

Спецпрактикум по электрохимии
Кинетика растворения и пассивации металлов

Оглавление

Спецпрактикум по электрохимии	1
Введение	2
I.1. Кинетика анодных процессов на железе в средах с разной кислотностью	3
II.1. Реагенты.....	18
II.2. Электроды.....	18
II.3. Приборы и оборудование.....	19
II.4. Проведение эксперимента.....	20
II.4. Подготовка к измерениям	21
Установка программы	22
<i>Задача (I)</i>	22
<i>Задача (II)</i>	24
<i>Задача (III)</i>	24
<i>Задача (IV)</i>	24
III. Представление результатов работы.....	26
Приложение 1.....	28
Приложение 2.....	30
Список литературы.....	33

Введение

Кинетика анодных процессов на железном электроде представляет интерес для направленной защиты изделий из слаболегированных сталей от коррозии, развития методов обработки металлов, а также существенна для различных электросинтетических приложений. Несмотря на большое число публикаций, посвященных исследованию кинетики растворения и пассивации железа, до сих пор не выяснены природа и закономерности всех возможных элементарных стадий, а состав образующихся в растворе и в адсорбционных слоях на поверхности железа интермедиатов остается в основном предположительным. Наряду с потенциалом электрода важными для анодных процессов управляющими факторами являются кислотность и анионный состав раствора, а также микроструктура поверхности металла (ее дефектность и кристаллографическая ориентация). Скорость растворения железа удается существенно изменять варьированием состава электролита.

В работе изучается влияние pH раствора на кинетику растворения и пассивации железа. В качестве электролита используются 0.2 М ацетатные буферные растворы, поскольку ацетат-анион не обладает ярко выраженной коррозионной активностью (не инициирует быстрое питтингообразование, не слишком сильно влияет на скорость активного растворения). Рассмотренная далее вольтамперограмма (Рис.1.1) является схематической, и в реальной системе для получения подобной зависимости может потребоваться варьирование пределов потенциала. Кроме того попадание в раствор коррозионно-активных компонентов (в первую очередь хлорид-иона) приводит к изменению вида кривой.

I.1. Кинетика анодных процессов на железе в средах с разной кислотностью

Большинство процессов коррозии железа и сталей во влажном воздухе имеет электрохимическую природу, что определяет актуальность исследований кинетики анодных процессов на железном электроде, в том числе и для подбора ингибиторов коррозии. Для железа в широкой области pH в растворах, свободных от кислорода и поверхностно активных веществ, наблюдается зависимость плотности тока i от потенциала E , схематически представленная на рисунке 1.

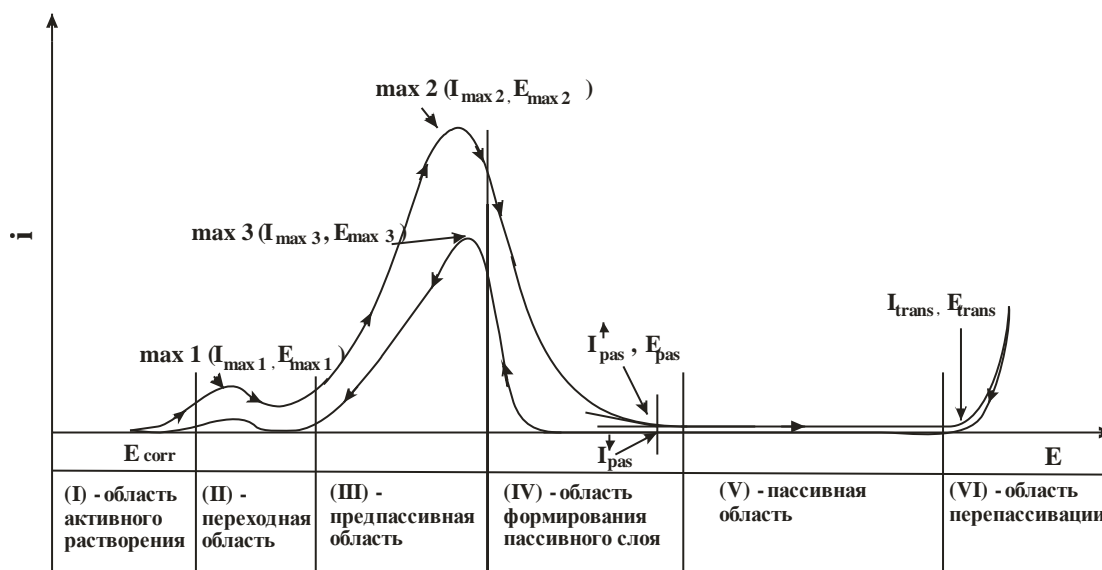


Рис. I.1. Схематическая циклическая вольтамперограмма железного электрода (прямой \uparrow и обратный \downarrow ход) в слабокислой и нейтральной средах и характеристические токи I /потенциалы E , обсуждаемые в литературе [1-4].

