

УДК 620.193.01

ЗАКОНОМЕРНОСТИ НАЧАЛЬНЫХ СТАДИЙ ИОНИЗАЦИИ ЖЕЛЕЗА В НЕЙТРАЛЬНЫХ СРЕДАХ

© 2005 А.Ю. Алексанян, А.Н. Подобаев, И.И. Реформатская, В.Д. Киселев

НИФХИ им. Л.Я. Карпова
Поступила в редакцию: 12.10.04

Методом прерывания механической зачистки электрода под раствором электролита исследован процесс окисления металлического железа до Fe^{+} в нейтральных растворах в присутствии сульфат- и хлорид-ионов. Процесс проходит две ступени: на первой происходит адсорбция молекул воды практически без переноса заряда, на второй образовавшийся поверхностный комплекс быстро распадается и происходит отщепление одного электрона от атома железа. Закономерности влияния природы анионов, их концентрации и потенциала электрода на скорость процесса обусловлены вхождением их в поверхностные комплексы металла с водой и степенью покрытия поверхности пассивирующим кислородом

ВВЕДЕНИЕ

В нейтральных и близких к нейтральным растворах электрохимическое поведение железа наименее изучено. Поскольку изделия и конструкции из сталей достаточно часто подвергаются коррозии именно в таких средах, выяснение механизма растворения железа в слабокислых, нейтральных и слабощелочных растворах актуально. В таких растворах на стационарных поляризационных кривых тафелевские участки либо отсутствуют, либо имеют весьма краткую протяженность, так что на основе стационарных измерений нельзя судить о механизме растворения железа. Поэтому в настоящей работе была предпринята попытка применить разработанный в НИФХИ метод прерывания механической зачистки электрода под раствором. Метод основывается на анализе кривых изменения тока (i) во времени (t) после "мгновенного" отвода абразива от вращающегося кольцевого потенциостатически поляризуемого электрода. Он отработан для случая растворения железа в кислых средах и дает информацию о кинетике первой стадии ионизации железа [1-3].

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве исследуемого материала использовали образцы из углеродистой стали 3. Образцы (рабочие электроды) представляли собой цилиндры высотой 10 мм и диаметром 6 мм с площадью основания $0,283 \text{ см}^2$. В торце было просверлено отверстие диаметром 4 мм и глубиной 7 мм, которое заливали расплавленным полиэтиленом, им же изолировали и боковые поверхности цилиндров. Таким образом, рабочая поверхность полученных образцов представляла собой кольцо площадью $0,157 \text{ см}^2$.

Рабочие растворы готовили из безводной соли сульфата натрия классификации "хч" и безводной соли хлорида натрия классификации «осч» на основе дважды дистиллированной воды.

Использовались растворы:

- 1) $0,1 \text{ M H}_3\text{BO}_3 + 0,03 \text{ M Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 0,003 \text{ M NaCl}$;
- 2) $0,1 \text{ M H}_3\text{BO}_3 + 0,03 \text{ M Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 0,03 \text{ M NaCl}$;
- 3) $0,1 \text{ M H}_3\text{BO}_3 + 0,03 \text{ M Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 0,3 \text{ M NaCl}$;
- 4) $3,0 \text{ M NaCl}$;
- 5) $0,1 \text{ M H}_3\text{BO}_3 + 0,03 \text{ M Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 0,003 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$;

6) $0,1\text{M H}_3\text{BO}_3 + 0,03\text{M Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 0,03\text{M Na}_2\text{SO}_4$;

7) $0,1\text{M H}_3\text{BO}_3 + 0,03\text{M Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 0,3\text{M Na}_2\text{SO}_4$;

8) $1,033\text{M Na}_2\text{SO}_4$

Растворы № 4 и 8 доводили до pH 8,7 с помощью серной кислоты квалификации "осч" и гидроксида натрия. Растворы деаэрировали очищенным аргонном в течение 60 минут до опыта, а также в течение всего опыта.

Конструкция ячейки схематически показана на рис. 1. Ячейка представляла собой цилиндрический стакан (1), изготовленный из тефлона, с углублением в дне для абразив-

