

# **О ВЛИЯНИИ ГАЛОИД-ИОНОВ НА ПИТТИНГ УГЛЕРОДИСТЫХ СТАЛЕЙ В НЕЙТРАЛЬНЫХ СРЕДАХ**

**Доц. др. Алиева Кулуйпа МУКАШОВНА**

Факультет химии и химической технологии Кыргызского Национального  
Университета

**Султангазиева Токтобюбю ТЮГЕЛЬБЕКОВНА**

Магистрант факультета химии и химической технологии Кыргызского  
Национального Университета

**Проф. др. Бейшен Иманакунович ИМАНАКУНОВ**

Главный Ученый Секретарь Президиума Национальной Академии Наук  
Кыргызской Республики

В статье приведены особенности анодного поведения стали в боратно-буферном растворе в присутствии галоид-ионов, исследованное снятием поляризационных кривых. Предложено предварительное объяснение

наблюдаемой устойчивой «нестационарности» пассивационного процесса.

Полученные результаты являются предпосылкой объяснения механизма анодного наводороживания металлов в присутствии промоторов водорода .

Характерным видом разрушения металлов является питтинговая коррозия железа и его сплавов в нейтральных средах, содержащих агрессивные галоид-ионы. Этому виду коррозии железа и железных сплавов посвящено значительное количество работ. Особое внимание уделяется питтинговой коррозии металлов при наличии в среде промоторов водорода, например, сероводорода. Этот интерес объясняется тем, что коррозия стали в нейтральных сероводородных средах сопровождается наводороживанием и водородной хрупкостью. Сероводород и его

частицы стимулируют процесс наводороживания сталей, однако механизм этого специфического действия до сих пор не вполне ясен. Если наводороживание металлов в катодной области в присутствии сероводорода достаточно полно исследовано, то проникновение водорода в металл (У8А, Ст. 3) при анодных потенциалах, и в том числе положительнее равновесного потенциала выделения водорода, обнаружено впервые в 1986 году [1]. Это явление, вероятно, связано с проявлением отрицательного дифференц-эффекта (ОДЭ), тем не менее, авторы не исключают, что причиной наблюдаемого наводороживания является химическое взаимодействие ионов низшей валентности (например,  $Fe^+$ ), возникающих в сероводородных средах вследствие стадийности окисления металла. Отслаивание сульфидной пленки и оголение ювенильной поверхности металла – известное в теории коррозии как явление «*breckway*» - образуют гальванопары, что и приводит к наводороживанию. Но на поверхности стали в области анодных потенциалов проникновения водорода в металл наблюдается неравномерная питтинговая коррозия, которая также может быть причиной наводороживания.

Ранее при потенциостатическом исследовании смещением потенциала 0,050/1; 5; 15 минут на анодной поляризационной кривой в допассивационной области была обнаружена нестационарная пассивация: снижающийся анодный ток заметно начинает увеличиваться, затем вновь уменьшается, а далее наступает пассивация. Наблюдается некоторая «*осцилляция*» анодного тока [2]. Эта нестационарность пассивации отчетливо определяется при разной скорости смещения потенциала. Максимум пика тока осцилляции соответствует самой высокой скорости развертки (0,050 В/1мин) потенциала во времени. При этом зависимость аналитически контролируемого содержания ионов железа в растворе от потенциала стали проявляет симбатность поляризационной кривой. Но нестационарность, определяемая электрохимически как флуктуации тока на поляризационной кривой, аналитически не обнаружена. Резкое повышение плотности тока в присутствии следов сероводорода (0,3 мМ/л) происходит при -0,200 В.

Известно, что в нейтральных средах, не содержащих галоид-ионы, в присутствии сероводорода также происходит питтингообразование. При этом язвы и питтинги развиваются под слоем сульфидов железа. Отсюда следует, что совместное присутствие  $I^-$ ,  $Br^-$ ,  $Cl^-$  с гидросульфид( $HS^-$ )-ионами должно увеличивать растворение металла. Но анализ литературы показывает, что приоритет питтинга в наводороживании, тем не менее, спорный. В связи с этим представляет интерес исследование анодного поведения стали в присутствии питтингообразующих галоид-ионов в боратном буферном растворе ( $pH=7,0$ ), в котором на стали формируется устойчивая пассивная пленка. Это особенно важно для установления прогнозируемого синергизма совместного действия сероводорода, галоид-ионов и питтинга.

Рассмотрение механизма питтингообразования будет основано на представлениях о нуклеофильном замещении лигандов поверхностного комплекса такими ионами, как:  $OH^-$ ,  $Cl^-$ ,  $HS^-$ ,  $I^-$ ,  $Br^-$  или на концепции комплексообразования локальной депассивации металлов [3].

### ΜΕΤΟΔΙΚΑ ΕΚΣΠΕΡΙΜΕΝΤΑ

Ελεκτροхимическое исследование было проведено методом снятия поляризационных кривых на цилиндрических образцах (мягкая сталь) на потенциостате П-5827М разным способом:

1. На одном электроде:

а) снижением потенциала стали (Ст.3) по 0,050 В/5мин. и 0,050 В/1мин. от катодного (-1,200 В) значения до анодных потенциалов, в случае необходимости поляризационная кривая снята обратным шагом;

б) при -0,650 В (н. в. э.) проведено катодное активирование поверхности электрода в течение 20 минут, а затем по 0,050 В/5мин. и 0,050 В/1мин. тем же шагом, как в (а);

2. Каждое значение зависимости плотности тока от данного потенциала снято на отдельном электроде в течение 1; 5; 10; 15; 20; 25; 30 минут. Но предварительно при -0,650 В (н. в. э.) проведено катодное активирование поверхности каждого электрода в течение 20 минут. Такой способ снятия поляризационных кривых позволяет моделировать отдельный акт взаимодействия.

