

16. Chialvo M.R.G., Chialvo A.C. // J. Electrochim. Acta. 1998. V. 44. P. 841-845.
17. Chialvo M.R.G., Chialvo A.C. // J. Electrochim. Soc. 2000. V. 147. P. 1619-1622.
18. Gabrielli C., Grand P.P., Lasia A., Perrot H. // J. Electrochem. Soc. 2004. V. 151. P. 1925-1936.
19. Lukaszewski M., Kedra T., Czerwinski A. // J. Electroanal. Chem. 2010. V. 638. P. 123-130.
20. Daoping T. al. // J. Electroanal. Chem. 2010. V. 644. P. 144-149.
21. Vigdorovich V.I., Tsygankova L.E., Balybin D.V. // J. Electroanal. Chem. 2011. V. 653. P. 1-6.
22. Vigdorovich V.I., Tsygankova L.E., Balybin D.V., Kichigin V.I. // J. Electroanal. Chem. V. 2013. V. 689. P. 117-123.
23. Tsygankova L.E., Vigdorovich V.I., Vigdorovich M.V. // Electroanalytical Chemistry Research Developments / P.N. Yiang (Ed.). N. Y.: Nova Publishers, 2006. P. 135-182.
24. Devanathan M.A.V., Stachurski Z. // Electrochem. Soc. 1964. V. 111. № 5. P. 619-623.
25. Gokhstein A.Ya. // Electrochemistry (Rus). 1970. V. 6. P. 979.
26. Gokhstein A.Ya. // Electrochemistry (Rus). 1971. V. 7. P. 594.
27. Toya T., Ito T., Ishi I. // Electrochemistry (Rus). 1978. V. 14. P. 703-714.
28. Horiuti J., Toya T. Solid State Surface Sciences. V. 1 / M. Green, Marcel Dekker (Eds.). N. Y., 1969. P. 1-86.
29. Bucur R.V., Bota F. // Electrochim. Acta. 1982. V. 27. P. 521-525.
30. Bucur R.V., Bota F. // Electrochim. Acta. 1983. V. 28. P. 1373-1378.
31. Vigdorovich V.I., Tsygankova L.E. // Protection of Metals. 2007. V. 43. P. 628-636.

Поступила в редакцию 15 мая 2013 г.

Tsygankova L.E., Vigdorovich V.I., Balybin D.V., Kuzina O.Y. KINETICS AND RATE DETERMINING STAGE MANAGEMENT OF HYDROGEN EVOLUTION REACTION ON IRON

Influence of nature and concentration (1–10 mM) of surface active substances (SAS) – guanidine and its derivatives: phenylbiguanidine, o-fluorophenylbiguanidine, m-nitrophenylbiguanidine – on hydrogen evolution reaction (HER) kinetics and rate determining stage nature on iron is studied in acidic chloride solutions with constant ionic strength equal to 1. The rate determining stage of HER changes in dependence on nature and concentration of SAS. In a number of cases its type changes according to the row: slow discharge → limiting chemical recombination → slow surface diffusion → limiting discharge.

Key words: hydrogen ion; discharge; iron; guanidine; derivatives; acidic medium; rate determining stage; nature; management.

УДК 620.193

ОСОБЕННОСТИ КИНЕТИКИ ЭЛЕКТРОДНЫХ РЕАКЦИЙ НА ЖЕЛЕЗЕ, УГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ И МЕДИ ПОД ТОНКИМИ МАСЛЯНЫМИ ПЛЕНКАМИ

© В.И. Вигдорovich, Е.В. Дубинская, А.Ю. Осетров, И.В. Зарапина

Ключевые слова: пленка; структура; раствор; электролит; диффузия; кинетика разряда; ионы водорода; кислород; ионизация металла.

Исследована структура масляных пленок и их влияние на кинетику реакции выделения водорода, катодного восстановления растворенного кислорода и анодной ионизации углеродистой стали и меди.

Пленки, принудительно наносимые на самые различные поверхности твердых тел или формирующиеся самопроизвольно, распространены чрезвычайно широко. Это касается и процессов коррозии металлических материалов, о которых пойдет речь в настоящей работе. Наносимыми являются, например, защитные масляные пленки, самопроизвольно формирующиеся оксидные образования в водных растворах на железе и сталях, а в сероводородных и углекислотных средах – полисульфидные или карбонатные. Пленки подобного типа всегда носят защитный характер, хотя характеризуются, конечно, весьма различной эффективностью и практически никогда не обладают способностью стимулировать коррозию.

