

Д. А. Ткаленко, Ю. П. Вишневская, М. В. Бык,  
член-корреспондент НАН Украины В. Д. Присяжный

## Влияние галогенидных ионов на электрохимические и коррозионные свойства железа в кислых электролитах

*Запропоновано і проаналізовано нову модель, що пояснює гальмівний вплив бромід- і йодид-іонів на корозію заліза в кислих розчинах. Показано, що вказані іони сприяють зниженню швидкості корозії завдяки утворенню на поверхні металів шарів з полімерних комплексних сполук.*

До настоящего времени механизм влияния галогенидов на электрохимическое и коррозионное поведение железа остается еще не раскрытым. Хотя уже давно установлено, что введение в растворы серной кислоты даже относительно небольших количеств йодид- и бромид-ионов приводит к значительному снижению анодных токов и торможению коррозионных процессов, в понимании этого явления электрохимии продвинулись недалеко [1]. Наиболее распространенными являются представления о том, что тормозящее влияние галогенидных ионов связано с вытеснением ими адсорбированных гидроксидных ионов, катализирующих анодное растворение металлов. Такое вытеснение связывают с некой специфической адсорбцией галогенидных ионов, природа которой не раскрывается [2–4]. В настоящей работе делается попытка дать альтернативное объяснение ингибирующего действия галогенид-ионов на анодное и коррозионное растворение железа в кислых растворах.

Экспериментальная часть работы состояла в снятии анодных поляризационных кривых на железных электродах (сталь кп08), погруженных в 0,5 моль/л растворы серной кислоты с различным содержанием хлорид-, бромид- и йодид-ионов. Анодно-катодные поляризационные кривые снимали на потенциостате ПИ-50.1 со скоростью сканирования потенциала 1 мВ/с при температуре 20 °С. Перед экспериментами электроды зачищали мелкой наждачной бумагой и “венской известью”. Электродные потенциалы измеряли относительно хлоросеребряного электрода сравнения. В работе они представлены относительно стандартного водородного электрода. Потенциодинамические поляризационные кривые снимали при изменении потенциала от стационарного значения (примерно –0,2 В) сначала в анодном направлении до 0,25 В, а затем без перерыва в катодном направлении от 0,25 В до –0,55 В.

На типичной анодной кривой, обычно получаемой в чистом 0,5 моль/л растворе  $H_2SO_4$ , можно выделить область активного растворения и область предельного тока (рис. 1). В области активного растворения имеет место обратимая ионизация железа с образованием ионов двухвалентного железа. На обратной кривой в области активного растворения обнаруживаются анодные токи, превышающие токи на кривой, снятой в прямом направлении. Это послужило основанием для заключения о том, что при достаточно сильной анодной поляризации пассивирующий слой удаляется и процесс ионизации проходит на чистой поверхности.

После введения в раствор 0,5 моль/л  $H_2SO_4$  относительно небольших количеств NaCl наклон начального участка поляризационной кривой резко увеличивается (в выбранных условиях его значение приближается к 60 мВ/декаду). После достижения потенциала –0,1 В

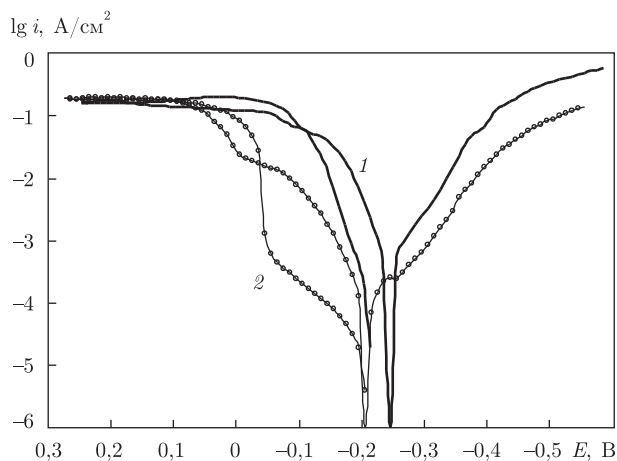


Рис. 1. Анодно-катодные поляризационные кривые, полученные в 0,5 моль/л растворе  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в отсутствие (1) и в присутствии (2)  $3 \cdot 10^{-2}$  моль/л KI

наблюдается заметная активация процесса, о чем свидетельствует излом кривой в этой области потенциалов. В данных условиях наклон имеет не типичные для тафелевских участков значения (от 10 до 20 мВ/декаду). После резкого подъема тока достигается предельный анодный ток, который мало отличается от предельного тока в чистой серной кислоте.

