

*На правах рукописи*

Алексаиян Артем Юрьевич

**АНОДНОЕ РАСТВОРЕНИЕ ЖЕЛЕЗА В НЕЙТРАЛЬНЫХ И БЛИЗКИХ К НЕЙТРАЛЬНЫМ ВОДНЫМ РАСТВОРАХ.**

Специальность 05.17.03-Технология электрохимических производств  
и защита от коррозии.

**Автореферат**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Москва 2007

Работа выполнена в Федеральном государственном унитарном предприятии «Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова» в лаборатории коррозии и электрохимии металлов.

Научный руководитель: кандидат химических наук  
**Подобаев Александр Николаевич**

Официальные оппоненты: кандидат химических наук, доцент  
**Козлов Александр Николаевич**  
доктор химических наук, профессор  
**Васильев Владимир Юрьевич**

Ведущая организация : **Тамбовский государственный университет им. Г. Р. Державина**

Защита состоится 29 мая 2007 года в 13.00 часов на заседании Диссертационного совета Д 217.024.05 при Федеральном государственном унитарном предприятии «Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова» по адресу: 105064. г. Москва, ул. Воронцово поле, д.10.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГУП НИФХИ им. Л.Я. Карпова.

Автореферат разослан « 23 » апреля 2007 года.

Ученый секретарь

Диссертационного Совета Д 217.024.05

кандидат химических наук

\_\_\_\_\_ Подобаев А.Н.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

*Актуальность темы.* Изделия и конструкции из углеродистых и низколегированных сталей достаточно часто корродируют в средах с рН близким к семи. Морская, атмосферная и подземная коррозия, коррозия теплотрасс, водопроводов и водоводов – далеко не полный перечень случаев коррозии в таких средах. Вместе с тем, именно в нейтральных и близких к нейтральным водных растворах электрохимическое поведение железа наименее изучено, имеющиеся в литературе сведения малочисленны и противоречивы. В различных источниках приводятся значения тафелева наклона анодной поляризационной кривой в пределах от 60 до 120 мВ, а порядка реакции анодного растворения железа по ионам гидроксония от 0 до +0.5. Этот разброс в данных не позволяет сделать однозначного заключения о механизме растворения железа в водных средах с рН в окрестности семи.

Природные и искусственные водные среды зачастую содержат значительное количество хлорид- и сульфат-анионов, существенно повышающих их коррозионную агрессивность. Если для кислых сред механизм участия этих анионов в процессе растворения железа достаточно изучен, то для нейтральных и близких к ним, каковыми является большинство природных сред, данных о механизмах растворения железа в присутствии сульфатов и хлоридов крайне мало.

Противоречивость и скудность сведений по этим вопросам, в первую очередь, очевидно, обусловлена тем, что в нейтральных и близких к ним растворах при потенциалах вблизи потенциала свободной коррозии железо находится в состоянии активно-пассивного перехода и как следствие, тафелевы участки анодных поляризационных кривых искажены либо отсутствуют. Поэтому классический способ выяснения механизма растворения металла, заключающийся в анализе наклонов таких участков в совокупности с определением порядка реакции по ионам гидроксония не работает.

Отсутствие достоверных сведений о механизмах растворения железа в нейтральных и близких к нейтральным средах, в том числе, содержащих коррозионно-агрессивные анионы, является серьезным пробелом, поскольку именно эти сведения должны быть в основе разработки методов противокоррозионной защиты. Этим продиктована необходимость выполнения настоящей работы.

**Цель работы** заключается в выяснении механизма анодного растворения железа в нейтральных и в близких по pH к нейтральным водных растворах и установление природы влияния хлоридных и сульфатных анионов на скорость процесса.

В качестве объектов исследования выбраны боратные буферные растворы (в том числе с добавками хлорид- и сульфат- анионов) и чистое железо.

### **Задачи**

1. Исследовать электрохимическое поведение железа в боратных растворах с pH в интервале 4 - 8, в том числе с добавками  $\text{Cl}^-$  - и  $\text{SO}_4^{2-}$  -ионов, в стационарных условиях.
2. В тех же средах изучить закономерности растворения железа со свежееобразованной поверхности металла.
3. На основе полученных экспериментальных данных сделать заключения о механизме растворения железа в исследованных средах и роли анионов в этом процессе

### **Научная новизна**

- Впервые получены данные о влиянии потенциала на стационарную скорость растворения железа на незапассивированной части электродной поверхности в боратных растворах (в том числе с добавками хлорида и сульфата) в интервале pH 4-8.

- На основе данных электрохимических измерений на свежееобразованной поверхности металла впервые получены данные о скоростях первой стадии ионизации железа в тех же средах.

- Определены кинетические параметры стационарного растворения железа, не искаженные частичной запассивированностью электродной поверхности, характерной для растворов с рН, близким к семи.

- Определены кинетические параметры первой стадии ионизации железа в растворах с рН, близкими к семи.

- Сделаны заключения о механизме растворения и пассивации железа в исследованных средах.

- Выяснена роль адсорбционного взаимодействия коррозионно-агрессивных анионов с адсорбированной водой и металлом как фактор влияния на скорость растворения железа в нейтральных и близких к ним по кислотности водным растворам.

***Практическая значимость.*** Установление кинетических параметров активного растворения железа в нейтральных и близких к ним по кислотности водных средах позволит корректно применять электрохимические методы, в частности метод поляризационного сопротивления, для определения скорости коррозии оборудования и сооружений из углеродистых и низколегированных сталей в большинстве природных коррозионных сред.

***На защиту выносятся:***

- кинетические закономерности стационарного анодного растворения железа в боратных (в том числе с добавками хлорида и сульфата) растворах в интервале рН 4-8;

- кинетика первой стадии растворения железа в боратных (в том числе с добавками хлорида) растворах в интервале рН 4-8;

- заключение о механизме растворения железа в исследованных боратных растворах;

- заключение о роли взаимодействия коррозионно агрессивных анионов с адсорбированной водой и металлом как факторе влияния на скорость растворения железа в нейтральных и близких к ним по кислотности водным растворам.

