

УДК 541.13:546.226'264-31

ПАССИВАЦИЯ ЖЕЛЕЗА В СЛАБО-ЩЕЛОЧНОМ РАСТВОРЕ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ И ГИДРОДИНАМИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

© 2004 г. С.А. Калужина, Н.А. Муратова

Воронежский государственный университет

Изучено электрохимическое поведение Fe-армко в боратном буферном растворе в интервале температур $20 \div 80^\circ\text{C}$ при различных гидродинамических условиях. На основе литературных данных и собственных экспериментальных результатов определена природа веществ, обеспечивающих пассивное состояние железа. Установлено, что изменение температуры влияет на природу пассивного состояния металла: при $t = 20 \div 50^\circ\text{C}$ пассивная пленка на стационарном электроде из железа включает $\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\gamma\text{-FeOOH}$ (Fe_3O_4), а при $t > 50^\circ\text{C}$ Fe_3O_4 переходит в $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. На вращающемся дисковом электроде такой переход возможен уже при $t = 40^\circ\text{C}$.

ВВЕДЕНИЕ

Согласно многочисленным исследованиям кинетики анодных процессов активного и пассивного железа установлено, что последние чувствительны как к рН и анионному составу электролита, так и к термическим и гидродинамическим режимам. Однако, несмотря на обилие экспериментального материала, до сих пор нет единой точки зрения по проблеме пассивности железа в жестких термических и гидродинамических условиях, которые наиболее распространены в теплоэнергетическом и теплообменном оборудовании. В связи с этим в данной работе предпринята попытка проанализировать эту проблему применительно к процессам анодного окисления железа в слабощелочном растворе (рН = 8,4).

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для исследования использовали Fe-армко (С 0,005%; Mn 0.01%; Si 0.018%). Эксперименты проводили на электроде ($S = 2,8 \cdot 10^{-5} \text{ м}^2$), расположенном горизонтально (\perp), который в зависимости от поставленной задачи был стационарным (СЭ) или вращался с заданной скоростью (ВДЭ). Электрод был впрессован в тефлоновую обойму и во избежание образования щели в экспериментах при повышенных температурах (в связи с различием температурных коэффициентов расширения железа и тефлона), дополнительно был армирован эпоксидной смолой. Рабочей поверхностью служило основание цилиндра, плотности тока во всех экспериментах отнесены к единице видимой поверхности.

Эксперименты проводились на комплексной установке [1] в ячейке из кварцевого стекла ($V = 1 \text{ л}$) с внешним нагревателем в виде спирали, термоизо-

лированной от окружающей среды асбестовой тканью. Температура в ячейке изменялась в диапазоне $20 \div 80^\circ\text{C}$ и поддерживалась с помощью контактного термометра с точностью $\pm 1^\circ\text{C}$. Опыты на ВДЭ осуществляли при фиксированной скорости вращения диска $\omega = 500$ и 1200 об/мин. Непосредственно перед каждым опытом поверхность электрода зачищалась наждачной бумагой с постоянно уменьшающимся радиусом зерна, обезжиривалась спиртом, промывалась дистиллированной водой и высушивалась фильтровальной бумагой.

Электродом сравнения служил хлоридсеребряный электрод ($E = 0,200 \text{ В}$), находящийся в электролитическом ключе, заполненном рабочим раствором при 20°C , и заканчивающимся капилляром Габера – Луггина. Термодиффузионным потенциалом на границе рабочий электрод/электрод сравнения можно пренебречь, так как он составляет 10^{-9} В/град и лежит за пределами точности измерения потенциала [2]. Все потенциалы в работе даны в пересчете на шкалу нормального водородного электрода (НВЭ). Роль вспомогательного электрода выполнял платиновый электрод.

В качестве рабочего использовали боратный буферный раствор состава $0,2 \text{ М } \text{H}_3\text{BO}_3 + 0,05 \text{ М } \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (рН = 8,4). Растворы готовились на дистиллированной воде из реактивов марки х.ч. Дополнительный контроль за рН рабочих растворов перед проведением эксперимента осуществляли с помощью стеклянного электрода на иономере универсальном ЭВ-74 (по стандартной методике [3] с точностью 0,05).

В экспериментальных исследованиях поляризацию электрода осуществляли от потенциостата П-5827М, позволяющего проводить измерения как в потенциостатическом, так и в потенциодинамическом

ком режимах. Токи, проходящие через систему, регистрировались на миллиамперметре М-2020.