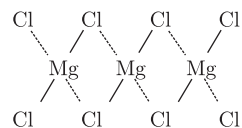
Еще более выраженное влияние на анодное поведение железа оказывает введение в электролит KBr и KI (см. рис. 1). Это влияние проявляется уже при введении галогенидов в количестве на порядок меньшем, чем в случае с NaCl. Начальные участки анодных кривых в присутствии KBr и KI имеют еще больший наклон (в случае KI он достигает значений порядка 200 мВ и более). Однако, как и в случае с NaCl, практически в той же области потенциалов наблюдается активация электрода — заметный рост анодного тока в узком интервале потенциалов. Анализ кривых показывает, что ингибирующее влияние галогенидов на анодный процесс усиливается при переходе от хлоридных к йодидным ионам. Активация электродов происходит примерно при одном и том же потенциале. При больших положительных значениях потенциала во всех случаях устанавливается предельный ток, близкий к получаемому в чистой серной кислоте.

Последний факт можно объяснить относительно просто, если учесть, что величина предельного тока определяется концентрацией и, следовательно, скоростью доставки к поверхности электрода анионов [5, 6]. Затруднения возникают при объяснении характера изменения кинетики процесса в области “активного растворения”. Как уже отмечалось, ранее принималось, что такое снижение обусловлено “специфической адсорбцией” галогенид-ионов и блокировкой адсорбированными анионами активных центров на поверхности металла. Если предположить, что такая адсорбция имеет электростатическую природу, то следовало ожидать обратную зависимость степени влияния от природы аниона. Действительно, анион  $\text{Cl}^-$  имеет более высокую плотность отрицательного заряда по сравнению с анионами брома и йода, поэтому именно хлорид, а не йодид должен был бы лучше адсорбироваться и оказывать наибольшее влияние на кинетику анодного процесса. Обращает на себя внимание еще один интересный факт — активация электрода в определенной области анодных потенциалов. Подобная активация во всех опубликованных работах связывается с десорбцией анионов (см., например, [7, 8]). Это вызывает сомнение, поскольку электростатическая десорбция различных анионов, скорее всего, происходила бы при различных значениях по-

тенциала. Кроме того, в таком случае остаются неясными причины того, почему при смещении потенциала в область более положительных значений должна происходить десорбция отрицательно заряженных частиц.

Кроме “электростатической версии” для пояснения тормозящего влияния анионов (особенно бромид- и йодид-ионов) на процессы анодного растворения металлов подгруппы железа нами проанализировано еще несколько версий. Согласно одной из них, снижение плотности анодного тока после введения йодид-ионов обусловлено образованием на поверхности железа малорастворимых йодидов железа, в частности, соединения  $\text{Fe}_3\text{I}_8$ . Эта версия не выдерживает критики, поскольку среди йодидов железа нами не было найдено соединений, имеющих ограниченную растворимость в водных растворах. Не является убедительным и предположение о том, что в присутствии йодид-ионов на границе раздела металл/электролит может образовываться тонкий слой неэлектропроводного элементарного йода за счет практически полного переноса заряда из сильно поляризуемого иона  $\text{I}^-$  на поверхность металла. Такие представления не согласуются с термодинамикой: не может непосредственно на поверхности железа (восстановителя) формироваться слой йода, обладающего сильными окислительными свойствами. Не согласуется с экспериментальными данными и версия, согласно которой в сернокислых растворах пассивация металла происходит благодаря формированию на поверхности металла элементарной серы в результате восстановления сульфат-ионов йодидом. Действительно, ингибирующий эффект йодид-ионов проявляется не только в сульфатсодержащих растворах, а и в растворах с другим анионным составом. Более вероятным, по нашему мнению, является интерпретация получаемых результатов с использованием информации об образовании на поверхности железа соответствующих оксидогалогенидных соединений.

