; 3 — $-0,8$ В; 4 — -1 В; *б* — зависимость катодного тока от $\omega^{1/2}$

электролитами. Однако этот эффект для ВКЭ выражен более ярко.

Зависимость величины скорости растворения от корня квадратного из скорости вращения электрода ($\omega^{1/2}$) линейна и экстраполируется в начало координат лишь при потенциале $-0,4$ В. При более отрицательных потенциалах на вышеуказанной зависимости наблюдается резкий излом (рис. 5*a*). В то же время зависимость катодного тока в данном растворе от $\omega^{1/2}$ линейна и экстраполируется в начало координат при всех потенциалах (рис. 5*б*).

Замена анионного состава электролита с нитратного на сульфатный сопровождается уменьшением скорости растворения при катодной поляризации. На ВКЭ данный эффект проявляется более ярко чем на покоящемся (рис. 6). Та же закономерность реализуется и при замене нитрат- на хлорид-ионы (рис. 7).

Полученные данные были представлены в двойных логарифмических координатах, что позволило определить наблюдаемый порядок реакции ионизации железа из стального электрода при различных потенциалах по NO_3^- -ионам $n_{\text{NO}_3^-}$ (табл. 1). Величина $n_{\text{NO}_3^-}$ не зависит от потенциала электрода и существенно выше в сульфатных растворах по сравнению с хлорид-содержащими средами.

Также был определен эффективный порядок реакции ионизации железа из стального электрода при катодной поляризации в нитратном растворе (табл. 2) по ионам водорода. Данная величина оказалась дробной и увеличивающейся с ростом потенциала, так при переходе от потенциала $-0,4$ В к -1 В величина n_{H^+} возрастает на 41% .

Катодная поляризационная кривая смещается в область больших токов при замене сульфат-иона на нитрат-ион. Были получены регрессионные уравнения, описывающие зависимость скорости

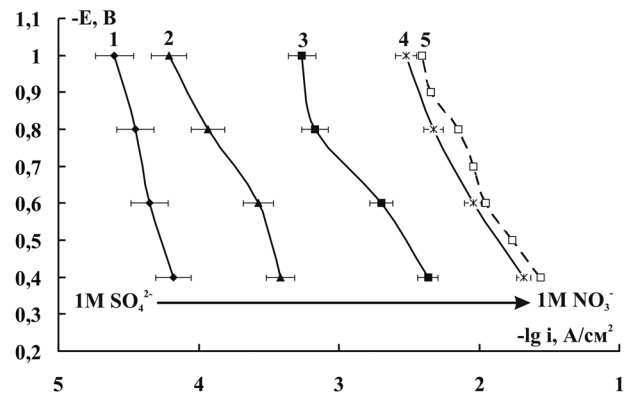


Рис. 6. Зависимость скорости ионизации железа из электрода (ВКЭ 600 об/мин, $\text{pH} = 1,22$) от потенциала в электролитах, содержащих сульфат- и нитрат-ионы. 1 — $0,03$ М $\text{H}_2\text{SO}_4 + 0,97$ М Na_2SO_4 ; 2 — $0,03$ М $\text{H}_2\text{SO}_4 + 0,67$ М $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 0,3$ М NaNO_3 ; 3 — $0,03$ М $\text{H}_2\text{SO}_4 + 0,37$ М $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 0,6$ М NaNO_3 ; 4 — $0,03$ М $\text{H}_2\text{SO}_4 + 0,03$ М $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 0,94$ М NaNO_3 ; 5 — $0,06$ М $\text{HNO}_3 + 0,94$ М NaNO_3

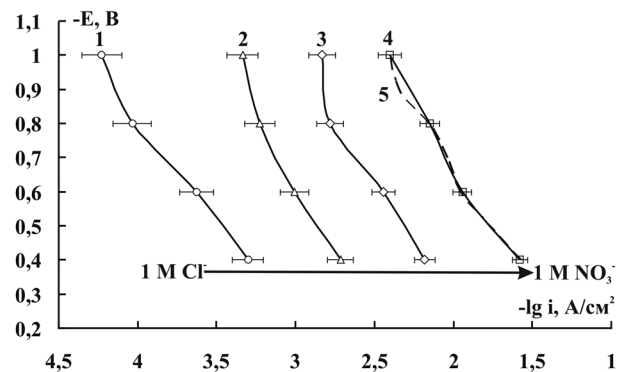


Рис. 7. Зависимость скорости ионизации железа из электрода (ВКЭ 600 об/мин, $\text{pH} = 1,22$) от потенциала в электролитах, содержащих хлорид- и нитрат-ионы. 1 — $0,06$ М $\text{HCl} + 0,94$ М NaCl ; 2 — $0,06$ М $\text{HCl} + 0,3$ М $\text{NaNO}_3 + 0,64$ М NaCl ; 3 — $0,06$ М $\text{HCl} + 0,6$ М $\text{NaNO}_3 + 0,34$ М NaCl ; 4 — $0,06$ М $\text{HCl} + 0,94$ М NaNO_3 ; 5 — $0,06$ М $\text{HNO}_3 + 0,94$ М NaNO_3