Традиционно [1-4] на кривых **анодного** хода выделяют несколько характеристических областей (рис. I.1). При потенциалах, на 50-100 мВ превышающий равновесный потенциал $Fe(II)/Fe$, в области активного растворения (I), происходит рост тока, затем небольшой спад, и в переходной области (II) наблюдается максимум (max 1). Затем в предпассивной области (III) сначала ток снова увеличивается, а затем происходит его уменьшение. В некоторых случаях (например, в сульфатных растворах) дальнейший спад тока происходит почти скачкообразно. В общем случае, тем не менее, выделяют область формирования пассивного слоя (IV). Когда пассивный слой сформирован, ток перестает зависеть от потенциала (область пассивности (V)), а дальнейший рост тока характеризует область перепассивации (VI). Область (II) и, соответственно, max 1 наблюдаются в сульфатных и перхлоратных растворах [5], а в средах иного анионного состава часто регистрируется единственный максимум (max 2), то есть область активного

растворения (I) непосредственно граничит с предпассивной областью (III). В таблице 1 приведены границы соответствующих областей для сульфатного раствора, определенные из экспериментальных зависимостей тока от потенциала при разных рН. На **катодном** ходе вольтамперограмм присутствуют те же области, но иногда их особенности выражены в меньшей степени. С увеличением анодного предела потенциала и с уменьшением скорости развертки гистерезис прямого и обратного хода, как правило, увеличивается. Наиболее явно на катодном ходе развертки проявляется обычно пассивная область и максимум тока в области (III) (max 3).

Таблица I.1. Потенциалы границ характеристических областей, определенные из вольтамперограмм для системы Fe (рекристаллизованное)/х М H₂SO₄ + 0.5 М Na₂SO₄, 4<рН<6 [2, 3, 5]. Скорость развертки потенциала ≤ 5 мВ/с.

Область	Потенциалы границы, В (н.в.э.)	
<i>Область активного растворения (I)</i>	-0.4-0.02рН	-0.36-0.02рН
<i>Переходная область (II)</i>	-0.12-0.06рН	-0.01-0.06рН
<i>Предпассивная область (III)</i>	-0.01-0.06рН	0.3-0.06рН
<i>Область формирования пассивного слоя (IV)</i>	0.3-0.06рН	0.3 (рН=5)
<i>Пассивная область (V)</i>	0.3 (рН=5)	< 1 В
<i>Область перепассивации (VI)</i>	> 1 В (E=1,23-0,059рН [6])	

Область (I)

Границы области активного растворения существенно зависят от рН раствора [2]. С увеличением кислотности раствора происходит смещение области (I) в сторону более положительных потенциалов.

Согласно диаграмме Пурбэ, в области (I) для растворов с рН< 7 возможно растворение металлического железа только с образованием Fe(II) [6, 7].

На основании экспериментальных зависимостей скорости активного растворения от потенциала и рН раствора, а также сведений о продуктах растворения предполагают, что этот процесс в отсутствие сильной специфической адсорбции анионов может протекать по некаталитическому [8] и каталитическому [9] механизмам с образованием Fe²⁺ (Табл. 2.2). Каталитический механизм реализуется в случае железа с дефектными участками кристаллической решетки (места выхода дислокаций и границ зерен на поверхность металла, изломы на атомных ступенях и т.п.), которые являются активными центрами растворения [10]. Повышение температуры предварительной термообработки электрода от 600 до 750°C приводит к уменьшению искажений кристаллической решетки [11] и к изменению механизма растворения железа [10, 12, 13]. Вероятность протекания

реакции (6) снижается, и поэтому чистое железо, имеющее близкую к равновесной структуру, преимущественно растворяется по некаталитическому механизму.

Таблица I.2. Механизмы растворения железа для систем Fe/x M H₂SO₄ + y M Na₂SO₄ или Fe/x M HClO₄ + y M NaClO₄. r.d.s. - скоростьопределяющая стадия [10].