Обычно замедление процессов, протекающих в присутствии защитных пленок, интерпретируется как результат блокировки корродирующей поверхности. При этом доля поверхности Θ , занятой веществом-блокиратором, может находиться в интервале:

$$0 \leq \Theta \leq 1.$$

Нижний предел соответствует полному отсутствию блокиратора, верхний – максимальному монослойному

покрытию им поверхности и возможному прекращению доступа к ней реагирующих частиц, естественно, при отсутствии в покрытии пор, или непроницаемости беспористых образований. Вместе с тем подобные пленки могут иметь несплошности и быть способными за счет этого пропускать реагенты к поверхности твердой фазы. К таким веществам в условиях коррозии следует отнести молекулы воды, растворенного кислорода, ионы H^+ либо другие многочисленные катодные деполяризаторы. При этом некоторые пленки, например оксидные, могут химически или электрохимически растворяться на границе раздела «пленка – среда» и нарастать со стороны границы раздела «твердая фаза – оксид». Под химическим растворением, как правило, следует понимать процессы, в которых реакции окисления и восстановления протекают в одном акте, под электрохимическим – когда они пространственно разделены. Пленки могут быть анодно- или катоднопроницаемыми, в результате чего возможен отвод продуктов коррозии и, как уже отмечалось, подвод катодного деполяризатора. Однако во всех этих случаях речь идет о классических коррозионных процессах, затормаживаемых в результате воздействия тех или иных факто-

ров, привносимых в систему извне либо являющихся следствием ее внутренних свойств.

Вместе с тем возможен и принципиально иной подход, когда следует учитывать тот факт, что просто под пленкой изменяются кинетические и термодинамические закономерности протекания процессов. Иначе говоря, следует иметь в виду, что процессы под тонкими пленками, отличными по химическому составу от покрываемой ими твердой фазы, проходят, по крайней мере, кинетически с иными закономерностями, чем на открытой (обнаженной) поверхности.

Однако этот подход, который может представляться несколько необычным, но имеющим право на существование, требует экспериментального обоснования. На наш взгляд, наиболее доступными в экспериментальном отношении являются масляные пленки различной природы. Дело в том, что при работе с ними можно управлять условиями их формирования на твердой поверхности, толщиной, составом, физико-химическими характеристиками (вязкость, влагопроницаемость и др.). Такие пленки имеют и важное практическое значение, т. е. изучение особенностей протекания под ними электродных процессов представляет не только теоретический, но и существенный прикладной интерес. Более того, наблюдаемые закономерности в дальнейшем могут быть обобщены на пленочные образования иной природы. В связи со сказанным, в настоящей работе изучено влияние тонких масляных пленок различной природы и состава на кинетику электродных процессов, протекающих преимущественно при коррозии углеродистой стали и меди.

Методика, использованная в экспериментальных исследованиях, достаточно подробно изложена в целом ряде работ [1–12], и мы на ней останавливаться не будем. Переходя непосредственно к рассмотрению экспериментальных результатов, прежде всего, следует остановиться на данных, характеризующих структуру поверхностных масляных пленок. В данном случае речь пойдет о следующем. Важно выяснить, являются ли поверхностные масляные пленки сплошными? Или это далеко не так, и они пронизываются множественными каналами или капиллярами, называемыми нами несплошностями, которые могут быть существенно искривлены, а их длина выражена зависимостью:

$$l = kh,$$

где h – физическая толщина пленки, k – коэффициент извилистости. Поры могут упираться в корродирующую поверхность, к которой по ним возможен подвод агрессивной среды с составом, не отличающимся от такового в объеме жидкой фазы над пленкой, либо последняя образует на ней собственную пленку с толщиной, сопоставимой с базовым образованием. Несплошности могут быть и тупиковыми, не подходящими к корродирующей поверхности. Они не обязательно направлены нормально к ней, причем их угол наклона к поверхности может существенно изменяться по толщине пленок.

Масла являются сложными многокомпонентными системами, но независимо от их природы интегральная диэлектрическая проницаемость подобных образований близка к 2. В таких условиях вещества, практически начело диссоциирующие в воде, вообще не подвергаются в маслах электролитической диссоциации. Сле-

довательно, электрическая проводимость таких пленок, обусловленная переносом зарядов ионами, должна быть чрезвычайно низкой, а их присутствие будет замыкать электрическую цепь между твердой фазой и капилляром Лuggина при проведении электрохимических измерений, и проведение таких исследований становится невозможным.

Как правило, в маслах истинная растворимость воды крайне мала, поэтому наличие ее в них связано с образованием эмульсий типа м/в. Растворимость кислорода в углеводородах из самых общих соображений заметно выше, чем в воде, но его коэффициент диффузии, в силу повышенной вязкости товарных и отработанных масел, должен быть заметно ниже, чем в H_2O . Это следует, в частности, из уравнения Эйнштейна:

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta r},$$

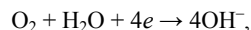
где k , T и η – соответственно, константа Больцмана, температура по шкале Кельвина и динамическая вязкость. Таким образом, при прочих равных условиях величина D обратно пропорциональна η .

Рассмотрим некоторые экспериментальные результаты по проницаемости масляных пленок водой, громоздкими и очень громоздкими молекулами органических соединений и растворенным кислородом. Именно эти продукты во многом определяют кинетику катодной и анодной реакций.

Влагопроницаемость масляных пленок достаточно велика и многократно превышает возможности подвода количества H_2O , необходимого для протекания электродных процессов. Приведем для доказательства некоторые экспериментальные результаты (рис. 1).