Известно, что после смешения порошкообразного оксида магния с водными растворами соляной кислоты или хлорида магния полученная смесь относительно быстро затвердевает, превращаясь в так называемый цемент Сореля [9]. Такое интересное и неожиданное явление обусловлено образованием в этой смеси неорганических координационных полимеров. Согласно [9], в таких полимерах длинные цепи получаются благодаря мостикам  $-\text{O}-\text{Mg}-\text{O}-\text{Mg}-\text{O}-$ . Хлор в соединениях с алюминием, магнием, бериллием проявляет способность связывать два атома металла, давая структуру типа:



Сочетание ковалентных  $(-\text{Mg}-\text{O}-)$  и мостиковых полимерных цепей обеспечивает высокую прочность магнезиального цемента, который широко используется в строительных и отделочных работах.

В рамках теории химического строения комплексных соединений образование жесткой и прочной связи между хлоридными ионами и катионами магния, алюминия, бериллия объясняется тем, что хлорид-ионы являются жестким основанием, а катионы указанных металлов — жесткими кислотами. Именно такое сочетание кислотно-основных свойств компонентов среды в соответствии с принципом Пирсона (теория мягких и жестких кислот и оснований — МЖКО) способствует получению прочного и устойчивого продукта. В соответствии с указанным принципом Пирсона следовало ожидать, что прочные и устойчивые продукты должны образовываться в системе, состоящей из мягкого основания и мягкой

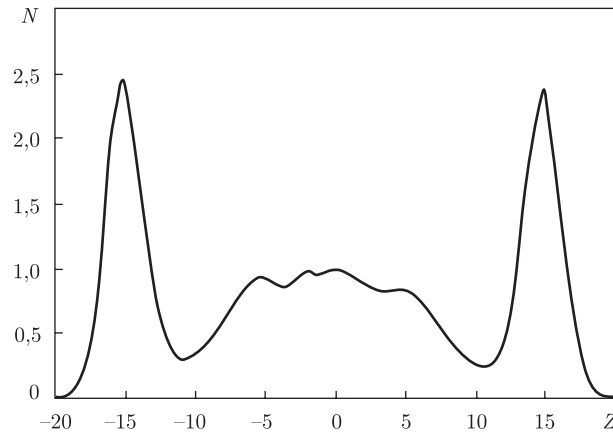


Рис. 2. Профиль распределения йодид-ионов по толщине слоя электролита, содержащем 1,2 моль/л NaI [11]. Свободная поверхность водного раствора перпендикулярна направлению  $Z$ . Остальные пояснения в тексте

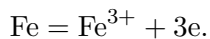
кислоты. Ионы йода относятся к группе весьма слабых оснований, ионы двухвалентного железа — к группе слабых кислот. Поэтому в смеси, содержащей эти ионы, между ними должна устанавливаться прочная связь, так же как и в смеси, включающей ионы хлора и магния. Роль мостиков, как и в случае цемента Сореля, в такой системе должны выполнять атомы кислорода. В кислых растворах, даже в так называемой области активного растворения на ней присутствует пассивирующая оксидная пленка [10]. Так что ионы кислорода на границе металл/раствор присутствуют. Анионы йода и брома также находятся вблизи поверхности металла в достаточном количестве. Это подтверждается следующими рассуждениями и экспериментальными фактами.

