

нах сульфатної кислоти. Виявилось, що всі ефекти, пов'язані з формуванням на електроді малорозчинного продукту, тут повністю відсутні, оскільки кислота сіль з аніоном HSO_4^- за визначенням є розчинною, а з аніоном SO_4^{2-} не може бути утворена молекулярна форма.

РЕЗЮМЕ. Исследовано влияние различных факторов на кинетику процессов электроокисления катионов Cr^{3+} и восстановления образующихся при этом продуктов. Определен порядок реакции $\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ по ионам Cr^{3+} : в растворах 2 М HClO_4 с небольшим содержанием Cr^{3+} (<0.05 М) $p=2$, а при $[\text{Cr}^{3+}] > 0.05$ М — $p=1$. Предложен детальный механизм перехода $\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. Показано, что процесс электроокисления катионов Cr^{3+} протекает через стадию образования биядерных оксокомплексов хрома, а одним из наиболее стабильных полупродуктов является малорастворимое соединение $(\text{CrO}^{3+})(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})(\text{ClO}_4^-)$.

SUMMARY. The influence of different factors on kinetics of electrooxidation processes of Cr^{3+} -cations and reduction of generated products has been investigated. The order of reaction $\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ on Cr^{3+} -ions has been determined: for 2 M solution of HClO_4 with low content of Cr^{3+} -ions (<0.05 M) $p=2$, in the case of $[\text{Cr}^{3+}] > 0.05$ M $p=1$. The detailed mechanism of reaction $\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ has been suggested. It has been shown

that the process of electrooxidation of Cr^{3+} -cations runs through the stage of formation of bivalent chromium oxocomplexes and one of the most stable intermediate is poorly soluble compound $(\text{CrO}^{3+})(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})(\text{ClO}_4^-)$.

1. Варгальок В.Ф., Лошкарев Ю.М., Стец Н.В. // Электрохимия. -1989. -**25**, № 7. -С. 992—994.
2. Варгальок В.Ф., Стец Н.В., Лошкарев Ю.М. // Укр. хим. журн. -1990. -**56**, № 2. -С. 146—150.
3. Ванилов Ф.И., Величенко А.Б., Лобода С.М. и др. // Электрохимия. -1988. -**24**, № 6. -С. 855—858.
4. Данилов Ф.И., Величенко А.Б., Лобода С.М. и др. // Там же. -1989. -**25**, № 2. -С. 257—259.
5. Эрдей-Груз Т., Шафарик И. // Тр. IV совещ. по электрохимии. -М.: Изд-во АН СССР. -1959. -С. 263—271.
6. Фрумкин А.Н., Каганович Р.М., Яковлева Е.В., Соболев В.В. // Докл. АН СССР. -1961. -**141**. -С. 1416—1419.
7. Варгальок В.Ф., Борщевич Л.В., Стец Н.В. // Вісн. Дніпропетров. ун-ту. Хімія. -1998. -Вип. 3. -С. 104—111.
8. Котик Ф.И. Ускоренный контроль электролитов, растворов и расплавов. -М.: Машиностроение, 1977.
9. Электрохимия: Прошедшие тридцать и будущие тридцать лет / Под ред. Г. Блума и Ф. Гутмана: Пер. с англ. -М.: Химия, 1982. -С. 57—85.
10. Варгальок В.Ф., Борщевич Л.В., Холод Я.А. // Вісн. Дніпропетров. ун-ту. Хімія. -2003. -Вип. 9. -С. 3—8.