Измерения проводили в неперемешиваемом электролите. Использована герметическая термостатированная (20 °С) электрохимическая ячейка с разделенными катодными и анодными пространствами. Капилляр Лугина имел диаметр 0,002 м и приближался к исследуемому электроду на расстоянии 0,002 м.

Электродом сравнения служил насыщенный хлорсеребряный электрод (-0,200 В). Потенциал пересчитывался на нормальный водородный электрод.

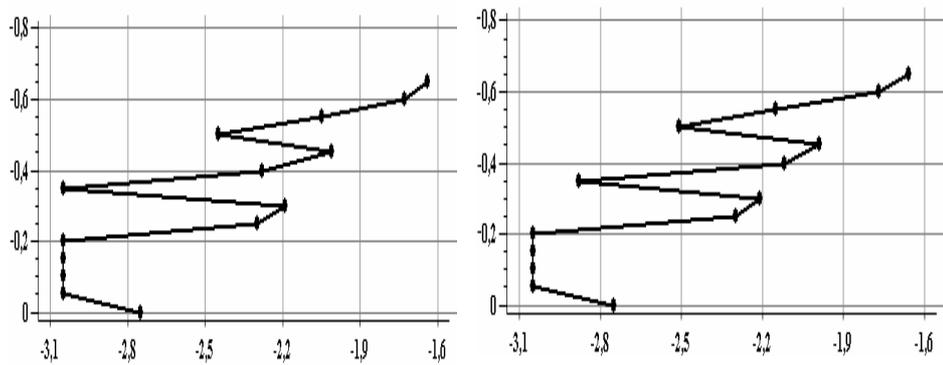
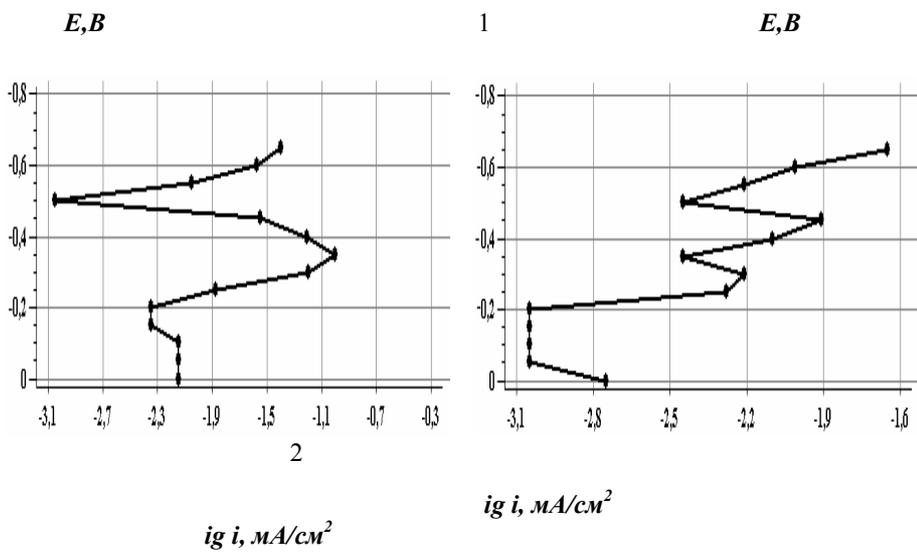
Для проверки достоверности результатов потенциостатических измерений на П-5827М предварительно снята калибровочная кривая на стандартном электрохимическом эквиваленте Э-2.

В качестве рабочего электролита использованы: боратно-буферный раствор (ББР;  $pH = 7,09$ ) и растворы: хлорида натрия, иодида калия, бромида калия; реактивы соответствуют марке «х. ч.»

Экспериментальные данные обработаны математическими методами по программе STATGRAPHICS Plus.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты электрохимических исследований поведения стали представлены на рисунках 1 - 6.



