

УДК 620.193.013

СОВРЕМЕННЫЕ ПОДХОДЫ К АНАЛИЗУ КИНЕТИКИ ЛОКАЛЬНОЙ ДЕПАССИВАЦИИ МЕДИ И ЖЕЛЕЗА ПОД ДЕЙСТВИЕМ НЕОРГАНИЧЕСКИХ И ОРГАНИЧЕСКИХ АКТИВАТОРОВ

© С.А. Калужина

Ключевые слова: медь; железо; питтингообразование; механизм хлорид натрия; глицин.

Исследовано влияние неорганического (хлорида натрия) и органического (глицина) веществ на анодное поведение меди и железа в щелочных средах, где возможна локальная депассивация металлов. Для системного анализа использован комплекс электрохимических и физических методов, определяющих общие и специфические закономерности процессов питтингообразования. Установлены их доминирующие факторы с учетом природы металла, состава среды, явлений конкурирующей адсорбции и комплексообразования. На основе современных теорий, подтвержденных экспериментально, высказаны предположения о механизме питтингообразования в изученных системах.

ВВЕДЕНИЕ

Широкое использование сплавов на основе меди и железа в различных видах технологического оборудования привело в последние десятилетия к многочисленным исследованиям коррозионного поведения их базовых компонентов в средах различного анионного состава, включающих как неорганические, так и органические вещества, вызывающие или подавляющие локальные виды разрушения. Это требует оценки возможности применения общих положений теории локальной коррозии к подобным системам и выявления их специфических свойств. Среди множества органических веществ особый интерес в последнее время вызывают аминокислоты (АК) из-за их высокой адсорбционной и комплексообразующей способности [1–2]. В связи с этим цель настоящей работы – установление механизма действия одной из них (глицина) на анодное поведение пассивных меди и железа в щелочных средах с различным рН и анионным составом в сравнении с традиционным неорганическим активатором (хлоридом натрия).

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве объектов исследования были использованы Cu (99,9 %) и Fe Армо (0,005 % С). Эксперименты проводили в щелочных растворах ($1 \cdot 10^{-2}$ М NaOH (рН = 11) – Cu) и 0,2 М H_3BO_3 + 0,05 М $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (рН = 8,5) – Fe) с добавками NaCl ($C = 1,0 \cdot 10^{-4}$ – $1,0 \cdot 10^{-1}$ М) и глицина (Gly) ($C = 1,0 \cdot 10^{-6}$ – $1,7 \cdot 10^{-1}$ М) при температуре 20 °С.

Электрохимические исследования выполняли в трехэлектродной ячейке со свободным доступом воздуха в потенциодинамическом режиме на потенциостате IPC-Comtract (при различных скоростях развертки потенциала (V_p)). Проходящий через систему ток фиксировали на цифровом мультиметре М830В (с точностью до 0,1 мкА). Все цикловольтамперограммы (ЦВА) на Cu и Fe снимали после катодной предобработки

($E = -1,00$ В; $\tau = 10$ мин.) [1]. Вспомогательным электродом служила платина, электродом сравнения – хлорид серебряный электрод. Все значения потенциалов в работе приведены в шкале нормального водородного электрода (н. в. э.).

Количественные характеристики питтингообразования (ПО) определяли вольтамперометрическим и хроноамперометрическим методами (Cu) [1] и методом обрыва анодного фрагмента ЦВА (Fe) с параллельными микроскопическими наблюдениями [3]. Электрохимические эксперименты были дополнены визуальным контролем состояния поверхности рабочего электрода до и после каждого опыта на микроскопах МБС-2 ($\times 7$) и МИМ-7 ($\times 500$).

Для уточнения типа поражения и природы элементов, присутствующих в пленке на поверхности металла, проводили специальные исследования с использованием метода сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на приборе JEOL-6380LV. Качественный и количественный состав продуктов на поверхности рабочего электрода после эксперимента определяли методом энергодисперсионного анализа (ЭДА) на приставке INCA Energy-250 [3].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Анодное поведение меди в щелочно-хлоридной среде. Анализ полученных ранее [1] результатов показал, что в фоновом щелочном растворе $1 \cdot 10^{-2}$ М NaOH с рН = 11 медь находится в устойчивом пассивном состоянии. В то же время в щелочно-хлоридных средах, начиная с $C(\text{Cl}^-) = 1 \cdot 10^{-4}$ М, она подвергается локальной активации (ЛА), что подтверждается наличием петли гистерезиса анодных токов на ЦВА (рис. 1а), типом хроноамперограмм (ХАГ) (рис. 1в) и микрофотографиями поверхности Cu после эксперимента (рис. 1г), на которых электрод покрыт зелено-рыжей пленкой и скоплениями питтингов (ПТ) под ней.