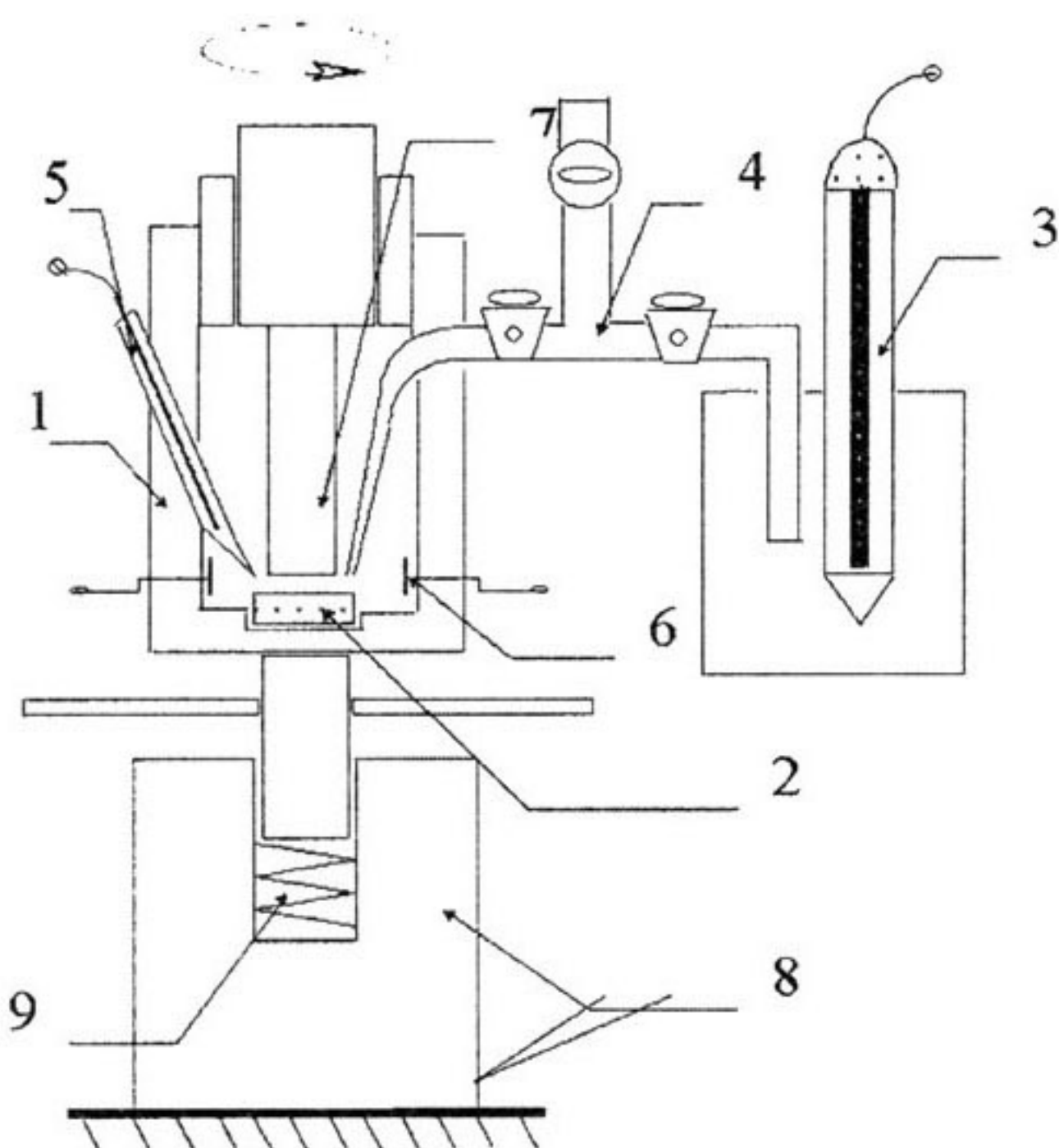


Рис. 1. Схема электрохимической ячейки

ного элемента (2) и отверстиями для ввода в ячейку электродов и трубки для продувки раствора инертным газом.

Ячейка была снабжена насыщенным хлорсеребряным электродом сравнения (ХСЭ) (3), контактировавшим с раствором в рабочем пространстве ячейки посредством солевого мостика с кранами и с капилляром Лuggина (4), и платиновым электродом сравнения (ПЭС) (5).

При проведении стационарных электрохимических измерений пользовались ХСЭ, а при проведении нестационарных измерений

использовали платиновый электрод сравнения. ПЭС представлял собой стеклянный баллончик с капилляром Лuggина, в который был введен небольшой отрезок асбестового шнура, выполнявший роль диафрагмы.

Баллончик заполняли рабочим раствором и помещали в него платиновую сетку. Потенциал ПЭС был относительно нестабилен, поэтому его потенциал контролировали с помощью хлорсеребряного электрода. Необходимость использования дополнительного электрода сравнения - ПЭС, была вызвана тем, что как сам ХСЭ, так и солевой мостик обладали высоким импедансом, что в значительной мере снижало быстродействие потенциостата и повышало уровень шумов, наводимых внешними электромагнитными колебаниями. В качестве вспомогательного электрода (6) использовали электрод, изготовленный также из платиновой сетки.

Рабочий электрод закрепляли в стальном патроне установки вращающегося дискового электрода (7). Все металлические поверхности внутри ячейки за исключением нижней торцевой поверхности рабочего электрода были изолированы полиэтиленом. Скорость вращения электрода составляла 2200 об/мин.

Ячейка располагалась на прижимном механизме (8). Ячейка сконструирована таким образом, что при разжатой пружине прижимного механизма рабочий электрод находился в контакте с абразивным материалом.

Зачистка происходила при вращении рабочего электрода. При сжатии пружины (9) абразивный элемент опускался вниз, и зачищенная свежесформированная поверхность (СОП) начинала контактировать только с рабочим раствором. Изменения тока после приведения СОП в нормальный контакт с раствором при фиксированном потенциале, регистрировали при помощи встроенного в компьютер аналого-цифрового преобразователя L-154.

Перед проведением каждого опыта раствор электролита деаэрировали (в специальном сосуде, соединенном с электрохимической ячейкой) путём пропускания через раствор аргона в течение 60 минут. При проведении всех опытов ячейка была тщательно герметизирована, а над рабочим раствором

пропускали инертный газ с целью исключения возможности попадания в нее воздуха.

Ячейку с помещенными в нее электродами заполняли деаэрированным рабочим раствором и подвергали деаэрации (в течение 10-15 минут). Перед проведением каждого опыта измеряли потенциал ПЭС относительно ХСЭ. Прижимной механизм приводили в положение, соответствующее режиму зачистки электрода и включали двигатель установки вращающегося дискового электрода. Через 5 с после включения двигателя опускали прижимной механизм ячейки, что приводило одновременно к прекращению зачистки электрода и записи ($i(t)$) кривой в оперативную память компьютера. С целью повышения надежности получаемых экспериментальных данных проводили не менее трех параллельных опытов. Опыт начинали со значения потенциала равного $-0,270$ В (здесь и далее значения потенциала приведены в шкале стандартного водородного электрода), далее потенциал смещали на 20 мВ в положительном направлении до значения потенциала $+0,510$ В и повторяли описанные выше операции.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

После прерывания зачистки потенциостатически поляризуемого электрода происходил резкий подъем тока i , обусловленный приведением металла электрода в нормальный контакт с раствором, после чего, в зависимости от значения потенциала и состава раствора, наблюдался либо монотонный спад тока во времени t вплоть до стационарного значения (А), либо спад тока сменялся подъемом, после чего происходила стабилизация (Б), либо ток во времени практически не менялся (В). Схематически формы $i(t)$ -кривых показаны на рис. 2. Практически во всех случаях стабилизация тока завершалась в пределах 3-х секунд; $i(t)$ -кривые типа А аппроксимировали выражением вида:

$$i(t) = A_1 \exp(-t/\tau_1) + A_2 \exp(-t/\tau_2) + A_3$$

где, t – время, A_1, A_2, A_3, τ_1 и τ_2 – константы. В случае кривых типа Б этим выражением аппроксимировали только их начальный нисходящий участок. По данным аппроксимации находили значение тока,