**Апробация работы и публикации.** Материалы диссертации докладывались и обсуждались на II Всероссийской конференции «Физико-химические процессы в конденсированном состоянии и на межфазных границах» «Фагран 2004» (Воронеж - 2004) и ежегодной научной конференции НИФХИ им. Л.Я. Карпова (Москва, 2006 г.).

По материалам диссертации опубликовано 5 работ в форме статей и тезисов докладов. В т.ч. 2 статьи в журналах из Перечня ведущих рецензируемых научных журналов и изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертации на соискание ученой степени доктора и кандидата наук

**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из введения, 6-ти глав, общих выводов, списка литературы включающего 202 наименования отечественных и зарубежных авторов. Диссертация содержит 118 страниц машинописного текста, 34 рисунка и 5 таблиц.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

**Во введении** обоснована актуальность темы, сформулированы цели и задачи работы и приведена ее общая характеристика.

**В первой главе** представлен анализ отечественной и зарубежной литературы, посвященной тематике исследований: анодному растворению и начальным стадиям пассивации металлов группы железа и углеродистых сталей в средах с различным показателем кислотности и в присутствии хлорид- и сульфат - ионов. Рассмотрены различные механизмы ионизации металлов в упомянутых средах, приведены теории начальных стадий пассивации в условиях активного растворения металлов группы железа.

Обсуждены различные взгляды на природу влияния сульфат- и хлорид-анионов на скорость и механизм процессов растворения металлов подгруппы железа в кислых, нейтральных и щелочных растворах.

Отмечено, что результаты, накопленные к настоящему времени, не достаточно полны и требуют не только систематизации, но и проведения

дополнительных исследований. На основании изучения и анализа литературы сформулированы цели и задачи исследования.

**Во второй главе** описаны методические особенности проведения экспериментальных исследований. Объектами исследований служили образцы, изготовленные из чистого железа (99,95% Fe).

Рабочие растворы готовили на основе борной кислоты ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ), тетрабората натрия ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ), хлорида ( $\text{NaCl}$ ) и сульфата ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) натрия классификации “хч” и дважды дистиллированной воды. pH растворов варьировали в пределах от 3,95 до 8,7 путем изменения отношения количеств борной кислоты и тетрабората натрия. Растворы деаэрировали аргоном. Эксперименты проведены при комнатной температуре ( $\sim 20^\circ \text{C}$ ).

Для проведения электрохимических экспериментов использовали электрохимическую ячейку, которая представляла собой цилиндрический фторопластовый стакан с углублением в дне для абразивного элемента и отверстиями для ввода в ячейку электродов и трубки для продувки раствора инертным газом.

Ячейка была снабжена насыщенным хлорид серебряным электродом сравнения (ХСЭ), контактировавшим с раствором в рабочем пространстве ячейки посредством солевого мостика с кранами и с капилляром Лuggина, и платиновым электродом сравнения (ПЭС). 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 быстро-

действие потенциостата и повышало уровень шумов, наводимых внешними электромагнитными колебаниями. В качестве вспомогательного электрода использовали электрод, изготовленный из платиновой сетки.

Рабочий электрод закрепляли в стальном патроне установки вращающегося дискового электрода. Все металлические поверхности внутри ячейки за исключением нижней торцевой поверхности рабочего электрода были изолированы полиэтиленом.

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

Как стационарные электрохимические измерения, так и измерения на свежесформированной поверхности (СОП) металла проводили при скорости вращения электрода  $2200 \text{ мин}^{-1}$ . Стационарные поляризационные кривые снимали при сжатой пружине механизма. При отпускании пружины вращающийся электрод приходил в контакт с абразивом на дне ячейки, и происходила зачистка электродной поверхности.

При быстром сжатии пружины абразивный элемент опускался вниз, и СОП начинала контактировать только с рабочим раствором. Изменения тока при фиксированном потенциале регистрировали после приведения СОП в нормальный контакт с раствором. Для регистрации использовали аналого-цифровой преобразователь L-154 производства фирмы L-Card, встраиваемый в персональный компьютер. Разрядность аналого-цифрового преобразователя составляет 9 бит, время преобразования 5 мкс. Для математической обработки экспериментальных данных пользовались программой Origin версии 6.1 разработки фирмы Microcall и методом нейросетевого моделирования. Нейронные сети были реализованы с помощью пакета Statistica Neural Network.

**В третьей главе** приведены результаты исследований стационарного растворения железа в нейтральных боратных средах.

Для учета влияния потенциала на долю поверхности металла, свободную от пассиватора был использован подход, сходный с предложенным У. Эберсбахом и успешно опробованным на примере растворения никеля в кислых сульфатных растворах.

Допустим, что параллельно электрохимическому растворению железа:



протекает электрохимическая адсорбция кислорода (пассивация):



и участки поверхности электрода, покрытые адсорбированным кислородом  $(\text{O})_{\text{адс}}$  и занимающие долю всей электродной поверхности  $\Theta$ , в дальнейшем исключаются из процесса растворения металла. На части поверхности, не занятой  $(\text{O})_{\text{адс}}$   $(1-\Theta)$ , скорость процессов (1) и (2) в стационарных условиях определяется соответственно уравнениями:

$$i_p = k_p \exp(\beta_p EF/RT), \quad (3)$$

$$i_{\text{нас}} = k_{\text{нас}} \exp(\beta_{\text{нас}} EF/RT), \quad (4)$$

где  $E$ - потенциал,  $k_p$ ,  $k_{\text{нас}}$  – константы, равные скорости соответствующих процессов, при  $E=0$ ,  $\beta_p$  и  $\beta_{\text{нас}}$  – соответственно кажущиеся коэффициенты переноса процессов (1) и (2). Кроме того, следует допустить, что удаление  $(\text{O})_{\text{адс}}$  с поверхности (депассивация) происходит в результате протекания одной из следующих химических реакций:



Тогда, измеряемый ток составит:

$$i = (i_p + i_{\text{нас}})(1-\Theta), \quad (7)$$

а в стационарных условиях, с учетом равенства скоростей образования и удаления  $(\text{O})_{\text{адс}}$ ,

$$\Theta = i_{\text{нас}} / (i_{\text{нас}} + v_{\text{дн}}), \quad (8)$$

где  $v_{\text{оп}}$  – скорость депассивации металла. Совокупность уравнений (3,4,7,8) позволяет рассчитывать стационарные анодные поляризационные кривые.