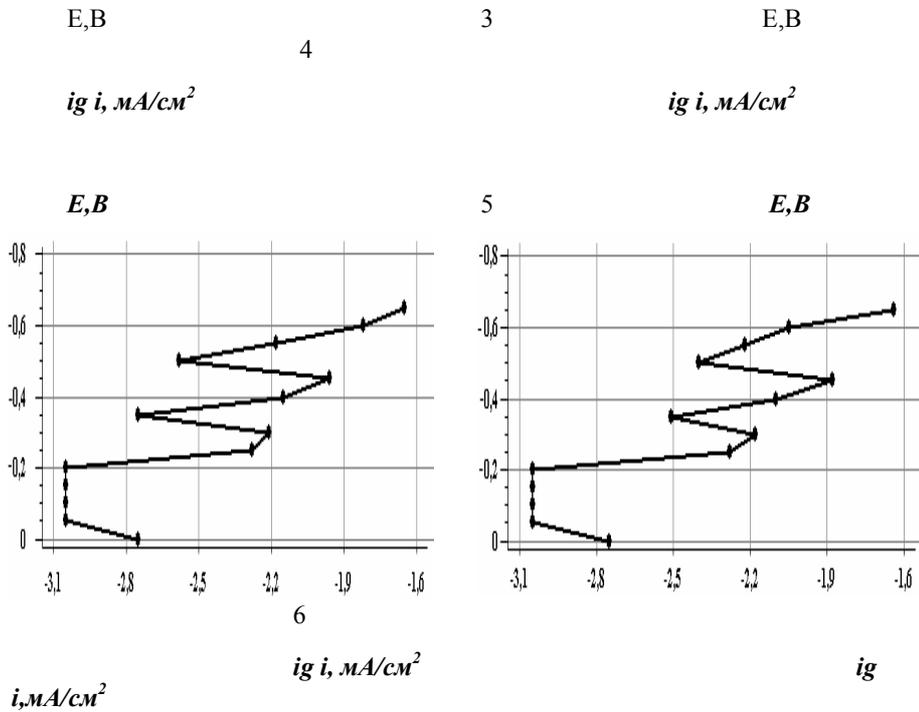
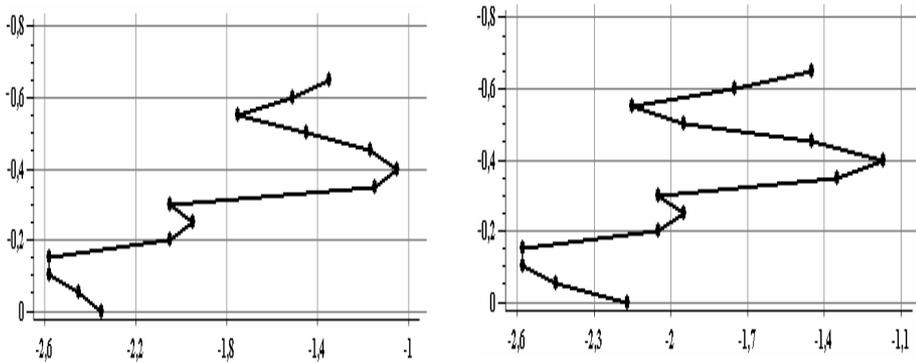


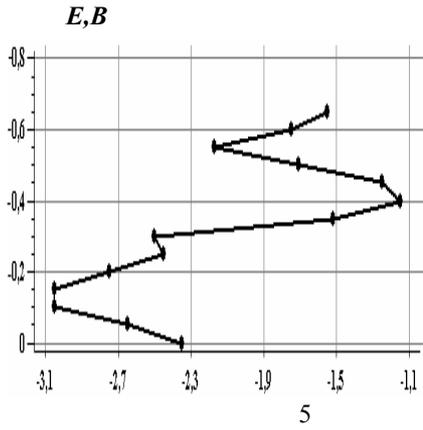
Рис. 1. Анодные поляризационные кривые, снятые на стали (Ст.3) в боратном буферном растворе ( $pH = 7,09$ ) при разном времени экспозиции: 1) 50мВ/1мин.; 2) 50мВ/5мин.; 3) 50мВ/10мин.; 4) 50мВ/15мин.; 5) 50мВ/20мин.; 6) 50мВ/25мин.