Ингибирующее влияние на коррозионный процесс оказывают весьма малые количества введенных йодид- и бромид-ионов, поэтому возникает вопрос о том, могут ли при таких количествах галогенид-ионов образовываться оксидогалогенидные полимеры. При решении этого вопроса следует иметь в виду, что йодид-ионы (и в меньшей степени бромид-ионы) являются сильно поляризуемыми ионами, имеют низкую плотность заряда и поэтому выталкиваются водными растворами на границы раздела раствор/воздух и раствор/металл. Именно благодаря этому происходит обогащение электролита вблизи поверхности металла галогенидными ионами и здесь достигается требуемая концентрация йодид ионов. Как было показано специальными исследованиями [11], при введении в водный раствор даже небольших количеств йодида концентрация последнего вблизи границы раздела электрод/раствор может достигать весьма высоких значений. Авторы работы [11] не ограничились общими соображениями о выталкивании сильно поляризуемых частиц на границу раздела, а провели достаточно корректные расчеты, результаты которых отражают характер распределения йодид-ионов вблизи границы раствор/воздух. Для одного из случаев такое распределение изображено на рис. 2. Для рассмотрения был взят слой водного раствора толщиной в 40 молекулярных слоев. Границы слоя  $Z = 20$  и  $Z = -20$  контактируют с воздухом. На вертикальной оси рис. 2 отложена относительная величина  $N$ , определяющая количество ионов йодида, находящихся в каждом из молекулярных слоев. Как видно из рисунка, ионы йодида действительно выталкиваются на границу раздела. Подобное выталкивание наблюдается и вблизи границы раствор/металл. Таким образом, на поверхности железного электрода могут достигаться благоприятные условия для взаимодействия

йодид-ионов с оксидами железа и образования полимерных структур, подобных цементу Сореля. Бромидные ионы являются более жестким основанием по сравнению с йодидными ионами, поэтому их взаимодействие с мягкими кислотами (катионами железа) слабее. Этим объясняется тот экспериментальный факт, что введение бромидных ионов оказывает меньшее ингибирующее влияние по сравнению с йодидными ионами.

На поляризационных кривых, полученных в присутствии йодид- и бромид-ионов, наблюдается снижение волны анодного растворения металла и появление плато, которое напоминает предельный ток. Высота плато снижается по мере повышения концентрации галогенид-ионов. Такое влияние галогенид-ионов на форму поляризационной кривой может быть интерпретировано с позиций диффузионной кинетики. Действительно, образованный слой оксидогалогенидного полимера играет роль диффузионного барьера, который затрудняет массоперенос и, соответственно, снижает плотность анодного тока. Слой имеет динамическую природу, т. е. он не является стационарным. В условиях коррозии он нарастает со стороны металла и одновременно растворяется со стороны раствора. В устоявшемся режиме благодаря этим двум процессам толщина слоя остается почти постоянной. При внешней анодной поляризации может происходить разрушение защитного слоя.

После некоторой задержки в росте плотности тока (плато) по мере дальнейшего смещения потенциала в положительном направлении наблюдается относительно быстрый подъем тока. В известной литературе этот подъем связывается с десорбцией ингибитора. Следует, однако, обратить внимание на то, что на железном электроде начало подъема практически не зависит от анионного состава раствора. Интересным является также то, что начало подъема наблюдается, примерно, при потенциалах, при которых становится возможным образование трехвалентных ионов железа по схеме:



(Стандартный потенциал электрода  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}$  составляет  $-0,036$  В относительно н. в. э.). Ионы  $\text{Fe}^{3+}$  обладают свойствами жесткой кислоты, поэтому они не образуют с ионами йода прочных связей. За счет перехода металла в раствор в виде ионов  $\text{Fe}^{3+}$  происходит подтравливание сформированного защитного слоя, что способствует депассивации электрода и росту анодного тока.

Такие представления о механизме влияния галогенидных ионов на процессы ионизации подтверждаются результатами сопоставления ингибирующего действия соответствующих галогенид-ионов. Установлено, что ингибирующее действие усиливается при переходе от галогенида к галогениду в ряду  $\text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$ . Другим аргументом в пользу высказанных предположений является так называемое последствие галогенидных ионов. Такое последствие проявляется в том, что железные электроды, предварительно выдержанные в галогенсодержащих растворах, некоторое время растворяются с пониженной скоростью после перенесения их в растворы кислоты, не содержащие галогениды. Это, прежде всего, указывает на то, что в течение обработки в галогенидсодержащих растворах на поверхности металла образуются пассивирующие слои.

Следует отметить, что способность галогенидных ионов внедряться в оксидные материалы повышается в ряду  $\text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$ . Аналогичным образом изменяется и ингибирующая способность галогенидных ионов. Это может служить дополнительным доказательством достоверности изложенных здесь представлений.