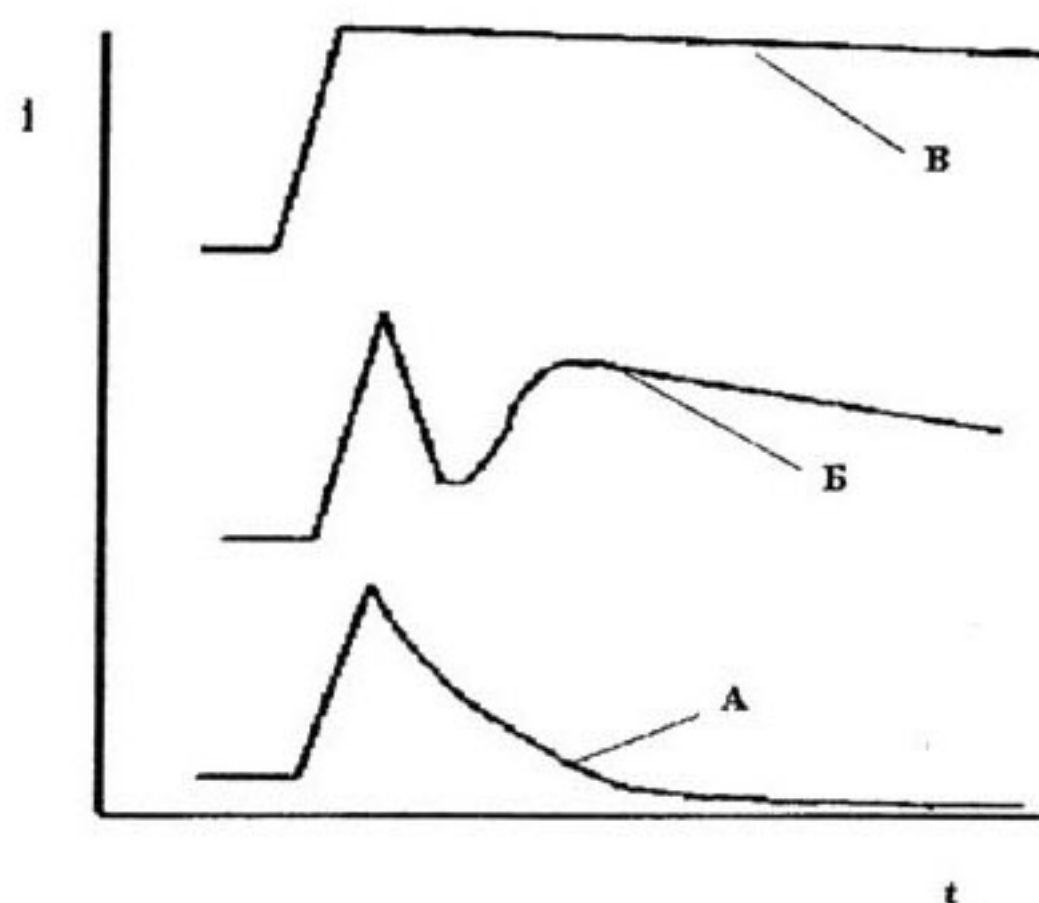


Рис. 2. Схематические $i(t)$ -кривые после прекращения зачистки электрода

отвечающее нулевому времени контакта СОП металла с раствором $i_{t=0}$. В случае кривых типа В за $i_{t=0}$ принимали максимальное значение тока на кривой.

Влияние потенциала на $i_{t=0}$ показано на рис. 3-4. Как в хлоридных, так и в сульфат-