Основными способами изучения электрохимического поведения железа были выбраны модификации потенциодинамического метода (инверсионная (ИВА) и циклическая (ЦВА) вольтамперометрия [4, 5] при скоростях сканирования потенциала v_p $17 \cdot 10^{-4}$, $33 \cdot 10^{-4}$, $67 \cdot 10^{-4}$ В/с), позволяющие получить информацию как об анодном поведении металла, так и о природе его пассивного состояния. При этом в первом варианте эксперимента (снятия ИВА) электрод после предварительной катодной поляризации (при $E = -0,800$ В ($\tau = 10$ мин) для восстановления естественных оксидных пленок) поляризовали анодно вплоть до потенциала выделения кислорода. Начальная часть эксперимента во втором варианте (снятия ЦВА) не изменялась, однако после анодной поляризации до потенциалов выделения кислорода электрод вновь поляризовали катодно до исходного значения потенциала $E_k = -0,800$ В. Подобное циклирование в серии специальных опытов повторяли многократно.

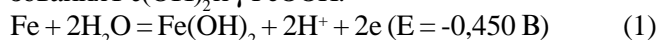
Определение качественного состава пассивного слоя, формирующегося при анодном окислении железа, проводили при сравнении потенциалов максимумов анодных токов, соответствующих образованию нерастворимых продуктов с известными термодинамическими данными [6, 7].

После каждого эксперимента визуальный качественный анализ состояния поверхности рабочего электрода осуществляли на микроскопах МБС-2 (при увеличении $\times 63$) и МИМ-7 (при увеличении $\times 100$ и 500).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Экспериментальные поляризационные кривые (ПК) СЭ и ВДЭ из Fe-армо, снятые при различных температурах в боратном буферном растворе имеют сложную, характерную для пассивирующихся металлов форму, меняющуюся с ростом температуры. На рис. 1 представлены их обобщенные схемы.

Согласно полученным данным рост температуры вызывает изменение вида ПК. Так на СЭ в интервале температур $20 \div 40^\circ\text{C}$ (рис. 1-I) на вольтамперограмме присутствует только пик 1 при потенциале $E = -0,400$ В, который, согласно термодинамическим расчетам и литературным данным [6, 7], соответствует реакции образования $\text{Fe}(\text{OH})_2$ и $\gamma\text{-FeOOH}$:



В этой зоне потенциалов возможен также параллельный процесс формирования Fe_3O_4 ($E = -0,520$ В) [6, 7]. Согласно данным многоциклового вольтамперометрии (МЦВА) (рис. 2), полученным для СЭ и ВДЭ, с увеличением номера цикла анодный пик 1 растет, что свидетельствует о накоплении на поверхности железа продуктов фазового характера, формирующихся в области потенциала E_1 веществ [8].

Следует отметить, что с повышением температуры анодный пик 1 уменьшается (вплоть до исчезновения на СЭ при 80°C , а на ВДЭ при 40°C – рис. 1). Это может быть связано с тем, что катодная поляризация некоторых металлов (в том числе и железа) при достаточно отрицательных потенциалах сопро-