*E,B*

4

*ig i, mA/cm<sup>22</sup>*



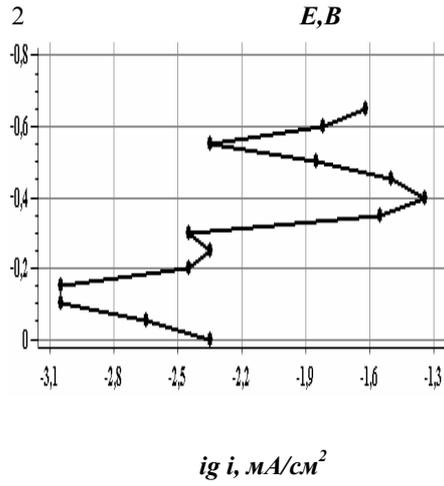
*ig i, mA/cm<sup>22</sup>*

5

1

*E,B*

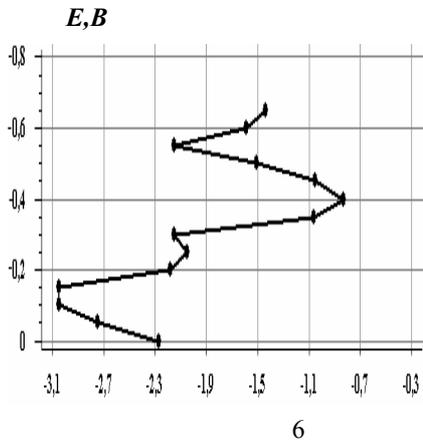
*ig i, mA/cm<sup>2</sup>*



*ig i, mA/cm<sup>2</sup>*

2

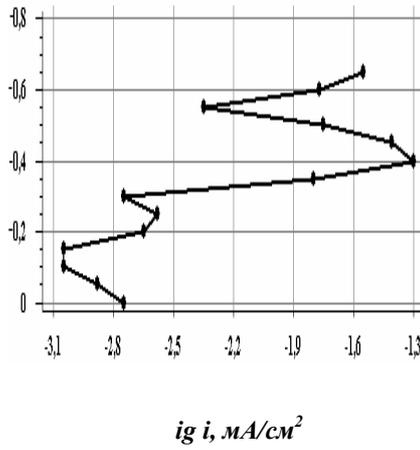
*E,B*



*ig i, mA/cm<sup>2</sup>*

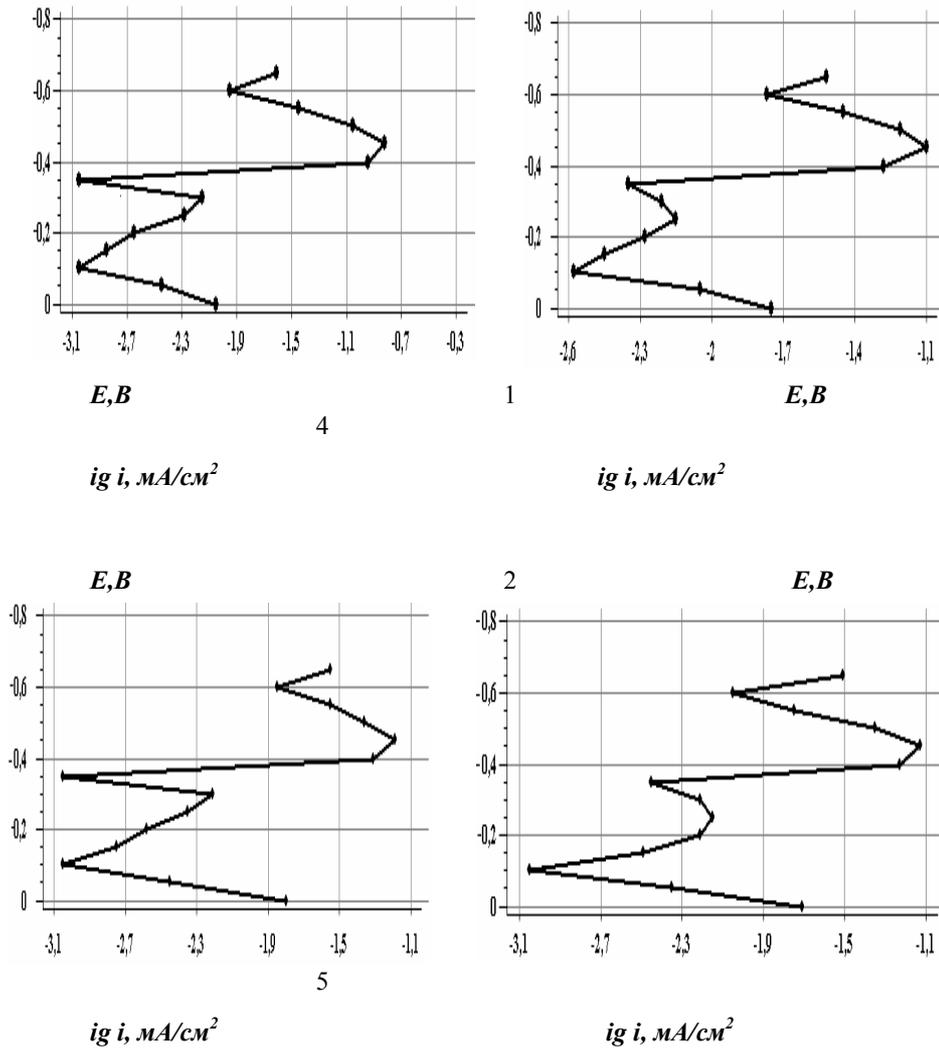
6

3



*ig i, mA/cm<sup>2</sup>*

Рис. 2. Анодные поляризационные кривые, снятые на стали (Ст.3) в боратном буферном растворе ( $pH = 7,09$ ) при разной концентрации  $NaCl$  и разном времени экспозиции: 1) 0,01 М, 50мВ/1мин.; 2) 0,001 М, 50мВ/1мин.; 3) 0,0001 М, 50мВ/1мин.; 4) 0,01 М, 50мВ/5мин.; 5) 0,001 М, 50мВ/5мин.; 6) 0,0001 М, 50мВ/5мин.