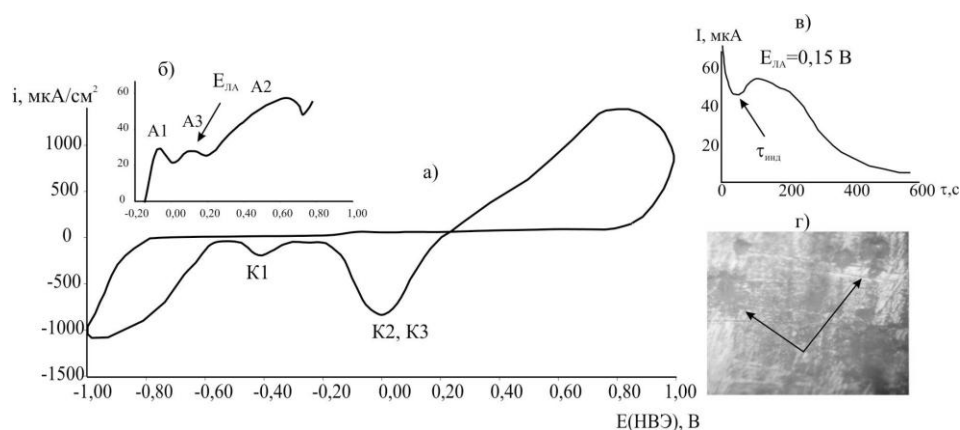


Рис. 1. (а) ЦВА меди в растворе $1 \cdot 10^{-2}$ М NaOH + $1 \cdot 10^{-2}$ М NaCl и (б) ее анодный участок (A₁/K₁-Cu/Cu₂O, A₂/K₁,K₂-Cu₂O/CuO, Cu(OH)₂, A₃/K₃-Cu/CuCl); (в) ХАГ при E_{ЛД}, (г) микрофотография локальных поражений меди (показаны стрелками) ((МИМ-7) ×500)

Таблица 1

Природа элементов в пленке на поверхности меди (выделенная зона) после ХАГ исследований при E_{ЛД} = 0,15 В в растворе $1 \cdot 10^{-2}$ М NaOH + $1 \cdot 10^{-2}$ М NaCl, и их количественное соотношение (локальные поражения показаны стрелкой)

Элемент	Весовой %	Вид поверхности
O	47	
Cl	6	
Cu	47	

Для более точной идентификации продуктов, формирующихся в зоне $C(\text{Cl}^-) = (1 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{-2})$ М при ЛА меди, дополнительно использовали методы СЭМ/ЭДА, с помощью которых был проведен их элементный и количественный анализы (табл. 1).

Полученные результаты показывают, что элемент Cl и, следовательно, хлоридсодержащие соединения меди фиксируются только над ПТ и отсутствуют на остальных участках поверхности. Этот факт совместно с литературными данными [4] является подтверждением протекания ЛА меди в исследуемой щелочно-хлоридной среде по механизму галогенидных зародышей [5–6]. Таким образом, на базе комплекса независимых методов удалось доказать, что сделанное нами ранее заключение об участии CuCl в процессе ПО на Cu в гидрокарбонатно-хлоридном растворе с pH = 8,4 [7] можно распространить на анализируемую систему. Иными словами, pH и анионный состав щелочного раствора не влияет на механизм ЛА меди под действием Cl-ионов.

Анодное поведение меди в щелочно-глициновой среде. Обратимся к детальному анализу анодного поведения меди в том же фоновом щелочном растворе в присутствии глицина (Gly), который при заданном pH находится в анионной форме Gly⁻ [8]. Для установления возможности ЛА меди под действием указанной

АК и закономерностей последнего процесса был проведен цикл исследований в широком диапазоне концентраций Gly⁻. Результаты электрохимических экспериментов [1] показали, что микродобавки АК в интервале $C = (1 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-5})$ М практически не влияют на анодное поведение меди, а соответствующие вольтамперограммы совпадают с таковыми в фоне. Однако при увеличении концентрации ионов Gly⁻ до $(1 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-3})$ М начинает проявляться их активирующее действие. Последнее выражается в общем росте анодных токов, исчезновении пика A1 (связанного с образованием Cu₂O), который вырождается в небольшую область независимости тока от потенциала, и появлении нового пика A3 ($E = (0,12 - 0,03)$ В) (рис. 2а), вероятно, вызванного анодным растворением Cu с образованием комплексов Cu (II) с анионами Gly⁻. Данный факт был подтвержден экспериментально методом ИВА [9]. При этом формирующиеся комплексы меди с Gly⁻ устойчивее гидроксидного комплекса CuOH⁺ [10], что вызывает растворение первично сформированной в присутствии АК оксидно-гидроксидной пленки, усиливающаяся с ростом концентрации последней.

Пробой пленки и образование устойчивых ПТ начинается лишь при $C_{\text{АК}} = 5 \cdot 10^{-3}$, а диапазон концентрации глицина, где проявляется четкий ПТ, составляет всего $C = (5 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{-2})$ М. При этом, согласно микроскопическому контролю (рис. 2б), поражения поверхности Cu, вызванные АК, представляют собой несколько неглубоких ($h > 3$ мкм) ПТ диаметром $d = 2 - 3$ мкм. Совокупные результаты анализа ЦВА и ХАГ позволили определить основные количественные характеристики ПО меди и подтвердить действие известного правила [11], согласно которому, чем труднее анион избавляется от гидратной оболочки, тем ниже его агрессивность и положительнее E_{ЛД}.