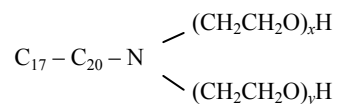
В табл. 1 приведены данные, характеризующие торможение влагопроницаемости различными маслами.

С учетом экспериментально наблюдаемой скорости анодного процесса, реализуемого с образованием гидратированных ионов с ближней и дальней гидратными оболочками из молекул воды, и принимая, что вторая включает 40 молекул H_2O на один ион Fe^{2+} , легко оценить потребности в H_2O . С учетом того, что катодная реакция под тонкими масляными пленками при протекании коррозии в атмосферных условиях реализуется с кислородной деполяризацией по суммарному уравнению:



это же возможно и для процесса восстановления растворенного кислорода. Подробный расчет показывает, что потребности воды при скорости коррозии стали до $0,1 \text{ г/(м}^2\cdot\text{ч)}$ существенно ниже, чем возможности ее подвода.

Принципиально важно было выяснить, могут ли крупные органические молекулы веществ, являющихся ингибиторами коррозии, проходить с большой скоростью через масляные пленки, визуальными являющиеся беспористыми. С этой целью оксипропилированные амины с условной молекулярной формулой:



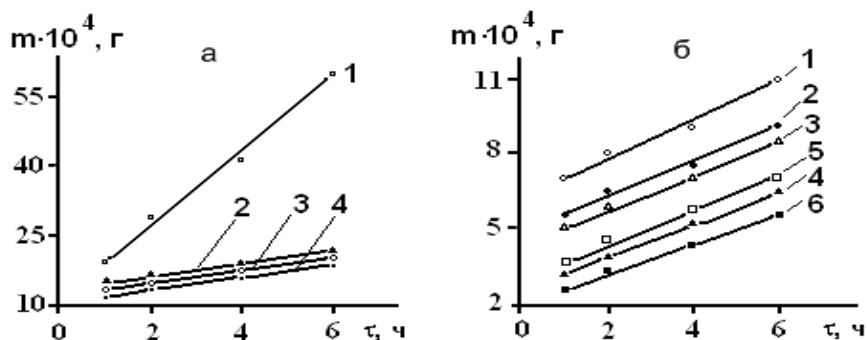


Рис. 1. Зависимость массы воды, прошедшей через барьерную масляную пленку и поглощенной цеолитом, от природы ее растворителя-основы (а), концентрации пушечной смазки (б) в связующем и продолжительности эксперимента при комнатной температуре и относительной влажности воздуха 100 %. Природа пленки: а) 1 – покрытие отсутствует; 2 – дизельное топливо (ДТ); 3 – осветленное отработавшее моторное масло (ММО_{осв}); 4 – рапсовое масло (РМ). б) 1 и 2 – ДТ; 3 и 4 – ММО_{осв}; 5 и 6 – РМ. С_{ПВК} в растворителе-основе, мас. %: 1, 3 и 5 – 10; 2, 4 и 6 – 40

Таблица 1

Значения эффекта торможения влагопереноса

Масла	Эффект торможения массопереноса (%) при относительной влажности воздуха											
	Н = 100 %						Н = 70 %					
	1 ч	2 ч	3 ч	4 ч	5 ч	6 ч	1 ч	2 ч	3 ч	4 ч	5 ч	6 ч
М-10Г ₂ (к)	80	69	66	63	56	54	53	65	61	59	61	51
ММО	85	80	71	67	65	62	65	70	69	70	65	60
РМ	71	62	33	35	35	29	29	43	41	41	38	33
ПМ	63	54	37	22	16	12	18	22	22	25	24	17
И-20А	71	68	59	48	43	43	41	49	45	49	47	35

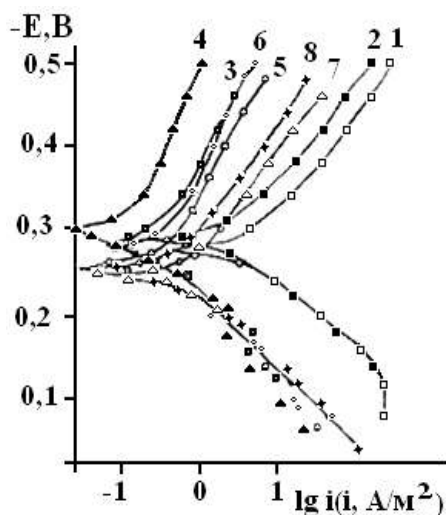


Рис. 2. Потенциостатические поляризационные кривые стали Ст3 в неингибированном (1, 2) и ингибированном (1 г/л оксиэтилированных аминов) 1 М растворе НСl (3–8): 1, 3, 5, 7 – защитная пленка отсутствует; 2, 4, 6, 8 – на электрод нанесена пленка масла И-20А толщиной 20 мкм. Число оксиэтильных групп в молекуле ингибитора: 3, 4 – 2; 5, 6 – 5; 7, 8 – 14 (атмосфера – воздух, комнатная температура)

и $x + y = 2, 5$ и 14 в одних случаях вводили при коррозии стали Ст3 или меди (М1) в защитные масляные

пленки либо в сопоставимой концентрации непосредственно в раствор (коррозионную среду). Тогда сами масляные пленки не содержали ингибитора или вообще отсутствовали на металлической поверхности. Соответствующие результаты приведены ниже (рис. 2, табл. 2).

