

Д.А. Ткаленко, М.В. Бик, В.М.Гарбуз, Ю.П. Вишневська

**ВПЛИВ КОНЦЕНТРАЦІЇ АНІОНІВ НА ШВИДКІСТЬ АНОДНОЇ ЙОНІЗАЦІЇ ЗАЛІЗА В КИСЛОТНИХ ЕЛЕКТРОЛІТАХ \***

Показано, що у відносно розбавлених кислих розчинах на анодних поляризаційних кривих заліза та його аналогів спостерігається граничний струм, який має дифузійну природу. Величина цього струму не залежить безпосередньо від рН, а визначається сумарною концентрацією аніонів. Остання обставина лягла в основу гіпотези, згідно з якою величина граничного струму визначається швидкістю доставки аніонів до поверхні електрода. Запропонована гіпотеза передбачає утворення при анодному розчиненні металів таких лабільних частинок, як йонні пари або катіонно-аніонні комплекси.

Метою даної роботи є вивчення природи граничних струмів, що спостерігаються не в області пасивації металів, а при потенціалах, при яких метали знаходяться в активному стані (у зоні активного розчинення). За об'єкт дослідження обрано залізний електрод, який знаходиться у сірчано-кислому або хлориднокислому розчині.

Згідно з сучасними уявленнями, сумарний процес анодного розчинення металів підгрупи заліза складається з декількох одноелектронних електрохімічних стадій, одна з яких визначає кінетичні параметри всього процесу. Я. Колотиркін із співробітниками обрентував схеми анодного розчинення, які припускають утворення і участь в окремих електрохімічних стадіях хемосорбованих комплексів металу з компонентами середовища [1, 2]. Як передбачається цією групою дослідників, при хемосорбції компонента, що приймає участь у реакції розчинення металу, встановлюються більш-менш міцні зв'язки між адсорбованою часткою та електродом. На думку авторів [1—3], у кожному конкретному випадку саме ступінь заповнення поверхні хемосорбованими частинками, яка зростає в міру зсуву потенціалу в позитивному напрямку, визначає швидкість розчинення металу. З використанням цих уявлень і в даний час багатьма авторами пояснюється прискорюючий вплив гідроксидних йонів на анодні реакції, і, зокрема, позитивне значення порядку цих реакцій за йонами  $\text{OH}^-$  [4—7]. Подібним чином розглядається і прискорюючий вплив на анодний процес сульфат-йонів [2, 3]. Описані уявлення про анодне розчинення металів спочатку були втілені в загальноприйнятих схемах процесу анодного розчинення металів, викладених, наприклад, в оглядовій роботі [3], а також у ряді інших фундаментальних робіт з електрохімії [8],

включаючи і останні роботи [4, 6, 9].

Слід зазначити, однак, що загально прийняті уявлення були сформульовані на підставі електрохімічних вимірів у недостатньо широкій області потенціалів. Крім того, у відомих роботах не завжди контролювалося і враховувалося співвідношення між концентраціями присутніх у розчині йонів сульфату і йонів гідроксонію. Зважаючи на це, нами одержано додаткову інформацію з розглянутого питання з урахуванням обох зазначених обставин. В одній із серій експериментів отримано поляризаційні криві в розчинах сірчаної кислоти з різним значенням рН (рис. 1), у другій серії — у сульфатних розчинах з тими ж значеннями рН, але з добавкою сульфату натрію

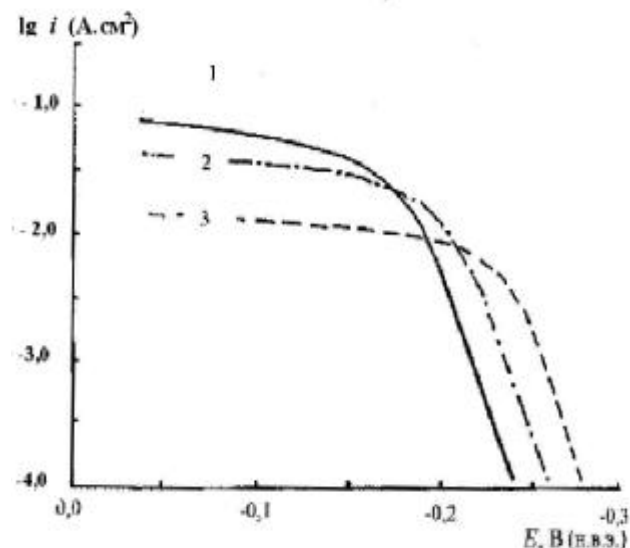


Рис. 1. Анодні поляризаційні криві, отримані на залізному електроді в розчинах  $\text{H}_2\text{SO}_4$  з різним значенням рН: 1 — 0.39; 2 — 0.69; 3 — 1.24.

