

УДК 620.193

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ СОСТОЯНИЯ ПОВЕРХНОСТИ СТАЛИ В УСЛОВИЯХ СЕРОВОДОРОДНОЙ И УГЛЕКИСЛОТНОЙ КОРРОЗИИ В РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРАХ HCl

### Сообщение 2. КАТОДНАЯ И АНОДНАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ

©В.И. Вигдорович, С.Е. Синюткина, Е.К. Оше, Л.В. Бокарева

Vigdorovitch V.I., Siniutina S.E., Oshe E.K. The utilization of photo-electrical polarization for investigating the steel surface state in the conditions of hydrogen-sulfide and carbonic-acid corrosion in the HCl diluted solutions. The dependence of photo-electrical polarization on electrode potential change was studied. It was shown that under polarization, the action of admixtures additives combined with their own process of defect-formation in the surface oxide.

#### ВВЕДЕНИЕ

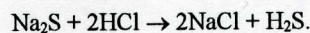
Ранее [1] посредством фотоэлектрической поляризации [2–5] изучено состояние поверхности стали Ст3 в слабокислых сероводородных и углекислотных растворах соляной кислоты при  $E_{кор}$ . Показано, что в слабокислых средах ( $C_{H^+}^{исх} \sim 5\text{мМ}$ ), в том числе и в присутствии  $H_2S$  и  $CO_2$ , на поверхности углеродистой стали присутствует собственная фаза нестехиометрического оксида с недостатком железа и  $p$ -типом проводимости. Введение азотсодержащих ингибиторов аминного типа алифатического и ароматического рядов не изменяет качественной природы электрофизических свойств поверхностного оксида. Однако за счет донорно-акцепторного взаимодействия ингибиторов с поверхностной оксидной фазой возможно изменение величины ЭДС фотоэлектрической поляризации и, вероятно, даже уровня нестехиометрии. Так, рост концентрации ингибитора снижает ЭДС, характеризующую отклик системы на импульсное освещение поверхности, обуславливающее появление неравновесных носителей заряда.

В настоящем сообщении рассмотрено влияние катодной и анодной поляризации (использован метод стационарных потенциостатических поляризационных кривых) на состояние поверхности углеродистой стали Ст3. Дело в том, что изменение заряда поверхности – снижение при катодной и повышение при анодной поляризации – может привести к изменению ЭДС фотоэлектрической поляризации и нестехиометрии поверхностного оксида. Теория метода, по существу единственного, позволяющего проводить изучения *in situ*, изложена в [1–5]. Исследования, согласно развешиваемым представлениям, должны были позволить оценить влияние характера и уровня поляризации стали на величину донорно-акцепторного взаимодействия ряда ингибиторов с поверхностью.

#### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Методические особенности измерения ЭДС фотоэлектрической поляризации изложены в [1]. Частота

прерывания света 6 Гц. Поляризационные измерения проведены посредством потенциостата П5827М относительно насыщенного хлоридсеребряного электрода сравнения. Потенциалы пересчитаны на н. в. ш. Сероводород вводили насыщением фоновых растворов газообразным  $H_2S$ , получаемым по реакции



Его концентрацию оценивали и контролировали йодометрически, концентрацию  $CO_2$  – гравиметрически после насыщения ими рабочего раствора. Рабочий электрод армировали во фторопласт, вспомогательный – гладкая пластина. В качестве ингибиторов коррозии использовали смесь оксиэтилированных аминов с длинной углеводородной радикала  $R = C_{10}H_{21}-C_{13}H_{25}$  и числом оксиэтильных групп ( $x + y$ ), равным 2, синтезированную в ГИЦ «Прикладная химия», г. Санкт-Петербург [6], и броманилин [7].

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

В фоновом солянокислом электролите с  $C_{H^+} = 5\text{мМ}$  сталь растворяется в активном состоянии (рис. 1). На катодной ветви кривой наблюдается короткий тафелевский участок, в силу малой концентрации протонов быстро сменяющийся областью предельного тока. Введение 1,7 г/л  $CO_2$  увеличивает  $E_{кор}$ , несколько затрудняет одновременно катодную и анодную реакцию в области внешнего тока, определяющего сдвиг потенциала от его компромиссного значения. Введение 100 мг/л  $H_2S$  и 1,7 г/л  $CO_2$  одновременно, напротив, уменьшает  $E_{кор}$ , затрудняя катодный и облегчая анодный процессы (рис. 1а). Одновременно в катодной области  $CO_2$  снижает, а  $H_2S$  и  $H_2S + CO_2$  увеличивает ЭДС фотоэлектрической поляризации положительного знака. Анодная поляризация приводит к обратному эффекту, который растет со сдвигом потенциала электрода в анодную область (рис. 1б).

