

АНОДНАЯ ЛОКАЛЬНАЯ АКТИВАЦИЯ ЖЕЛЕЗА В БОРАТНОМ РАСТВОРЕ В ПРИСУТСТВИИ БРОМИД-ИОНОВ

Н. Г. Нафикова, С. А. Калужина, В. Г. Прописнов

Воронежский государственный университет

Поступила в редакцию 06.07.2014 г.

Аннотация. В настоящей работе с использованием комплекса физических и электрохимических методов рассмотрен процесс локальной активации (ЛА) пассивного железа в слабощелочном боратном буферном растворе в присутствии Br^- -ионов. Показано, что локальная активация поверхности металла под действием Br^- -ионов протекает по адсорбционному механизму с лимитирующей стадией образования адсорбированного бромидного комплекса с железом.

Ключевые слова: железо, пассивность, локальная активация, питтинг

Abstract. In this paper a combination of physical and electrochemical methods is used in order to examine local activation (LA) process of passive iron in alkalescent borate buffer solution in the presence of Br^- -ions. It is demonstrated that the local activation of the metal surface under influence of Br^- -ions happens by the adsorptive mechanism with limiting stage forming adsorbed bromide complex with iron.

Keywords: iron, passivity, local activation, pitting.

Железо является одним из основных компонентов конструкционных материалов, используемых в различных по анионному составу промышленных средах [1-3]. Надежность эксплуатации такого оборудования зависит от природы присутствующего на металле пассивирующего слоя и его устойчивости к локальному разрушению под действием агрессивных ионов эксплуатационной среды [4]. Установление закономерностей данного многофакторного процесса на железе в слабощелочных средах, где депассивация сопровождается особенно опасным типом разрушения (в виде питтингов), явилось целью настоящего исследования.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Эксперименты осуществлялись на стационарном железном ($\text{C} = 0,013\%$; $\text{S} = 0,021\%$; $\text{P} = 0,010\%$; $\text{Si} = 0,103\%$) электроде в классической трехэлектродной ячейке со свободным доступом воздуха при температуре 20 ± 2 °C в боратном буферном растворе $0,2 \text{ M H}_3\text{BO}_3 + 0,05 \text{ M Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ($\text{pH} = 8,4$) (в котором металл находится в устойчивом пассивном состоянии [5,6]) с добавкой Br^- -ио-

нов ($\text{C}(\text{Br}^-) = (1,0 \div 6,0) \times 10^{-3} \text{ M}$). Сравнительные данные были получены с использованием комплекса электрохимических методов и оптической микроскопии при скорости сканирования потенциала - $v_p = 2 - 50 \text{ мВ/с}$.

Для удаления естественных оксидов с железа механически полированные образцы подвергали катодной предполяризации в рабочих растворах при потенциале $-1,000 \text{ В}$ в течении 10 минут. Потенциалы рабочего электрода измеряли относительно хлоридсеребряного электрода и пересчитывали на шкалу нормального водородного электрода (н.в.э.). Состояние поверхности железа до и после опыта контролировали микроскопически (на микроскопах МВС-2 ($\times 7$) и МИМ-7 ($\times 500$)).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ экспериментальных результатов показал, что введение в боратный раствор различных концентраций активатора (NaBr) не вызывает изменения: а) формы анодной поляризационной кривой (АПК) железа; б) значений потенциалов анодных пиков А1 и А2 на ней, что свидетельствует о неизменности кинетических закономерностей формирования пассивирующего слоя. Од-

нако после снятия АПК на поверхности металла были обнаружены локальные поражения в виде питтингов (ПТ), количество и размеры которых растут с увеличением концентрации Br^- - ионов (рис.1), при параллельном сокращении области пассивности.

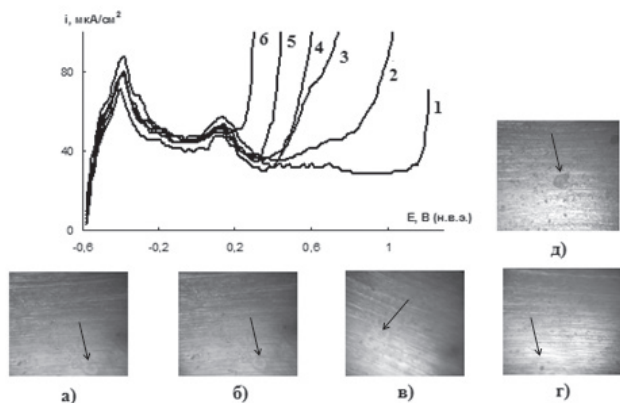


Рис. 1. АПК и микрофотографии поверхности железа в $0.2 \text{ M H}_3\text{BO}_3 + 0.05 \text{ M Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + x \text{ M NaBr}$ ($v_p = 3 \text{ мВ/с}$, $t = 20^\circ\text{C}$): 1 – $x = 1.0 \times 10^{-3}$ (а); 2 – $x = 2 \times 10^{-3}$ (б); 3 – $x = 3,0 \times 10^{-3}$ (в), 4 – $x = 4 \times 10^{-3}$; 5 – $x = 5 \times 10^{-3}$ (г); 6 – $x = 6 \times 10^{-3}$ (д). Стрелками отмечены ПТ.