\* Робота виконана при частковій фінансовій підтримці Державного фонду фундаментальних досліджень України.

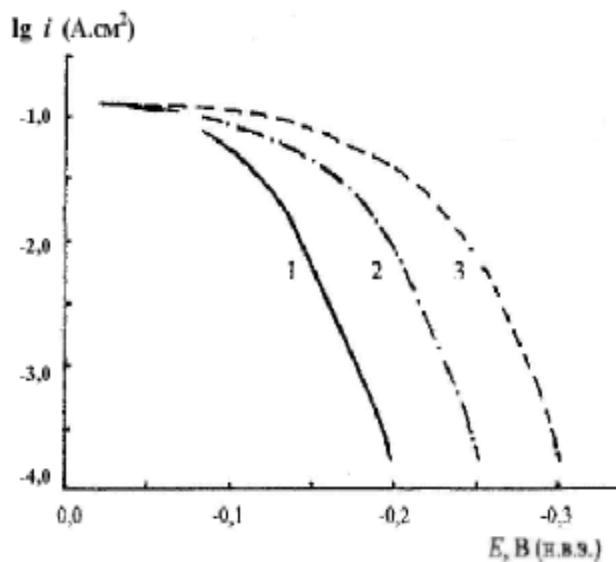


Рис. 2. Анодні поляризаційні криві, отримані на залізному електроді в розчинах  $\text{H}_2\text{SO}_4$  з рН: 1 — 0.39; 2 — 0.69; 3 — 1.24 після додавання сульфату натрію для підтримання загальної концентрації сульфат-йонів на рівні 1 моль/л.

до одержання однакової сумарної (аналітичної) концентрації сульфат-йонів (рис. 2). В усіх випадках при знятті поляризаційних кривих потенціал зміщувався в позитивному напрямку до досягнення граничного струму зі швидкістю 1 мВ/с. Електроди із сталі кп08 у вигляді пластинок готувалися до експериментів звичайними методами (зачистка наждачним папером та "віденським вапном"). Електродні потенціали вимірювалися відносно хлорсрібного електрода порівняння. Тут їх значення наведено у водневій шкалі.

Як видно з рис. 1, при відсутності у розчині фонового електроліту в міру зниження рН шляхом додавання концентрованої сірчаної кислоти стаціонарний (корозійний) потенціал заліза і початкова ділянка поляризаційних кривих зміщуються в область більш позитивних значень. Граничний струм при цьому закономірно зростає, причому його стале значення досягається раніше (при менш позитивних потенціалах) у розчинах з більш високим рН.

Інша картина спостерігається при дослідженні сірчаноокислотних розчинів, що містять сульфат натрію (рис. 2). При зміні рН розчину, який містить стільки  $\text{H}_2\text{SO}_4$  і  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , щоб сумарна концентрація сульфат-йонів залишалася постійною ( $[\text{SO}_4^{2-}] = \text{const}$ ), отримана серія анодних поляризаційних кривих з однаковим значенням граничного струму. При цьому, однак, як і в першому

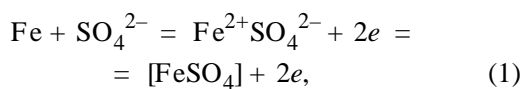
випадку, спостерігається зсув початкової ділянки поляризаційних кривих у позитивному напрямку в міру підвищення кислотності розчину.