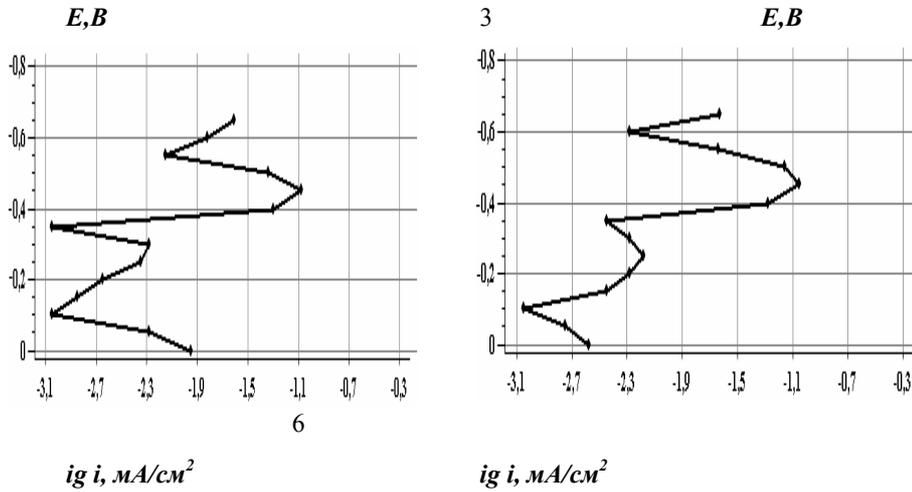
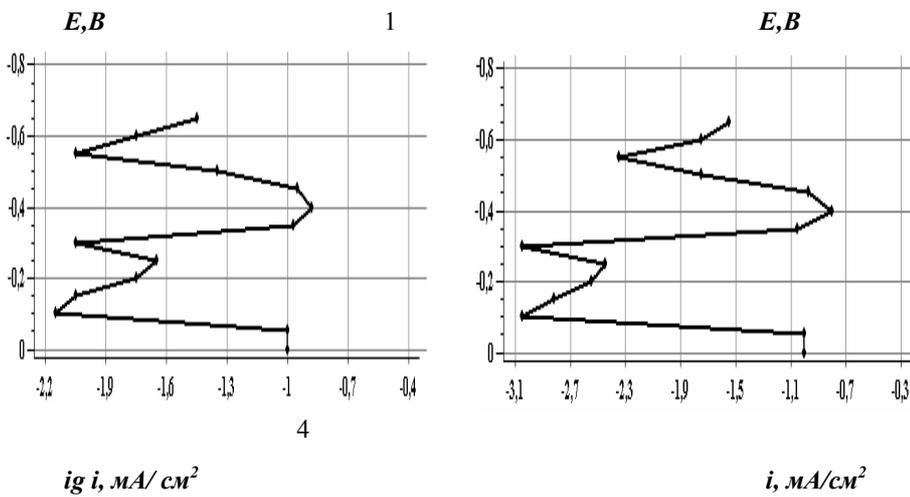


Рис. 3. Анодные поляризационные кривые, снятые на стали (Ст.3) в боратном буферном растворе ( $pH = 7,09$ ) при разной концентрации  $KBr$  и разном времени экспозиции: 1) 0,01 М, 50мВ/1мин.; 2) 0,001 М, 50мВ/1мин.; 3) 0,0001 М, 50мВ/1мин.; 4) 0,01 М, 50мВ/5мин.; 5) 0,001 М, 50мВ/5мин.; 6) 0,0001 М, 50мВ/5мин.