Дніпропетровський національний університет

Надійшла 05.06.2006

УДК 544.6

В.В. Джелали, С.В. Нестеренко

МЕХАНИЗМ АНОМАЛЬНОГО РАСТВОРЕНИЯ СТАЛЕЙ

Измерены вольт-амперные зависимости, частотные спектры импеданса, зависимости $ReZ=f(E)$ и $-ImZ=f(E)$ для межфазных границ стали 12X18H10T в 4 М H_2SO_4 при температуре 298 К и стали 10X20H9Г6, легированной x % иттрия в 1 М H_2SO_4 при 298 и 333 К. Установлено, что в этих системах аномальное растворение стали при катодных потенциалах происходит по механизму, подобному механизму Кабанова–Бурштейн–Фрумкина. Представлено доказательство образования на его первой электрохимической стадии одновалентных ионов железа, соответствующих переходам $\text{Fe}_{ads} - \bar{e} \leftrightarrow \text{Fe}_{ads}^+$. Показано, что активация этого механизма обусловлена восстановлением гидроксоний-ионов по параллельному маршруту на адатомах Fe_{ads} по механизму $\text{Fe}_{ads} + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{Fe}_{ads}^+ + \text{H} + \text{H}_2\text{O}$. Анализ зависимостей $ReZ=f(E)$ и $-ImZ=f(E)$ позволил рассчитать стандартные токи обмена j_0 на межфазных границах 12X18H10T в 4 М H_2SO_4 при 298 К и 10X20H9Г6 + x % Y в 1 М H_2SO_4 при температурах 298 и 333 К.

Одной из основных задач изучения механизмов растворения металлов является создание сталей и сплавов с заданной высокой стойкостью к растворению в агрессивных средах [1]. ОЖЕ-спектроскопия [2], ядерная резонансная спектроскопия

[3], модуляционная микроскопия [4] и т.п. позволили расширить наши представления об этих процессах. Несмотря на это, получить общую картину растворения сталей и сплавов не удалось, имеются только разрозненные фрагменты ее. Такое по-

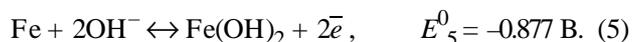
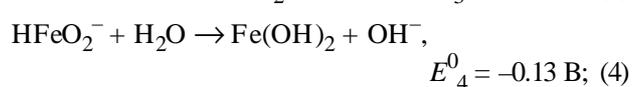
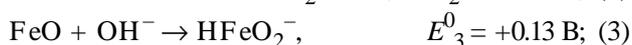
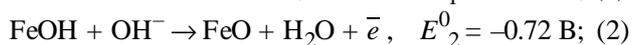
© В.В. Джелали, С.В. Нестеренко, 2007

ложение вещей объясняется как некорректностью подготовки чистоты электродов и растворов для проведения экспериментов, неадекватной постановкой экспериментов, так и различными не совсем удовлетворительными трактовками механизма растворения металлов и сплавов в агрессивных средах, частично подытоженными в монографии [5].

Цель настоящей работы — анализ электрохимических экспериментальных данных, полученных методом импедансной спектроскопии при анодных и катодных перенапряжениях в зоне “аномального” растворения.

На межфазных границах 12X18H10T в 4 М H_2SO_4 при 298 К и 10X20H9Г6, легированной x % иттрия (Y) в 1 М H_2SO_4 при 298 и 333 К, измеряли зависимости $C=f(E)$ и $R=f(E)$. Электроды поляризовали от потенциостата П 5827 М при определении импеданса мостом Р-5021. Емкость (C), сопротивление (R) и ток (j) регистрировали одновременно. Подготовку и электрополировку электродов проводили, как в работе [6].

Линейные участки на экспериментальных кривых между реактивной компонентой импеданса $-ImZ_\omega = 1/\omega C$ и потенциалом E для межфазной границы полупроводник—раствор электролита (рис. 1) экстраполируются независимо от частоты, на которой проведены измерения, в одну и ту же точку на оси потенциалов. Этой точке на оси E соответствует стандартный потенциал реакции [7, 13]:



Этот экспериментальный факт указывает на то, что для межфазной границы 12X18H10T в 4 М H_2SO_4 при температуре 298 К реализуется механизм растворения подобный, но не тождественный механизму Кабанова–Бурштейн–Фрумкина, предложенному ими для щелочных растворов [7].