При аналізі експериментальних результатів спочатку розглянемо початкові ділянки поляризаційних кривих, представлених на рис. 1. Якщо в основу міркувань покласти той факт, що на цих ділянках вимірюваний при одному і тому ж потенціалі анодний струм збільшується при переході до розчинів з більш високим рН, можна було б дійти висновку про те, що підвищення активності йонів  $\text{OH}^-$  (зменшення активності йонів гідроксонію) дійсно сприяє прискоренню анодної йонізації заліза. Однак такий висновок суперечить факту, згідно з яким при підвищенні кислотності розчинів швидкість корозійного руйнування металів зростає. Крім того, він не узгоджується з тим, що в міру підвищення рН спостерігається закономірне зниження граничного струму. На наш погляд, зниження граничного струму може свідчити про те, що при досить високих потенціалах швидкість анодного процесу визначається доставкою до межі розподілу електрод/електроліт одного з продуктів дисоціації сірчаної кислоти. Якщо припустити, що таким продуктом є протони, то підвищення вмісту гідроксидних йонів повинне призводити не до активації анодного процесу, а до його гальмування. На отриманих поляризаційних кривих не виявляються перегини, які б свідчили про зміну механізму електродного процесу. На цій підставі можна було б зробити висновок про те, що і в області активного розчинення протони прискорюють анодний процес, а гідроксидні йони його гальмують. Цей висновок певною мірою узгоджується з таким відомим фактом, як підвищення швидкості корозійного руйнування заліза і нікелю зі збільшенням концентрації протонів. Він погоджується також з вже викладеною нами думкою про вплив йонів  $\text{OH}^-$  на анодне розчинення металів [10, 11], однак знаходиться в явному протиріччі із загальноприйнятими уявленнями про активуючий вплив на анодний процес гідроксидних йонів [4—9].

До досить несподіваних висновків приводить розгляд результатів, представлених на рис. 2. Особливістю серії показаних на цьому рисунку поляризаційних кривих є те, що вони отримані в розчинах з різним рН, але з однаковою кількістю сульфат-йонів. Граничний струм розчинення заліза в цьому випадку практично не залежить від активності водневих йонів. Це є свідченням того, що виявлений на рис. 2 ріст граничного

струму в міру підкислення розчину не пов'язаний зі зміною кислотно-основних властивостей електродів, а обумовлений збільшенням кількості сульфат-йонів. Таким чином, сукупність даних, наведених на рис. 1 і 2, ставить під сумнів визначальну роль в анодному процесі як гідроксидних йонів, так і протонів (принаймні, у розглянутій тут області рН). Вміст протонів у розчинах впливає, природно, на швидкість спряженої катодної реакції сумарного процесу корозії заліза в досліджуваних середовищах. Інтенсифікація реакції виділення водню в міру підвищення кислотності електролітів є причиною зсуву у позитивному напрямку корозійного потенціалу і, отже, зсуву у тому ж напрямку початкових ділянок поляризаційних кривих. А такий зсув, як нами вже було показано раніше [10, 11], може привести до не зовсім коректного висновку про існування позитивних порядків анодного розчинення металів за йонами  $\text{OH}^-$ .

Для пояснення отриманих результатів запропонована схема йонізації заліза, в якій передбачається безпосередня участь аніонів сульфату у відповідності з рівнянням:



в якому  $\text{Fe}^{2+}\text{SO}_4^{2-}$  і  $[\text{FeSO}_4]$  можна уявити як лабільні сполуки (комплекси, йонні пари), що можуть існувати та переміщуватись самостійно. Проходження процесу по схемі (1) підтверджується достатньо великими константами стійкості таких лабільних сполук [12]. Рівняння (1) відображає безпосередню участь аніонів в анодному процесі та їх роль у дотриманні закону електронейтральності в усьому об'ємі електроліту. Запропонована схема пояснює залежність граничного струму йонізації від концентрації аніонів електроліту. При відносно невеликих концентраціях аніонів спостерігаються граничні струми, величина яких визначається швидкістю доставки до поверхні анода негативно заряджених частинок (наприклад, йонів  $\text{SO}_4^{2-}$ ). Це підтверджується лінійною залежністю граничного струму від концентрації аніонів, а також тим, що визначені з граничних струмів коефіцієнти дифузії рухомих частинок задовільно співпадають з наведеними в літературі коефіцієнтами дифузії аніонів сульфату.

З рис. 2 видно, що при потенціалі в області початкової ділянки поляризаційних кривих анодний струм буде зменшуватись в міру підкислення розчину, але це падіння не пов'язане зі зни-

женням вмісту  $\text{OH}^-$ -йонів. Його, як вже було визначено, варто пов'язувати зі зсувом корозійного потенціалу та початкової ділянки поляризаційних кривих в результаті інтенсифікації спряженої реакції виділення водню.

Висновок про істотний вплив сульфат-йонів на анодний процес, особливо помітний при значному віддаленні від корозійного потенціалу, важливий як у прикладному, так і в науковому відношенні. З нього випливає, наприклад, що при готуванні серії багатокомпонентних розчинів з різним значенням рН необхідно враховувати, яким чином у міру введення нових порцій кислоти змінюється сумарна концентрація аніонів.