Таким образом, ингибирующее влияние галогенидных ионов нельзя связывать с их обычной (физической, электростатической) адсорбцией или каким-либо специфическим

взаимодействием с корродирующим металлом. Более вероятной является гипотеза, согласно которой замедление процессов ионизации после введения бромид- и йодид-ионов обусловлено формированием защитного слоя из неорганических полимеров, состоящих из атомов железа, кислорода и галогенида. Поскольку закономерности формирования слоистых структур непосредственно связаны с принципом МЖКО, неудивительно, что обнаруженный ингибиторный эффект можно трактовать как с использованием принципа МЖКО, так и на основе учета особенностей строения и свойств слоистых материалов. Какой-либо специфической адсорбции галогенидных ионов в данной работе обнаружено не было. Относительно резкий подъем тока на анодных поляризационных кривых в области потенциалов  $-0,1$  В нецелесообразно представлять как результат десорбции адсорбированных галогенидных ионов. Этот подъем следует связывать с достижением потенциалов, при которых становится возможным прямое окисление железа до его трехвалентных ионов  $Fe^{3+}$ .

1. Решетников С. М. Ингибиторы кислотной коррозии металлов. – Ленинград: Химия, 1986. – 144 с.
2. Колотыркин Я. М., Попов Ю. А., Алексеев Ю. В. Механизм влияния анионов на процесс растворения никеля в кислых растворах // Электрохимия. – 1973. – **9**, № 5. – С. 629–634.
3. Плетнев М. А., Морозов С. Г., Алексеев В. П. Особенность влияния хлорид-ионов на анодное растворение железа в растворах различной кислотности // Защита металлов. – 2000. – **36**, № 3. – С. 232–238.
4. Решетников С. М., Рылкина М. В. Кинетические модели анодного растворения металлов // Там же. – 2001. – **37**, № 5. – С. 517–520.
5. Вишневецкая Ю. П., Ткаленко Д. А., Бук М. В., Рупп В. В. О тафелевских наклонах при анодном растворении железа в сернокислотных электролитах // Там же. – 2008. – **43**, № 5. – С. 90–92.
6. Ткаленко Д. А., Бук М. В., Гарбуз В. М., Вишневецкая Ю. П. Вплив концентрації аніонів на швидкість анодної іонізації заліза у водних розчинах електролітів // Укр. хім. журн. – 2007. – **73**, № 1. – С. 43–48.
7. Флорианович Г. М. Механизм активного растворения металлов группы железа // Коррозия и защита от коррозии: Итоги науки и техники. Т. 6. – Москва: ВИНТИ, 1978. – С. 136–179.
8. Shein A. B., Ivanova O. S., Minkh R. N. The effect of anions on the anodic dissolution of nickel silicide in sulphate electrolytes // Physicochem. processes at the interfaces. – 2008. – **44**, No 1. – P. 38–44.
9. Dehua Deng, Chuanmei Zhang. The formation mechanism of the hydrate phases in magnesium oxychloride cement // Cement and Concrete Research. – 1999. – **29**. – P. 1365–1371.
10. Агладзе Т. Р., Джанибахчиева Н. Р., Колотыркин Я. М. Природа потенциала свежееобразованной поверхности никеля в водных растворах солей никеля // Электрохимия. – 1988. – **24**, № 11. – С. 1443–1449.
11. Archontis G., Leontidis E, Andreou G. Attraction of iodide ions by the free water surface, revealed by simulations with a polarizable force field based on Drude oscillators // J. Phys. Chem. B. – 2005. – **109**. – P. 17957–17966.

НТУ України “Київський політехнічний інститут”  
Межведомственное отделение электрохимической  
энергетики НАН Украины, Киев

Поступило в редакцию 16.04.2009

**D. A. Tkalenko, Yu. P. Vishnevskaya, M. V. Byk,**  
Corresponding Member of the NAS of Ukraine **V. D. Prisyazhniy**

### **The influence of halide ions on electrochemical and corrosive properties of iron in acid electrolytes**

*A new model explaining the inhibitive influence of bromide and iodide ions on the corrosion of Fe in acid electrolyte solutions is offered and analyzed. It is shown that the indicated ions reduce the corrosion rate due to the formation of polymeric complex compounds on the metal surface.*