

УДК 541.138.2:669.1

АНОДНОЕ РАСТВОРЕНИЕ ЖЕЛЕЗА В ХЛОРИДНЫХ РАСТВОРАХ. ВЛИЯНИЕ pH СРЕДЫ

© 1999 г. М. А. Плетнев, С. Г. Морозов, Е. С. Тверитинова, И. Б. Ширококов

Удмуртский государственный университет, Ижевск

Поступила в редакцию 11.08.98 г.

Исследовано анодное поведение железа в хлоридных растворах в широком интервале pH. Подтверждено нарушение непрерывного характера зависимости $\lg j_a$ –pH в интервале pH 3–4, сопровождаемое изменением порядка анодной реакции по гидроксид-ионам от положительного к нулевому. Показана недостаточность для объяснения этого явления традиционных кинетических схем анодного растворения железа, и предложена его интерпретация, основанная на представлениях о влиянии состава раствора и поверхности металла на структуру приэлектродного слоя электролита. Для объяснения всей совокупности данных необходим учет согласованных (кооперативных) воздействий компонентов раствора на анодный процесс.

Анодному растворению железа в хлоридных растворах посвящено большое число работ, однако систематическое изучение этого процесса в широком интервале pH и анодных потенциалов практически не проводилось. Предложенные кинетические модели растворения железа в таких растворах [1–4] предусматривают участие в растворении как молекул воды, так и хлорид-ионов. Однако рассмотрению физической природы явлений, лежащих в основе предлагаемых механизмов, уделяется недостаточное внимание, в результате чего предлагаемые схемы имеют в значительной степени эмпирический характер. Как следствие, несмотря на большой объем экспериментальных работ, полной теории, позволяющей убедительно интерпретировать полученные результаты, в настоящее время не существует.

Нами было изучено анодное поведение железа в хлоридных средах в интервале pH 1–7. Исследования выполняли с использованием потенциостата ПИ-50-1.1 на электроде, изготовленном из железа армко. Перед началом электрохимических измерений рабочую поверхность электрода зачищали наждачной бумагой, обезжиривали этанолом, промывали дважды: дистиллированной водой и рабочим раствором. Рабочий электрод поляризовали при катодном потенциале $E_k = -0.7$ В в течение 10 мин. Затем, после установления потенциала свободной коррозии, снимали потенциодинамические (2 мВ/с) анодные поляризационные кривые. Фоновым электролитом служил 3%-ный раствор хлорида натрия, который подкисляли до необходимого значения pH соляной кислотой.

Из полученных данных следует, что в интервале pH 1–3 скорость анодной реакции увеличивается с уменьшением кислотности раствора, после чего, начиная с pH ≈ 4 реакция приобретает нуле-

вой порядок по гидроксид-ионам (рис. 1, 2). Это совпадает с литературными данными. Из большого числа экспериментальных работ, посвященных анодному растворению железа, известно, что в интервале pH 0–3 имеет место положительный порядок по гидроксид-ионам – $n_{OH^-} = 0.5–1$; в интервале pH 4–7 $n_{OH^-} \approx 0$ [4]. В рамках

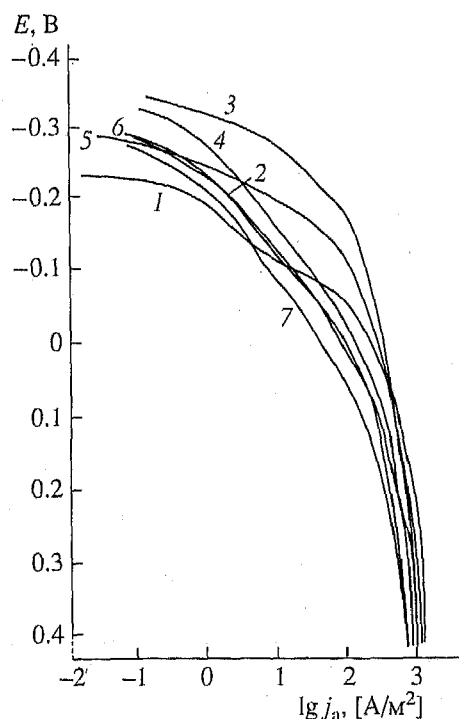


Рис. 1. Поляризационные кривые железа армко в 3% NaCl в интервале pH 1–7. Номера кривых соответствуют значениям pH.