Стационарные поляризационные кривые, снятые на вращающемся ( $2200 \text{ мин}^{-1}$ ) кольцевом железном электроде в боратных буферных растворах с различными рН, в полулогарифмических координатах не линейны, однако, через первые 3-4 точки кривых можно провести прямые с наклоном 30-40 мВ. Если принимать в рассмотрение с 2-й по 6-ю точку, можно получить наклон порядка 60 мВ. Действуя подобным образом можно получить наклоны 120 мВ и более.

Этот результат позволяет понять источник разброса значений кинетических параметров растворения железа, полученных различными авторами при исследовании процесса в нейтральных и близких к нейтральным водных растворах. Поэтому от привычной для коррозионистов полулогарифмической формы представления поляризационных кривых, разумно перейти к линейной форме (рис. 1). Как видно из рисунка, увеличение рН раствора до 6.5, приводит к снижению экспериментально измеренной скорости растворения металла

(на рисунке показано точка-ми), что говорит об усилении пассивационного процесса с ростом рН. Дальнейший рост рН влияет на скорость растворения неоднозначно: при меньших  $E$  происходит некоторое торможение процесса с ростом рН, а при больших – ускорение. Такое поведение также вписывается в рассматриваемую схему растворения-пассивации и металла (1,2,5,6)

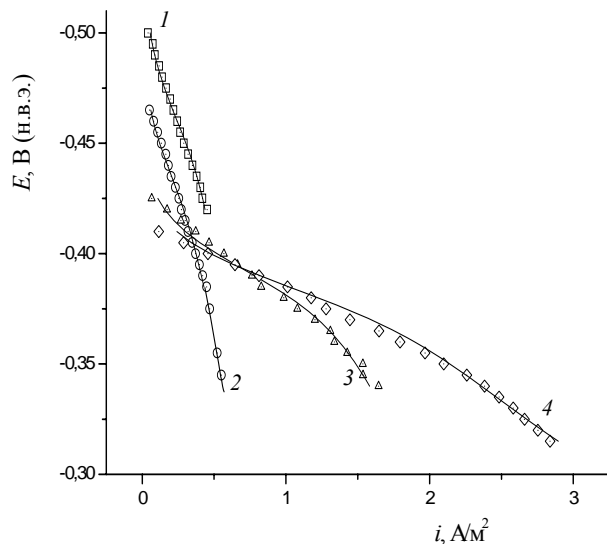


Рис. 1. Стационарные анодные поляризационные кривые железа в деаэрированных боратных буферных растворах с рН 4(1), 5(2), 6,5(3), 7,5 (4). Экспериментальные данные – точки, расчет по уравнению (7) – сплошные линии.

и свидетельствует об изменении соотношения скоростей этих процессов в рассматриваемой области рН.

Сплошными линиями на рис. 1 показаны результаты аппроксимации экспериментальных точек уравнением (7). Как видно, экспериментальные и теоретические данные

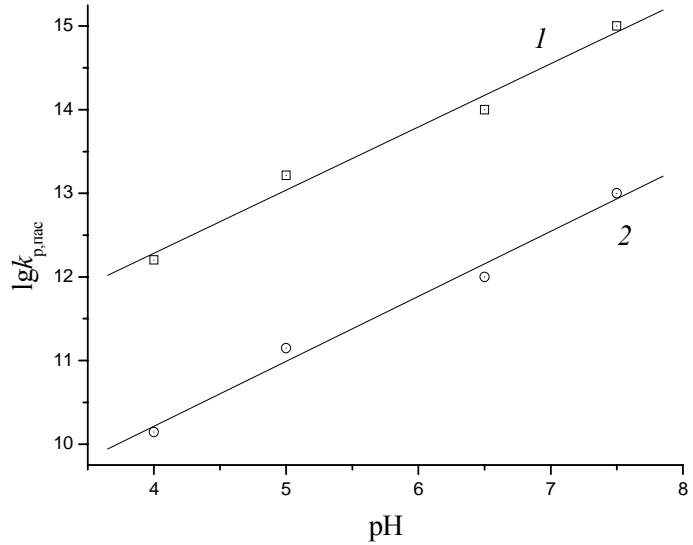


Рис. 2. Влияние рН на константы  $k_p$  (1) и  $k_{нас}$  (2) в уравнениях (3,4)

совпадают. Полученные значения  $\beta_{p,нас}$  находятся в пределах 1.5 – 1.7, что соответствует наклонам 35–40 мВ в уравнениях Тафеля для процессов (1,2). Полученные значения  $k_p$  и  $k_{нас}$  показаны в зависимости от рН на рис. 2.