Введение 0,5 мМ ОЭА в фоновый раствор HCl уменьшает  $E_{кор}$  (рис. 2), затормаживая катодную реак-

цию и облегчая анодную. В широкой области катодных и анодных потенциалов наличие 0,1 и 0,4 мМ ОЭА повышают ЭДС ФЭП положительного знака, влияние промежуточной концентрации амина практически отсутствует. Однако, начиная с  $E$  порядка  $-0,28$  В, во всем интервале изученных концентраций амина фотоотклик существенно понижен (рис. 2).

На фоне 1,7 г/л  $\text{CO}_2$  в 5 мМ  $\text{HCl}$  эффект введения смеси оксиэтилированных аминов качественно остается тем же, но его влияние на кинетику катодной и анодной реакции заметно возрастает.

Наблюдаются изменения и в характере влияния потенциала электрода на величину ЭДС ФЭП. Снижение заряда поверхности обуславливает слабое влияние 0,1 мМ ОЭА, но эффект промежуточной (0,2 мМ) из изученных концентраций ОЭА резко возрастает. Еще в большей мере он усиливается в области анодной поляризации (рост заряда поверхности). Промежуточная  $C_{\text{ОЭА}}$  по-прежнему снижает абсолютную величину ЭДС ФЭП положительного знака (рис. 3).

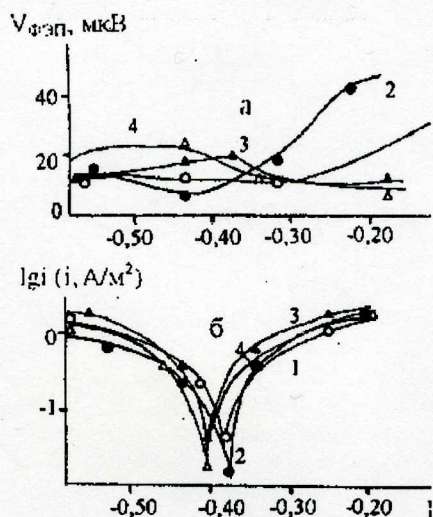


Рис. 1. Зависимость ЭДС ФЭП (а) и внешнего тока от потенциала стали Ст3 в 5 мМ растворах  $\text{HCl}$ , содержащих 1,7 г/л  $\text{CO}_2$  (2, 4) и 100 мг/л  $\text{H}_2\text{S}$  (3, 4)

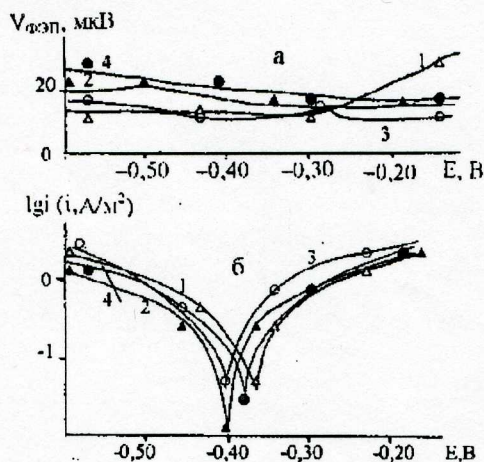


Рис. 2. Зависимость ЭДС ФЭП (а) и внешнего тока от потенциала стали Ст3 в 5 мМ растворах  $\text{HCl}$ , содержащих ОЭА, ммоль/л: 1 – 0; 2 – 0,1; 3 – 0,2; 4 – 0,4

В присутствии 100 мг/л  $\text{H}_2\text{S}$  качественное влияние смеси аминов на кинетику парциальных электродных реакций остается прежним (рис. 4). В катодной области рост  $C_{\text{ОЭА}}$  увеличивает ЭДС фотоэлектрической поляризации, функция ЭДС  $= f(E)$  проходит через максимум, положение которого зависит от концентрации ингибирующей смеси. При малой  $C_{\text{ОЭА}}$  максимумы в содержащем и не содержащем ОЭА растворах практически совпадают (кривые 1 и 2 рис. 4). С ростом  $C_{\text{ОЭА}}$  вдвое экстремум смещается в сторону более отрицательных потенциалов. При максимальной изученной концентрации смеси ОЭА он переходит в широкий протяженный участок с резким спадом при  $E = -0,35$  В (анодная область). С дальнейшим ростом  $E$  величины ЭДС ФЭП положительного знака при всех концентрациях смеси ОЭА сближены (рис. 4).