Дослідження анодної поведінки заліза в розчинах соляної кислоти (рН 3) з добавками різних кількостей хлориду натрію (від 0.0001 до 1 М) виявили значний вплив добавок  $\text{NaCl}$  як на величину граничного струму, так і на швидкість йонізації металу при одному й тому ж потенціалі. З отриманих даних виходить, що вплив концентрації хлорид-аніонів проявляється після перевищення його концентрації над протонами у 10 і більше разів. Цей факт потребує окремого вивчення. На нашу думку, виявлені відмінності між сульфатними та хлоридними електролітами можна пояснити різною стійкістю асоціатів катіонів заліза з хлоридними та сульфатними аніонами.

Нами була розглянута можливість появи в умовах проведених експериментів граничного струму завдяки осадженню на поверхні залізного електрода солей заліза (сольової пасивації). При цьому враховувались розчинність сульфату заліза та йонна сила розчинів. Було встановлено, що у вибраних умовах (особливо у випадку розбавлених розчинів) утворення сольового шару продуктів анодного процесу неможливе. Окремими експериментами встановлено, що стаціонарні потенціали та поляризаційні характеристики чистого заліза (вміст основного компоненту 99.93 %) та Армко-заліза не відрізняються від тих, які було одержано на сталі кп08. Тому викладені тут міркування можна розповсюдити і на електроди з таких матеріалів.

Одержані в роботі результати показують, що роль в електродних процесах речовин, які в літературі називаються фоновими електролітами і вводяться у більшості випадків у розчини безконтрольно, необхідно переглядати. Виявляється, такі фонові електроліти, які у більшості випадків вводяться з метою підвищення електропровідності розчинів, можуть істотно впливати

на хід електродного процесу і, отже, не завжди виправдують свою назву "фонові" або "інертні" електроліти.

**РЕЗЮМЕ.** Показано, что в относительно разбавленных кислых растворах на анодных поляризационных кривых железа и его аналогов наблюдается предельный ток, который имеет диффузионную природу. Его величина не зависит непосредственно от pH раствора, а связана с концентрацией присутствующих в растворе анионов. Последнее обстоятельство легло в основу гипотезы о том, что величина предельного тока определяется скоростью доставки к поверхности электрода анионов, которые принимают участие в нейтрализации положительного заряда образованных катионов металла. Предложенная гипотеза предусматривает образование при анодном растворении железа таких лабильных частиц, как ионные пары или катионно-анионные комплексы.

**SUMMARY.** It is shown that in relatively dilute acidic solutions on the polarization curves of iron and its analogues there is a maximum current which has diffusive nature. Size of such maximum current not depends directly on pH of solution, but related to the concentration of presenting anions. The last circumstance underlay hypothesis that the size of maximum current is determined by rate of delivery to the electrode surface of anions, which take part in neutralization of positive charge of metal cations.

Національний технічний університет України "КПІ"

The offered hypothesis foresees formation at anode of such labile particles, as ionic pair or cation-anion complexes.

1. Колотыркин Я.М. // Успехи химии. -1962. -**31**, № 2. -С. 323—335.
2. Колотыркин Я.М., Попов Ю.А., Алексеев Ю.В. // Электрохимия. -1973. -**9**, № 5. -С. 629—634.
3. Флорианович Г.М. // Коррозия и защита от коррозии (Итоги науки и техники). -Т. 6. -М.: ВИНТИ, 1978. -С. 136—179.
4. Подобаев А.Н., Кривохвостова О.В. // Защита металлов. -2002. -**38**, № 4. -С. 375—378.
5. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. Введение в электрохимическую кинетику. -М.: Высш. шк., 1975.
6. Решетников С.М., Рылкина М.В. // Защита металлов. -2001. -**37**, № 5. -С. 517—520.
7. Плетнев М.А., Морозов С.Г., Решетников С.М. // Там же. -2002. -**38**, № 3. -С. 254—260.
8. Лазоренко-Маневич Р.М., Соколова Л.А., Крючкова Г.Т. // Электрохимия. -2002. -**38**, № 3. -С. 333—339.
9. Плетнев М.А., Морозов С.Г., Алексеев В.П. // Защита металлов. -2000. -**36**, № 3. -С. 232—238.
10. Ткаленко Д. А., Ткаленко М.Д., Бик М.В., Присяжний В.Д // Доп. НАН України. -2003. -№ 2. -С. 155—159.
11. Бик М.В., Ткаленко Д.А., Ткаленко М.Д. // Вопросы химии и хим. технол. -2002. -№ 4. -С. 85—88.
12. Антропов Л.И. Теоретична електрохімія. -Київ: Либідь, 1993.

Надійшла 29.03.2006