Таблица 1. Наблюдаемые порядки реакций в электролитах с последовательной заменой основного фона

Состав растворов	$-E, \text{ В}$	$n_{\text{NO}_3^-}$
0,03 М $\text{H}_2\text{SO}_4 + (0,97 - x)$ М $\text{Na}_2\text{SO}_4 + x$ М NaNO_3 $x = 0,3; 0,6; 0,94$	0,4	3,49
	0,6	3,07
	0,8	3,18
	1	3,39
0,06 М $\text{HCl} + (0,94 - x)$ М $\text{NaCl} + x$ М NaNO_3 $x = 0,3; 0,6; 0,94$	0,4	2,24
	0,6	2,10
	0,8	2,11
	1	1,86

Таблица 2. Наблюдаемые порядки реакций по ионам водорода в растворах с различным значением рН

Состав растворов	$-E, \text{ В}$	n_{H^+}
x М $\text{HNO}_3 + (1 - x)$ М NaNO_3 $x = 0,02; 0,06; 0,1$	0,4	1,12
	0,5	1,05
	0,6	1,15
	0,7	1,24
	0,8	1,36
	0,9	1,48
	1	1,58

Таблица 3. Параметры регрессионного уравнения в зависимости от потенциалов

Состав растворов	$-E, \text{ В}$	a
0,03 М $\text{H}_2\text{SO}_4 + (0,97 - x)$ М $\text{Na}_2\text{SO}_4 + x$ М NaNO_3 $x = 0,3; 0,6; 0,94$	0,4	3,03
	0,6	2,50
	0,8	3,84
	1	4,60

ионизации железа при катодной поляризации от величины суммарного катодного тока (табл. 3). Очевидно, зависимость скорости ионизации от величины катодного тока такая же, как и от концентрации нитрат-иона. Учитывая, что величина катодного тока практически прямо пропорциональна концентрации нитрат-иона можно заключить, что скорость ионизации железа при катодной поляризации является функцией от скорости катодного процесса. Следовательно, скорости ионизации железа из стального электрода и восстановления нитрат-ионов на его поверхности оказываются взаимосвязанными и в потенциостатических условиях.

Примечательно, что скорость ионизации железа, определенная на ВКЭ, остается значительной и при смещениях в отрицательную область более чем на 0,6 В относительно потенциала свободной коррозии. Представляет интерес выяснить, является ли растворение железа при столь отрицательных потенциалах самопроизвольным процессом с точки зрения термодинамики. Равновесный потенциал реакции ионизации железа с образованием ионов в степени окисления 2+ рассчитали при концентрации ионов железа, определенной в растворе при потенциале $-0,85$ В в течение 2-х часов на покоящемся стальном электроде. Для упрощения принимали активность железа на поверхности стали равной единице. Значение равновесного потенциала оказалось $-0,65$ В. Следовательно, железо ионизируется из сплава при потенциалах, более чем на 0,2 В превышающих равновесное значение. Этот факт можно было бы объяснить образованием ионов железа за счет растворения оксида, образовавшегося на поверхности в период подготовки электрода и высоким перенапряжением восстановления ионов железа. Однако, тогда концентрация ионов железа не зависела бы от состава раствора и плотности анодного тока.

Ионизацию железа при потенциалах, более отрицательных, чем величина равновесного потенциала для соответствующей реакции, можно объяснить химическим сопряжением катодного и анодного процессов. При этом катодный процесс является самопроизвольным (экзергоническим), анодный - несамопроизвольным (эндэргоническим). В качестве общих промежуточных частиц могут выступать молекулы аммиака, образующиеся на поверхности в катодном процессе и принимающие участие в реакции ионизации железа в качестве лигандов. Можно предположить, что восстановление нитрат-ионов до аммиака идет с уча-

ствием водорода, образующегося на поверхности электрода при восстановлении H^+ -ионов. Восстановление нитрат-ионов протекает в диффузионном режиме, ионов-водорода — в кинетическом. Появление излома на зависимости скорости ионизации железа от $\omega^{1/2}$ можно трактовать как свидетельство возрастающей роли выделения водорода в процессе ионизации железа при катодной поляризации в подкисленном нитратном растворе.

ВЫВОДЫ

Установлено, что железо способно ионизироваться при катодной поляризации из низкоуглеродистой стали в подкисленных нитратных растворах, со скоростями, на несколько порядков превышающими значения, полученные экстраполяцией поляризационных кривых из анодной области потенциалов.