предложенной Фрумкиным и развитой в многочисленных работах [3–10] формально-кинетической модели анодного растворения железа это можно объяснить, как следствие возрастания степени заполнения поверхности металла активирующими растворение промежуточными комплексами при уменьшении кислотности среды; достижению степени заполнения $\theta_{\text{OH}^-} = 1$ отвечает переход к нулевому порядку реакции.

В то же время вид экспериментальных поляризационных кривых отличается от ожидаемого согласно какому-либо из предлагавшихся в литературе кинетических механизмов. Во-первых, полученные в эксперименте поляризационные кривые содержат участки предельного тока, не зависящего от pH электролита. В соответствии с литературными данными, предельный ток может быть связан как с замедленностью собственно реакции ионизации на электродной поверхности [11], так и с диффузионными ограничениями, связанными с конечной скоростью подвода к поверхности металла молекул воды и других активирующих растворение частиц или отвода продуктов анодной реакции в объем раствора [12]. При этом в первом случае его величина определяется только строением поверхности металла, во втором – и составом раствора. Следовательно, независимость предельного тока от pH исследованных растворов говорит о его обусловленности строением металлической поверхности, что согласуется с модельными расчетами [13].

Кроме того, начиная с pH 3.2, происходит изменение формы анодных поляризационных кривых: сначала тафелев наклон увеличивается, а при дальнейшем уменьшении кислотности тафелевы участки вообще исчезают. В области перехода от положительного к нулевому порядку реакции по гидроксид-ионам (рис. 2) обнаружено нарушение непрерывного характера зависимости $\lg j_a$ –pH. Плотность анодного тока в точке разрыва уменьшается почти на порядок.

Полученные результаты коррелируют с обнаруженными в работах [14, 15] закономерностями поведения металлов группы железа в перхлоратных средах. Так, в интервале pH 3–4 константа скорости анодной ионизации кобальта уменьшается в 76.7 раза [14], еще большее падение анодного тока в указанном интервале наблюдается в случае железа [15]. При этом в последнем случае удовлетворительной теоретической интерпретации данного явления авторами предложено не было.

Если для интервала pH 1–7 для описания анодной ионизации железа в кислых хлоридных растворах использовать известную схему Чина и Нобу (Chin, Nobe) [1]

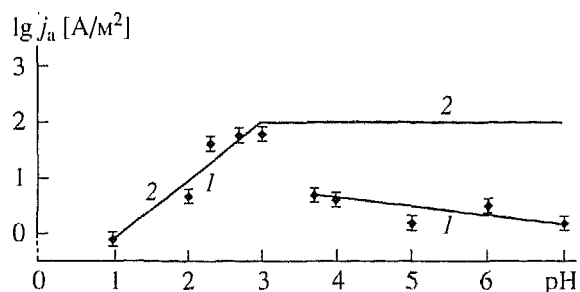
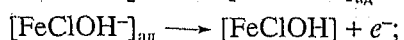
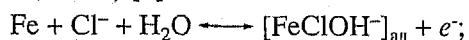


Рис. 2. Зависимость логарифма плотности анодного тока от pH для фона (3% NaCl): 1 – экспериментальная, 2 – рассчитанная по уравнению (1), $m = 0.95$.

то из кинетического уравнения для данного механизма

$$j_a = k_a [\text{OH}^-]_s^m \exp(\alpha z F / RT) \quad (1)$$

можно получить расчетным способом показанную на рис. 2 зависимость скорости анодного процесса от pH раствора при постоянной концентрации хлорид-ионов.

Можно видеть, что в этом случае увеличение pH раствора приводит к монотонному возрастанию анодного тока вплоть до предельного значения (рис. 2). Аналогичный результат может быть получен и при использовании схемы, предложенной авторами [2]. Поскольку на экспериментальных кривых не обнаруживается участков пассивации, обсуждаемый эффект не может также рассматриваться как следствие проявляющейся при pH > 3 частичной блокировки поверхности электрода нерастворимыми соединениями железа.

Вместе с тем, в настоящее время считается общепринятым, что наличие на поверхности металла монослоя адсорбированной воды оказывает специфическое влияние на процесс растворения в силу образования этими молекулами поверхностных комплексов с переносом заряда. Состав и характеристики этих комплексов определяют механизм анодной реакции [8, 16–18]. Поэтому, в соответствии с теоретической концепцией Л.И. Антропова [19], при интерпретации электрохимических явлений на межфазных границах необходимо учитывать не только заполнение поверхности электрода поверхностно-активными частицами, но и вызываемое ими изменение структуры и энергетических характеристик приповерхностного слоя электролита. На этом основании мы полагаем, что экспериментально установленная зависимость скорости анодной реакции от pH среды, проявляющаяся в существовании точки разрыва, связана со скачкообразным изменением энергетических характеристик приповерхностного слоя электролита в интервале pH 3–4.