Независимо от величины $x + y$ присутствие оксиэтилированного амина в пленке или коррозионной среде резко тормозит анодную реакцию на стали Ст3 в 1 Н НСl. Причем тормозящее действие ингибитора, вводимого в раствор кислоты, наблюдалось сразу после погружения электрода в раствор, т. е. подача молекул ингибитора к корродирующей поверхности через масляную пленку осуществляется с большой скоростью, которую вряд ли может обеспечить процесс массопереноса. Следует полагать, что растворенный ингибитор подходит к поверхности металла в составе коррозионно-агрессивной среды. При этом неингибированная пленка при отсутствии ОЭА в объеме жидкой фазы практически не изменяет кинетику электродных реакций (рис. 2, кривые 1 и 2).

Влияние метода введения ингибитора на кинетику катодной реакции более избирательно, чем анодной ионизации стали, но наблюдаемая тенденция полностью сохраняется. Характер воздействия ОЭА на кинетику парциальных электродных реакций при различных путях ввода ингибитора удовлетворительно коррелирует и с характером влияния добавки на скорость коррозии меди М1 в различных средах.

Углеводороды являются гораздо лучшими смачивателями железа, чем вода. Краевые углы смачивания

Таблица 2

Зависимость скорости коррозии меди М1 и защитного действия (Z) ОЭА ($x + y = 14$) в концентрации 0,1 мас. % от пути ввода в коррозионную систему (толщина пленки 10 мкм, атмосфера – воздух, комнатная температура)

Состав раствора электролита	Фаза, в которой присутствует ингибитор	Состав защитного покрытия	$I_{кор} \cdot 10^{-5}$, А/см ²	Z, %
0,5 Н NaCl	раствор	–	14,1	–
то же	раствор	И-20А	1,0	93
то же	пленка	И-20А + ОЭА	1,5	89
то же	раствор	ОЭА	1,1	92
0,5 Н NaCl + 0,1 Н HCl	раствор	–	5,3	–
то же	раствор	И-20А	0,4	93
то же	пленка	И-20А + ОЭА	0,8	85
то же	раствор	ОЭА	2,2	58
0,1 Н H ₂ SO ₄	раствор	–	0,7	–
то же	раствор	И-20А	0,8	89
то же	пленка	И-20А + ОЭА	0,4	44
то же	раствор	ОЭА	0,6	21

при нанесении чистых (индивидуальных) углеводородов близки к нулю (полное смачивание). Для ингибированных масляных пленок характерны величины краевого угла порядка 7–9°, тогда как для водных и неводных растворов – 77–82° (табл. 3). В таких условиях можно предполагать, что вода будет полностью вытеснена углеводородными соединениями с поверхности железа, т. е. на границе твердая фаза/масло будет отсутствовать пленка воды. Тогда подходящие к ней вещества, способные нацело диссоциировать в воде, не должны претерпевать электролитической диссоциации. Следовательно, на границе твердая фаза/углеводороды невозможно образование двойного электрического слоя и невозможны поляризационные измерения.

Однако многочисленные эксперименты показывают, что это не так. Более того, не известно ни одного случая, когда бы в условиях активного растворения металлов кинетика анодной реакции не подчинялась закономерностям электрохимической кинетики [3, 5, 12]. Правда, на катодных поляризационных кривых, полученных в тех же условиях, часто отсутствуют протяженные линейные тафельские участки (полулогарифмические координаты).

Но это обусловлено близостью тока коррозии и предельного катодного тока восстановления растворенного кислорода. При этом предельный катодный ток в целом ряде случаев возрастает при нанесении масляной пленки на поверхность железа и углеродистой стали. Причем, по мере введения в масла ингибирующих присадок возможно как существенное снижение предельного катодного тока по кислороду (добавка пушечной смазки), так и его повышение (введение в масло амидов и аминокамидов). Все эти факты требуют объяснения.

Некоторые экспериментальные результаты приведены в табл. 4 и на рис. 3, 4.

Таблица 3

Краевые углы смачивания при нанесении на поверхности Ст3 и меди водных растворов, индивидуальных углеводородов и масляных композиций

Состав жидкой фазы	Краевой угол смачивания на металле	
	Сталь Ст3	Медь М1
Дистиллированная вода	77	82
0,5 М NaCl	77	81
Водные вытяжки из состава:		
масло И-20А с 1 мас. % ТВК-1	73	74
масло И-20А с 10 мас. % ПВК-1	73	72
Эмульсии, полученные смешением равных объемов дистиллированной воды (20 °С) и безводного состава		
масло И-20А с 1 мас. % ТВК-1 ($\rho^* = 0,21$)	8	8
масло И-20А с 10 мас. % ТВК-1 ($\rho = 0,26$)	9	13
Сухие растворители и их растворы:		
индустриальное масло И-20А	11	8
н-гептан	0	0
н-декан	0	0
1–10 мас. % ди-(н-децил)мина в н-декане	0	0
1 мас. % C ₁₃ H ₂₂ NH ₂	0	0
1 мас. % ТВК-1 в масле И-20А	7	12
10 мас. % ТВК-1 в масле И-20А	9	18

Примечание: ρ^* – объемный коэффициент поглощения воды, характеризующий объем воды, поглощаемый единицей объема масляной композиции.