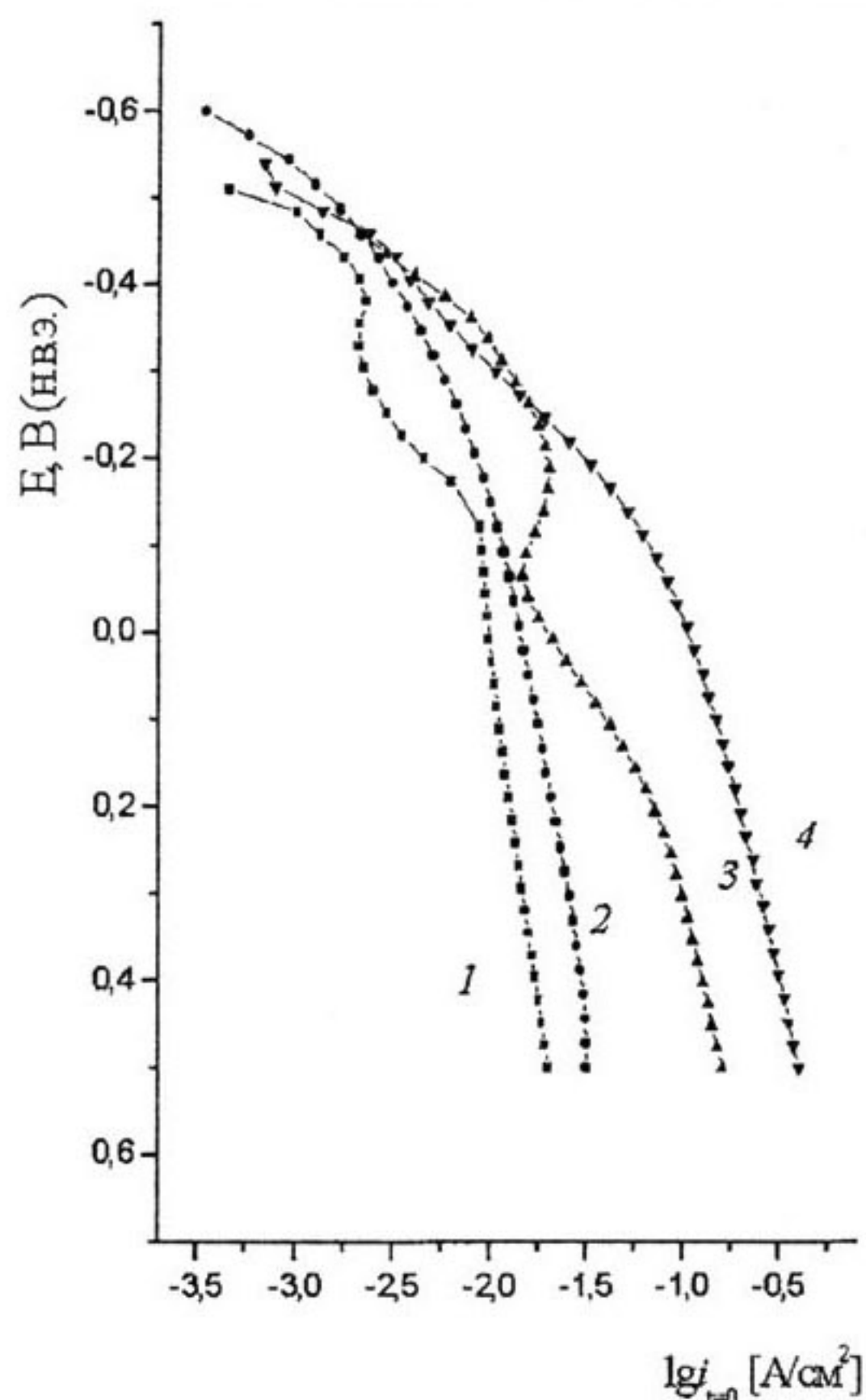


Рис. 3. Зависимости $i_{t=0}$ от потенциала в боратном буферном растворе с содержанием сульфат-ионов, моль/л : 0,003 (1), 0,03 (2), 0,3 (3) и 1,0 (4)

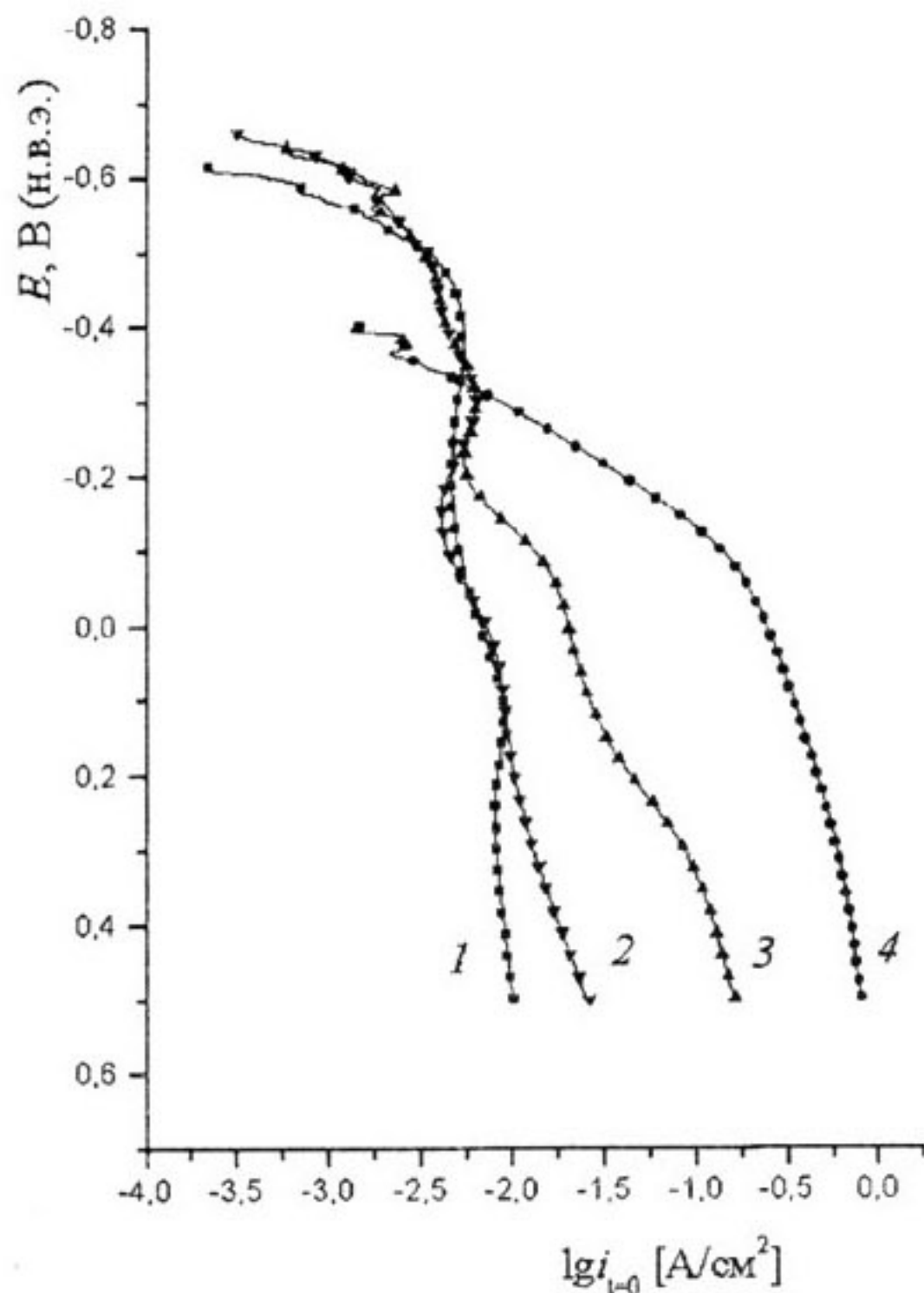


Рис. 4. Зависимости $i_{t=0}$ от потенциала в боратном буферном растворе с содержанием хлорид-ионов, моль/л: 0,003 (1), 0,03 (2), 0,3 (3) и 3,0 (4)

ных растворах в начале анодных $\lg(i_{t=0})-E$ -кривых имеются линейные (тафельские) участки, далее, по мере повышения потенциала, его влияние на $i_{t=0}$ ослабевает и при $E > 0$ В как в сульфатных, так и в хлоридных растворах $i_{t=0}$ практически не зависит от E при всех концентрациях анионов. Если в тафельских областях потенциала (рис. 5, 6) влияние концентрации Cl^- и SO_4^{2-} на $i_{t=0}$ носит немонотонный характер, то при достаточно высоких E $i_{t=0}$ закономерно возрастает с повышением содержания анионов в растворе, причем, как видно из рис. 3-4, при таких потенциалах сульфат и хлорид оказывают близкие по величине эффекты.