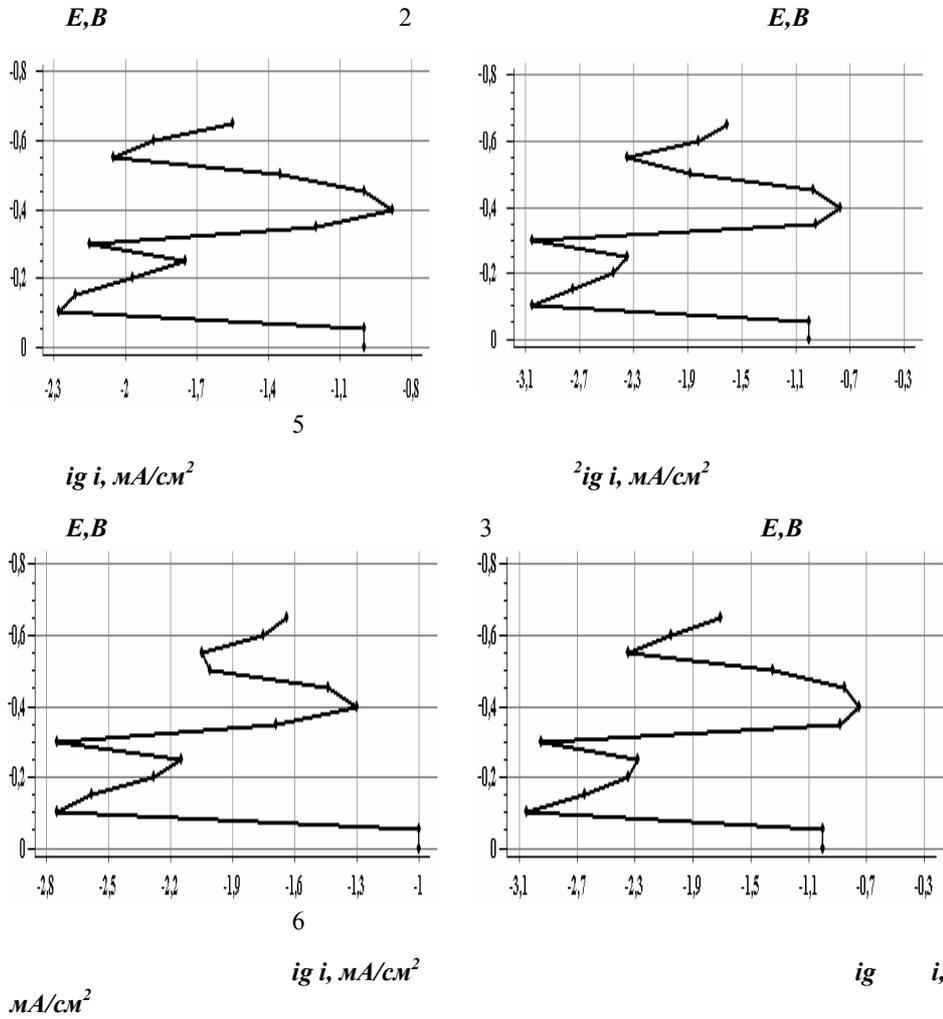


Рис. 4. Анодные поляризационные кривые, снятые на стали (Ст.3) в боратном буферном растворе ( $pH = 7,09$ ) при разной концентрации  $KI$  и разном времени экспозиции: 1) 0,01 М, 50мВ/1мин.; 2) 0,001 М, 50мВ/1мин.; 3) 0,0001 М, 50мВ/1мин.; 4) 0,01 М, 50мВ/5мин.; 5) 0,001 М, 50мВ/5мин.; 6) 0,0001 М, 50мВ/5мин.

На анодной кривой (потенциодинамический режим) наблюдается область анодного пассивирования от  $-0,20$  В до  $-0,050$  В и незначительная область «катодной петли», что соответствует результатам исследования [2]. Однако уже при увеличении времени экспозиции  $0,050$  В/1мин. на анодной кривой область пассивации значительно сужается: от  $-0,200$  В до  $-0,150$  В (рис. 1,1). При увеличении времени экспозиции  $0,05$  В/5мин. на допассивационном участке анодной кривой проявляется нестационарность пассивации: уменьшающийся анодный ток заметно начинает увеличиваться при  $E = -0,350$  В, далее, при  $-0,300$  В, опять начинает уменьшаться, а затем наступает пассивация от  $-0,200$  В до  $-0,050$  В. В области потенциалов от  $-0,350$  В до  $-0,200$  В на анодной кривой наблюдается явная устойчивая «нестационарность» - осцилляция анодного тока, то есть проявляется неустойчивость процесса пассивации. Этот вид осцилляции анодного тока сохраняется при всех значениях времени экспозиции электрода. Однако, следует заметить, что при  $-0,350$  В уменьшение величины тока до минимума происходит при времени экспозиции 10 минут, но далее в течение 30 минут этот ток заметно увеличивается.

В этой области потенциалов (от  $-0,350$  В до  $-0,200$  В), в боратном буферном растворе при  $pH = 7,09$  термодинамически возможен только допассивационный процесс стали, то есть формирование пассивационных пленок. Поэтому эту устойчивую нестационарность пассивации стали можно объяснить кинетикой формирующейся пассивационной пленки. Строго природу «нестационарной» пассивации можно было бы объяснить питтингом, однако визуально на поверхности электрода в этой области питтинг не обнаружен. Если предположить, что формирующаяся пассивационная пленка неустойчива, то в присутствии агрессивных ионов, таких как галоиды, в этой области потенциалов флуктуации тока должны исчезнуть.

Однако, анодная поляризационная кривая в присутствии галоид-ионов различная и отличается от кривой, снятой в боратном буферном растворе.

1. Так, например, в присутствии ионов хлора анодная пассивационная кривая значительно изменяется. Область активного растворения соответствует от  $-0,550$  В до  $-0,400$  В, что на  $0,050$  В отрицательнее этой же области потенциалов стали в чистом боратном буферном растворе (сравните рис.1 и рис. 2). Значение плотности тока максимального растворения стали при  $-0,400$  В, найденная смещением потенциала по  $0,050$  В/1 мин., по мере увеличения концентрации хлора заметно повышается (сравните рис 1,1 и рис 2,1-2,3). При увеличении времени экспозиции до 5 минут значение плотности тока максимального растворения стали при том же ( $-0,400$  В) потенциале выше. Но зависимость увеличения тока от содержания хлора не так резко выражена, как от повышения времени экспозиции.

На допассивационном участке анодной кривой сохраняются замеченные ранее, в чистом боратно-буферном растворе, флуктуации зависимости плотности тока от потенциала - нестационарная пассивация. Однако они обнаружены и в первую минуту экспозиции (рис. 2,1) и, что интересно, на 0,050 В положительнее, чем в чистом боратном буферном растворе. Причем хлор-ионы на значение максимального тока осцилляции не влияют. Угол наклона участка «вторичной» пассивации от  $-0,250$  В до  $-0,150$  В при всех концентрациях хлора один и тот же, что свидетельствует об едином механизме этой стадии. Третья особенность анодной поляризационной кривой стали в присутствии хлор-ионов в боратном буферном растворе – это очень узкая область пассивации от  $-0,150$  В до  $-0,1$  В. Питтинг и визуально, и электрохимически обнаружен на 0,050 В отрицательнее, чем в чистом боратном буферном растворе, что хорошо согласуется с данными работы [3].

2. Стационарный потенциал стали в боратном буферном растворе в присутствии ионов иода равен  $-0,550$  В. В области потенциалов от  $-0,550$  В до  $-0,400$  В наблюдается активное растворение с углом наклона ( $b_a$ )  $0,060$  В, то есть при  $\alpha = 1/2$  - симметричных катодных и анодных процессах, количество электронов при окислении стали равно двум. Заметим, что этот угол на всех анодных поляризационных кривых (рис. 1 – 4) постоянный. Но плотность максимального тока растворения с увеличением концентрации иод-иона изменяется несколько неоднозначно, то есть уменьшается в первую минуту в присутствии  $0,01$  М (рис. 3,1), но в течение остального времени остается неизменной при всех концентрациях (рис. 3).