При рассмотрении концентрационной зависимости активирующего действия Gly⁻ было установлено, что при $C_{\text{АК}} = 1 \cdot 10^{-2}$ М оно проявляется уже в зоне потенциалов активного растворения меди, препятствуя переходу металла в пассивное состояние (рис. 2). Вместе с тем при $C_{\text{Gly}} > 1 \cdot 10^{-2}$ М происходит размывание разрушения по поверхности меди. Специфический вид имеет поверхность Cu после снятия ИВА (в пределах $E = -1,00 \div +1,00$ В): на ней возникает мутная серая пленка, характерная для электрополирования [12].

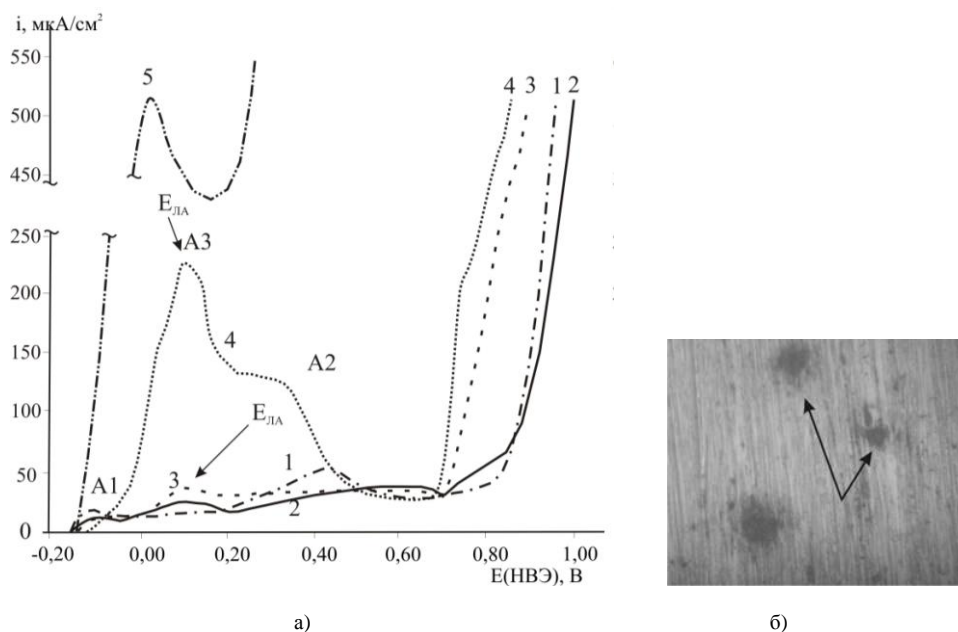


Рис. 2. Анодные участки ЦВА меди в растворе $1 \cdot 10^{-2}$ M NaOH + X M Gly, $X = 0$ (1), $1 \cdot 10^{-4}$ (2), $1 \cdot 10^{-3}$ (3), $5 \cdot 10^{-3}$ (4), $2 \cdot 10^{-2}$ (5)

Таблица 2

Природа элементов в пленке на меди после снятия АПК в растворе $1 \cdot 10^{-2}$ M NaOH + $5 \cdot 10^{-3}$ M Gly, и их количественное соотношение (локальные поражения указаны стрелками)

Элемент	Весовой %	Вид поверхности
O	7	
Cu	93	

Для более детального анализа продуктов, образующихся при анодном окислении меди в щелочно-глицинатных растворах, они были изучены методами СЭМ/ЭДА, согласно которым на поверхности металла в системе с добавкой глицина $C = 5 \cdot 10^{-3}$ M фиксируются лишь кислородсодержащие соединения меди (табл. 2), что коррелирует с данными [13]. Отсутствие поверхностных глицинатных комплексов меди подтверждает их высокую растворимость.

Для решения вопроса о механизме инициирования ПО в присутствии анионов Gly^- на основе формально-кинетического метода была проведена оценка кажущегося кинетического порядка по ионам-активаторам. Полученные данные [9] показали, что ЛА под действием глицина протекает по механизму нуклеофильного замещения диссоциативного типа [14], поскольку $n_{\text{Gly}} = 0$. С учетом известных представлений относительно растворения металлов в условиях комплексообразования и результатов настоящей работы по определению состава комплексов меди с Gly^- в [1] разработан механизм процесса, учитывающий долю смешанно-лигандных (включающих OH^- и Gly^- -ионы) комплексов на по-

верхности меди и в объеме раствора. Представленный механизм может отвечать реальности, поскольку, с одной стороны, $E_{\text{ЛА}} = 0,10-0,12$ В и располагается в зоне потенциалов, где толстые оксидно-гидроксидные пленки на меди еще не образовались, а с другой стороны, сама АК способствует растворению оксидной пленки за счет комплексообразования. Непосредственно за областью ЛА на анодных участках вольтамперограмм меди в щелочном растворе с добавками Gly в диапазоне $C = (5 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{-2})$ M наблюдается зона независимости тока от потенциала ($E = 0,50-0,70$ В), обусловленная вторичной пассивацией Cu за счет формирования оксида CuO [9].