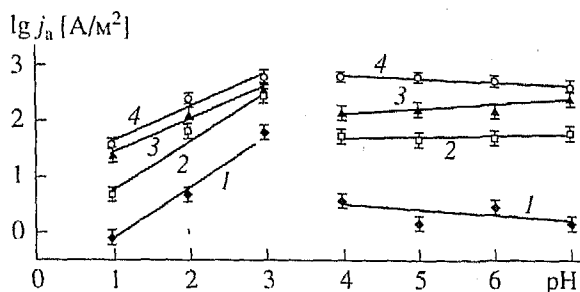
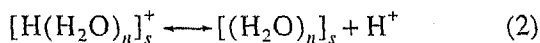


Рис. 3. Зависимость логарифма плотности анодного тока от pH 3%-ного раствора NaCl при температуре, °C: 1 – 20, 2 – 40, 3 – 60, 4 – 80.

Известно, что при адсорбции воды на поверхности металла сохраняются ансамбли молекул (ассоциаты), характерные для ее структуры в объеме раствора [20]. Присоединение ионов H^+ к этим ассоциатам, приводящее к образованию гидратных комплексов ионов водорода состава $H(H_2O)_n^+$, где n изменяется в пределах 2–4 [21, 22], приводит к ухудшению электронодонорных свойств молекул воды по отношению к металлу. Вследствие этого при высокой кислотности раствора адсорбированная на поверхности металла вода обладает пониженной нуклеофильной активностью. С повышением pH равновесие



сдвигается вправо, нуклеофильная активность воды растет, и результатом является увеличение скорости анодного растворения металла с уменьшением кислотности среды. Скачкообразное падение плотности анодного тока в интервале pH 3–4 можно объяснить в рамках данного предположения следующим образом.

Депротонирование адсорбированных ассоциатов облегчает реализацию ориентирующего действия поверхности металла на молекулы воды вследствие снижения соответствующего потенциального барьера. При этом одна из связей $H-O$ в каждой молекуле первого адсорбционного монослоя ориентируется параллельно поверхности металла, что отвечает максимальному выигрышу в энергии за счет координации адсорбированных молекул воды посредством водородных связей. Это способствует упорядочению структуры последующих молекулярных слоев. В результате в адсорбционном слое на поверхности металла образуется статистически регулярная (квазикристаллическая) структура толщиной порядка нескольких молекулярных диаметров [23], характеризующаяся параметрами, отличными от объемной фазы раствора. Образование такого слоя представляет собой согласованный (кооперативный) процесс [24].

Таким образом, при падении активности ионов водорода ниже определенного значения следует ожидать появления регулярной структуры в слое растворителя, примыкающем к поверхности железа. На этом основании мы допускаем, что в интервале значений pH 3–4 в адсорбционном слое, образованном водой на поверхности активного железного электрода, наблюдается переход от разупорядоченной структуры к регулярной, что можно представить как фазовый переход второго рода типа “беспорядок → порядок”. Влияние, оказываемое данным переходом на характеристики анодного процесса, заключается в следующем.

Авторами [25–27] на примере растворов солей тетрабутиламмония показано, что трансформация структуры растворителя в приповерхностном слое электролита приводит к изменению характера транспорта частиц раствора в приэлектродном пространстве. Таким образом, структура ассоциатов адсорбированной воды, строение которых зависит от состава раствора, определяет характеристики поверхностного адсорбционного слоя.

Введение ионов в раствор приводит к изменению термодинамических свойств воды, что связано с изменением ее структуры, которое может проявляться в форме разрушения или стабилизации последней. По О.Я. Самойлову [28], разрушение структуры растворителя приводит к облегчению сольватации вновь вводимых в раствор ионов, а стабилизация – к ее затруднению.

Следовательно, упорядочение структуры воды в слое электролита, примыкающем к поверхности металла, приводит к возникновению энергетического барьера, вызванного включением предшествующей стадии реорганизации растворителя в процесс сольватации ионов металла, переходящих в раствор. Таким образом, происходит увеличение общей энергии активации анодной реакции. В результате стабилизация структуры воды в приэлектродном пространстве приводит к снижению скорости растворения металла [29]. Поскольку образовавшаяся структура адсорбционного слоя испытывает незначительное влияние дальнейшего роста pH, наблюдается независимость анодного тока от кислотности среды вплоть до pH 7.