В случае сульфатных растворов участки имеют наклон $b_a \sim 110-115$ мВ. В случае хлоридных растворов b_a несколько выше ~ 120 мВ. Согласно [1-3] b_a , находящиеся в пределах $0,059 < b_a < 0,118$ В отвечают процессу ионизации $\text{Fe}^0 \rightarrow \text{Fe}^+ + e$ по схеме:

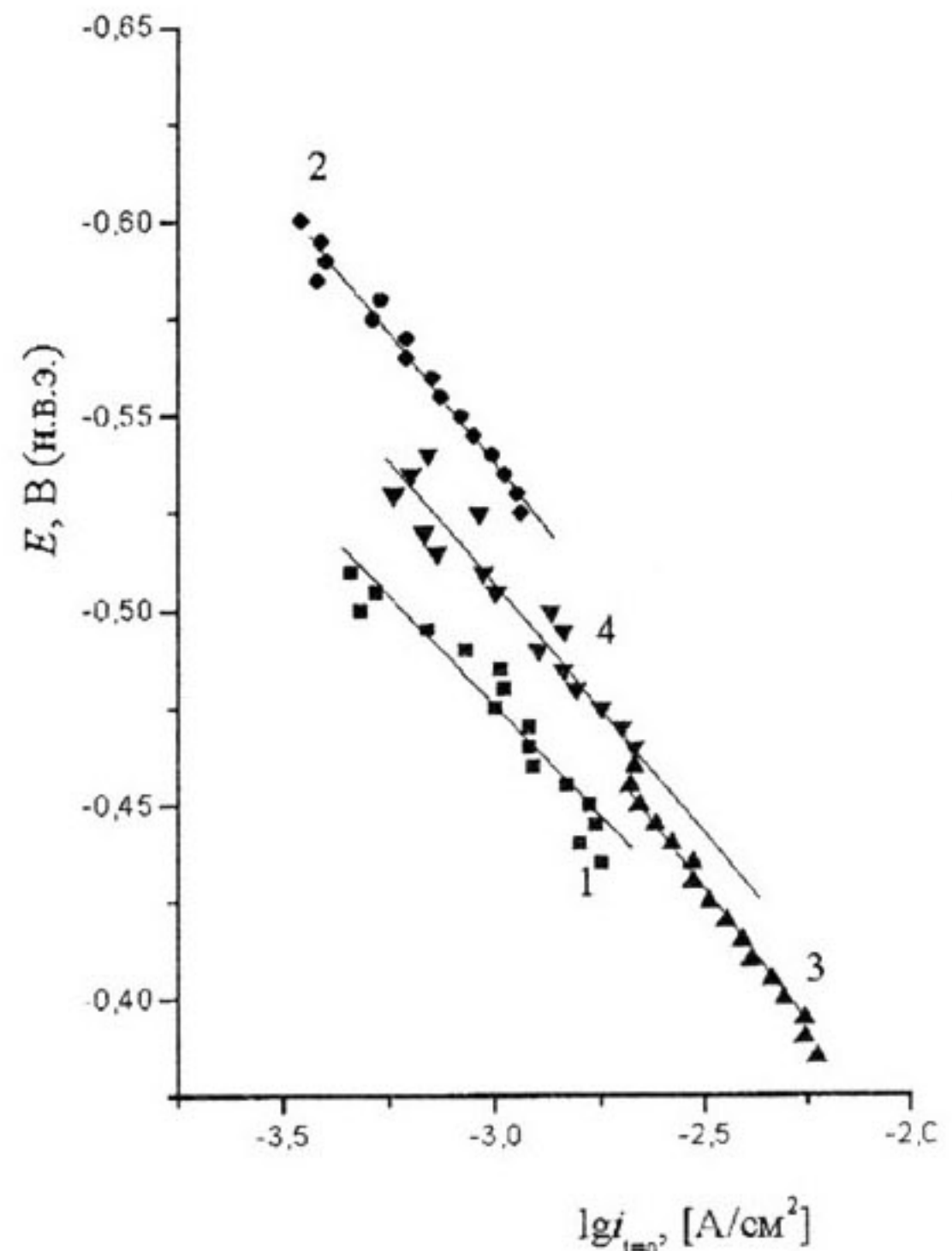
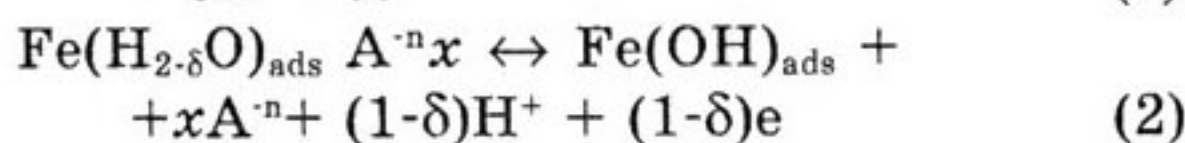
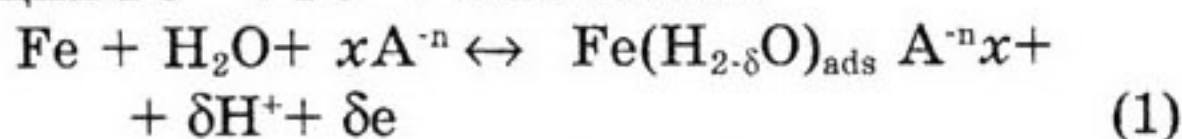


Рис. 5. Тафельевы участки кривых. Содержание сульфат-ионов, моль/л: 0,003 (1), 0,03 (2), 0,3 (3) и 1,0 (4)