Для определения потенциалов, характеризующих процесс питтингообразования, были использованы классические методы: циклическая вольтамперометрия (ЦВА) и хроноамперометрия. Полученные результаты позволили определить потенциалы питтингообразования ($E_{\text{ПО}}$), репассивации ($E_{\text{РП}}$), локальной активации ($E_{\text{ЛА}}$) и индукционный период питтингообразования ($\tau_{\text{инд}}$) (Табл. 1) железа в боратно-бромидной системе.

Следует отметить, что с ростом концентрации активатора потенциалы $E_{\text{ПО}}$ и $E_{\text{ЛА}}$ сближаются вплоть до полного совпадения значений, что сви-

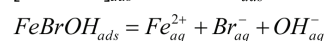
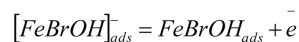
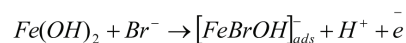
детельствует о повышении интенсивности процессов зарождения и развития питтингов. Вместе с тем величина $E_{\text{ЛА}}$ линейно снижается с увеличением концентрации активатора (рис. 2а) по уравнению: $E_{\text{ЛА}} = a - b \lg C$, где $b = 0,3 \text{ В}$, а порядок реакции по Br^- - ионам, определенный из известных соображений формальной кинетики [4] и связи между скоростью зарождения ПТ и величиной, обратной индукционному периоду питтингообразования [3, 4] ($n_{\text{Br}^-} \rightarrow 1$) (рис. 2б).

Таблица 1.

Потенциалы питтингообразования ($E_{\text{ПО}}$), репассивации ($E_{\text{РП}}$), локальной активации ($E_{\text{ЛА}}$) и индукционный период питтингообразования ($\tau_{\text{инд}}$) железа в боратно-бромидной системе

0.2 M H_3BO_3 + 0.05 M $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ + + x M NaBr	$E_{\text{ПО}}$, В	$E_{\text{РП}}$, В	$E_{\text{ЛА}}$, В	$\tau_{\text{инд}}$, с
$x = 1.0 \times 10^{-3}$	1.16	0.96	-	-
$x = 2.0 \times 10^{-3}$	0.84	0.24	0.38	390
$x = 3.0 \times 10^{-3}$	0.56	0.22	0.34	Не определено
$x = 4.0 \times 10^{-3}$	0.48	0.14	0.26	240
$x = 5.0 \times 10^{-3}$	0.32	0.12	0.26	210
$x = 6.0 \times 10^{-3}$	0.24	0.02	0.24	130

Эти факторы, подтверждают, что ЛА железа в боратно-бромидной системе протекает по адсорбционному механизму [3,7] с лимитирующей стадией образования адсорбированного комплекса, способного переходить в раствор:



При этом роль Br^- -ионов [8,9], сводится к тому, что они адсорбционно вытесняют или замещают на поверхности металла пассивирующие частицы (кислород, гидроксид- или борат- ионы)