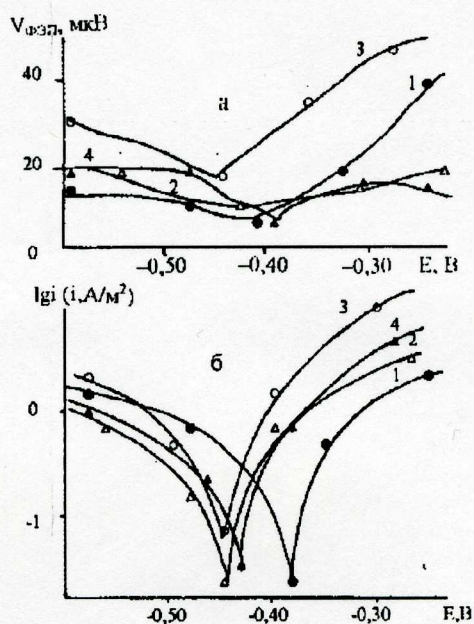


Рис. 3. То же, что и рис. 2, в фоновых растворах, содержащих 1,7 г/л  $\text{CO}_2$

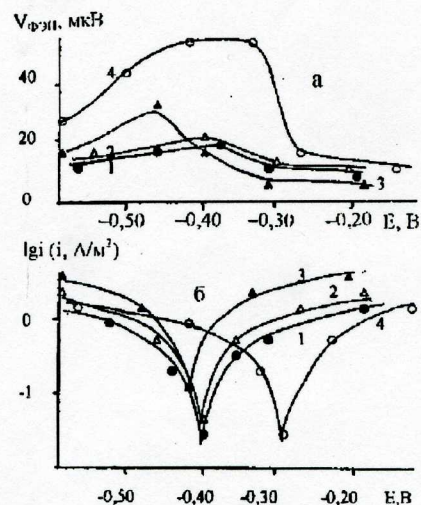


Рис. 4. То же, что и рис. 2, в фоновых растворах, содержащих 100 мг/л  $\text{H}_2\text{S}$

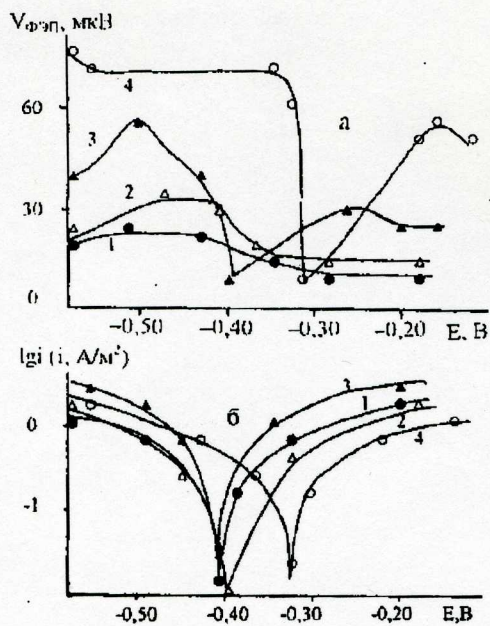


Рис. 5. То же, что и рис. 2, в фоновых растворах, содержащих 1,7 г/л  $\text{CO}_2$ , 100 мг/л  $\text{H}_2\text{S}$