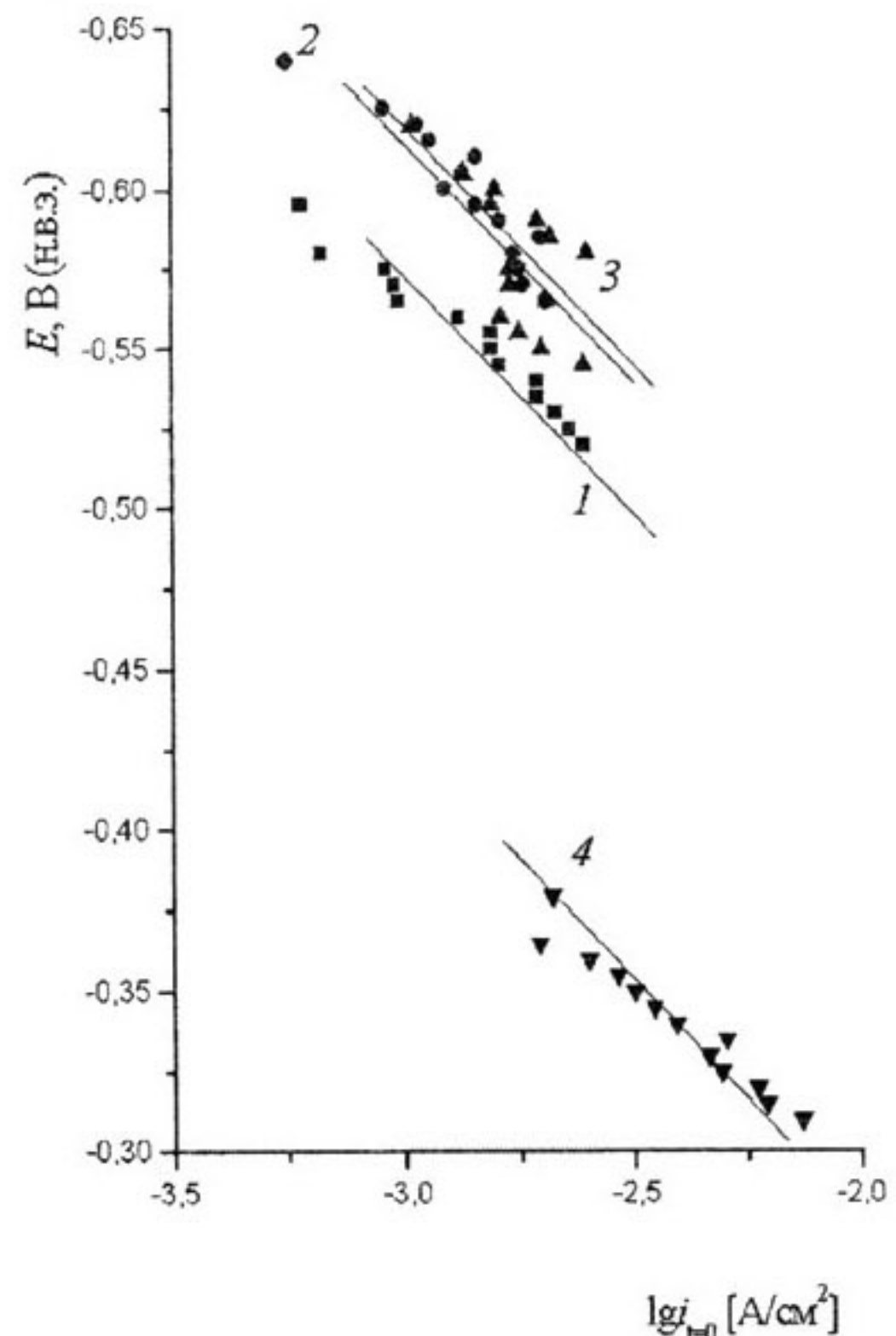


Рис. 6. Тафельевы участки кривых. Содержание хлорид-ионов, моль/л: 0,003 (1), 0,03 (2), 0,3 (3) и 3,0 (4)

В этой схеме Fe - свободный адсорбционный центр на поверхности железного электрода, A^{n-} - поверхностно активный анион, $Fe(H_2O)_6^{2+} A^{n-}_x$ - поверхностный комплекс с переносом заряда (ПКПЗ), $0 \leq d \leq 1$ - величина, характеризующая степень переноса заряда в ПКПЗ, x - порядок реакции по аниону A^{n-} . В зависимости от степени взаимодействия аниона с адсорбированной водой, x может быть больше или меньше единицы.

Обнаруженный для сульфатных и хлоридных растворов наклон b_a , близкий к 120 мВ, согласно [2, 3], отвечает ситуации, когда $\delta \rightarrow 0$, и стадия (1) протекает обратимо, практически без переноса заряда (физическая адсорбция молекул воды), а на стадии (2) происходит необратимый¹ перенос электрона через межфазную границу, т.е. сам электрохимический процесс протекает практически в одну стадию. Отметим, что для кислых сульфатных растворов найдены $b_a = 0,08$ В а $\delta = 0,5$ [2,3]. Это говорит о том, что при взаимодействии хлорид- и сульфат-ионов с хемосорбированной молекулой воды в слабощелочном растворе происходит значительно более быстрая, чем в случае кислого сульфатного, ее диссоциация с образованием Fe^+ .

С повышением содержания анионов SO_4^{2-} в интервале 0,003-0,03 моль/л скорость ионизации $Fe^0 \rightarrow Fe^+ + e$ возрастает, а дальнейший рост концентрации сульфата сопровождается ее снижением (рис. 7, кр.1). В хлоридных растворах наблюдается сходная ситуация, однако торможение процесса проявляется при более высоких концентрациях хлорида (рис. 8, кр.1). Эффект стимулирования при малых и ингибирования растворения железа при больших концентрациях аниона известен для кислых хлоридных растворов [4]. В кислых сульфатных растворах сульфат-ионы по отношению к первой стадии растворения металла являются только активаторами [3].