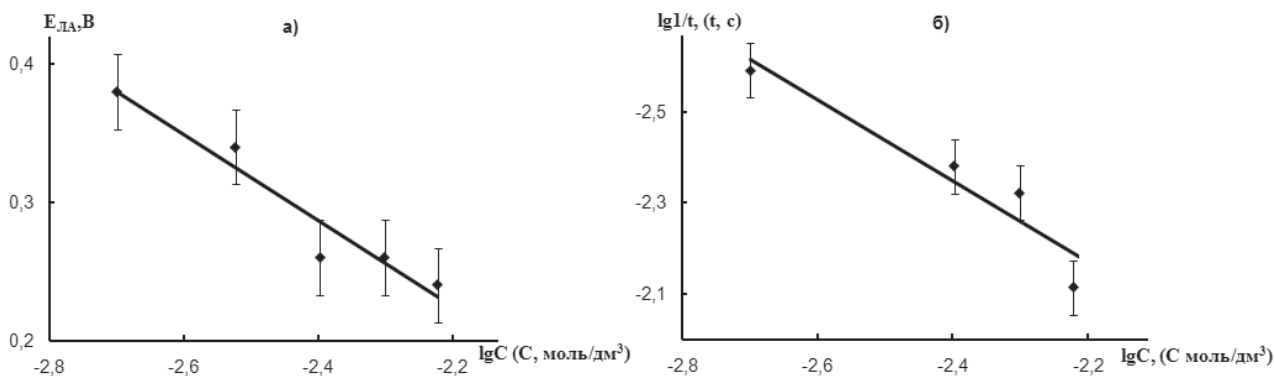


Рис. 2. Влияние концентрации Br^- -ионов на: а) $E_{\text{ЛА}}$, б) скорость процесса зарождения питтинга на железе в $0,2 \text{ M H}_3\text{BO}_3 + 0,05 \text{ M Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + x \text{ M NaBr}$.

с образованием растворимого комплекса, что увеличивает дефектность пассивирующего слоя и обуславливает ЛА железа.

Изучение влияния скорости развертки потенциала на процесс ЛА показало, что при ее увеличении ЛА усиливается. Рост v_p от 2 до 50 мВ/с приводит к росту числа ПТ при незначительном их увеличении, как в диаметре (от 3 до 4,5 мкм) так и по глубине (от 5 до 12 мкм) (рис. 3).

Полученные результаты свидетельствуют о том, что процессы зарождения и развития ПТ протекают быстрее, чем процессы их репассивации, и наиболее четко это проявляется при $v_p = 50$ мВ/с.

Поскольку введение $2,0 \times 10^{-3}$ М NaBr в боратный буферный раствор при всех исследованных скоростях развертки не вызывает изменения формы АПК и значений потенциалов пиков А1 и А2 (рис. 3), можно заключить, что стадия активного растворения железа, предшествующая пику А1, и в этом случае является квазиравновесной [10].

Линейная зависимость тока пика А1 от скорости развертки потенциала в боратном растворе, в координатах $i_{\max} = f(v_p^{1/2})$, экстраполирующаяся в начало координат (рис. 4а), свидетельствует о диффузионном контроле формирования оксидно-гидроксидного слоя на металле. Этот факт, в совокупности с ранее установленной индифферентностью скорости процесса фазообразования к гидродинамическим условиям в жидкости [11], подтверждает, что лимитирующей стадией изученных процессов является твердофазная диффузия частиц в виде Fe^{3+} через пассивную пленку. Однако, при потенциле пика А2 отмечается пере-

ход от диффузионных ограничений к диффузионно-кинетическим: зависимость $i_{\max} = f(v_p^{1/2})$ не экстраполируется в начало координат [12].

Вместе с этим, линеаризация зависимости в критериальных координатах $lgi_{\max} = f \lg(v_p)$ (рис. 4б) и полученное значение $(d lgi_{\max}) / (d \lg v_p) \rightarrow 0,7$ (для пика А1) и $(d lgi_{\max}) / (d \lg v_p) \rightarrow 1$ (для пика А2) по критерию Семерано [10], указывает на тот факт, что анодный процесс осложняется адсорбцией промежуточных соединений, предположительно борсодержащих, на поверхности оксидно-гидроксидного слоя.

Аналогичный выше приведенному кинетический анализ с теми же критериями ($i_{\max} = f(v_p^{1/2})$, $lgi_{\max} = f \lg(v_p)$) (рис. 4в,г) в боратно-бромидной системе показывает, что природа лимитирующей стадии анодного процесса железа в зоне пиков А1 и А2 не меняется при введении агрессивной добавки, (зависимость $I_{\max} = f(v_p^{1/2})$ линейна и экстраполируется в начало координат для пика А1, хотя для пика А2 прямая $i = f(v_p^{1/2})$ не проходит через начало координат; значение $(d \lg i) / (d \lg v_p) \rightarrow 0,6$ (для пика А1) и $(d \lg i) / (d \lg v_p) \rightarrow 0,8$ (для пика А2)) Иными словами, как и в фоне, анодный процесс в боратно-бромидной системе протекает со сменой лимитирующей стадии от диффузионной к диффузионно-кинетической. Вместе с тем, конкурирующая адсорбция бромид- и борсодержащих- ионов способствует тому, что на поверхности пассивного металла уменьшается количество адсорбированных стабилизирующих пассивное состояние боратных комплексов и одновременно образуются растворимые бромидные комплексы, способствующие локальной активации металла.