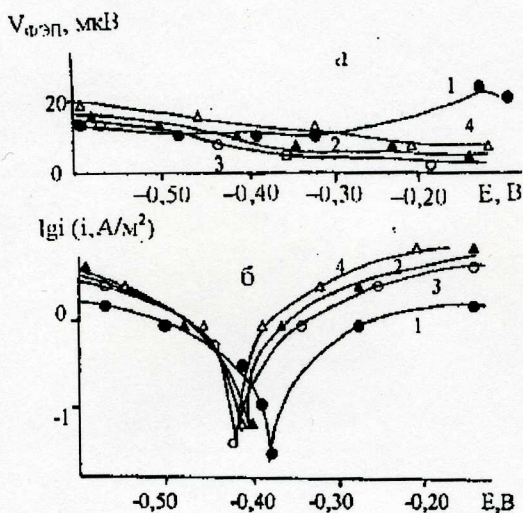


Рис. 6. Зависимость ЭДС ФЭП (а) и внешнего тока от потенциала стали Ст3 в 5 мМ растворах  $\text{HCl}$ , содержащих броманилин, ммоль/л: 1 – 0; 2 – 0,1; 3 – 0,2; 4 – 0,4

В 5 мМ растворах  $\text{HCl}$ , содержащих одновременно  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{S}$  (рис. 5), картина несколько усложняется за счет появления острых минимумов при 0,2–0,5 мМ ОЭА. Кроме того, при анодных потенциалах более  $-0,4$  (0,2 мМ ОЭА) ÷  $-0,35$  (0,5 мМ ОЭА) в ЭДС ФЭП существенно повышена по сравнению с неингибированными растворами, как ранее это наблюдалось в присутствии только  $\text{CO}_2$  (рис. 5).

Введение  $\text{C}_6\text{H}_4\text{BrNH}_2$  в фоновый раствор  $\text{HCl}$ , не содержащий стимуляторов наводороживания  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{S}$ , затормаживает катодную и в меньшей мере облегчает анодную парциальные электродные реакции, в силу чего  $E_{\text{кор}}$  уменьшается. Влияние  $\text{C}_6\text{H}_4\text{BrNH}_2$  на величину ЭДС ФЭП достаточно заметно. В катодной области фотоответ возрастает по абсолютной величине с повышением концентрации броманилина, увеличивается и

интервал потенциалов с подобным влиянием ингибитора. В анодной области картина обратная (рис. 6).

В присутствии 1,7 г/л  $\text{CO}_2$  величина ЭДС ФЭП с введением минимальной  $\text{C}_{\text{броманилина}}$  и последующим возрастанием его концентрации в катодной области меняется слабо (рис. 7), в анодной эффект заметно усиливается, причем наибольшее влияние оказывает минимальная изученная концентрация  $\text{C}_6\text{H}_4\text{BrNH}_2$  (рис. 7), значение ЭДС ФЭП остается прежним. При наличии 100 мг/л  $\text{H}_2\text{S}$  в растворе (рис. 8) влияние броманилина существенно слабее сказывается на сдвиге  $E_{\text{кор}}$  в отрицательную сторону в силу торможения катодной реакции, влияние на ЭДС ФЭП заметно четче. В катодной и анодной областях потенциалов, несмотря на противоположное изменение величины заряда поверхности, ЭДС ФЭП в присутствии ингибитора растет (рис. 8), вблизи  $E_{\text{кор}}$  его влияние, как функция концентрации  $\text{C}_{\text{броманилина}}$ , носит более сложный характер.

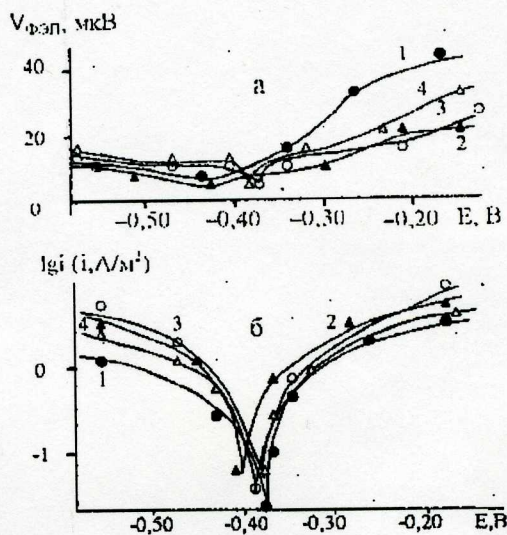


Рис. 7. То же, что и рис. 2, в фоновых растворах, содержащих 1,7 г/л  $\text{CO}_2$