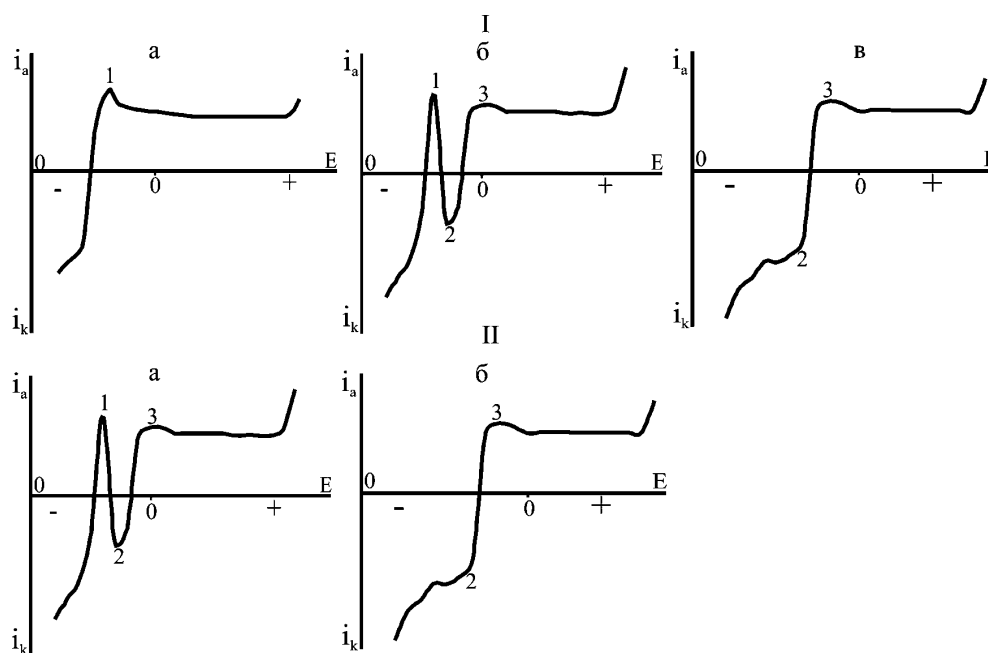


Рис. 1. Схемы типичных поляризационных кривых Fe-армо в боратном буферном растворе при различных температурах: I – СЭ; а) 20 ч 40 °С; б) 50 ч 70 °С; в) 80 °С, II – ВДЭ; а) 20 ч 30 °С; б) 40 ч 80 °С.

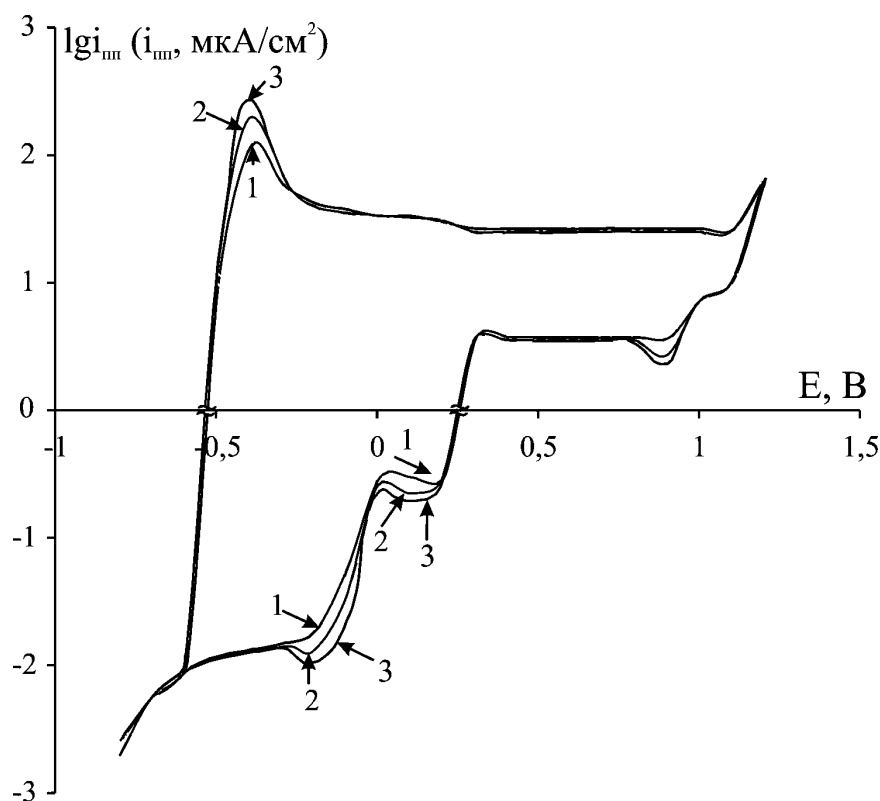


Рис. 2. Схема типичной МЦВА Fe-армко в боратном буферном растворе: 1 – первый цикл; 2 – второй цикл; 3 – третий и все последующие циклы.

вождается их наводороживанием [9]. Увеличение температуры от 20 до 80 °С стимулирует этот процесс [10], что, в свою очередь, снижает скорость анодного растворения железа [11]. Проявление данного эффекта на ВДЭ при более низких температурах, вероятно, связано с усиленным по сравнению с СЭ доступом кислорода, который является стимулятором наводороживания [9]. На СЭ параллельно с уменьшением пика 1 под влиянием температуры на ПК при $E = -0,300\text{В}$ появляется катодный пик 2. Согласно литературным данным [12], наблюдаемый эффект, вероятно, обусловлен протеканием (в области потенциалов $-0,600 \div 0,200\text{ В}$ (активно-пассивный переход)), наряду с формированием первичной пассивирующей пленки, кинетически независимой реакции ее электрохимического восстановления, лимитируемой стадией переноса заряда

$$\gamma\text{-FeOOH} + \text{H}^+ + \text{e} = \text{Fe}(\text{OH})_2 \quad (E = -0,303\text{ В}) \quad (3)$$

В определенной зоне потенциалов и температур эта реакция может стать доминирующей, что отражается в появлении катодного пика 2 на вольтамперограмме. На ВДЭ пик 2 присутствует на ПК уже при 20 °С.