Анодное поведение железа Армко в щелочной боратно-хлоридной среде. Для установления возможности и закономерностей ЛА железа Армко под действием СГ-ионов в качестве фонового был выбран боратный буферный раствор ($\text{pH} = 8,4$). При этом концентрацию добавки NaCl варьировали таким образом, чтобы определить нижнюю границу нарушения пассивности металла. Последняя составила $5 \cdot 10^{-4}$ M NaCl, и все дальнейшие исследования проводили в диапазоне $C_{\text{NaCl}} = 5 \cdot 10^{-4} \div 5,0 \cdot 10^{-3}$ M, а для детального анализа выбирали те из растворов, в которых разрушения поверхности Fe имели вид ПТ. В результате концентрационный интервал неорганического активатора был сокращен до $C_{\text{NaCl}} = 5 \cdot 10^{-4} \div 1,5 \cdot 10^{-3}$ M.

Обобщая полученные данные, следует отметить, что введение различных добавок NaCl не сказывается на форме АПК железа Армко, хотя с ростом концентрации активатора на протяжении всей АПК ток увеличивается, а ширина пассивной зоны сокращается (рис. 3). При анализе АПК Fe, снятых при различных скоростях развертки потенциала в фоновом растворе и в присутствии хлорид-ионов, можно выделить: 1) участки активного растворения (предшествующие пику А1); 2) пики А1 и А2 (в зонах которых формируются оксидно-гидроксидные соединения железа, определяющие в дальнейшем его пассивное состояние);

3) участки пассивного состояния и 4) области выделения кислорода или ЛА [15–18]. Известно также [19–20], что в состав пассивной пленки на железе в боратном растворе может входить серия боратно-оксидных комплексных соединений ($E = -0,540 - (+0,224)$ В), которые доминируют в хемисорбированном виде и повышают защитные свойства пассивной пленки. Фазовый характер последней в данном растворе подтвержден результатами многоциклового вольтамперометрии и методами СЭМ/ЭДА (рис. 4), на микрофотографиях которых пассивные пленки и увеличение числа дефектов в них растет с повышением скорости сканирования потенциала.

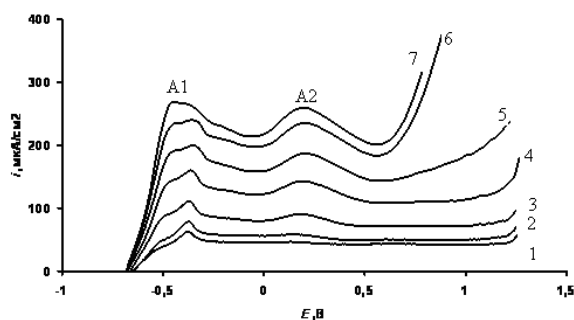
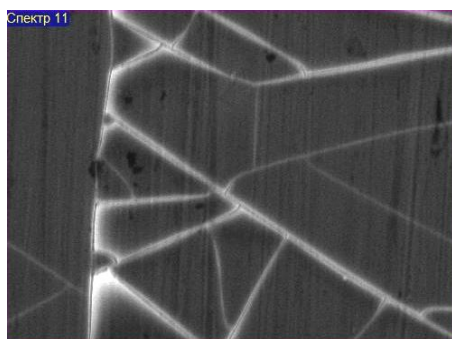
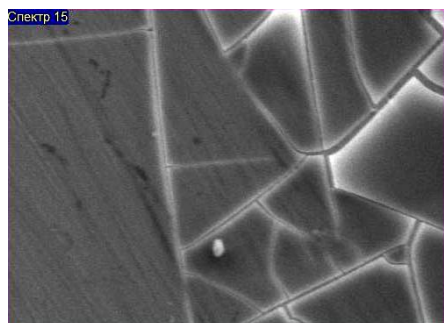


Рис. 3. Анодные участки ЦВА железа Армко в 0,2 М H_3BO_3 + 0,05 М $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ + $1 \cdot 10^{-3}$ М NaCl (рН = 8,4), снятых с различной скоростью развертки потенциала: 1 – 2; 2 – 3; 3 – 10; 4 – 20; 5 – 30; 6 – 40; 7 – 50 мВ/с



а)



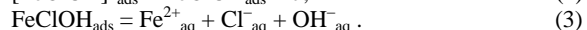
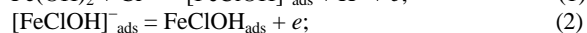
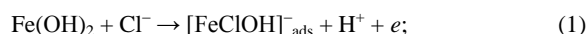
б)

Рис. 4. Микрофотографии поверхности электрода из железа Армко после снятия ПК в 0,2 М H_3BO_3 + 0,05 М $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (рН = 8,4) при $V_p = 2$ мВ/с (а) и 50 мВ/с (б), увеличение $\times 1,500$

Для определения природы лимитирующей стадии окисления железа было проанализировано влияние скорости развертки потенциала (V_p) на его анодное поведение в боратном фоне (рис. 3) и в нем же с добавками Cl^- -ионов, используя критерии Рэндлса–Шевчика и Семерано [21–22]. В соответствии с результатами экспериментов потенциалы пиков А1 и А2 сохраняют свое постоянство ($-0,388$ В и $+0,210$ В, соответственно), что свидетельствует о квазиравновесности стадии, предшествующей пику А1. Полученные ранее данные [23] указывают на диффузионный контроль формирования пассивной пленки на железе Армко в боратном растворе. Установленный параллельно факт индифферентности скорости процесса к гидродинамическим условиям позволяет одновременно утверждать, что лимитирующей стадией изученных анодных процессов является твердофазная диффузия частиц Fe^{3+} через пассивную пленку.