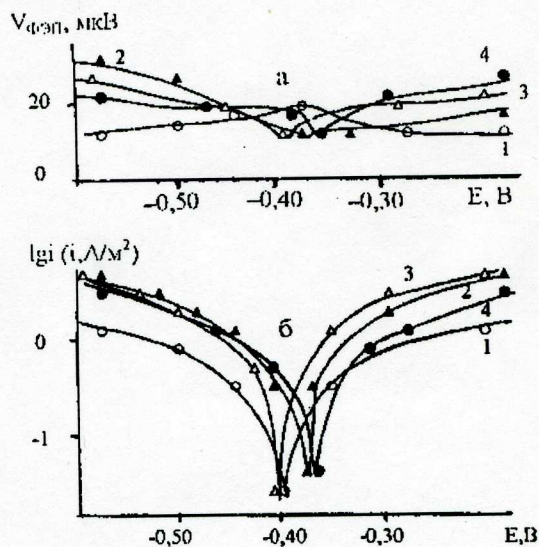


Рис. 8. То же, что и рис. 2, в фоновых растворах, содержащих 100 мг/л  $\text{H}_2\text{S}$

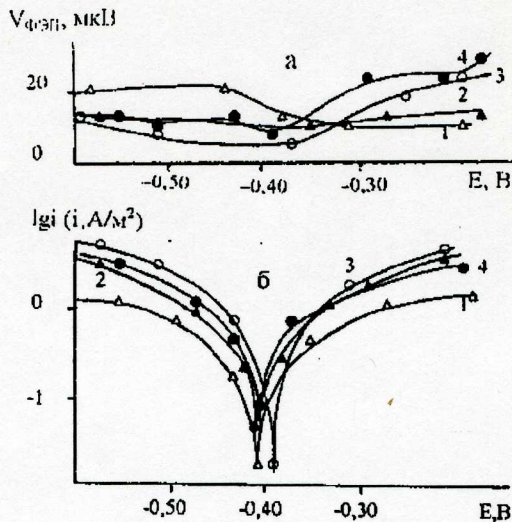


Рис. 9. То же, что и рис. 2, в фоновых растворах, содержащих 1,7 г/л  $\text{CO}_2$ , 100 мг/л  $\text{H}_2\text{S}$

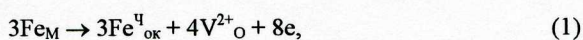
При одновременном введении  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{S}$  рост ЭДС в присутствии  $\text{C}_6\text{H}_5\text{BrNH}_2$  в растворе сохраняется при анодной поляризации (рис. 9). Увеличение концентрации  $\text{C}_6\text{H}_5\text{BrNH}_2$  его стимулирует. При катодной поляризации ингибитор, напротив, снижает величину ЭДС ФЭП.

#### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Рассмотренное выше поведение ФЭП в растворах  $\text{HCl}$  связано с присутствием ионов хлора  $\text{Cl}^-$ , которые обладают, как известно [9], глубоким донорным действием. Создавая в кислородной подрешетке оксида при замещении кислорода положительно заряженные состояния – эффективные центры рекомбинации электронов – они снижают отрицательный фотоотклик. Возможная схема процесса рассмотрена в [1].

При анодной и катодной поляризации поверхностный оксид на металле сохраняется. Увеличение ФЭП с потенциалом может свидетельствовать об усилении взаимодействия ионов хлора с поверхностным оксидом по схеме [1].

В присутствии  $\text{H}_2\text{S}$ , обладающего электронодонорными свойствами, ФЭП сохраняет положительный знак, а зависимость ФЭП от потенциала проходит через максимум при потенциале  $-0,6$  В (рис. 2). Рост ФЭП, отвечающий ниспадающей ветви поляризационной кривой, как и в фоновом растворе  $\text{HCl}$ , обусловлен взаимодействием ионов  $\text{Cl}^-$  и  $\text{HS}^-$  (или  $\text{S}^{2-}$ ) с решеткой оксида по схеме, приведенной в [1], т. е. связан с появлением состояний с эффективным положительным зарядом – центров рекомбинацией фотоэлектронов. Уменьшение ФЭП, отвечающее восходящей ветви поляризационной кривой, обусловлено протеканием при поляризации наряду с примесными процессами собственных твердофазных процессов на границе металл/оксид, связанных с растворением металла [6]:



где  $3\text{Fe}_M$  – атом оксида в решетке металла,  $3\text{Fe}_{\text{ок}}^{\text{II}}$  – атом железа в регулярной позиции в металлической подрешетке оксида,  $4\text{V}_O^{2+}$  – вакансии в кислородной подрешетке,  $e \equiv \text{Fe}^{2+}$  – квазисвободный электрон (локализованный на  $d$ -уровне дефект иона  $\text{Fe}^{2+}$ ).