Из рис.2 следует, что  $n_{H^+}$  для растворения (1) и пассивации (2) примерно равен  $-1$ . Это позволяет полагать, что механизмы, как растворения, так и пассивации железа в рассматриваемом интервале рН сходны с механизмом, предложенным Бокрисом с сотр. Перенос первого электрона происходит обратимо в быстрой реакции диссоциативной адсорбции воды. В результате от молекулы  $H_2O$  отщепляется протон и образуется адсорбированная ОН-группа:



Доокисление железа до  $Fe^{2+}$  происходит на медленных стадиях: либо на стадии:



приводящей к переходу металла в раствор в виде двухзарядных ионов:



либо на стадии:



приводящей к образованию на поверхности пассиватора – адсорбированного кислорода:



Найденная по результатам аппроксимации экспериментальных поляризационных кривых уравнением (7) скорость удаления пассиватора  $v_{\text{дн}}$  с поверхности металла зависит от pH немонотонно: при повышении pH до 6,5  $v_{\text{дн}}$  – снижается, а дальнейшее подщелачивание раствора сопровождается ее ростом. Этот эффект можно объяснить полагая, что в более кислых растворах удаление пассиватора с поверхности происходит в реакции с участием ионов гидроксония:



а в более щелочных – молекул воды



или гидроксид- ионов:



Таким образом, хотя в стационарных условиях анодное растворение частично запассивированного железа в боратных растворах с pH близкими к семи характеризуется поляризационными кривыми, существенно не линейными в полулогарифмических координатах, учет влияния потенциала на долю поверхности металла, заполненной пассиватором – адсорбированным кислородом и исключенной из процесса растворения позволяет судить о механизме растворения электродной поверхности, свободной от пассиватора. Механизм растворения железа в рассматриваемых условиях принципиально не отличается от механизма его растворения в кислых и щелочных растворах. Параллельно растворению по сходной схеме образуется пассиватор – адсорбированный атомарный кислород, а его удаление с поверхности происходит в результате его химических реакций либо с ионами гидроксония (в более кислых средах) либо с молекулами воды и (или) ионами гидроксида (в более щелочных).

**В четвертой главе** приведены результаты исследований влияния хлорид- и сульфат-анионов на скорость растворения железа в нейтральных средах.

Согласно расчетам, проведенным с использованием модели, обсуждавшейся в третьей главе,  $(1-\Theta)$  сильно зависит от потенциала металла  $E$  в боратных растворах с различным рН. При наиболее положительном исследованном потенциале (-0.3 В с.в.э.)  $(1-\Theta)$  близка к нулю, в середине исследованной области потенциалов ( $E=-0.4$  В)  $(1-\Theta)$  сильно зависит от рН и меняется в пределах 0.05 – 0.85, при наименьшем же  $E=-0,5$  В,  $(1-\Theta)$  слабо зависит от рН и составляет 0.90 – 0.99, т.е. этот потенциал наиболее пригоден для анализа.

К сожалению, экспериментальные данные о скорости анодного процесса при  $E=-0,5$  имеются только для чисто боратного раствора с рН 4, для других исследованных растворов они недоступны из-за сильного влияния катодного процесса. В связи с этим, влияние концентрации сульфата и хлорида, так же рН на скорость растворения железа оценивали по данным, рассчитанным нейронной сетью. При обучении сети использовали скорости анодного процесса, экспериментально найденные при достаточно высоких  $E$ , когда скорость катодного процесса пренебрежимо мала. Таким образом, расчетные результаты скорости анодного процесса при  $E=-0.5$ В ( $i^a_{-0.5}$ ) не искажены параллельным протеканием катодной реакции.

В чисто боратных растворах  $i^a_{-0.5}$ , рассчитанные с использованием модели, описанной в третьей главе и методом нейросетевого моделирования, близки, причем с повышением рН  $i^a_{-0.5}$  – снижается. Полученный результат, нельзя связать с возрастанием степени покрытия поверхности пассиватором при увеличении рН. Расчеты, выполненные с использованием модели, показывают, что формально это снижение связано с изменением истинного коэффициента переноса лимитирующей стадии

окисления железа в пределах 0,34-0,9 при повышении рН раствора от 4 до 7,5. Физическая природа этого эффекта остается неясной.

Влияние концентрации хлорида и сульфата на  $i_{-0,5}^a$  показано на рис. 3, 4. Повышение концентрации хлорида в боратном растворе вплоть до некоторого значения  $C_{\max}^{An}$  приводит к ускорению растворения железа, после чего сопровождается торможением процесса (рис. 4). При этом с повышением рН  $C_{\max}^{An}$  возрастает.

Принимая гипотезу о том, что растворение железа ускоряется при вхождении аниона в адсорбционный комплекс металл-вода и замедляется при адсорбции аниона непосредственно на металле, описанные результаты можно истолковать следующим образом. В кислых

растворах (например, при рН 1,7), когда концентрация поверхностных комплексов металл-вода мала, анионы в первую очередь адсорбируются на металле, тем самым, снижая скорость его растворения. Повышение концентрации анионов в растворе увеличивает вероятность вхождения их в поверхностные комплексы, и скорость растворения металла увеличивается. С повышением рН растет поверхностная концентрация комплексов металл-вода, следовательно, и, вероятность их взаимодействия с анионами раствора. Поэтому при рН 4 и выше введение минимальной добавки хлорида сопровождается ускорением растворения железа, но дальнейший рост