В соответствии с выдвинутой гипотезой, повышение температуры электролита, приводящее к усилению теплового движения молекул воды, должно сопровождаться разрушением регулярной адсорбционной структуры и, как следствие, облегчением гидратации ионов металла. Результатом этого должно явиться уменьшение падения анодного тока в интервале pH 3–4 на фоне общего возрастания скорости растворения. Этот вывод полностью соответствует экспериментальным данным для температур 20, 40, 60 и 80 °C (рис. 3). М

По данным электрохимических измерений при различных температурах была выполнена оценка [30] значений видимой энергии активации анодной реакции (рис. 4)¹. В интервале pH 3–4 видимая энергия активации увеличивается, что указывает на изменение электрохимических параметров приэлектродного слоя раствора.

На рис. 5 сопоставлены экспериментально полученные зависимости $\lg j_a$ от pH в интервале значений pH 1–7 для растворов NaCl и KCl. Видно, что общий вид зависимости при переходе от pH < 3 к pH > 3 является в обоих случаях тождественным. В то же время скорость растворения железа в растворах KCl превосходит скорость растворения в растворах NaCl во всем исследованном интервале pH, что связано с общим разупорядочивающим действием катиона калия на собственную структуру воды, которое подтверждается сопоставлением стандартных энтропий гидратации катионов K^+ ($\Delta S_{K^+}^0 = -25.94$ Дж/моль К) и Na^+ ($\Delta S_{Na^+}^0 = -61.09$ Дж/моль К).

Авторы выражают признательность С.М. Решетникову за внимание к работе и ценные замечания.

ВЫВОДЫ

1. Зависимость скорости анодного растворения железа армо в кислых хлоридных средах от pH электролита имеет сложный характер и не может быть удовлетворительно объяснена в рамках традиционных кинетических схем.

2. Увеличение скорости анодной реакции с уменьшением кислотности раствора в интервале pH 0–3 связано с ростом нуклеофильной активности воды в результате депротонирования ассоциатов последней.

3. При переходе к средам с pH > 3 на поверхности металла предполагается реализация регулярной структуры из молекул воды, стабилизированной водородными связями, образование которой приводит к резкому снижению скорости анодной реакции. Стабильность образующейся структуры зависит от состава электролита и его температуры.

4. Отсутствие зависимости предельного тока анодного растворения от pH раствора свидетельствует в пользу его обусловленности строением металлической поверхности.

5. При интерпретации экспериментальных данных, относящихся к анодному растворению металлов, наряду с эффектами взаимодействия поверхности металла с отдельными частицами раствора

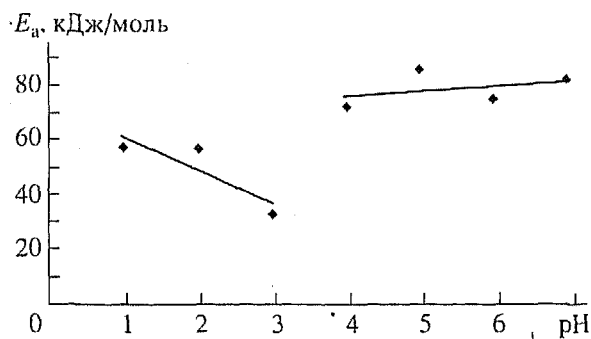


Рис. 4. Зависимость видимой энергии активации реакции анодного растворения железа от pH 3%-ного раствора NaCl.

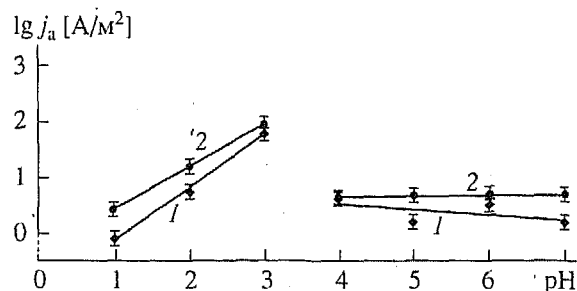


Рис. 5. Зависимость логарифма анодного тока от pH для раствора: 1 – 0.51 М NaCl; 2 – 0.51 М KCl.