Природа допассивационного участка в присутствии иода при всех значениях экспозиции электрода одна и та же, поскольку угол наклона этого участка при всех концентрациях иода один и тот же.

Но вместо ожидаемой нестационарной пассивации или пассивации происходит при потенциале  $-0,300$  В активирование, то есть наступает характерное повышение плотности анодного тока при потенциале  $-0,250$  В, затем при  $-0,100$  В наступает заметное снижение плотности тока. При достижении потенциала  $-0,100$  В при всех концентрациях иод-иона и при всех значениях времени экспозиции наступает резкое повышение плотности тока. При потенциале  $-0,100$  В поверхности электрода обнаружен единичный питтинг. Ранее характерная в боратном буферном растворе область пассивации полностью исчезает.

При увеличении концентрации иод-иона плотность тока этого «вторичного» пика заметно уменьшается в первую минуту, а в последующее время не изменяется.

3. В присутствии бром-иона стационарный потенциал (рис. 4,1 - 6) сдвигается в отрицательную область на  $0,100$  В по сравнению с боратным буферным

раствором и равен  $-0,600$  В. Таким образом, можно проследить линейную закономерность зависимости стационарного потенциала и потенциала нестационарной пассивации стали (Ст. 3; 5 мин.) в боратном буферном растворе ( $pH = 7,09$ ) от нуклеофильности ( $-5 - I^I$ ;  $-1,66 - Br^{r-I}$ ;  $-0,015 - Cl^I$ ) галоид-ионов, оцененных  $H$ -константой Эдварса [3]:

$E, B$

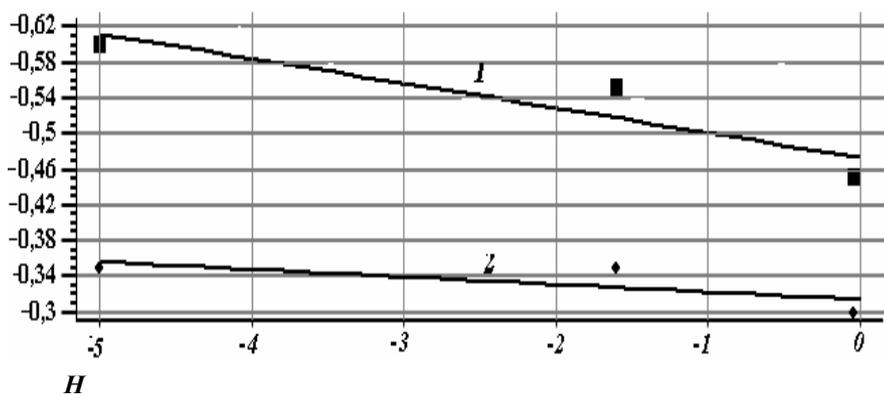


Рис. 5. Зависимости стационарного (кривая 1) потенциала и потенциала нестационарной пассивации стали (Ст. 3; 5 мин.) в боратном буферном растворе ( $pH = 7,09$ ) от  $H$ -константы Эдварса [3] галоид-ионов:  $-5 - I^I$ ;  $-1,66 - Br^{r-I}$ ;  $-0,015 - Cl^I$ .

Смещение потенциала в катодную область происходит в присутствии анионоактивных ПАВ, при этом оно выше, чем больше нуклеофильность иона. Поэтому и растворение стали на активном участке анодной кривой заметно заторможено в ряду  $I$ ,  $Br$ ,  $Cl$ , чистый боратный буферный раствор.

Допассивационный участок в присутствии брома наблюдается от  $-0,450$  В до  $-0,350$  В. И вновь, в присутствии бром-иона в области потенциалов от  $-0,350$  В до  $-0,100$  В зависимость плотности тока от потенциала приобретает экстремальный характер. Максимум тока соответствует потенциалу  $-0,300$  В и резко выражен в первую минуту. Далее, в последующие пять минут экстремум становится плавным, хотя значение тока не изменяется ни во времени, ни от концентрации брома.

Область пассивации исчезает, но резкое повышение плотности тока наступает при  $-0,1$  В. В присутствии брома и иода оксидный пассивационный слой неустойчив.

Таким образом, потенциал питтинга в присутствии галоид-ионов облагораживается по сравнению с чистым раствором, что действительно соответствует известным закономерностям [3]. Согласно теории сложных систем взгляды на поведение металла в состоянии питтинга различны: во-первых, предполагается стохастичность питтинга на поверхности, и тогда можно описывать поведение электрохимической системы вероятностными законами; во-вторых, питтинг представляет осциллирующий процесс, который можно описывать как низкоразмерный хаос.