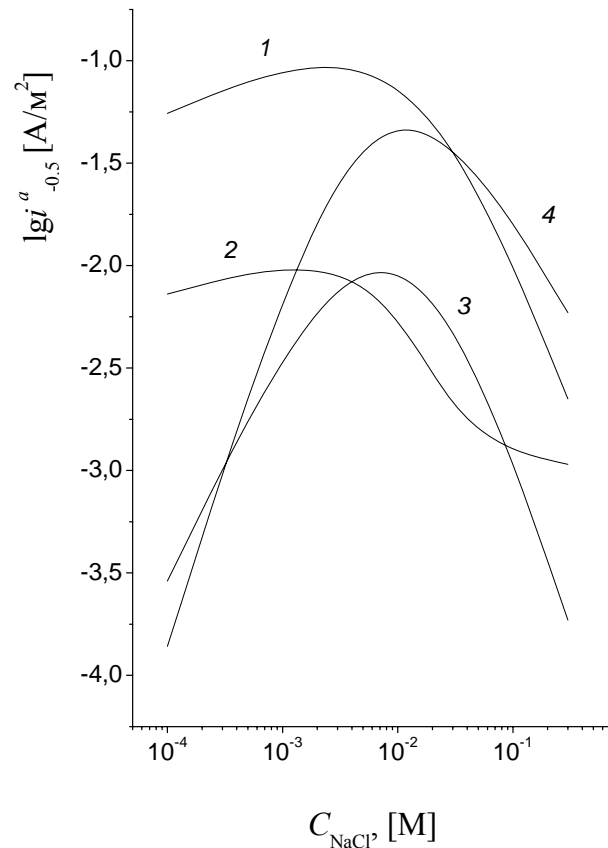


Рис. 3. Влияние концентрации хлорид-ионов на скорость растворения железа при -0,5 В (с.в.э.) в боратных буферных растворах с рН 4(1), 5(2), 6,5 (3) и 7,5 (4)

концентрации хлорид -ионов в растворе увеличивает вероятность непосредственного взаимодействия их с металлом, и скорость растворения снижается.

С этих позиций становится понятным и повышение  $C_{\max}^{An}$  с ростом рН. Увеличение поверхностной концентрации комплексов металл-вода при возрастании рН раствора снижает такую вероятность, и для эффекта торможения растворения металла требуется все большая концентрация хлорида в растворе.

Несколько иная картина наблюдается в случае боратно-сульфатных растворов (рис. 4). В растворе с рН 4 повышение концентрации сульфат ионов первоначально тормозит растворение металла и лишь при концентрации выше 0,003 М процесс ускоряется (рис.5, кр.1). При рН 5 влияние сульфат - ионов на скорость растворения сходно с влиянием хлорида (рис.5, кр.2, кривая с максимумом), а при еще большей щелочности боратных растворов (рис.5, кр. 3 и 4) в исследованной области концентраций максимум анодного тока не достигается.

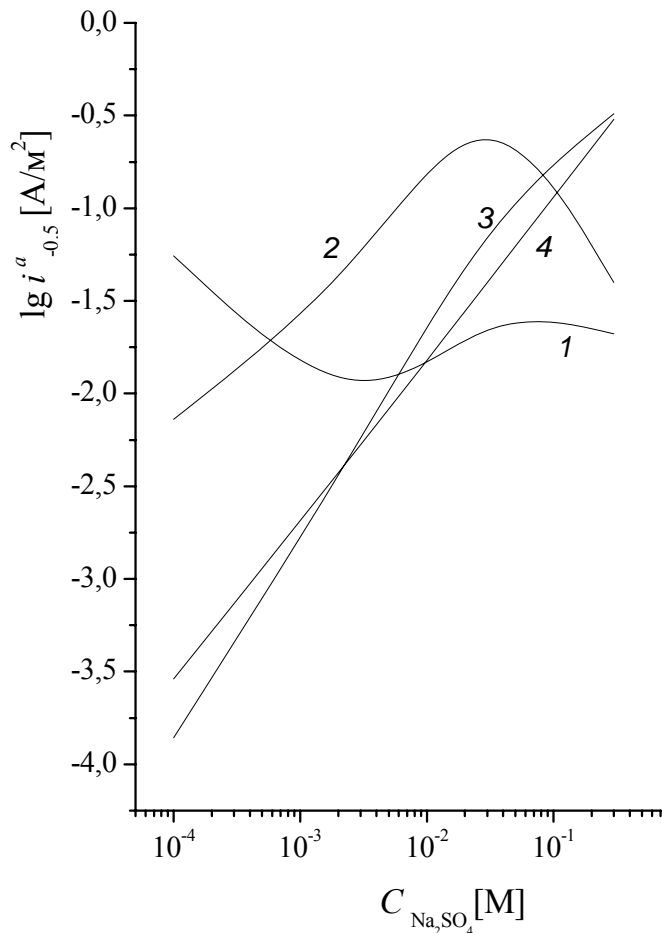


Рис. 4. Влияние концентрации сульфат-ионов на скорость растворения железа при -0,5 В в буферных растворах с рН 4(1), 5(2), 6,5 (3) и 7,5 (4).

По-видимому, это обусловлено тем, что сульфат - ионы, в отличие от ионов хлорида, будучи двухзарядными, имеют большее адсорбционное сродство, как к железу, так и к адсорбированной воде. Поэтому при более низких рН и, соответственно, более низких степенях покрытия поверхности адсорбированной водой торможение растворения металла от адсорбции аниона на металле оказывается сильнее, чем ускоряющий эффект адсорбции на уже адсорбированной воде, а в более щелочных растворах и, соответственно, при больших покрытиях металла адсорбированной водой – наоборот.

Приведенные объяснения базируются на предположении об участии анионов в первой быстрой стадии растворения железа. Строгое обоснование этого может быть сделано на базе нестационарных электрохимических измерений на свежесформированной поверхности металла.

**В пятой главе** обсужден возможный механизм первой стадии анодного растворения железа в нейтральных средах. Во всем исследованном интервале рН и потенциалов  $E$  получены  $i(t)$ -кривые СОП железа сходной формы (рис.5).