Кислородная вакансия в соответствии с требованием электронейтральности решетки нейтрализуется путем электронного перехода



Нейтральная кислородная вакансия является центром рекомбинации фотодырок. Можно полагать, что снижение положительной ФЭП с потенциалом связано с превалированием реакции собственного разупорядочения (2) и снижением влияния примесного процесса по схеме, приведенной в [1], ведущих к росту положительной ФЭП. Рост концентрации дефект-ионов  $\text{Fe}^{2+}$  по реакции (2) способствует активации растворения железа.

В присутствии  $\text{CO}_2$  положительный знак ФЭП также сохраняется (рис. 3). Однако, в противоположность  $\text{H}_2\text{S}$ , зависимость ФЭП от потенциала обнаруживает минимум при потенциале  $-0,4$  В. Это позволяет, в противоположность электронодонорной природе  $\text{H}_2\text{S}$  ( $\text{HS}^-$ ), приписать  $\text{CO}_2$  электроакцепторные или более слабые электронодонорные свойства. Тогда уменьшение положительной ФЭП в области потенциалов катоднее  $-0,4$  В связано с превалирующим влиянием собственного процесса (2), т. е. с образованием нейтральных кислородных вакансий – центров рекомбинации фотодырок, снижающих положительную ФЭП. Возрастание ФЭП при потенциалах аноднее  $-0,4$  В указывает на превалирующее влияние примесного процесса при этих потенциалах: адсорбции  $\text{CO}_2$  – акцепторов электронов – центров рекомбинации и появлением акцепторных состояний в решетке оксидов – центров рекомбинации фотоэлектронов.

Таким образом,  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{CO}_2$  электрически активно взаимодействуют с поверхностным оксидом на СтЗ. Их фотоэлектрическое действие при этом противоположно. Это, вероятно, обусловлено различной электронной природой добавок: электронодонорной –  $\text{H}_2\text{S}$  и электроакцепторной –  $\text{CO}_2$ . В случае оксида  $n$ -типа (в данном случае  $\text{Fe}_2\text{O}_3-\delta$ , где  $\delta > 0$ )  $\text{H}_2\text{S}$  выступает в качестве промотора, а  $\text{CO}_2$  – ингибитора коррозии.

При поляризации действие примесных добавок сочетается с собственными процессами дефектообразования в оксиде. Превалирование собственных или примесных процессов зависит от области потенциалов.

#### ВЫВОДЫ

1. Изменение ЭДС ФЭП с потенциалом определяется относительным вкладом собственных и примесных процессов дефектообразования в поверхностном оксиде.
2. Величина ЭДС ФЭП, помимо потенциала, существенно зависит от состава фонового раствора, природы добавки, ее концентрации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Синютина С.Е., Вигдорович В.И., Оше Е.К. // Вестн. Тамбов. ун-та. Сер. Естеств. и технич. науки. Тамбов, 2003. Т. 8. Вып. 2. С. 254-257.
2. Оше Е.К., Розенфельд И.Л. // Коррозия и защита металлов. М.: Наука, 1970. С. 189-194.
3. Оше Е.К., Розенфельд И.Л. // Коррозия и защита металлов. М.: Наука, 1970. С. 195-201.
4. Оше Е.К., Розенфельд И.Л. // Коррозия и защита металлов. М.: Наука, 1973. С. 35-46.
5. Оше Е.К., Розенфельд И.Л. // Коррозия и защита металлов (Итоги науки и техники). М.: ВИНТИ, 1978. С. 111-158.
6. Синютина С.Е., Лоскутова М.В., Болдырев А.В. и др. // ЖТХ. 1997. Т. 70. Вып. 3. С. 430-436.
7. Вигдорович В.И., Синютина С.Е., Бычкова Т.В. и др. // Вестн. Тамбов. ун-та. Сер. Естеств. и техн. науки. Тамбов, 2001. Т. 6. Вып. 2. С. 197-200.
8. Oshe E.K. // Soviet. Sci. Rev. Chem. Rev. 1987. V. 8. P. 210-216.
9. Оше Е.К., Кряковская Н.Ю. // Защита металлов. 1983. Т. 19. № 3. С. 393-397.

Поступила в редакцию 17 января 2003 г.