Линеаризация зависимостей $\lg i_{\text{max}}(\text{A1}) = f[\lg V_p]$ и $\lg i_{\text{max}}(\text{A2}) = f[\lg V_p]$ с наклоном в пределах 0,5–0,6 свидетельствует, что адсорбция гидроокисно-боратных комплексов на поверхности Fe приводит к повышению роли адсорбционной стадии в общем процессе [21], протекающем в смешанном адсорбционно-диффузионном режиме.

При введении в раствор NaCl форма АПК при всех скоростях развертки потенциала не изменяется, несмотря на то, что при граничной $C_{\text{NaCl}} = 1,5 \cdot 10^{-3}$ М и выше ее на поверхности Fe обнаруживаются ПТ. В этом случае, в отличие от Cu, согласно данным [2, 24, 25], процесс ЛА Fe протекает по механизму растрескивания пассивного слоя. В результате ионы Cl^- проникают в пленку через поры или дефекты, коллоидально диспергируют ее, увеличивая проницаемость. Одновременно возможна конкурентная адсорбция Cl^- - и OH^- -ионов, протекающая в пользу первых на окисленной поверхности железа. Адсорбирующиеся на активных участках Cl^- -ионы способствуют гидратации ионов металла и облегчают их переход в раствор. С учетом изложенного, процесс ПО Fe в боратно-хлоридном растворе может быть представлен следующей схемой [26]:



Косвенное подтверждение приведенного механизма ПО было получено методами СЭМ/ЭДА, результаты которых не зафиксировали на поверхности окисленного Fe элемента Cl. Следовательно, Cl^- -ионы, как показано на представленной схеме, в конечном счете, переходят в раствор. На основе кинетического анализа $n_{\text{Cl}^-} \rightarrow 1$ [27], что позволяет считать лимитирующей стадией образование адсорбированного комплекса по реакции (1), т. е. ПО Fe Армко в боратном буфере с добавкой NaCl протекает по адсорбционному механизму.

Изучение влияния скорости развертки потенциала на процесс ПО показало усиление ЛА с ростом V_p . Одновременно происходит уменьшение числа ПТ на поверхности Fe и увеличение их диаметра и глубины (рис. 5, табл. 3). Полученные результаты свидетельствуют о том, что процессы зарождения и развития локальных поражений протекают более быстро, чем их репассивация, что особенно четко проявляется при $V_p = 50$ мВ/с.

Таблица 3

Количество локальных поражений после АПК на железе Армко в 0,2 М H_3BO_3 + 0,05 М $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ + $1 \cdot 10^{-3}$ М NaCl (pH = 8,4) при различных скоростях развертки потенциала и их средняя глубина

V_p , мВ/с	Среднее количество локальных поражений на поверхности железа Армко	Средняя глубина поражений, мкм
2	81	3
10	64	4
30	43	5
50	20	8

Примечание: исследования проводились на микроскопе МИМ-7 при увеличении $\times 500$.



а)



б)

Рис. 5. Вид поверхности железа Армко после АПК в 0,2 М H_3BO_3 + 0,05 М $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ + $1,5 \cdot 10^{-3}$ М NaCl: а) $V_p = 3$ мВ/с; б) $V_p = 50$ мВ/с

Резюмируя изложенное, можно заключить, что на железе Армко в боратном растворе при добавлении NaCl образуются локальные поражения, в диапазоне концентраций NaCl ($C = 5,0 \cdot 10^{-4} \div 1,5 \cdot 10^{-3}$ М), а предполагаемый механизм формирования и разрушения пассивного слоя является адсорбционно-диффузионным, причем увеличение скорости развертки потенциала стимулирует развитие ЛА.

Анодное поведение железа Армко в щелочной боратно-глицинатной среде. В соответствии с задачами исследования, была изучена возможность ЛА железа Армко в том же фоновом боратном растворе, под действием Gly^- -ионов. При этом в первой части работы определяли концентрационный интервал ЛА, который составил $C_{\text{Gly}} = (3,0 \cdot 10^{-2} - 5,0 \cdot 10^{-2})$ М. Детальный анализ показал, что в более узкой зоне концентраций глицина ($4 \cdot 10^{-2} \div 5,0 \cdot 10^{-2}$ М) число ПТ на поверхности Fe особенно резко увеличивалось при одновременном уменьшении их глубины и росте размеров до величины язв. В связи с этим для дальнейших исследований были выбраны лишь системы, в которых ЛА проявлялась в форме ПТ, что соответствовало сокращению зоны действия активатора до $C_{\text{Gly}} = (3,0 \cdot 10^{-2} - 3,8 \cdot 10^{-2})$ М (рис. 6б).

Введение агрессивной добавки при всех концентрациях в указанной зоне не влияло на форму АПК железа Армко (рис. 6а), что подтверждало неизменность природы пассивного состояния металла. С увеличением концентрации Gly^- отмечен рост пика А1. Данный эффект свидетельствует о растворении первичной пассивной пленки на Fe за счет образования его комплексов с глицином [28], которые могут присутствовать как на поверхности электрода, так и в объеме раствора.