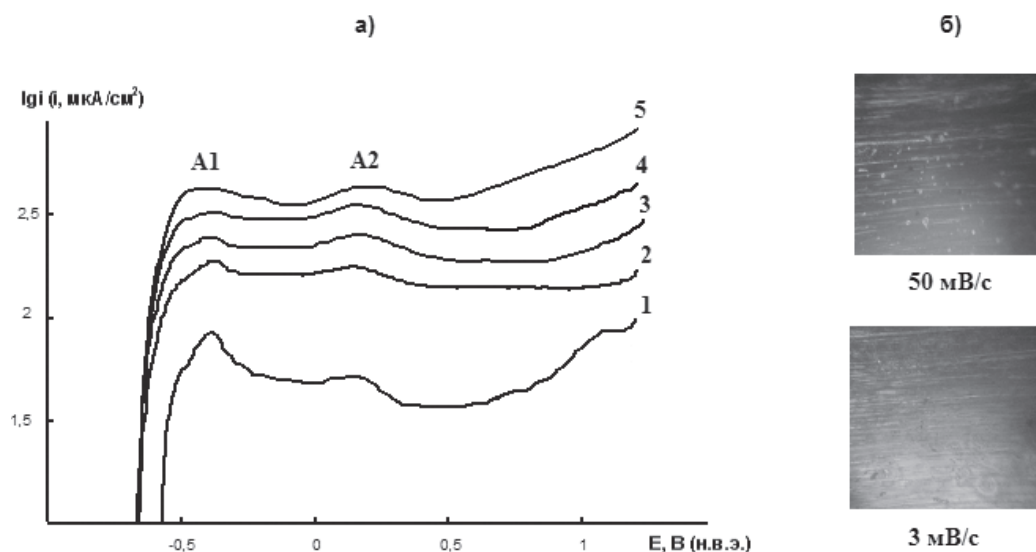


Рис. 3. АПК железа в $0,2$ М $H_3BO_3 + 0,05$ М $Na_2B_4O_7 + 2,0 \times 10^{-3}$ М NaBr, снятые с различной скоростью развертки потенциала: $v_p=1 - 3$ мВ/с, $2 - 10$ мВ/с, $3 - 20$ мВ/с, $4 - 30$ мВ/с, $5 - 50$ мВ/с (а). Вид поверхности железа после снятия АПК (б) (Микроскоп МИМ-7 ($\times 500$))