$Fe + H_2O \rightleftharpoons Fe(H_2O)_{адс} \quad (1)$	
$Fe(H_2O)_{адс} \rightleftharpoons Fe(OH^-)_{адс} + H^+ \quad (2)$	
$Fe(OH^-)_{адс} \rightleftharpoons (FeOH)_{адс} + \bar{e} \quad (3)$	
<hr/>	
$Fe + H_2O \rightleftharpoons (FeOH)_{адс} + H^+ + \bar{e} \quad (4)$	
<i>Некаталитический механизм</i>	<i>Каталитический механизм</i>
$(FeOH)_{адс} \xrightarrow{r.d.s.} FeOH^+ + \bar{e} \quad (5)$	$Fe + (FeOH)_{адс} \rightleftharpoons [Fe(FeOH)_{адс}] \quad (6)$
	$[Fe(FeOH)_{адс}] + OH^- \xrightarrow{r.d.s.} FeOH^+ + (FeOH)_{адс} + 2\bar{e} \quad (7)$
$FeOH^+ + H^+ \rightleftharpoons Fe_{ақ}^{2+} \quad (8)$	

Рассмотрим кинетические параметры, отвечающие указанным механизмам (Табл. I.3), в рамках которых реакции (5) или (7) предполагаются медленными, а зависимости от pH для быстрых предшествующих стадий, которые в совокупности представлены реакцией (4), выражены через активности гидроксил-иона α_{OH^-} . В предположении о том, что коэффициенты переноса α_5 и α_7 (для стадий (5) и (7) соответственно) близки к 0.5, тафелевские наклоны b_a стационарных поляризационных кривых в случае каталитического и некаталитического механизмов отличаются на ~10 мВ, а порядки анодной реакции по гидроксил-ионам $n_{a,pH}$ – на единицу, что соответствует экспериментальным результатам (Табл. I.4).

Здесь и далее перенапряжение η отсчитано от стандартного потенциала E_o системы Fe²⁺/Fe. Сохранено традиционное обозначение для анодного тока i_a (в дальнейшем, если индекс отсутствует, то речь идет именно об анодном токе). Индекс j соответствует всем компонентом раствора кроме гидроксил-ионов.

Таблица I.3. Формально-кинетические параметры процесса растворения железа в области активного растворения при 25°C для систем Fe/x М H₂SO₄ + y М Na₂SO₄ или Fe/x М HClO₄ + y М NaClO₄ [8, 10, 14].

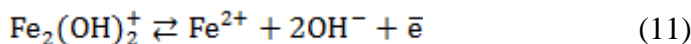
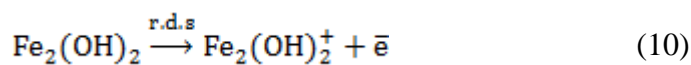
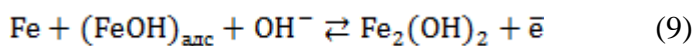
Механизм	$i_a (\eta=E-E_0)$	α	$b_a, \text{ мВ}$	$n_{a,pH} = \left(\frac{\partial \log i_a}{\partial pH} \right)_{E,a_j}$
Каталитический (стационарные условия)	$\text{const} \cdot a_{\text{OH}^-}^2 \cdot e^{-\frac{(2\alpha_7+1)\eta F}{RT}}$	0.5	$\left(\frac{\partial \eta}{\partial \log i_a} \right)_{a_j, a_i} = \frac{2,303RT}{(1 + 2\alpha_7)F} = 29.6$	2
Некаталитический (стационарные условия)	$\text{const} \cdot a_{\text{OH}^-} \cdot e^{-\frac{(\alpha_5+1)\eta F}{RT}}$	0.5	$\left(\frac{\partial \eta}{\partial \log i_a} \right)_{a_j, a_i} = \frac{2,303RT}{(1 + \alpha_5)F} = 39.4$	1

Таблица I.4. Экспериментальные кинетические параметры процесса растворения железа в области активного растворения при 25°C для систем Fe/x М H₂SO₄ + y М Na₂SO₄ или Fe/x М HClO₄ + y М NaClO₄ [4].

Fe	pH	Стационарное состояние		Нестационарное состояние
		$b_a, \text{ мВ}$	$\left(\frac{\partial \log i_a}{\partial pH} \right)_{E,a_j}$	$b_a, \text{ мВ}$
Поликристаллическое Fe (рекристаллизованное)	0 ≤ pH ≤ 5	40 ± 2	1.0 ± 0.1	60 ± 7
	5 ≤ pH ≤ 7	65 ± 5	0.7 ± 0.1	115 ± 10
Поликристаллическое Fe (холодная деформация) Монокристаллическое Fe	0 ≤ pH ≤ 5	30 ± 2	2.0 ± 0.3	60 ± 7

Влияние pH на величины кинетических параметров рассмотрено в работе [15], согласно результатам которой для железа, подвергнуто предварительной термообработке при 950°C, в сульфатном растворе с pH 1 характерен некаталитический механизм, в то время как для pH 2 уже реализуется каталитический механизм. Изменение порядка реакции $n_{a,pH}$ от двух до нуля при увеличении pH до трех и выше также наблюдалось в сульфатном растворе на электролитически свежесаженном железе [16]. Для объяснения этих результатов авторы предлагают учитывать степень заполнения поверхности промежуточным продуктом Fe₂(OH)₂ (предполагается, что при pH < 3 $\theta_{\text{Fe}_2(\text{OH})_2} \rightarrow 0$, а при