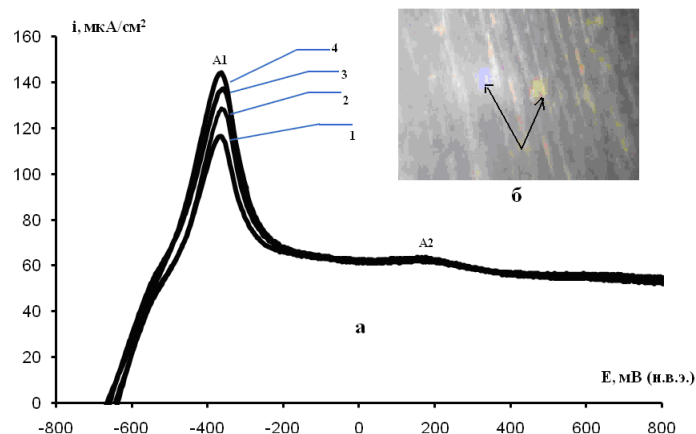
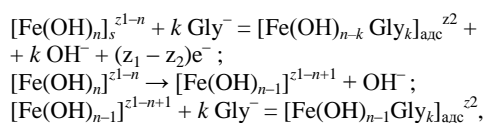


Рис. 6. а) АПК железа Армко в 0,2 М H_3BO_3 + 0,05 М $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ + X М Gly (1 – X = $3,0 \cdot 10^{-2}$; 2 – X = $3,4 \cdot 10^{-2}$; 3 – X = $3,6 \cdot 10^{-2}$; 4 – X = $3,8 \cdot 10^{-2}$) ($V_p = 3$ мВ/с) и б) вид локальных поражений после АПК в растворе (1) ($\times 500$). Стрелками указаны ПТ

Для определения морфологии поверхности металла после эксперимента использовали СЭМ/ЭДА методы, с помощью которых одновременно проводили элементный и весовой анализы, позволяющие предположить состав формирующихся на ней веществ (рис. 7). Результаты СЭМ/ЭДА анализов показали присутствие на окисленной поверхности железа Армко в $0,2 \text{ M H}_3\text{BO}_3 + 0,05 \text{ M Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 3,0 \cdot 10^{-2} \text{ M Gly}$ элементов N и C, что предполагает возможность наличия на ней азотсодержащего соединения, вероятный состав которого $[\text{Fe}(\text{OH})_{n-1}\text{Gly}_k]_{\text{алс}}^{z_2}$ [28].

В последующих экспериментах для выяснения механизма ЛА железа под действием Gly^- были определены основные количественные характеристики ЛА и их концентрационные зависимости. В связи с недостаточностью традиционных методов (ЦВА, ХАГ), результаты которых противоречили микроскопическим исследованиям, для определения $E_{\text{ЛА}}$ была использована специальная методика (включающая метод обрыва АПК с параллельным микроскопическим контролем [23]). Найденные значения $E_{\text{ЛА}}$ при различных концентрациях Gly^- , где реализуется ПО, располагаясь между пиками А1 и А2, варьируют в пределах $(-0,060 - (-0,140)) \text{ В}$.

Результаты исследования анодного поведения железа Армко в растворе $0,2 \text{ M H}_3\text{BO}_3 + 0,05 \text{ M Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 3,0 \cdot 10^{-2} \text{ M Gly}$ ($\text{pH} = 8,4$) были проанализированы с учетом высокой степени комплексообразования Gly^- , в соответствии с концепцией нуклеофильного замещения [29–30]. При этом процесс ПО может протекать через следующие стадии:



в ходе которых взаимодействие пассивного металла с агрессивными компонентами раствора приводит к образованию поверхностных адсорбированных комплексов, показанных на микрофотографии СЭМ (рис. 7), которые в дальнейшем переходят в объем электролита. Косвенным подтверждением существования подобных соединений на поверхности железа Армко являются зафиксированные методом ЭДА элементы N и C [3].

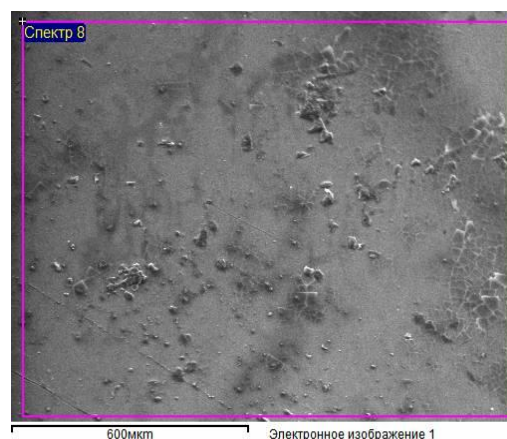
Природа контролирующей стадии представленного процесса ПО определялась по данным формальной кинетики [27]. На основе экспериментальных результатов кинетический порядок $n_{\text{Gly}^-} \rightarrow 0,05$, что предполагает в качестве лимитирующей стадии процесса ПО стадию диссоциации исходного комплекса $[\text{Fe}(\text{OH})_n]_{\text{алс}}^{z_1-n}$ [28].