Показано, что переход от покоящегося электрода к вращающемуся коническому приводит к резкому росту скорости ионизации металла при катодной поляризации.

Установлено, что железо ионизируется при катодной поляризации в подкисленных нитратных растворах при потенциалах более отрицательных, чем равновесный потенциал соответствующей реакции в данном растворе. Предложено объяснение этого явления, основанное на предположении о химическом сопряжении реакций ионизации железа и восстановления нитрат-ионов и ионов водорода. В качестве общих промежуточных частиц для катодного и анодного процессов могут выступать молекулы аммиака, образующиеся в катодном процессе и принимающие участие в реакции ионизации железа в качестве лигандов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bocris J.O.M., Watson R.G.* // *J. Chim. Phys.* 1952. V. 49. № 1. P. 70—81.

2. *Кабанов Б.Н., Зак А.Н.* // Докл. АН СССР. 1950. Т. 72. № 3. С. 531—534.

3. *Захаркина Н.С., Свиридова Л.Н., Коришунов В.И.* // *Защита металлов.* 1985. Т. 21. № 3. С. 362—366.

4. *Вдовенко И.Д., Аникина Н.С.* // *Защита металлов.* 1974. Т. 10. № 2. С. 157—159.

5. *Цыганкова Л.Е.* // *Журн. Прикл. Химии.* 1976. Т. 49. № 6. С. 1323—1327.

6. *Цыганкова Л.Е., Вигдорович В.И., Данилова Г.С.* // *Журн. физ. химии.* 1976. Т. 50. № 3. С. 818—825.

7. *Узюк М.В., Федоров Ю.В., Михно Т.А.* // *Защита металлов.* 1984. Т. 20. № 1. С. 115—118.

8. *Сираки Л.* // *Электрохимия.* 1988. Т. 23. № 7. С. 881—886.

9. *Колотыркин Я.М., Флорианович Г.М.* // *Итоги науки. Электрохимия.* М.: Изд-во ВИНТИ. 1971. Т. 7. С. 5—64.

10. *Колотыркин Я.М., Флорианович Г.М.* // *Защита металлов.* 1982. Т. 20. № 1. С. 14—24.

11. *Лазаренко-Маневич Р.М., Соколова Л.А.* // *Электрохимия.* 1981. Т. 17. № 1. С. 39—44.

12. *Флорианович Г.М.* // *Итоги науки и техники. Сер. Коррозия и защита от коррозии.* М.: ВИНТИ. 1978. Т. 6. С. 136—179.

13. *Кристаллик Л.И.* // Докл. АН СССР. 1972. Т. 205. № 1. С. 469—472.

14. *Кристаллик Л.И.* // *Молекулярная биология.* 1973. Т. 7. № 6. С. 884—889.

15. *Кристаллик Л.И.* *Электродные реакции. Механизм элементарного акта.* М.: Наука, 1979. 224 с.

16. *Крейзер И.В., Маршаков И.К., Зарцын И.Д. и др.* // *Защита металлов.* 2002. Т. 38. № 3. С. 261—267.

17. *Крейзер И.В., Маршаков И.К., Тутукина Н.М. и др.* // *Защита металлов.* 2003. Т. 39. № 1. С. 35—39.

18. *Крейзер И.В., Маршаков И.К., Тутукина Н.М., и др.* // *Защита металлов.* 2004. Т. 40. № 1. С. 28—30.

19. *Разыграев В. П., Баловнева Р.С., Пономарева Е.Ю. и др.* // *Защита металлов.* 1990. Т. 26. № 1. С. 54—60.

20. *Разыграев В.П., Лебедева М.В., Писаренко Т.А.* // *Коррозия: материалы, защита.* 2007. № 12. С. 1—8.

21. *Петрухина О.М.* *Аналитическая химия. Химические методы анализа.* М.: Химия, 1992. 400 с.

Федянин Дмитрий Олегович — аспирант кафедры физической химии химического факультета Воронежского государственного университета; тел.: (950) 7795498, e-mail: wsptsy@yandex.ru

Зарцын Илья Давидович — д.х.н., профессор кафедры физической химии химического факультета Воронежского государственного университета; тел.: (4732) 516860, e-mail: zamet@comch.ru

Fedjanin Dmitry O. — post graduate student of the branch of physical chemistry of chemical faculty of the Voronezh State University; tel.: 8-950-779-54-98, e-mail: wsptsy@yandex.ru

Zartsyn Piya D. — doctor of chemical sciences, professor of the branch of physical chemistry of chemical faculty of the Voronezh State University; tel.: (4732) 516860, e-mail: zamet@comch.ru