Таблица 4

Влияние концентрации амида лауриновой кислоты ($C_{\text{амида}}$) в пленке ($L^* = \text{const}$) на предельный катодный ток по кислороду на стальном электроде (Ст3) и потенциал коррозии в 0,5 М NaCl при комнатной температуре (воздушная атмосфера)

$C_{\text{амида}}$ в масле И-20А, мас. %	$-E_{\text{корр}}$, В	$I_{\text{предл}}$, А/М ²
Пленка отсутствует	0,37	0,21
0	0,29	0,40
1	0,27	0,40
2	0,18	0,48
5	0,15	0,83

Примечание: L^* – толщина пленки.

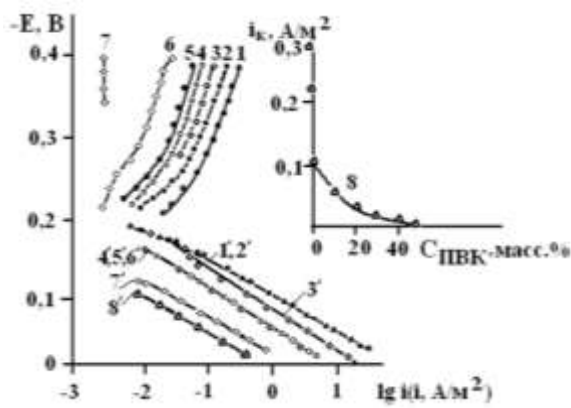


Рис. 3. Катодные (1–7) и анодные (1'–8') поляризационные кривые меди, покрытые защитной пленкой масляной композиции, содержащей ПВК в масле И-20А, и зависимость предельного катодного тока по кислороду (9) от $C_{\text{ПВК}}$ в 0,5 М NaCl. $C_{\text{ПВК}}$ мас. %: 1 – покрытие отсутствует; 2 – 0; 3 – 1; 4 – 10; 5 – 20; 6 – 30; 7 – 40; 8 – 50 (C – предельный катодный ток на электроде без покрытия). Комнатная температура, атмосфера – воздух)

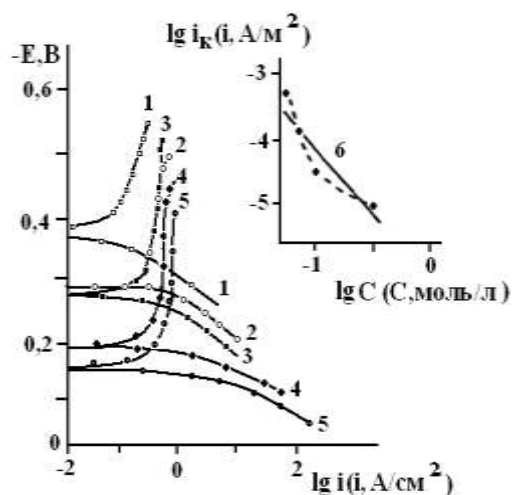


Рис. 4. Потенциостатические поляризационные кривые стали Ст3, покрытые пленками промышленного масла И-20А, содержащей амид лауриновой кислоты в 0,5 М NaCl. $C_{\text{ам}}$, мас. %: 1 – пленка отсутствует; 2 – 0; 3 – 1; 4 – 2; 5 – 5; 6 – зависимость скорости ионизации стали от концентрации амида при $E = -0,3$ В

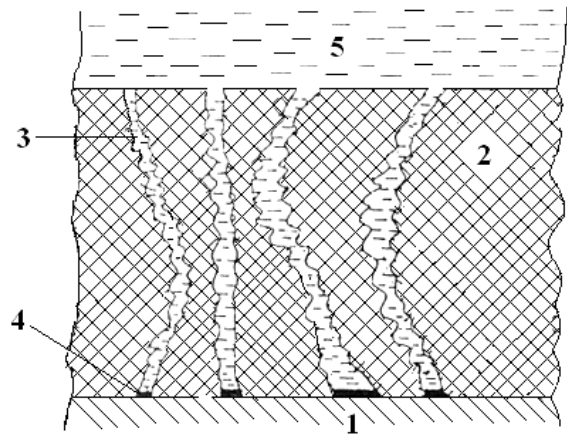


Рис. 5. Схематическое изображение границы раздела масляная пленка – металл: 1 – поверхность металла; 2 – масляная пленка; 3 – канал (неплотность); 4 – двойной электрический слой; 5 – водный раствор