Участки  $cd$  полученных кривых удовлетворительно аппроксимируются эмпирическим выражением:

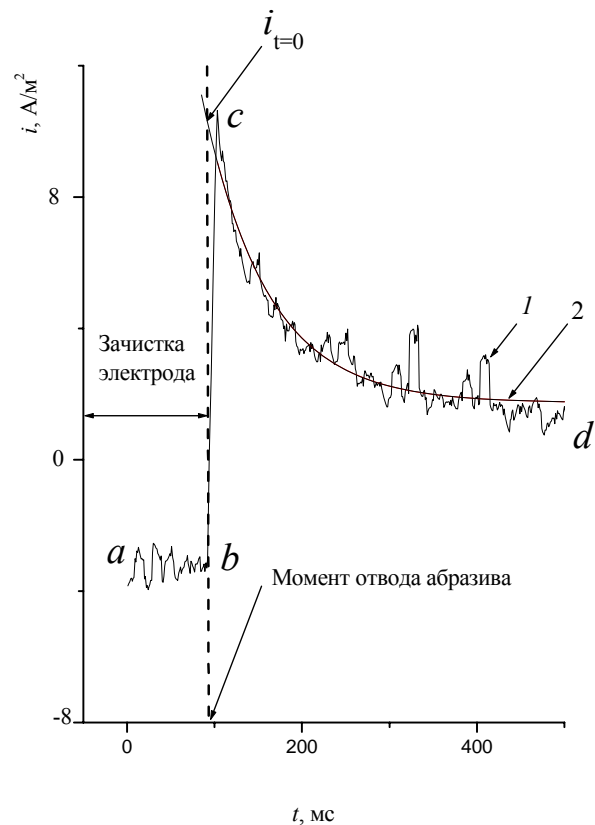


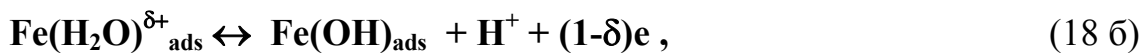
Рис. 5. 1-  $i(t)$ -кривая железа после прерывания зачистки электрода при  $E=-0,45$  В (с.в.э.) в деаэрированном боратном буферном растворе (рН 6.5), 2- результат ее аппроксимации уравнением (17).

$$i(t) = A_1 \exp(-t/\tau_1) + A_2 \exp(-t/\tau_2) + A_3, \quad (17)$$

где,  $A_1, A_2, A_3, \tau_1$  и  $\tau_2$  – константы.

Результаты расчета  $i_{t=0}$  показаны на рис. 6. Полученные зависимости  $i_{t=0}$  от потенциала линейны в полулогарифмических координатах и характеризуются тафельным наклоном 0.08 В. Скорость окисления железа на первой стадии закономерно повышается с ростом pH, при чем, как следует из данных рис. 6. реакция имеет порядок по  $H^+$ -ионам  $n_{H^+} \approx -0.5$ .

Полученные результаты, согласно литературным данным, свидетельствуют о том, что в рассматриваемых условиях первая стадия окисления железа  $Fe \rightarrow Fe^+$  протекает в две ступени:



где  $(H_2O)_{ads}^{\delta+}$  – адсорбированная молекула воды, образующая с металлом поверхностный комплекс с переносом заряда (ПКПЗ), потерявшая часть заряда электрона  $\delta$  ( $0 < \delta < 1$ ) и деформировавшаяся в результате смещения части заряда электрона от атомов водорода к атому кислорода,  $(OH)_{ads}$  – адсорбированная **ОН**- группа. Согласно тому же источнику, поскольку адсорбционный процесс (18 а) много быстрее процесса межфазного переноса заряда (18 б), т.е. в сравнении с ним квазиравновесен, то квазистационарная скорость процесса (18), выраженная в единицах электрического тока, будет определяться уравнением:

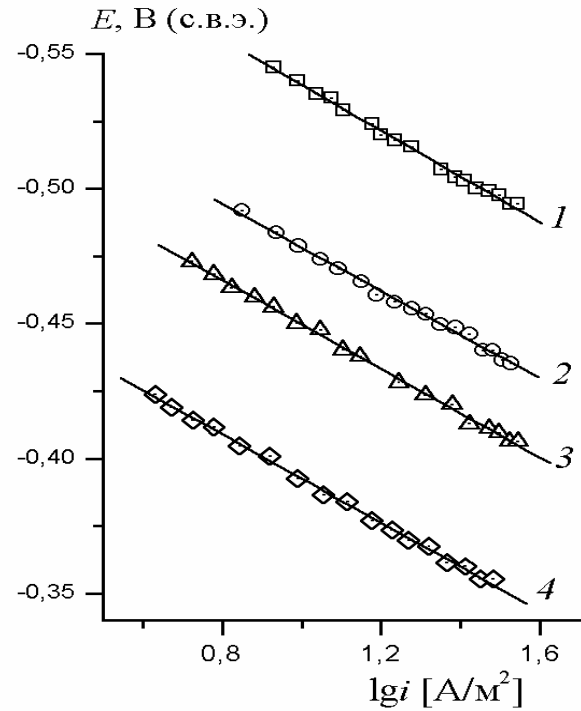


Рис. 6. Зависимости  $i_{t=0}$  от потенциала в деаэрированных боратных буферных растворах с pH 8.7 (1), 7.2 (2), 6.5 (3) и 4.95(4)

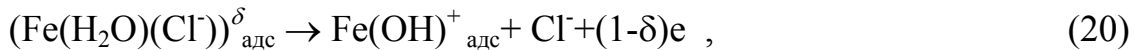
$$i = K a_{H^+}^{-\delta} \exp\left[\frac{\delta(1-\beta) + \beta}{RT} EF\right], \quad (19)$$

где  $K$  – константа,  $a_{H^+}$  - активность ионов гидроксония в растворе,  $\beta$  - коэффициент переноса стадии (18 б),  $E$  – электродный потенциал,  $F$  – число Фарадея,  $R$  - универсальная газовая постоянная,  $T$  - температура в шкале Кельвина. Отсюда величина переноса заряда в ПКПЗ в рассмотренных условиях составляет 0.5.

**В шестой главе** обсуждается влияние хлорид-анионов на скорость первой стадии ионизации железа в нейтральных растворах.