Вместе с тем на экспериментальных ПК при $t = 50 \div 80\text{ °С}$ (рис. 1) при $E = \pm 0,000\text{ В}$ наблюдается пик 3, отвечающий реакции перехода Fe_3O_4 в электрохимически более стабильный $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [6, 7].

$$2\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O} = 3\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e} \quad (E = -0,040\text{ В}) \quad (4)$$

Известно также [6, 13], что кроме перечисленных оксидно-гидроксидных соединений, в состав пассивирующей пленки на железе в боратном буферном растворе могут входить бораты в виде: $\text{Fe}(\text{OH})(\text{BO}_2)_2$ ($E = -0,310\text{ В}$); $\text{FeOH}[\text{B}(\text{OH})_4]_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_2[\text{B}(\text{OH})_4]$ ($E = 0,224\text{ В}$); FeOHB_4O_7 ($E = 0,540\text{ В}$), которые хемосорбируются на границе раствор/пленка и улучшают защитные свойства последней. При повышенной температуре эти соединения могут десорбироваться, что и отражается в снижении устойчивости пассивного состояния железа с ростом температуры (рис. 3).

Вместе с тем рассчитанная для СЭ величина реальной энергии активации [14] ($A_a = 4,9\text{ кДж/моль}$) указывает на то, что в данной зоне потенциалов анодный процесс протекает с диффузионными ограничениями. Этот вывод подтверждается результатами исследования влияния скорости сканирования потенциала (v_p) на величину тока пика 1 (i_1) и тока полной пассивации ($i_{\text{ин}}$). Линеаризация зависимости $\lg i = f \lambda \gamma (v_p)$ (рис. 4) и значения $(d \lg i) / (\delta \lambda \gamma v_p) \rightarrow 0,5$ указывают на диффузионный контроль процесса (критерий Семирано [8]).

Ток полной пассивации ВДЭ из Fe-армко возрастает с температурой более резко чем на СЭ (рис. 3). Последнее возможно связано с интенсификацией в жестких гидродинамических условиях десорбции соединений бора, стабилизирующих пассивную

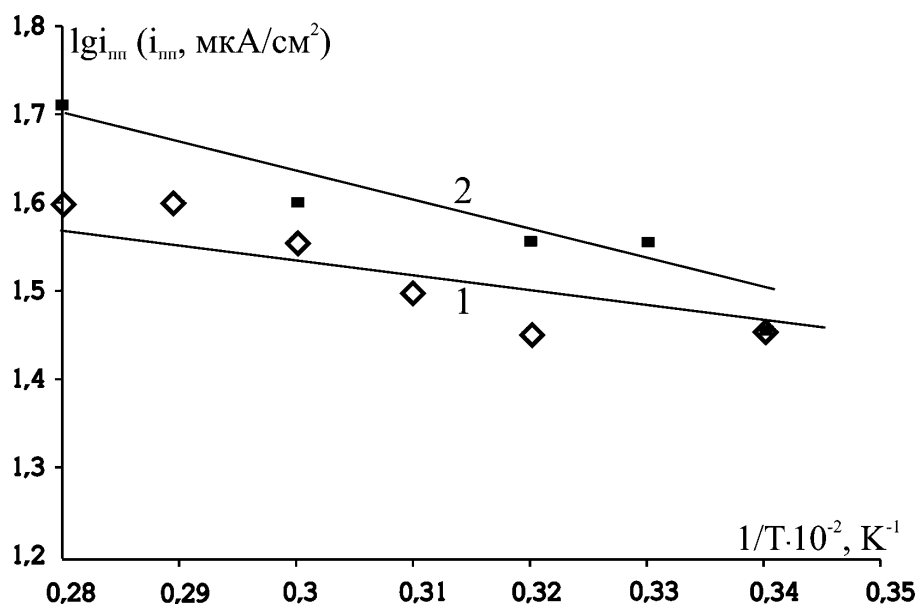


Рис. 3. Влияние температуры на ток полной пассивации СЭ (1) и ВДЭ (2) из Fe-армко в боратном буферном растворе.