Приведенные экспериментальные результаты дают основание полагать, что наносимая на поверхность металла масляная пленка пронизана многочисленными порами (каналами). При погружении защищенной ею твердой фазы в жидкость поры наполняются раствором электролита, быстро достигающим корродирующей поверхности (рис. 5). Причем по этим каналам легко проходят растворенные в коррозионной среде и даже образующие в масляной или водной фазах мицеллы и молекулы ингибитора. Кроме того, вполне вероятно, что эффективные размеры таких молекул, например, ОЭА с $x + y = 14$, а тем более мицелл, существенно превышают стационарный диаметр пор. Но поры этих сравнительно маложестких образований легко расширяются при прохождении через них громоздких молекул или ассоциатов под влиянием нормально действующих в этот момент на их стенки механических напряжений и затем сужаются до исходного стационарного размера после их снятия. Движущей силой процесса является разность концентраций молекул ингибитора в жидкой фазе (коррозионная среда), в масле и на поверхности адсорбирующего их металла. Следует полагать, что коэффициент распределения ингибитора в несмешивающихся фазах представляет собой известный нернстовский коэффициент. При этом нужно иметь в виду, что устанавливающиеся равновесия имеют вид:

абсорбция (вода) \leftrightarrow абсорбция (масло);

абсорбция \leftrightarrow адсорбция

(вода или масло) (поверхность металла).

Рассмотрим влияние тонких масляных пленок на кинетику парциальных электродных реакций, реализующихся при коррозии металла в активном состоянии.

Катодные процессы. Кинетика реакции выделения водорода (РВВ).

В водных кислых хлоридных средах РВВ протекает по схеме:



Кинетические параметры РВВ на железе, покрытом масляной пленкой И-20А, содержащей ПВК в водном растворе с электролитом состава x М HCl + $(1 - x)$ М LiCl (водородная атмосфера, комнатная температура, неподвижный рабочий электрод, сравнения насыщенный хлорсеребряный и равновесный водородный в том же растворе)

Концентрация ПВК, % (мас.)	$-\frac{dE}{d \lg i_k}, \text{В}$	$-\frac{dE}{d \lg C_{\text{H}^+}}, \text{В}$	$\left(\frac{\partial \lg i_k}{\partial \lg C_{\text{H}^+}}\right)_E$	$\frac{d\eta_{\text{H}}}{d \lg i_k}, \text{В}$	$\frac{d\eta_{\text{H}}}{d \lg C_{\text{H}^+}}, \text{В}$	$\left(\frac{\partial \lg i_k}{\partial \lg C_{\text{H}^+}}\right)_\eta$
Пленка отсутствует	0,110	0,085	1,00	0,110	0	0
20	0,105	0,030	0,45	0,105	—	0,2
40	0,105	0,040	0,35	0,105	0	0
60	0,100	0,060	0,50	0,110	0	0
100	0,110	0,060	0,60	0,100	0	0

с замедленной реакцией разряда [13]. При нанесении масляной пленки (И-20А, товарное масло и содержащее дополнительно 20–100 мас. % пушечной смазки) реакция выделения водорода на Fe в водной среде с комплексным составом x М HCl + $(1 - x)$ М LiCl (постоянная ионная сила) ($x = 0,05\text{--}0,99$) протекает в соответствии с требованиями электрохимической кинетики, но природа лимитирующей стадии меняется. Ею становится реакция Тафеля. Это следует из следующих величин кинетических параметров, приведенных в табл. 5.

Кинетика реакции восстановления растворенного кислорода. Принципиально важно, что нанесение пленки товарного масла И-20А, неингибированного специально, приводит к ускорению реакции восстановления растворенного кислорода (РВРК) (рис. 4). Введение в масло И-20А амида лауриновой кислоты (1 мас. %) и последующий рост его концентрации в 2 и 5 раз вызывает облегчение кинетики РВРК (рис. 4). Однако такая картина, видимо, не является системной. Наличие в этом масле присадки ПВК и также последующий рост ее содержания, напротив, затормаживает собственно кинетику РВРК на железе и снижает на нем величину предельного катодного тока (рис. 3).

Влияние тонких масляных пленок на кинетику анодной реакции ионизации металлов. Наносимые масляные пленки, как неингибированные, так и ингибированные, практически всегда затормаживают анодную реакцию (рис. 3 и 4). Причем этот эффект, как правило, является лимитирующим при торможении коррозии в целом. Особый интерес представляет систематически наблюдаемое явление, связанное с торможением РВРК и анодной пассивации железа под тонкими масляными пленками (рис. 6), названное нами катодной и анодной псевдопассивностью. Этот вопрос впервые был достаточно детально изучен в [14].