В работах Колотыркина и Флорианович и других [8, 9] показано, что растворение Fe, Ni, Cr и Al и различных сталей в кислых средах в катодной области потенциалов происходит с постоянной скоростью. Авторы этих работ приходят к выводу, что механизм катодного аномального

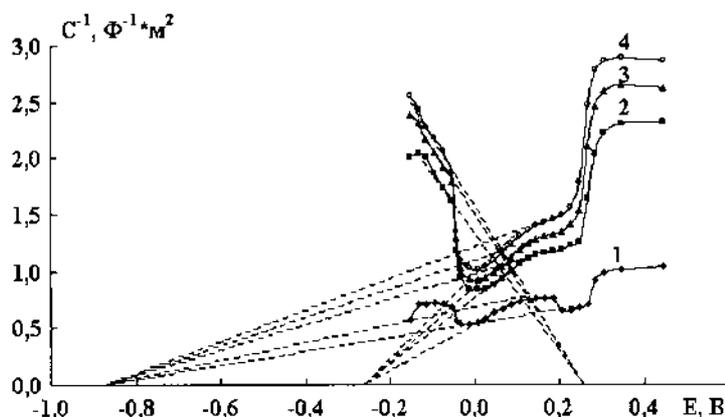


Рис. 1. Зависимости $C^{-1} = f(E)$ для межфазной границы 12X18H10T в 4 М H_2SO_4 при 298 К и различных частотах переменного тока: 1 — 22; 2 — 220; 3 — 820; 4 — 2200 Гц.

растворения является химическим, о чем свидетельствует постоянство скорости растворения этих металлов [8]. Это предположение не соответствует полученным нами данным.

Рассматриваемая зависимость $-ImZ_\omega = f(E)$ в некотором диапазоне E линейна. Поскольку при последовательном соединении активная составляющая импеданса ReZ_ω (сопротивление переноса заряда) растворения металла связана с его реактивной составляющей $-ImZ_\omega$ в точке максимума годографа импеданса соотношением (рис. 2)

$$ReZ_{\omega_{max}} = -ImZ_{\omega_{max}} = 1/\omega_{max}C, \quad (6)$$

то в некотором диапазоне частот ω , несильно отличающихся от ω_{max} , между активной и реактивной составляющими импеданса существует связь $-ImZ_\omega = f(ReZ_\omega)$. Так как экспериментальные зависимости $-ImZ = f(E)$ в некотором диапазоне частот линейны:

$$-ImZ_a = f(\eta_a) = f(E - E^0), \quad (7)$$

то следует ожидать и для активных составляющих

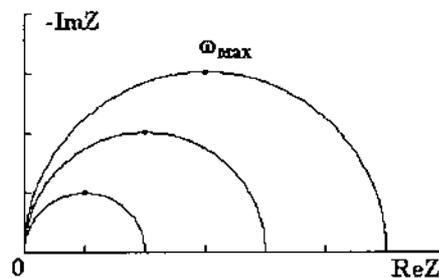


Рис. 2. Комплексная диаграмма Арганда $-ImZ = f(ReZ)$, демонстрирующая связь $\omega_{max} = (C \cdot ReZ)^{-1}$ в точке максимума годографов импеданса.

импеданса зависимость:

$$ReZ_a = f'(\eta_a) = f''(E - E^0), \quad (8)$$

что и подтверждается дополнительно полученными экспериментальными данными для электрода из стали 10X20H9Г6, легированной $x\%$ Y в 1 М H_2SO_4 при 298 К (рис. 3, б). Эти прямые и реактивные компоненты импеданса $-ImZ$ (рис. 3, а) с достаточной степенью точности экстраполируются, как и для стали 12X18H10Т, в ту же точку на оси потенциалов, координата которой равна стандартному потенциалу для механизма (5) [7].

При повышении температуры до 333 К механизм растворения 10X20H9Г6 претерпевает изменения и, хотя линейная зависимость между $-ImZ = f(E - E^0)$ сохраняется, теперь при различном содержании иттрия в стали прямые экстраполируются в точку на оси E , равную -0.250 В.