Таким образом, совокупность экспериментальных данных показала, что ПО на железе Армко в присутствии анионов Gly^- представляет собой реакцию нуклеофильного замещения диссоциативного типа. Вместе с тем, как и в фоновом электролите, в системе с Gly^- с увеличением скорости развертки потенциала вид АПК не изменяется, но заметно вырастают значения токов пиков А1 и А2 (рис. 8), что свидетельствует об образовании комплексных соединений за счет растворения продуктов окисления. При этом, поскольку значения потенциалов пиков почти не меняются, можно заключить, что активное растворение железа, предшествующее пику А1, является квазиравновесным. Проведен-

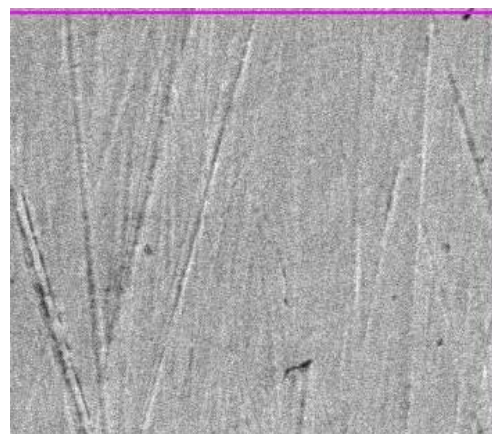
ный анализ зависимости $\text{lg}i_{\text{max}} = \text{fg}(V_p)$ в данной системе показывает, что, по критерию Семерано, $(d\text{lg}i)/(d\text{lg}V_p) \rightarrow 0,6-0,7$ [21–22] и введение агрессивной добавки не влияет на природу лимитирующей стадии анодного процесса железа Армко в зоне пиков А1 и А2, роль которой выполняет твердофазная диффузия ионов железа (Fe^{3+}) через пассивную пленку [23], затрудненная адсорбционным слоем боратно-окисных соединений.

Микроскопические исследования морфологии поверхности Fe после снятия АПК показали, что с увеличением V_p происходит вялое уменьшение глубины ПТ (в пределах 3 мкм), а при $V_p = 30-50 \text{ мВ/с}$ локальные поражения вообще исчезают на электроде. Возможно, данный эффект связан с тем, что при высоких V_p глицинатные комплексы Fe не успевают образоваться на поверхности металла, что подтверждают данные СЭМ/ЭДА методов, согласно которым элемент N зафиксирован не был.

Обобщение полученных данных позволяет заключить, что на железе Армко в боратном растворе ($\text{pH} = 8,4$) при введении Gly^- -ионов образуются локальные поражения, начиная с концентрации Gly



а)



б)

Рис. 7. Микрофотография поверхности электрода по данным СЭМ после вольтамперометрических исследований железа Армко в $0,2 \text{ M H}_3\text{BO}_3 + 0,05 \text{ M Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 3,0 \cdot 10^{-2} \text{ M Gly}$ ($V_p = 3 \text{ мВ/с}$ – а; $V_p = 50 \text{ мВ/с}$ – б)

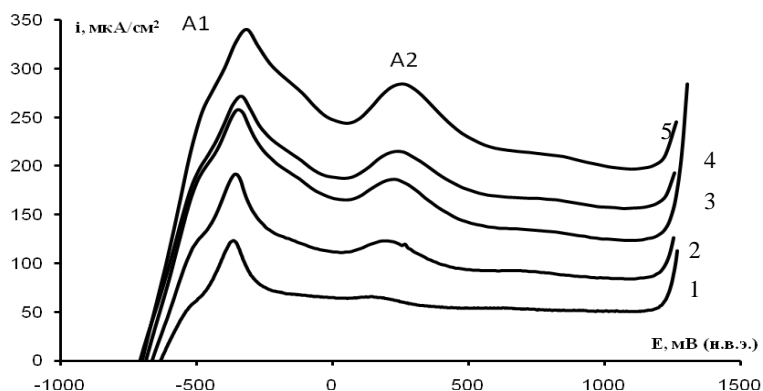


Рис. 8. АПК железа Армко в 0,2 М H_3BO_3 + 0,05 М $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ + 0,03 М Gly, снятые с различной скоростью развертки потенциала: $V_p = 1 - 3, 2 - 10, 3 - 20, 4 - 30, 5 - 50$ мВ/с

$C = 3,0 \cdot 10^{-2}$ М, природа пассивного состояния металла при этом не меняется. Механизм ПО в данной системе отвечает модели нуклеофильного замещения диссоциативного типа, при этом увеличение скорости развертки потенциала защищает Fe от ЛА.

ВЫВОДЫ

С использованием современных физико-химических методов и фундаментальных теорий проведена сравнительная оценка кинетических закономерностей локальной депассивации меди и железа Армко в щелочных растворах различного анионного состава и pH под действием традиционного активатора хлорид-ионов и анионов простейшей аминокислоты – глицина. Установлена существенная разница в механизмах ЛА меди и железа в присутствии хлорид-ионов и, напротив, аналогия кинетических закономерностей процесса ПО под влиянием анионов глицина. Вместе с тем последние оказываются более активными при локальной депассивации меди, чем железа Армко. Немаловажную роль в кинетике процесса ЛА играет анионный состав раствора, pH и скорость развертки потенциала в использованных электрохимических методах, которые действуют неоднозначно в зависимости от природы металла и активатора.