Важно было выяснить, меняется ли механизм анодной ионизации металлов под тонкими масляными пленками. С этой целью проведено исследование кинетики и механизма этого растворения меди. Оценивались следующие параметры процесса: $dE/d \lg i_a$ (тафелевский наклон), порядки реакции по катионам водорода $d \lg i_a / d \lg C_{\text{H}^+}$ и хлора $d \lg i_a / d \lg C_{\text{Cl}^-}$ (i_a – плотность анодного тока). С этой целью нами сняты анодные поляризационные кривые в растворах с тем же

составом электролита, что и в случае РВВ. Электролит более сложного состава 0,1 М HCl + y М LiCl + $(2,9 - y)$ М LiClO₄ позволил оценить порядок реакции по анионам хлора при $\text{pH} = \text{const}$. Использована потенциостатическая поляризация при комнатной температуре (неподвижный электрод).

Характер анодных поляризационных кривых и их относительное расположение как функции C_{Cl^-} приведен на рис. 7.

Полученные кинетические параметры при $dE/d \lg i_a$, равной const, приведены в табл. 6. Кинетические параметры процесса на незащищенном медном электроде и присутствии защитной пленки практически одинаковы.

Механизм процесса также не отличается от предложенного [15]. Он имеет вид:

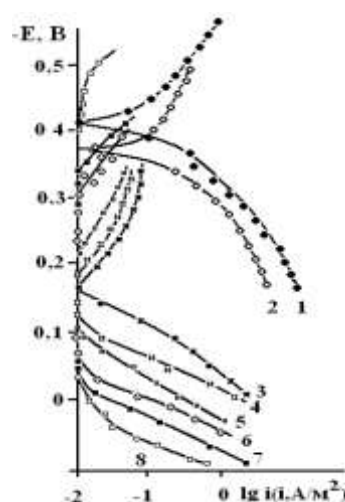
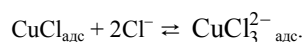
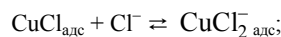
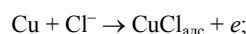


Рис. 6. Потенциостатические поляризационные кривые стали Ст3, покрытой сухими защитными пленками композиций ПВК с маслом И-20А, в 0,5 М NaCl. $C_{\text{ПВК}}$, мас. %: 1 – покрытие отсутствует; 2 – 0; 3 – 10; 4 – 20; 5 – 30; 6 – 40; 7 – 50; 8 – 100 (атмосфера – воздух; комнатная температура; выдержка при фиксированном потенциале – 30 с)

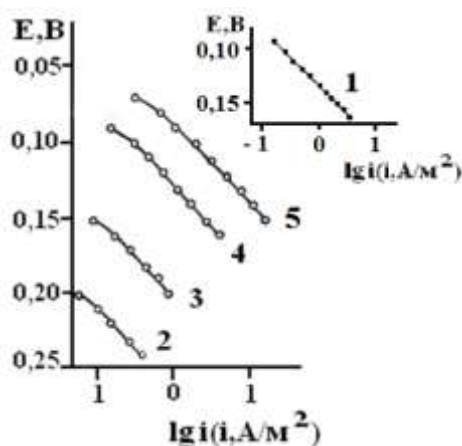


Рис. 7. Стационарные анодные поляризационные кривые меди, покрытой композицией ПВК в масле И-20А, в растворах с составом электролита 0,1 М HCl + y MLiCl + (2,9 - y) MLiClO₄, y , моль/л: 1 - 0,1; 2 - 0,5; 3 - 1,5; 4 - 2,5; C_{ПВК} 60 мас. %. Комнатная температура, атмосфера - воздух

Таблица 6

Кинетические параметры анодного растворения меди, покрытой масляной пленкой на базе масла И-20А с добавками ПВК по ионам водорода и хлора (неподвижный электрод, комнатная температура, атмосфера - воздух)

Кинетический параметр	C _{ПВК} в пленке, мас. %		
	пленка отсутствует	40	60
n_{H^+}	0	0	0
n_{Cl^-}	3,0	2,2	2,2

Таким образом, как и для незащищенной меди, порядок реакции по pH под масляной пленкой равен нулю, а продуктами анодного процесса являются хлоридные комплексы меди CuCl₂⁻ и CuCl₃²⁻. Учитывая, что координационное число меди Cu⁺ равно 4, можно принять, что образуются смешанные комплексы [CuCl₂(H₂O)₂]⁻ и [CuCl₃(H₂O)]²⁻.

Таким образом, наличие тонкой масляной пленки, как правило, меняет кинетику электродной реакции, но ее механизм остается без изменения. Это является дополнительным доказательством того, что процессы протекают на участках поверхности металла, на которых наполненные раствором электролита поры (неплотности) упираются в корродирующую поверхность металла.

Изменение природы лимитирующей стадии РВВ в присутствии масляной пленки объясняется, видимо, следующим. Имеются два типа активных центров (АЦ). На одних более замедлен разряд, на других - химическая рекомбинация. Если с порами масла контактируют преимущественно участки поверхности с АЦ второго типа, то должны выполняться именно наблюдаемые экспериментально кинетические параметры. Подход с двумя типами подобных центров поверхности рассматривался ранее в [16-17].