Применительно к стадии отрыва первого электрона от атома Fe двойной эффект анионов можно объяснить следующим образом.

¹ Необратимый - для рассматриваемой краткой длительности контакта металла с раствором. В истинно стационарных условиях этот процесс протекает квазиравновесно.

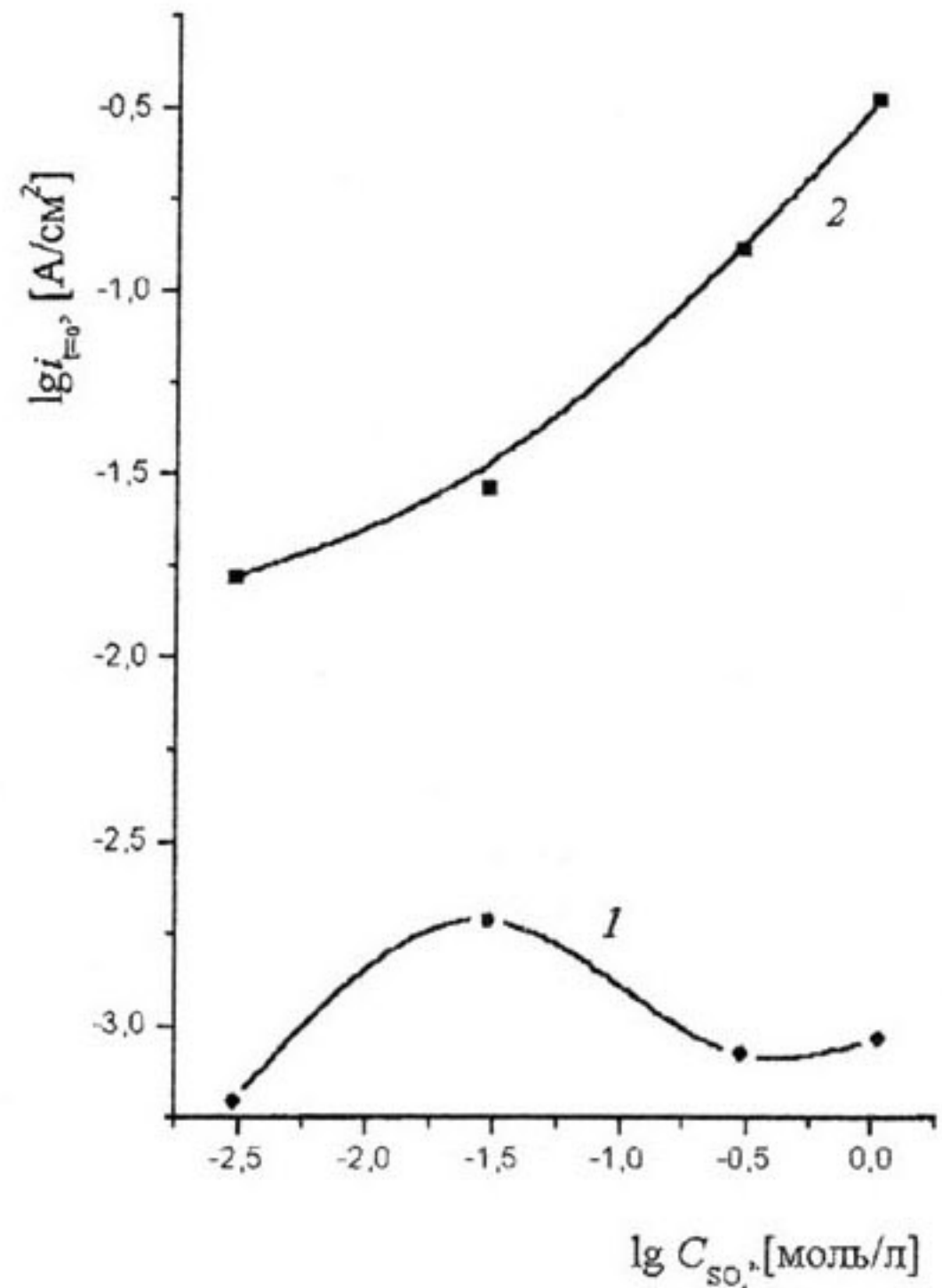


Рис. 7. Влияние концентрации сульфат-ионов на скорость растворения СОП железа в первый момент контакта с раствором при -0,4 В (1) и при 0,4 В (2)