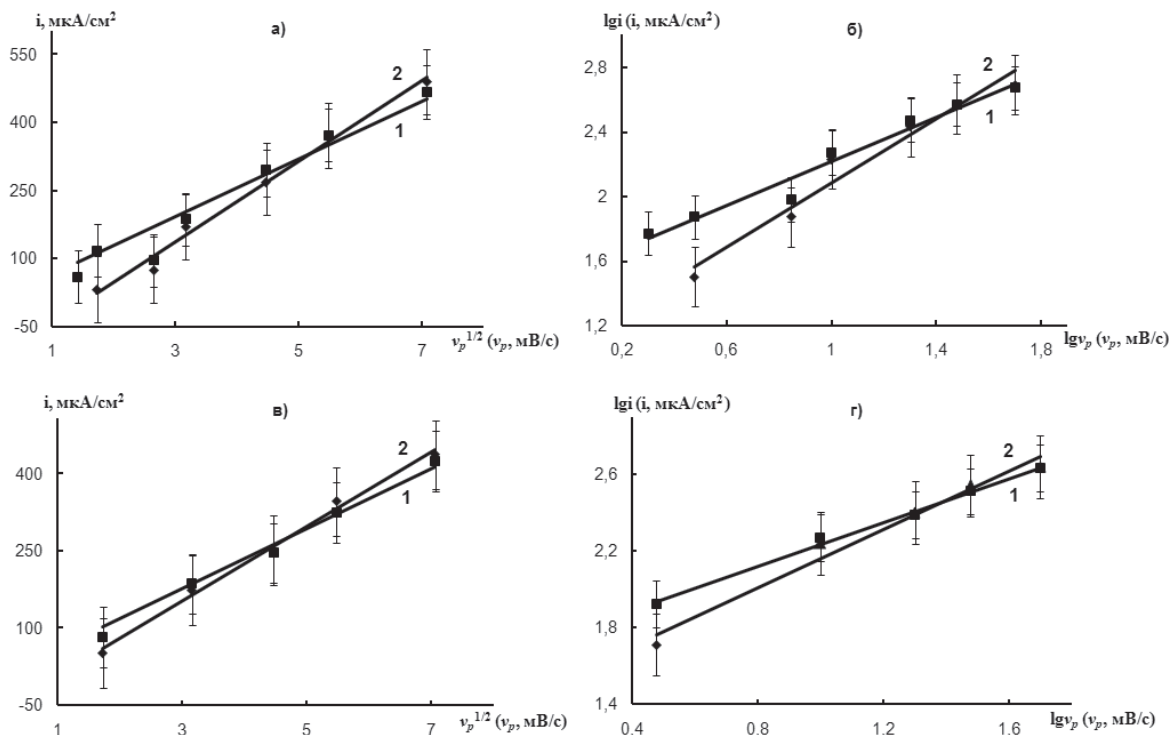


Рис. 4. Влияние скорости развертки потенциала на ток максимума пиков А1 ($E=-0,380$ В) и А2 ($E=0,160$ В) АПК железа в 0,2 М H_3BO_3 + 0,05 М $Na_2B_4O_7$ (а,б) и в 0,2 М H_3BO_3 + 0,05 М $Na_2B_4O_7$ + $2,0 \times 10^{-3}$ М NaBr (в,г).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что в боратном буферном растворе под действием Br^- -ионов ($C(NaBr) > 1,0 \times 10^{-3}$ М) наблюдается локальное поражение металла в виде питтингов. Рассматриваемый процесс, предположительно, протекает по адсорбционному механизму, лимитирующей стадией которого является образование растворимого бромидного комплекса с железом. При этом, увеличение концентрации активатора и скорости развертки потенциала стимулируют питтингообразование.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Revi R.W. Corrosion and Corrosion Control. Introduction to Corrosion Science and Engineering. / R.W. Revi, H.H. Ulig. — Published by John Wiley & Sons, Inc. Hoboken New Jersey, 2008. — 479 p.
2. Калужина С.А. Термогальваническая коррозия металлов и сплавов / С.А. Калужина. — Воронеж: Изд-во Воронеж. ун-та., 1988. — 192 с.
3. Сухотин А.М. Физическая химия пассивирующих пленок на железе / А.М. Сухотин. — Л.: Химия, 1989. — 320 с.
4. Фрейман Л.И. Стабильность и кинетика развития питтингов / Л.И. Фрейман // Итоги науки и техники. Сер. Коррозия и защита от коррозии. — М., 1985. — Т.11. — С. 3-71.
5. Кузнецов Ю.И. Влияние анионов на кинети-

ку анодного растворения и начальных стадий пассивации железа в нейтральных растворах. Бораты / Ю.И. Кузнецов, М.Е. Гарманов // Электрохимия — 1987 — Т. 23, № 3. — С. 381-387.

6. Муратова Н.А. Интерпретация пассивного состояния железа и высокоуглеродистой стали на основе диаграмм Пурбе / Н.А. Муратова, С.А. Калужина // Конденсированные среды и межфазные границы. — 2008. — Т.10, №3. — С. 223-225.

7. Попов Ю.А. О закономерностях пассивации металлов. I. Допассивная область / Ю.А. Попов, Н.С. Сидоренко, С.Саха // Защита металлов. — 1997. — Т. 33, № 3. — С. 229-233.

8. Гарманов М.Е. О нестационарной кинетике анодного растворения и пассивации железа в нейтральной среде / М.Е. Гарманов // Коррозия: материалы, защита. — 2009. — № 4. — С. 1-13.

9. Кузнецов Ю.И. Растворение металлов, его ингибирование и принцип Пирсона / Ю.И. Кузнецов // Защита металлов. — 1995. — Т. 31, № 3. — С. 229-238.

10. Козин Л.Ф. Электроосаждение и растворение многовалентных металлов / Л.Ф. Козин. — Киев: Наукова думка, 1989. — 464 с.

11. Калужина С.А. Пассивация и локальная активация железоуглеродистых сплавов в боратно-сульфатных растворах при повышенных тем-

пературах и теплопередаче / С.А. Калужина, Н.А. Муратова // Практика противокоррозионной защиты. — 2004. — №3. — С. 38-46.

12. Галюс З. Теоретические основы электрохимического анализа / З. Галюс. — М.: «Мир», 1974. — 552 с.

Нафикова Наталья Геннадьевна — младший научный сотрудник, ООО «СИБУР инновации», Воронеж

Nafikova Natalia G. — the junior researcher, «SIBUR innovation» LLC, Voronezh

Калужина Светлана Анатольевна — д.х.н., профессор кафедры физической химии Воронежского государственного университета; e-mail: kaluzhina@vmail.ru

Kaluzhina Svetlana A. — doctor of chemical sciences, professor department of physical chemistry, Voronezh State University; e-mail: kaluzhina@vmail.ru

Прописнов Владимир Геннадьевич — студент кафедры физической химии Воронежского государственного университета

Propisnov Vladimir G. — the student of department of physical chemistry, Voronezh State University