Но природа нестационарной пассивации проявляется в еще одном замечательном феномене. Классическое понимание питтинга определяется рассмотрением процесса разрушения, чередующегося формированием оксидно-гидроксидно-солевых пленок. Если снять поляризационные кривые, снижая потенциал с отрицательных значений к положительным, то положительнее потенциала полной пассивации будет наблюдаться устойчивость и стабилизация пассивных пленок. Образовавшиеся пленки стохастичной природы обеспечивают экспоненциальное снижение плотности анодного тока. При обратном ходе поляризационной кривой (если снять в обратном порядке) этот же потенциал следует интерпретировать как потенциал активации [4] или как Фладе-потенциал. Таким образом, этот потенциал можно считать *точкой бифуркации*, а область потенциалов вокруг этого значения потенциала – областью неустойчивости пассивационной пленки. Это есть *промежуточная* область - бистабильность - между пассивной и активной или область низкоразмерного хаоса. Как известно, в состоянии бистабильности возможны резкие скачки с одной устойчивой ветви на другую. При наличии в системе переменной, медленно изменяющейся во времени, возникают релаксационные осцилляции. И., действительно, в этой области наблюдается характеризующее возникновение релаксационных осцилляций явление *гистерезиса* (рис.6) [4]. При контролируемом потенциале транспорт ионов водорода в приэлектродную область, скорость которого обусловлена  $pH$  среды и плотностью тока, и есть процесс, сдвигающий во времени точку бифуркации – Фладе-потенциал. В чистом боратно-буферном растворе обеспечивается нестационарность процесса пассивации на допассивационном участке. Хлор-ион по сравнению с бром- и иод-ионом поддерживает эти явления осцилляции. Они проходят внутри пленки, так как в электролите отсутствуют ионы железа. Но бром- и иод-ионы необратимо депассивируют сталь вследствие комплексообразования.

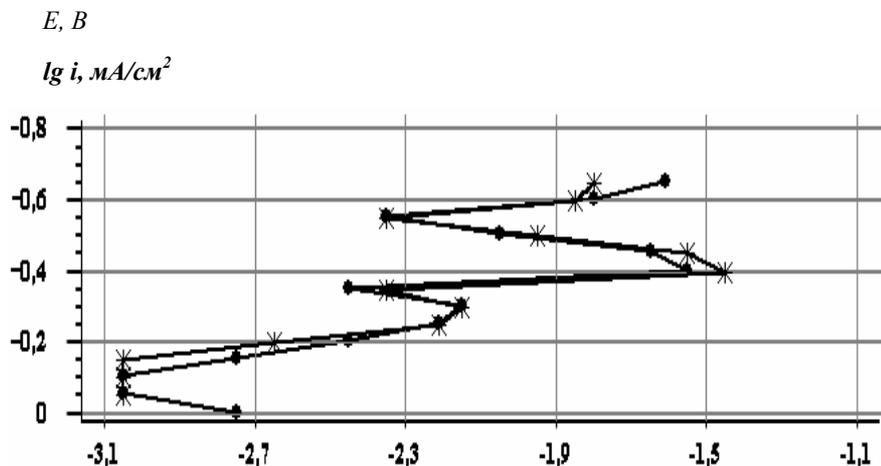


Рис.6. Анодные поляризационные кривые, снятые на стали (Ст.3) в боратном буферном растворе ( $pH = 7,09$ ): 1) ·Ж - прямой ход; 2) \* - обратный ход.

Механизм растворения стали в настоящее время рассматривается в работе [3]. В зависимости от концентрации, поверхностной активности и нуклеофильности анионов на активных центрах образуется комплекс, который может включать группу или молекулы растворителя. Если отсутствуют галоид-ионы в боратно буферном растворе, положительнее Фладе-потенциала образование и формирование метастабильных соединений (оксидов, гидрооксидов или комплексов) и вызывает осцилляции плотности анодного тока. В области осцилляции анодной плотности тока в присутствии хлор-иона образуются неустойчивые комплексы, так как при смещении потенциала в положительную область устойчиво пассивное состояние железа. В присутствии бром- и иод-ионов уже при потенциале  $-0.300$  В и до  $-0,1$  В происходит образование устойчивого растворимого комплекса, так как при смещении потенциала в положительную область наблюдается экстремальное увеличение зависимости плотности тока от потенциала – нарушается пассивность.

Выводы: В боратном буферном растворе в присутствии галоид-ионов потенциал питтинга облагораживается. Фладе-потенциал (точка бифуркации) в присутствии брома и иода также облагораживается. В области потенциалов от  $-0,25$  В до  $-0,2$  В наблюдается гистерезис.

В области потенциалов от  $-0,35$  В до  $-0,2$  В допассивационного участка анодной кривой в боратном буферном растворе наблюдается область нестационарной пассивации. Она сдвигается на  $0,05$  В положительнее в

присутствии хлора. В присутствии брома и иода нестационарная пассивация не наблюдается, а от -0,35 В до -0,1 В наступает полная активация поверхности.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Фокин М. Н., Фролова Л. В., Алиева К. М. Наводороживание углеродистой стали в минерализованных сероводородсодержащих средах при контролируемом потенциале // Защита металлов 1986 г. Т. 22. № 6. С. 982 – 983.
2. Алиева К. М., Фролова Л. В., Утиров Б. У. О механизме наводороживания стали в сероводородных средах при анодных потенциалах // Вестник КГНУ серия «Естественно-технические науки» .1996 г. № 1, С. 61-60
3. Kuznetsov Yu. I. Organic inhibitors of corrosion of metals. N.Y.: Plenum Press.1996. 183 p.
4. Феттер К. Электрохимическая кинетика. М.: Химия. 1965 г. 856с.