Аналогичное поведение составляющих импеданса было обнаружено Овчаренко и Вьет-Ба [10] для анодноокисленных циркония, титана, ниобия и железа в 1 М H_2SO_4 при анодных потенциалах в области их пассивности. Это позволяет записать для парциальной плотности тока такой границы закон Ома в виде:

$$j_0 = \eta_a / ReZ_a = \Delta(E - E^0) / \Delta(ReZ - ReZ'), \quad (9)$$

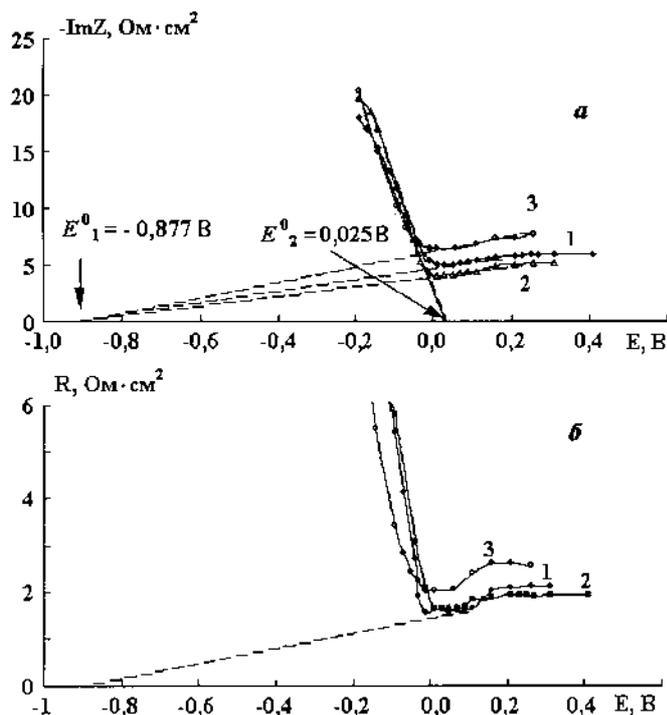
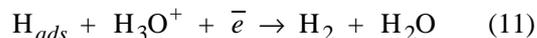
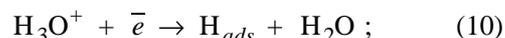


Рис. 3. Зависимости $-ImZ = f(E)$ (а) и $ReZ = f(E)$ (б) для межфазной границы 10X20H9Г в 1 М H_2SO_4 при 298 К при легировании иттрием: 1 — 0; 2 — 1; 3 — 2 % Y. $f = 820$ Гц.

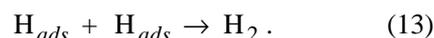
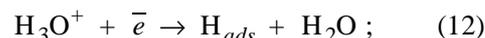
где перенапряжение η_a отсчитано от стандартного потенциала этой же электрохимической реакции.

При расчете парциальной плотности тока j_a механизма (5) оказывается, что эта величина не зависит от приложенного к межфазной границе анодного перенапряжения и является константой. Отсюда следует, что скорость растворения полупроводника при катодных потенциалах является постоянной. Так как суммарная реакция (5) является электрохимической, то она характеризуется при стандартном потенциале стандартным током обмена. В рассматриваемом нами случае оказывается, что ток обмена j_0 равен парциальной анодной плотности тока j_a при потенциалах положительней -0.8 В.

Как же происходит активация так называемого аномального растворения железа в сильно кислой среде на обычных и полупроводниковых электродах? Известно, что на катоде разряд ионов водорода протекает через последовательный механизм разряд — электрохимическая десорбция:



либо через последовательный механизм разряд — рекомбинация:



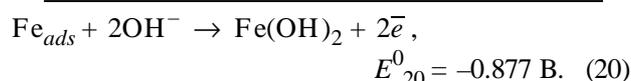
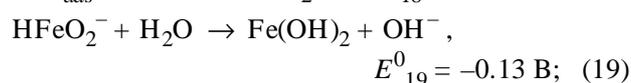
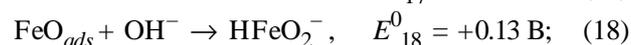
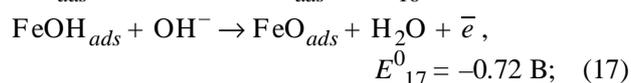
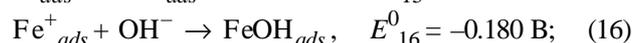
Если предположить, что протекание анодной электрохимической реакции растворения полупроводника вызвано разрядом окисленной формы, то получается следующая картина. На поверхности полупроводника при рассматриваемых потенциалах имеется достаточное количество адатомов Fe_{ads} . Гидроксоний-ионы, восстанавливаясь на отрицательно заряженной кристаллической поверхности полупроводникового электрода по стадиям (10), (11), дополнительно по параллельной стадии отбирают электроны у адатомов Fe_{ads} , вышедших из кристаллической решетки стали:



Этот маршрут катодного выделения водорода при определенных энергетических условиях на границе сталь—раствор может быть преобладающим.

Образовавшиеся ионы Fe_{ads}^+ не могут напрямую диффундировать в раствор электролита, так как силы кулоновского притяжения между ними и сильно отрицательно заряженной поверхностью электрода очень велики. Ионы Fe_{ads}^+

все время остаются в плотной Гельмгольцевской части ДЭС. Большая часть адионов Fe^+_{ads} сразу же восстанавливается по механизму $Fe^+_{ads} + e^- \rightarrow Fe_{ads}$ участвуя в электрокаталитическом круговом процессе, и выполняет функцию катализатора. Локальный микроскопический заряд Гельмгольцевской плотной части ДЭС для этого процесса осциллирует. С такой же высокой частотой осциллирует локальная микроскопическая электронная плотность плотной части ДЭС. В то же время макроскопическая электронная плотность ДЭС остается постоянной. Оставшаяся часть адионов Fe^+_{ads} образует гидроокиси железа, которые в дальнейшем выводятся в раствор по побочным стадиям, тождественным последним 3 стадиям механизма [7]. Вследствие этого параллельный маршрут разряда ионов гидроксония протекает по мостиковому механизму, в качестве которого выступают адатомы Fe_{ads} . Адионы Fe^+_{ads} никогда не покидают плотную часть ДЭС и вследствие этого не могут быть зафиксированными ни одним химическим методом анализа. Поэтому вместо реакционного механизма [7], указанного выше для щелочных сред при катодном выделении водорода, имеет место следующий механизм аномального растворения полупроводника в кислых средах:



Необходимо подчеркнуть, что существование одновалентных ионов Fe^+ до сих пор не было экспериментально доказано. Впервые гипотетическая частица Fe^+_{ads} использовалась Марковичем при теоретических термодинамических расчетах стандартных потенциалов различных предположительных электродных процессов, протекающих на Fe-электроде в кислой среде [11]. В реакционных схемах электродных стадий ионизации железа Кеддам, Маркович, Лоренц использовали их как гипотетические частицы [11—13]. Механизм, установленный нами для растворения железа в кислых средах, отличается от механизма, полу-

ченного в работе [7], тем, что содержит вместо стадии (1) две стадии — электрохимическую стадию образования адиона Fe^+_{ads} (15) и последующую стадию взаимодействия его с гидроксильным ионом (16). Стандартная ЭДС для него является суммой:

$$E^0_{20} = 1/2E^0_{15} + 1/2E^0_{16} + 1/2E^0_{17} + E^0_{18} + E^0_{19} = -0.877 \text{ В}. \quad (21)$$

Анализ зависимостей $ReZ=f(E)$ и $-ImZ=f(E)$ позволил рассчитать стандартные токи обмена j_0 , соответствующие переходу Fe_{ads}/Fe^+_{ads} . Для межфазной границы стали 12X18H10T в 4 М H_2SO_4 при 298 К ток обмена стадии (14) равен $0.023 \text{ А}\cdot\text{см}^{-2}$, а для межфазной границы стали 10X20-Н9Г6, легированной 2 % Y в 1 М H_2SO_4 при 298 К, он равен $0.0093 \text{ А}\cdot\text{см}^{-2}$.