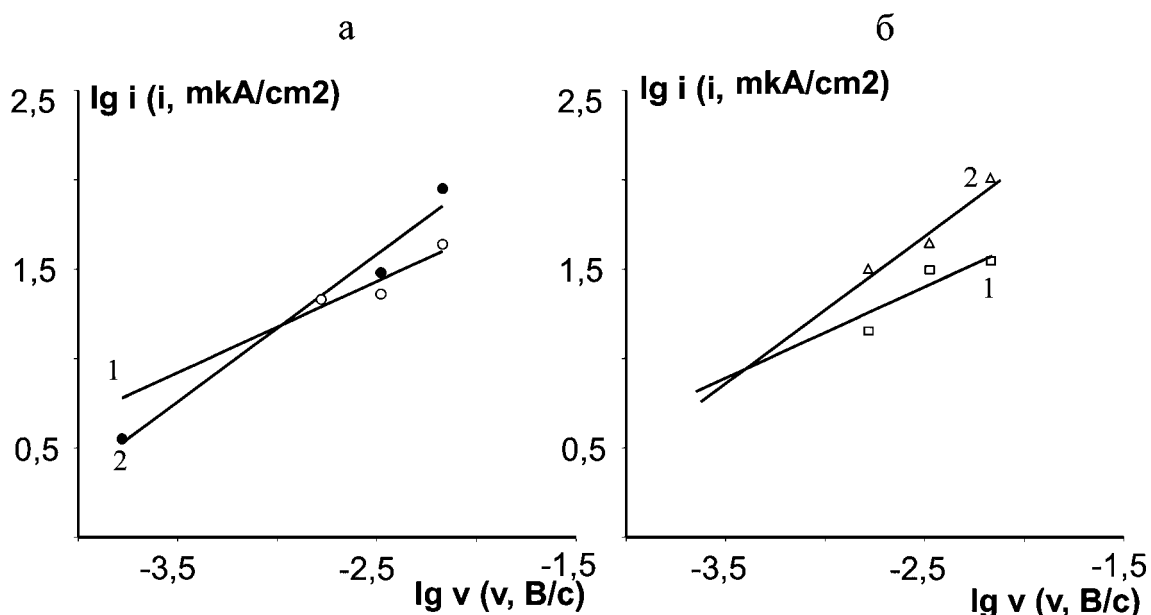


Рис. 4. Влияние скорости сканирования потенциала на ток полной пассивации Fe-армко в боратном буферном растворе: а) СЭ; 1 – 20 °С; 2 – 80 °С, б) ВДЭ; 1 – 20 °С; 2 – 80 °С.

пленку. В то же время данные о реальной энергии активации процесса в зоне полной пассивации ($A_a = 10,0$ кДж/моль) (рис.3) свидетельствуют о сохранении доминирующей роли диффузионных ограничений при анодном окислении ВДЭ. Установленный факт индифферентности указанного процесса к гидродинамическим условиям в жидкости (при изменении скорости вращения ВДЭ ω от 500 до 1200 об/мин $i_{\text{п}} = 32-39$ мкА/см²) позволяет предположить, что он лимитируется твердофазной диффузией в пленке. Согласно [14] это может быть диффузия из-

быточных (против стехиометрии) атомов железа, а т.к. для оксидов железа типична разупорядоченность по Шоттки [15], то перенос атомов железа направлен в сторону раствора. Этот вывод коррелирует и с данными о влиянии на кинетику процесса скорости сканирования потенциала: ток полной пассивации с ростом скорости сканирования потенциала увеличивается (рис. 4а), а наклон прямой в координатах $\lg i_{\text{п}} = f(\lambda \gamma v_p)$ близок к 0,5 при 20 °С [8]. Еще более заметен описанный эффект для тока полной пассивации СЭ и ВДЭ из железа при температуре 80 °С.