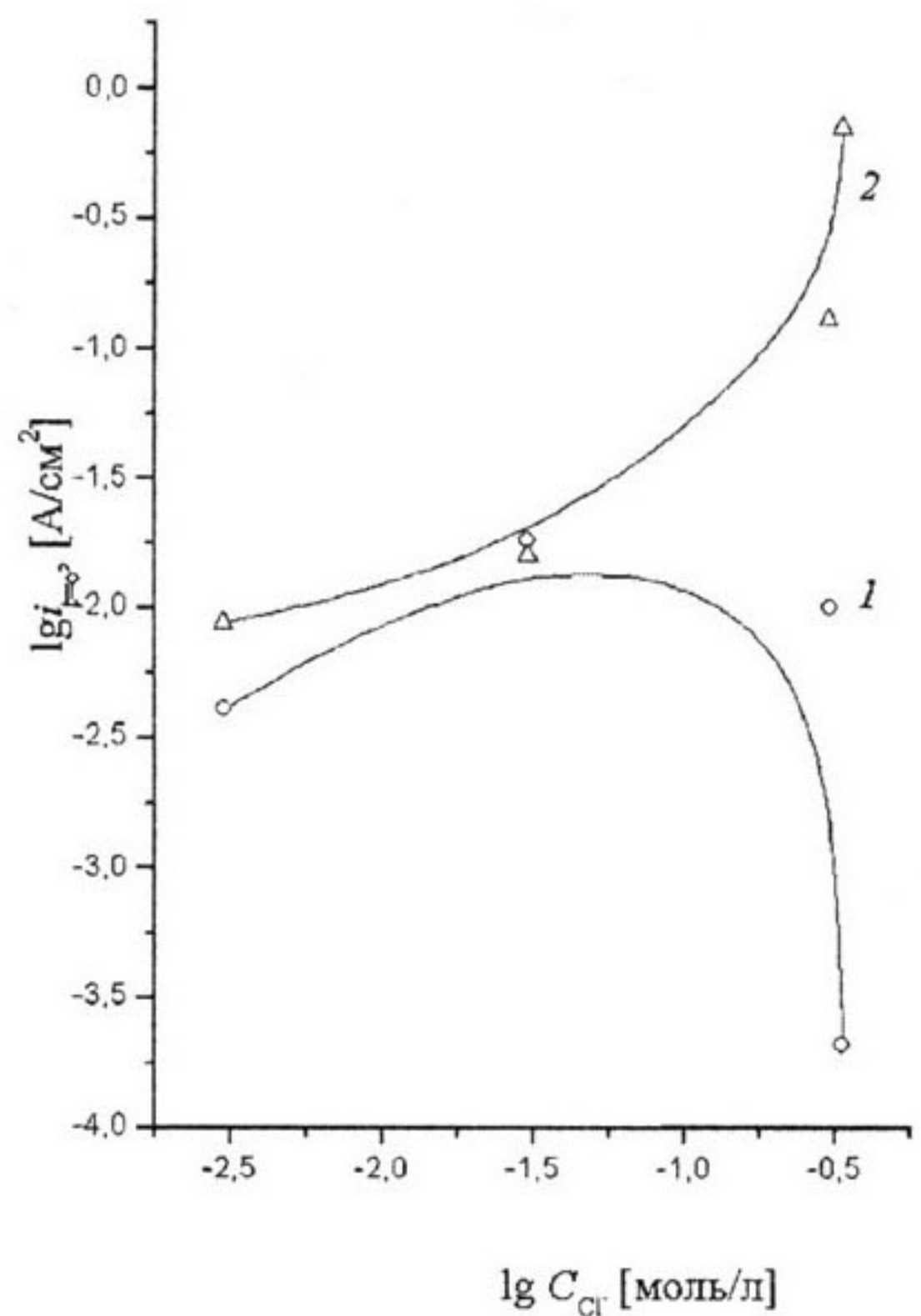
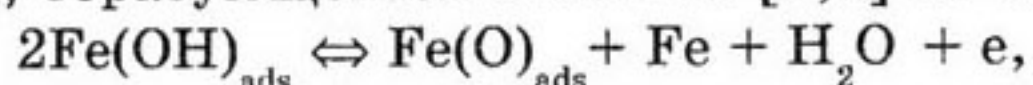


Рис. 8. Влияние концентрации хлорид-ионов на скорость растворения СОП железа в первый момент контакта с раствором при -0,4 В (1) и при 0,4 В (2)

При малых концентрациях анионы вступают во взаимодействие с адсорбированными молекулами воды, входя в состав ПКПЗ (1). Появление дополнительного отрицательного заряда в комплексе приводит к ослаблению в нем связей, в результате чего ускоряется его распад по реакции (2), и скорость ионизации $Fe^0 \rightarrow Fe^+ + e$ возрастает. При достаточно высоких концентрациях анионы помимо взаимодействия с хемосорбированными молекулами воды реагируют с поверхностными атомами железа, прочно на них адсорбируясь. Такие атомы Fe оказываются заблокированными, вплоть до момента десорбции аниона, и скорость процесса $Fe^0 \rightarrow Fe^+ + e$ снижается.

При достаточно высоких значениях потенциала скорость ионизации металла становится практически от него независимой (рис. 3, 4), вместе с тем с ростом концентрации аниона она монотонно растет (рис. 7, 8). Если принять, что в слабощелочных растворах спад тока на $i(t)$ -кривых связан с накоплением на поверхности пассивирующего кислорода O_{ads} , образующегося согласно [5,6] по схеме:



то при высоких E поверхностная концентрация O_{ads} может достигать достаточно быстро предельного значения. В этом случае скорость растворения СОП не должна зависеть ни от потенциала, ни от времени, что и видно из рис. 3-4. Вероятно, в такой ситуации хлорид или сульфат-анионы реагируют, главным образом, лишь с адсорбированными водой или кислородом, но не с свободными атомами металла, тем самым только стимулируя процесс растворения.

ВЫВОДЫ

Методом прерывания механической зачистки электрода под раствором изучена кинетика первой стадии ионизации желе-

за в слабощелочных сульфатных и хлоридных растворах.

Показано, что стадия проходит две ступени: на первой происходит адсорбция молекул воды практически без переноса заряда, на второй образовавшийся поверхностный комплекс быстро распадается, и происходит отщепление одного электрона от атома железа.

Установлено, что в тафелевской области при поляризации в малых концентрациях хлорид- и сульфат ионов эти анионы ускоряют окисление железа на первой стадии, а в больших – тормозят.

Высказано предположение, что ускорение ионизации металла анионами обусловлено вхождением их в поверхностные адсорбционные комплексы, а торможение – прочной адсорбцией на свободных атомах железа.

Слабая зависимость скорости ионизации железа от потенциала при высокой анодной поляризации и неспособность анионов тормозить процесс предположительно связаны с предельным заполнением поверхности металла хемосорбированными атомами кислорода.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект №04-03-32516.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Подобаев А. Н., Реформатская И. И., Кривохвостова О. В. // Защита металлов. 2000. Т. 36. № 4. С. 352 – 360.
2. Подобаев А. Н., Кривохвостова О. В. // Защита металлов. 2003. Т. 39. № 2. С. 213 - 216.
3. Подобаев А. Н., Кривохвостова О. В. // Защита металлов. 2002. Т. 38. № 3. С. 1 – 4.
4. Куо Н. С., Нобе К. // J. Electrochem. Soc. 1978. V. 1254. № 6. P. 1118 – 1123.
5. Лазоренко-Маневич Р.М., Соколова Л.А., Колотыркин Я.М. // Электрохимия. 1995. Т. 31. № 3. С. 235.
6. Лазоренко-Маневич Р.М., Соколова Л.А. // Электрохимия. 1998. Т. 34. С. 933.