Для экспериментальной проверки участия  $Cl^-$  -ионов в первой стадии ионизации железа  $i(t)$ -кривые СОП железа записывали в боратных растворах с рН 4.9-8.7 с добавками хлорида натрия от 0 до 3 г-экв/л.  $i(t)$ -кривые, полученные в растворах с добавками хлорида по форме принципиально не отличается от кривых в чисто боратных растворах. Из кривых рассчитывали значения  $i_{t=0}$ . В полулогарифмических координатах  $E(i_{t=0})$ - зависимости линейны, причем в чисто боратных растворах тафелев наклон составляет порядка 80 мВ, а в растворах с добавками хлорида – 100 – 110 мВ. В соответствии с уравнением (19) коэффициент переноса заряда  $\delta$  в ПКПЗ в хлоридно-боратных растворах составляет 0.1- 0.2.

Влияние добавки хлорид-ионов к боратному буферу ( $\delta$  снижается с 0.5 до 0.1-0.2) доказывает участие этих ионов в первой стадии ионизации железа. Снижение  $\delta$ , видимо, обусловлено тем, что, входя в адсорбционный комплекс металл-вода, хлорид стимулирует его распад:



в результате сокращается время жизни комплекса и, соответственно, доля заряда успевшая прейти с воды на металл.

Для большей наглядности были рассчитаны зависимости скорости ионизации железа на первой стадии от концентрации хлорида  $C_{NaCl}$  в растворе при -0.5 В (с.в.э.) ( $\lg i_{t=0}^{-0.5}(\lg C_{NaCl})$ ) для различных значений рН (рис.10). При расчетах недостающие значения  $\lg i_{t=0}$  получали путем интер-

и экстраполяции линейных участков  $E(\lg i_{t=0})$ -кривых, кривые построены с использованием интерполяции кубическим сплайном. Как видно, введение в боратный раствор минимального ( $\geq 10^{-4}$  моль/л) количества хлорида натрия практически во всех случаях сопровождается снижением скорости ионизации железа на 1-й стадии (за исключением рН 8.7, при котором скорость мало меняется).

Дальнейшее повышение  $C_{\text{NaCl}}$  при рН < 8.7 сначала сопровождается ростом скорости, а затем ее снижением. При рН 8.7 скорость растет до некоторого предельного значения. Положение минимумов на  $\lg i_{t=0}^{-0.5}(\lg C_{\text{NaCl}})$ -кривых с ростом рН несколько смещается в сторону меньших концентраций хлорида, а положение максимумов – в сторону больших.

При малых значениях  $C_{\text{NaCl}}$  хлорид-ионы преимущественно адсорбируются на свободных от адсорбированных молекул воды атомах металла, образуя прочные комплексы  $\text{Fe}(\text{Cl}^-)_{\text{адс}}$ , тем самым, способствуя снижению скорости ионизации металла. По мере повышения  $C_{\text{NaCl}}$  адсорбция хлорида распространяется и на занятые адсорбированной водой атомы Fe, при этом образуются нестойкие комплексы  $(\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})(\text{Cl}^-))_{\text{адс}}^{\delta}$ , в результате скорость повышается. При повышении концентрации хлорида в растворе максимумы на  $\lg i_{t=0}^{-0.5}(\lg C_{\text{NaCl}})$ -кривых, возникают, по-видимому, когда возможность повышения скорости ионизации металла за счет образования таких

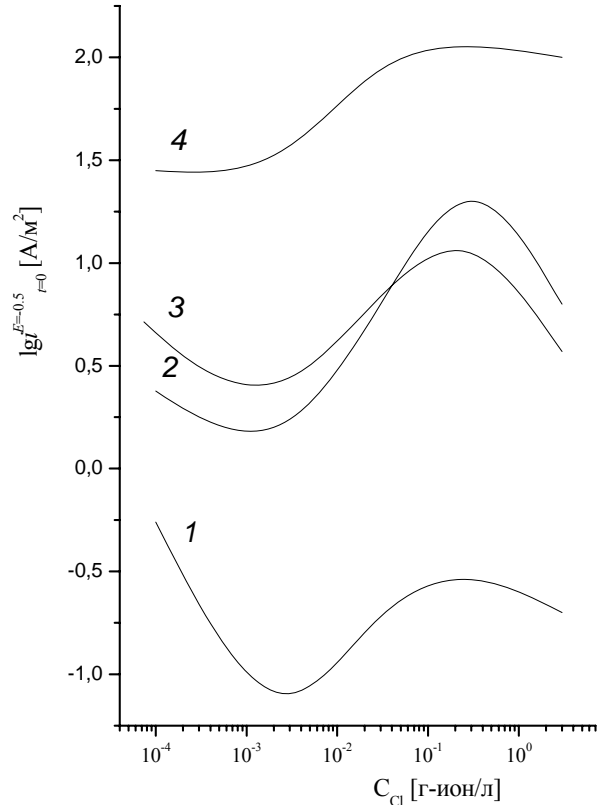
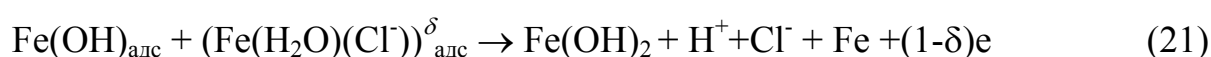


Рис. 7. Влияние концентрации хлорид-ионов на  $i_{t=0}$  при  $-0.5$  В (с.в.э.) в растворах боратного буфера с рН 4.9 (1), 6.5 (2), 7.2(3) и 8.7 (4)