ЛИТЕРАТУРА

1. Никитченко Е.В., Скрытнкова Е.А., Калужина С.А. // Коррозия: материалы, защита. 2004. № 5. С. 5.
2. Рылкина М.В., Чиканова А.Ю., Решетников С.М., Трубочева Л.В. // Защита металлов. 1999. Т. 35. № 1. С. 27.
3. Borisenkova T.A., Kaluzhina S.A. // ECS Transaction. 2009. V. 6. № 43. P. 179.
4. Калужина С.А., Зибер И.В., Малыгин В.В. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2004. Т. 6. № 1. С. 58.
5. Okada T. // J. Electrochem. Soc. 1984. V. 131. № 2. P. 241.
6. Okada T. // J. Electroanal. Chem. 1991. V. 297. № 2. P. 349.
7. Калужина С.А., Кобаненко И.В. // Защита металлов. 2001. Т. 37. № 3. С. 266.
8. Новый справочник химика и технолога: в 7 т. СПб.: АНО НПО «Мир и Семья», Основные свойства неорганических, органических и элементоорганических соединений, 2002. 1271 с.
9. Skrytnikova E.A., Kaluzhina S.A., Popova E.V. // ECS Transaction. 2008. V. 13. № 27. P. 7.
10. Яцимирский К.Б. Константы нестойкости комплексных соединений. М.: Изд-во АН СССР, 1959. 206 с.
11. Сурвила А.А., Уксене В.А. // Электрохимия. 1989. Т. 25. № 7. С. 952.
12. Фрейман Л.И. // Итоги науки и техники: Коррозия и защита от коррозии. 1985. Т. 4. С. 3.

13. Маршаков И.К., Чернова Г.П., Кузнецов Ю.И. // Коррозия: материалы, защита. 2007. № 2. С. 41.
14. Кузнецов Ю.И., Фролова Л.В. // Коррозия: материалы, защита. 2008. № 4. С. 41.
15. Муратова Н.А., Калужина С.А. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2008. Т. 10. № 3. С. 223.
16. Szklarska-Smialowska Z., Viehhaus H., Janik-Czachor M. // Corros. Sci. 1976. V. 16. № 7. P. 649.
17. Sato N. // Electrochim. Acta. 1971. V. 16. № 10. P. 1683.
18. Janik-Czachor M., Szummer A., Szklarska-Smialowska Z. // Corros. Sci. 1975. V. 15. № 12. P. 775.
19. Кузнецов Ю.И., Гарманов М.Е. // Электрохимия. 1987. Т. 23. № 3. С. 303.
20. Aramaki K., Mizoduchi M., Nishihara H. // J. Electrochem. Soc. 1991. V. 138. № 4. P. 394.
21. Козин Л.Ф. Электроосаждение и растворение многовалентных металлов. Киев: Наукова думка, 1989. 464 с.
22. Пломбек Дж. Кинетика электрохимического растворения металлов / пер. с англ. М.: Мир, 1985. 496 с.
23. Калужина С.А., Муратова Н.А. Практика противокоррозионной защиты. 2004. № 3. С. 38.
24. Рейнгерц М.Д., Сухотин А.М. // Электрохимия. 1982. Т. 18. № 2. С. 198.
25. Strehblow H., Titz B., Loechel B.P. // Corros. Sci. 1979. V. 19. № 12. P. 1047.
26. Foley R.T. // Corrosion. 1970. V. 26. № 2. P. 58.
27. Кузнецов Ю.И., Валуев И.А. // Электрохимия. 1984. Т. 20. № 3. С. 424.
28. Болотин С.Н. Координационная химия природных аминокислот. М.: Изд-во ЛКИ, 2008. 240 с.
29. Кузнецов Ю.И. // Сб. докл. НИФХИ им. Л.Я. Карпова. 2000. Т. 1. С. 161.
30. Кузнецов Ю.И., Лукьянчиков О.А., Андреев Н.Н. // Электрохимия. 1985. Т. 21. № 12. С. 1690.

БЛАГОДАРНОСТИ: Работа поддержана грантом РФФИ, проект № 08-03-00194.

Поступила в редакцию 15 мая 2013 г.

Kaluzhina S.A. MODERN APPROACHES TO ANALYSIS OF LOCAL DEPASSIVATION KINETICS OF COPPER AND IRON UNDER INORGANIC AND ORGANIC ACTIVATORS

The effect of inorganic (sodium chloride) and organic (glycine) substances at anodic behavior of copper and iron in alkaline mediums, where depassivation of metals is possible, is investigated. Series of electrochemical and physical methods, determining common and specific regularity of pitting process, was used for systems analysis. Their dominating factors taking account of metal nature, electrolyte composition, phenomena of competitive adsorption and complexation are established. On the basis of modern theories, confirmed by experimentally, the supposition about pitting process mechanism in studied systems is stated.

Key words: copper; iron; pitting process; mechanism; sodium chloride; glycine.