Влияние скорости развертки потенциала v_p на значение бестокового потенциала ($E_{i=0}$) и потенциала пика 1 (E_1) СЭ и ВДЭ при 80°C

E, В	$v_p \cdot 10^{-4}$, В/с		
	17	33	67
E_1 СЭ	0	-0,06	-0,48
$E_{i=0}$ СЭ	-0,03	-0,14	-0,53
$E_{i=0}$ ВДЭ	-0,07	-0,14	-0,17

Однако $(d \lg i)/(d \lg v_p) \gg 0,5$ (рис.4а), что позволяет сделать заключение о повышении роли кинетических стадий в анодном процессе высокотемпературного электрода. Последнее коррелирует и с наблюдаемым смещением потенциала E_1 пика 1 в область отрицательных значений (табл. 1) [8]. Аналогично меняется и бестоковый потенциал $E_{i=0}$.

Вместе с тем из-за отсутствия на АПК ВДЭ пика 1 при 80°C была исследована зависимость $E_{i=0} = f(v_p)$, которая ведет себя так же, как и на СЭ, т.е. $E_{i=0}$ смещается в отрицательную сторону с увеличением v_p (табл. 1), что свидетельствует о смешанном контроле многостадийного процесса, общее уравнение которого соответствует реакции (1) [6]. Данное положение подтверждается и тем, что при 80°C $(d \lg i_{\text{шп}})/(\delta \lambda \gamma v_p) \gg 0,5$ [8] (рис. 4б).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, анализируя полученные данные, можно выделить общие и специфические черты анодного поведения СЭ и ВДЭ из железа в слабощелочных боратных средах. Так, изменение температуры в обоих случаях влияет на природу пассивного состояния металла: при низких температурах пассивная пленка на СЭ из железа включает $\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\gamma\text{-FeOOH}$ и Fe_3O_4 , а при высоких Fe_3O_4 переходит в $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Вместе с тем, на ВДЭ практически во всем диапазоне температур ($t \geq 40$ °C) пассивность в основном обеспечивает $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. При этом анодный процесс в зоне полной пассивации как на СЭ, так и на ВДЭ при 20°C контролируется твердофазной диффузией, а при 80°C существенную роль в нем играют кинетические ограничения. Присутствие на поверхности пассивирующей пленки соединений бора влияет на ее стабильность: формирующийся при низких температурах достаточно плотный защитный слой при высоких температурах (из-за десорбции боратов) – становится более рыхлым.

Работа выполнена при поддержке Конкурсного Центра Фундаментального Естествознания (Санкт-Петербург) Министерства образования РФ (Грант Е02-5.0-51).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Калужина С.А. Термогальваническая коррозия металлов и сплавов. Воронеж. Изд-во Воронеж. унта. 1988. С.67, 85.
2. Хомутов Н.Е. Электродвижущие силы, электродные потенциалы и химические равновесия. М. Химия. 1971. 116 с.
3. Шаталов А.Я., Маршаков И.К. Практикум по физической химии. М. Наука. 1975. 288 с.
4. Брайнина Х.З., Нейман Е.Я., Слепушкин В.В. Инверсионные электроаналитические методы. М. Химия. 1988. 238 с.
5. Брайнина Х.З., Нейман Е.Я. Твердофазные реакции в электроаналитической химии. М. Химия. 1982. 264 с.
6. Сухотин А.Н. Физическая химия пассивирующих пленок на железе. Л. Химия. 1989. 320с.
7. Беляев В.П., Парпуц И.В., Сухотин А.М. и др. / Защита металлов. 1984. Т.20. № 6. С.914 – 923.
8. Плэмбек Дж. Электрохимические методы исследования. М. Мир. 1985. 496 с.
9. Белоглазов С.М. Наводороживание стали при электрохимических процессах. М. Наука. 1975. С. 48, 56.
10. Вигдорович В.И. Синютина С.Е., Кривенцова Е.Н., Бокарева Л.В. // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. 2002. Т.45. вып.5. С. 48.
11. Маршаков А.И. Рыбкина А.А., Скуратник Я.Б. // Электрохимия. 2000. Т.36. № 10. С.1248.
12. Гарманов М.Е., Кузнецов Ю.И. // Электрохимия. 1994. Т.30. № 5. С.625-627.
13. Scharifker B.R. Habib M.A., Carbajal J.L., Bockris J. O'M. //Surf. Sci., 1986. V. 173. № 1. P.97-104.
14. Кристаллик Л.И. Электродные реакции. Механизм элементарного акта. М. Наука. 1979. 224 с.
15. Оше Е.К., Розенфельд И.Л., Дорошенко В.Г. / Защита металлов. 1971. Т.7. №1. С.38.
16. Оше Е.К., Розенфельд И.Л., Дорошенко В.Г. / Защита металлов. 1977. Т.13. № 4. С.410-415.