ЛИТЕРАТУРА

1. Вигдорovich В.И., Цыганкова Л.Е., Шель Н.В., Таныгина Е.Д., Бернацкий П.Н., Пчельникова Т.И., Румянцева Ф.А. Кинетика электродных реакций на стали Ст3, покрытой масляными пленками, в хлоридных растворах // Коррозия: материалы, защита. 2004. № 2. С. 33-40.
2. Вигдорovich В.И., Таныгина Е.Д., Петрова О.С., Соловьева Н.Е., Локтионов Н.В. Влияние природы растворителя и ПАВ на влагопроницаемость, вязкость, толщину формирующихся пленок и защитную эффективность композиций на основе алканов // Химия и химическая технология. 2004. Т. 47. № 2. С. 141-146.
3. Бернацкий П.Н., Цыганкова Л.Е., Вигдорovich В.И. Влияние водорастворимого ингибитора на электрохимическое поведение углеродистой стали под масляной пленкой // Коррозия: материалы, защита. 2004. № 4. С. 19-23.
4. Вигдорovich В.И., Трифонова О.Н., Поликарпов В.М. Электрохимическая оценка защитной эффективности масляных композиций на основе КОСЖК, ТВК-1 и трансформаторного масла // Химия и химическая технология. 2005. Т. 48. № 2. С. 75-78.
5. Шель Н.В., Вервекин А.С., Шель Е.Ю., Вигдорovich В.И. Влияние SO₂ на электрохимическое поведение латуни Л62 под пленкой композиций индустриального масла и ИФХАН-29А в водном растворе NaCl // Коррозия: материалы, защита. 2005. № 8. С. 14-18.
6. Прохоренков В.Д., Князева Л.Г., Остриков В.В., Вигдорovich В.И. Носители защитной эффективности отработанных моторных масел // Химия и технология топлив и масел. 2006. № 1. С. 26-28.
7. Вигдорovich В.И., Головченко А.О., Шель Н.В. Влияние концентрации микроструктурированного графита, углеродных нанотрубок и pH на эффективность цинкнаполненных защитных покрытий на масляной основе // Коррозия: материалы, защита. 2010. № 2. С. 41-46.
8. Князева Л.Г., Вигдорovich В.И., Прохоренков В.Д. Ингибирование коррозии отработавшими маслами // Коррозия: материалы, защита. 2010. № 10. С. 25-30.
9. Шель Н.В., Головченко А.О., Вигдорovich В.И., Цыганкова Л.Е. Цинкнаполненные консервационные материалы на масляной основе, модифицированные углеродными добавками // Журнал прикладной химии. 2011. Т. 84. № 5. С. 773-780.
10. Вигдорovich В.И., Прохоренков В.Д. Система требований к консервационным материалам, используемым в сельскохозяйственном производстве // Техника в сельском хозяйстве. 1995. № 6. С. 24-26.
11. Шель Н.В., Панфилова Ю.В., Бернацкий П.Н., Акользин А.П. Некоторые проблемы ингибирования атмосферной коррозии стали отработавшими моторными маслами // Практика противокоррозионной защиты. 2012. № 1 (63). С. 60-65.
12. Цыганкова Л.Е., Шель Н.В., Бернацкий П.Н., Крушатина Н.П., Панфилова Ю.В., Акользин А.П. Коррозия и защита стали композициями на базе рапсового масла в атмосфере с повышенной концентрацией SO₂ // Практика противокоррозионной защиты. 2013. № 1 (67). С. 33-37.
13. Vidorovich V.I., Tsygankova L.E., Balybin D.V., Kichigin V.I. Influence of o-fluorphenylbiguanidine on the kinetics of hydrogen evolution reaction on iron, the nature of rate-determining step and hydrogen diffusion through a steel membrane // Journal of Electroanalytical Chemistry. 2013. V. 689. № 6. P. 117-123.
14. Вигдорovich В.И., Локтионов Н.В. Адсорбционная пассивация углеродистой стали, покрытой углеводородной пленкой, в нейтральных хлоридных растворах // Коррозия: материалы, защита. 2006. № 6. С. 27-33.
15. Вигдорovich В.И., Цыганкова Л.Е., Шарифуллина И.И. Анодное поведение меди в кислых метанольных растворах // Журнал прикладной химии. 1976. Т. 49. № 11. С. 2417-2420.
16. Фрумкин А.Н., Багоцкий В.С., Иофа З.А., Кабанов Б.Н. Введение в электрохимическую кинетику. М.: Изд-во МГУ, 1952. 319 с.
17. Антропов Л.И. Теоретическая электрохимия. М.: Высш. шк., 1984. 519 с.

Поступила в редакцию 15 мая 2013 г.

Vidorovich V.I., Dubinskaya E.V., Osetrov A.Y., Zarapina I.V. PECULIARITIES OF ELECTRODE REACTIONS KINETICS ON IRON, CARBON STEEL AND COPPER COVERED BY THIN OIL FILMS

Structure of oil films and their influence on kinetics of hydrogen evolution reaction, cathode reduction of dissolved oxygen and anodic ionization of carbon steel and copper is studied.

Key words: film; structure; solution; electrolyte; diffusion; discharge kinetics; hydrogen ions; oxygen; metal ionization.