Большинство исследователей придерживаются мнения, что на поверхности железного или стального электродов образуются адсорбированные молекулы $FeOH_{ads}$. Эта идея, каталитический механизм и экспериментальное подтверждение его принадлежат Хойслеру [14]. Речь идет об образовании на первой стадии анодного процесса молекул $FeOH_{ads}$ при электрохимическом взаимодействии атомарного железа кристаллической решетки с OH^- -ионами. Как показал Козин в работе [15], этот механизм вводится для того, чтобы согласовать экспериментальные данные с теорией замедленного разряда. Аналогичные представления характерны для работ Бокриса [16], Кабанова и Фрумкина [7].

Колотыркин и Лазаренко-Маневич, основываясь на данных по электроотражению света от железного электрода при катодных потенциалах, в отличие от Хойслера приходят к выводу, что в процессе образования $FeOH_{ads}$ исключительную роль играет адсорбированная вода. Она образует поверхностный комплекс с переносом заряда (ПКПЗ)— $[Fe(H_2O)^{q+}_{ads}(PA)_m]$, где PA — акцептор протонов, q — зависящее от E значение частичного переноса заряда при адсорбции воды ($q < 0$) [17]. На самом деле конфигурация ПКПЗ + $q\bar{e}$ представляет собой не что иное, как промежуточный активированный комплекс, введенный в теории абсолютных скоростей реакций. Как можно видеть из этой работы, о наличии реальной частицы Fe^+_{ads} и здесь речь не идет.

Экспериментальный факт протекания электродного процесса растворения сталей через стадию образования адатомов Fe_{ads} и одновалентных адионов Fe^+_{ads} установленный нами и обоснован-

ный теоретически, нашел однозначное подтверждение в проведенных нами экспериментах. Полученная картина растворения высоколегированных сталей и сплавов ведет к пересмотру базовых представлений о механизмах таких процессов [7—9]. В отличие от работ [8, 9] аномальное изменение зависимостей $C^{-1} = f(E)$ и $-ReZ = f(E)$ в некотором диапазоне частот переменного тока, а следовательно, и зависимости $-ImZ = f(E)$ в водных растворах электролита с $pH < 7$ обусловлено реакционным механизмом (15)—(19), а не химическим растворением стали или электрохимическим механизмом образования ПКПЗ. Экспериментальное подтверждение этого механизма, представленное нами выше, в то же время является первым однозначным подтверждением существования одновалентных адионов железа.

РЕЗЮМЕ. Вимірено вольт-амперні залежності для міжфазної межі 12X18H10T—4 M H₂SO₄ при 298 K і 10X20H9Г6 + x% Y—1 M H₂SO₄ при 298 і 333 K при різному вмісті Y у поверхневому шарі електрода. У цих же системах визначено частотні спектри імпедансу та залежності $ReZ=f(E)$ і $-ImZ=f(E)$. Знайдено, що в цих системах аномальне розчинення сталі при катодних потенціалах відбувається за механізмом, подібним до механізму Кабанова—Бурштейн—Фрумкіна. Вперше експериментально встановлено присутність на його першій електрохімічній стадії одновалентних йонів заліза відповідно до переходу Fe_{ads}^+/Fe_{ads}^+ . Показано, що активація цього механізму обумовлена відновленням гідроксоній-йонів по паралельному маршруту на адатомах Fe_{ads}^+ по механізму $Fe_{ads}^+ + H_3O^+ \rightarrow Fe_{ads}^+ + H + H_2O$. Аналіз залежностей $ReZ=f(E)$ і $-ImZ=f(E)$ дає можливість розрахувати стандартні токи обміну j_0 міжфазних меж 12X18H10T—4 M H₂SO₄ при 298 K і 10X20H9Г6 + x% Y—1 M H₂SO₄ при 298 і 333 K.