(молекулярными эффектами) необходимо учитывать их согласованное (кооперативное) воздействие на анодный процесс, проявляющееся в изменении строения межфазной границы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Chin R.J., Nobe K. // J. Electrochem. Soc. 1972. V. 119. № 11. P. 1457.
- Михеева Ф.М., Флорианович Г.М. // Защита металлов. 1987. Т. 23. № 1. С. 33.
- Bech-Nielsen G., Reeve J.C. // Electrochim. Acta. 1982. V. 27. № 9. P. 1321.
- Решетников С.М. Ингибиторы кислотной коррозии металлов. Л.: Химия, 1986. 142 с.
- Флорианович Г.М., Соколова Л.А., Колотыркин Я.М. // Электрохимия. 1967. Т. 3. № 11. С. 1359.
- Vorkapic L.Z., Drazic D.M. // Bull. Soc. Chim. Beogr. 1977. V. 42. № 3. P. 545.
- Вигдорovich В.И., Цыганкова Л.Е. // Электрохимия. 1976. Т. 12. № 9. С. 1430.
- Лазоренко-Маневич Р.М., Соколова Л.А. // Защита металлов. 1991. Т. 27. № 4. С. 546.
- Кузнецов Ю.И., Олейник С.В., Андреев Н.Н. // Докл. АН СССР. 1984. Т. 277. Вып. 4. С. 906.
- Лазоренко-Маневич Р.М., Соколова Л.А., Колотыркин Я.М. // Электрохимия. 1995. Т. 35. № 3. С. 235.

¹ Для расчетов использованы анодные токи при потенциале –0.2 В.

11. Феттер К. Электрохимическая кинетика. М.: Химия, 1967. 856 с.
12. Ландольт Д. // Электрохимия. 1995. Т. 31. № 3. С. 228.
13. Плетнев М.А., Морозов С.Г. // Защита металлов. 1998. Т. 34. № 4. С. 366.
14. Рылкина М.В., Чернова С.П., Широбоков И.Б. и др. // Защита металлов. 1995. Т. 31. № 5. С. 501.
15. Чиканова А.Ю., Рылкина М.В., Решетников С.М., Орефкова Л.В. // Комплексообразование и электрохимические процессы в поликомпонентных системах / Сб. Ижевск: Изд-во Удмурт. гос. ун-та, 1996. С. 110.
16. Лазоренко-Маневич Р.М., Соколова Л.А. // Электрохимия. 1981. Т. 17. № 1. С. 39.
17. Kolotyrkin Ya.M., Lazorenko-Manevich R.M., Sokolova L.A. // J. Electroanal. Chem. 1987. V. 228. P. 301.
18. Колотыркин Я.М., Лазоренко-Маневич Р.М., Соколова Л.А. // Докл. АН СССР. 1987. № 3. С. 610.
19. Антропов Л.И. // Защита металлов. 1977. Т. 13. № 4. С. 387.
20. Афанасьев Б.Н., Дамаскин Б.Б. // Электрохимия. 1975. Т. 11. № 10. С. 1556.
21. Никольский Б.П., Марков Г.С., Посвольский М.В. и др. // Журн. неорганической химии. 1976. Т. 21. № 7. С. 1871.
22. Admon N. // Hydrogen Transfer.: Exp. and Theory: Int. Discuss. Meet., Berlin, Sept. 10–13, 1997. Berlin, 1997. P. 147.
23. Новаковский В.М. // Защита металлов. 1994. Т. 30. № 2. С. 117.
24. Подоблаев А.Н., Лазоренко-Маневич Р.М. // Тез. докл. III Междунар. конгр. "Защита-98" (Москва, 8–11 июня 1998 г.). М., 1998. С. 4.
25. Широбоков И.Б., Корепанова Т.А., Плетнев М.А., Решетников С.М. // Защита металлов. 1994. Т. 30. № 6. С. 620.
26. Тернавцева И.В., Плетнев М.А., Решетников С.М. // Защита металлов. 1994. Т. 30. № 6. С. 624.
27. Широбоков И.Б., Плетнев М.А., Поляко Т.А., Решетников С.М. // Защита металлов. 1995. Т. 31. № 6. С. 570.
28. Синюков В.В. Структура одноатомных жидкостей, воды и водных растворов электролитов. М.: Наука, 1976. 256 с.
29. Вдовенко И.Д., Лисогор А.И., Перехрест Н.А., Пименова К.Н. // Укр. хим. журн. 1981. Т. 47. № 11. С. 1162.
30. Антропов Л.И. Теоретическая электрохимия М.: Химия, 1984. 560 с.