комплексов исчерпывается ввиду ограниченности количества адсорбированных молекул воды при данном значении рН. Последующее торможение процесса может быть связано с дополнительным образованием комплексов  $\text{Fe}(\text{Cl}^-)_{\text{адс}}$ , возможность которого, обусловлена энергетической неоднородностью поверхности металла. Количество молекул адсорбированной воды увеличивается с ростом рН, что коррелирует со смещением минимумов скорости ионизации металла в сторону меньших, а максимумов - в сторону больших значений  $C_{\text{NaCl}}$ . Действительно, чем больше количество адсорбированных молекул воды, тем меньшая концентрация хлорида в растворе требуется для ускорения процесса ионизации металла за счет образования кратко живущих комплексов  $(\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})(\text{Cl}^-))_{\text{адс}}^{\delta}$  и, тем большая для полного исчерпания резерва такого ускорения. Из сказанного следует, что проведенными измерениями на СОП железа экспериментально доказан факт на участия ионов хлорида в первой стадии ионизации железа в рассматриваемых боратно-хлоридных растворах. Вместе с тем рассмотренные результаты не исключают участия этих ионов и во второй, лимитирующей стадии растворения металла. Из сопоставления полученных зависимостей стационарной скорости растворения железа и скорости ионизации металла на первой стадии процесса (рис.10) от концентрации хлорида в боратном растворе следует, что ускоряющее действие хлорида значительно сильнее выражено в случае стационарного растворения. Действительно, при тех (малых) концентрациях, при которых хлорид тормозит первую стадию ионизации металла, стационарное растворение под влиянием аниона ускоряется. Таким образом, полученные экспериментальные данные диктуют необходимость принять, что хлорид участвует также и во 2-й, лимитирующей стадии растворения железа и при этом он играет роль стимулятора растворения. В качестве возможного механизма такого участия можно принять предложенную Р.М. Лазореноко-Маневичем гипотетическую схему:



### **ВЫВОДЫ:**

1. В боратных растворах с рН в окрестности 7 проведено систематическое исследование закономерностей анодного растворения железа, как в стационарных условиях, так и в условиях образования ювенильной поверхности металла.
2. Показано, что в исследованных средах механизм растворения железа принципиально не отличается от механизма растворения в кислых и щелочных растворах.
3. Закономерности процесса удовлетворительно описываются простой моделью, основанной на допущении, что растворение происходит с энергетически однородной поверхности, свободной от частиц – пассиваторов. Параллельно растворению по сходной схеме образуется пассиватор – адсорбированный атомарный кислород.
4. Удаление пассиватора с поверхности происходит в результате его химических реакций либо с ионами гидроксония (в относительно кислых средах) либо с молекулами воды и (или) ионами гидроксида (в более щелочных).
5. Показано, что как хлорид-, так и сульфат-ионы в зависимости от их концентрации и рН раствора могут как ускорять, так и тормозить растворение железа: хлорид в малых концентрациях является стимулятором растворения, а в больших – ингибитором, причем концентрация хлорида, необходимая для достижения эффекта ингибирования, увеличивается с ростом рН. Сульфат-ионы в более кислых растворах в малых концентрациях тормозят растворение, а в больших – ускоряют. В более щелочных растворах действие сульфата сходно с действием хлорида.
6. Найденные закономерности объяснены на основе предположения о том, что ускорение растворения металла обусловлено вхождением анионов в адсорбционные комплексы металл-вода, а торможение –

непосредственным адсорбционным взаимодействием анионов с атомами железа.

7. Показано, что в исследованных средах, первая, быстрая стадия окисления железа состоит в адсорбционном взаимодействии воды с железом, приводящим к диссоциации воды с образованием  $\text{H}^+$  и адсорбированной **ОН-** группы и окислению атома железа до  $\text{Fe}^+$ . Данная стадия протекает в две ступени: на первой, более быстрой вода адсорбируется на металле, образуя комплекс с переносом заряда. На второй ступени более медленно адсорбированная вода диссоциирует, образуя соответствующие конечные продукты.
8. Особенности электрохимического растворения железа в нейтральных и близких к нейтральным боратных растворах обусловлены параллельным образованием ионов  $\text{Fe}^{2+}$  и пассиватора -  $(\text{O})_{\text{адс}}$  на лимитирующей стадии  $\text{Fe}^+ \rightarrow \text{Fe}^{2+} + e$ .
9. Экспериментально доказан факт на участия ионов хлорида в первой стадии ионизации железа в нейтральных боратно-хлоридных растворах. Вместе с тем рассмотренные результаты не исключают участия этих ионов и во второй, лимитирующей стадии растворения металла.
10. Высказано предположение, что хлорид участвует также и во 2-й, лимитирующей стадии растворения железа и при этом он играет роль стимулятора растворения.

**Основное содержание диссертации опубликовано в следующих работах:**

1. Алексанян А.Ю., Подобаев А.Н., Реформатская И.И., Киселев В.Д./ Закономерности начальных стадий ионизации железа в нейтральных средах.// Конденсированные среды и межфазные границы. 2005.Т. 7. № 3. С. 329-334.
2. Алексанян А.Ю., Подобаев А.Н., Реформатская И.И. / Стационарное анодное растворение железа в нейтральных и близких к нейтральным средах.// Защита металлов. 2007. Т. 43. № 1. С. 66-69.
3. Алексанян А.Ю., Подобаев А.Н., Реформатская И.И. / Влияние хлорид- и сульфат анионов на скорость растворения железа в нейтральных и близких к нейтральным средах.// Защита металлов. 2007. Т. 43. № 2. С. 125-128.
4. Алексанян А.Ю., Подобаев А.Н., Реформатская И.И. / Первая стадия анодного растворения железа в нейтральных и близких к нейтральным средах.// Практика противокоррозионной защиты. 2007. Т. 43. № 1.С. 54-57.
5. Алексанян А.Ю., Подобаев А.Н., Реформатская И.И., Киселев В.Д./ Первая стадия ионизации железа в хлоридных и сульфатных нейтральных растворах.// «Фагран-2004». Материалы конференции. Т. 1. С. 19-21.