SUMMARY. Voltage-current characteristics have been measured for interphase boundary 12X18H10T/H₂SO₄—4 M at 298 K and 10X20H9Г6 + x% Y/H₂SO₄—1 M at 298 and 333 K with different content of Y in the surface layer of electrode. For these systems, frequency spectra of impedance and dependences $ReZ=f(E)$ and $-ImZ=f(E)$ have been measured. It was ascertained that anomalous dissolution of steel in these systems at cathode potentials takes place by mechanism similar to one of Kabanov—

Burshtein—Frumkin. For the first time, formation of one-valent ions which correspond to transition Fe_{ads}^+/Fe_{ads}^+ was experimentally determined at its first electrochemical stage. It was ascertained that activation of this mechanism is governed by reconstruction of hydroxonium ions at adatoms Fe_{ads}^+ in parallel path by mechanism $Fe_{ads}^+ + H_3O^+ \rightarrow Fe_{ads}^+ + H + H_2O$. Analysis of dependences $ReZ=f(E)$ and $-ImZ=f(E)$ allowed to calculate standard exchange currents j_0 on interphase boundaries 12X18H10T/H₂SO₄—4 M at 298 K and 10X20H9Г6 + x% Y/H₂SO₄—1 M at 298 and 333 K.

1. *Томашов Н.Д., Чернова Г.П.* Теория коррозии и коррозионностойкие конструкционные сплавы. - М.: Металлургия, 1986.
2. *Олефьорд И., Эльфитрём В.* // Защита металлов. -1984. -**20**, № 4. -С. 515—520.
3. *Рыльников Б.С., Любецкая Л.В., Ющук С.И., Юрьев С.А.* // Там же. -1989. -**25**, № 2. -С. 250—256.
4. *Лазоренко-Маневич Р.М., Соколова Л.А., Колотыркин Я.М.* // Электрохимия. -1984. -**20**, № 10. -С. 1353—1356.
5. *Решетников С.М.* Ингибиторы кислотной коррозии металлов. -Л.: Химия, 1986.
6. *Джелали В.В.* // Вестн. Львов. ун-та. Сер. Хим. -Львов. -2002. -Вып. 42. -Ч. 2. -С. 32—35.
7. *Kabanov B., Burstein R., Frumkin A.* // Disc. Faraday Soc. -1947. -**1**. -P. 259.
8. *Колотыркин Я.М., Флорианович Г.М.* / Итоги науки и техники. Электрохимия. -1971. -**7**. -С. 5—35.
9. *Флорианович Г.М.* Сер. коррозия и защита от коррозии. -М.: ВИНТИ, 1978. -**6**. -С. 136—179.
10. *Овчаренко В.И., Ле Вьет-Ба.* // Электрохимия. -1973. -**9**, № 11. -С. 1618—1623.
11. *Markovic T.* // Electrochim. Acta. -1981. -**26**, № 6. -P. 735—745.
12. *Keddum M, Mattos O., Takenouti H.* // J. Electrochem. Soc. -1981. -**128**, № 2. -P. 257—274.
13. *Schweickart H., Lorenz W., Friedburg H.* // Ibid. -1980. -**127**. -P. 1693—1701.
14. *Heusler K.E.* // Z. Electrochem. -1958. -**62**, № 5. -P. 582—587.
15. *Козин Л.Ф., Манилевич Ф.Д., Новикова Л.С.* // Укр. хим. журн. -1986. -**52**, № 6. -С. 620—624.
16. *Bockric J.O'M, Genshaw M.A., Brusich V., Wroblowa H.* // Electrochim. Acta. -1971. -**16**. -P. 1859—1894.
17. *Колотыркин Я.М., Лазоренко-Маневич Р.М., Соколова Л.А.* // Докл. АН СССР. -1987. -**295**, № 3. -С. 610—614.

Институт микробиологии и иммунологии
АМН Украины им. И.И. Мечникова, Харьков

Поступила 29.05.2006