$\text{pH} > 3$ $\theta_{\text{Fe}_2(\text{OH})_2} \rightarrow 1$), образование которого может происходить по реакции (9), протекающей вместо реакции (6):



Кинетическая информация о других областях менее подробно представлена в литературе. На основании экспериментальных данных, полученных для рекристаллизованного железа в сульфатных растворах с pH от 3.5 до 5.5 [2, 17], для областей (II) – (V) предложен механизм растворения и пассивации железа [18], который затем распространен на сульфатные и перхлоратные растворы с pH от 0 до 6 [5] (Табл. I.5). При этом предполагается, что в области (I) растворение протекает по некаталитическому механизму, а адсорбция образующихся интермедиатов описывается изотермой Лэнгмюра.

Таблица I.5. Механизмы растворения и пассивации железа для систем Fe(вращающийся дисковый электрод)//x М H₂SO₄ + y М Na₂SO₄ или Fe/x М HClO₄ + y М NaClO₄, 0 < pH < 6. Fe_s- атом железа на поверхности [5, 3].

Область	Реакция
<i>Переходная область (II)</i>	$(\text{FeOH})_{\text{адс}} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{OH})_2]_{\text{адс}} + \text{H}^+ + \bar{e} \quad (12)$
<i>Предпассивная область (III)</i>	$\text{Fe}_s[\text{Fe}(\text{OH})_2]_{\text{адс}} \xrightarrow{\text{r.d.s.}} \text{FeOH}^+ + \text{FeOH}_{\text{адс}} + \bar{e} \quad (13)$
	$[\text{Fe}(\text{OH})_2]_{\text{адс}} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{OH})_3]_{\text{oxide phase}} + \text{H}^+ + \bar{e} \quad (14)$
<i>Область формирования пассивного слоя (IV)</i>	$2[\text{Fe}(\text{OH})_3]_{\text{oxide phase}} \rightleftharpoons \text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O} \quad (15)$
	$[\text{Fe}(\text{OH})_2]_{\text{адс}} + \text{Fe}_2\text{O}_3 \rightleftharpoons \text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O} \quad (16)$

Область(II)

Потенциалы границы переходной области тоже зависят от pH раствора [2]. Согласно [5] ток в этой области уменьшается с увеличением pH раствора, и max I смещается в сторону более отрицательных потенциалов.

Переходная область (II), включающая максимум и следующий за ним минимум на анодном ходе поляризационной кривой, характеризуется образованием интермедиата $[\text{Fe}(\text{OH})_2]_{\text{адс}}$ (реакция (12)), который блокирует поверхность электрода, замедляя растворение железа.

Область (III)

Дальнейшее увеличение тока в интервале потенциалов между $\text{max } 1$ и $\text{max } 2$ в предпассивной области относят к превращению $[\text{Fe}(\text{OH})_2]_{\text{адс}}$ по реакции (13) [4].

Наклон начального линейного участка характеризуется независимостью от pH, что позволяет сравнивать поляризационные кривые в области pH от 0 до 6. Их тафелевский наклон для этого интервала pH составляет ~ 130 мВ (Табл. I.7).

Появление $\text{max } 2$, по-видимому, связано с реакцией (14), в которой образуется фазовая пленка $[\text{Fe}(\text{OH})_3]_{\text{oxide phase}}$, что согласуется с экспериментальными данными о влиянии кислотности раствора на величину и положение $\text{max } 2$ (Табл. I.6 и I.7) – с увеличением pH происходит уменьшение $\text{max } 2$ и смещение его в сторону более положительных потенциалов.

Анализ диаграммы Пурбэ показывает, что в этой области возможно образование Fe(III) из металлического железа по реакции (17) [6]:



Равновесный потенциал этой реакции для pH 5 составляет -0.236 В (н.в.э.) ($E=0.059 - 0.059\text{pH}$).

Область (IV)

Вблизи границы пассивной области растворение замедляется в связи с формированием нерастворимых твердых соединений (реакции (15) или (16)): Fe_2O_3 и/или Fe_3O_4 , образующих слои на поверхности [4]. Эта область характеризуется отрицательным тафелевским наклоном анодной поляризационной кривой.

При условии, что степени заполнения $\theta_{(\text{FeOH})_{\text{адс}}}$, $\theta_{[\text{Fe}(\text{OH})_2]_{\text{адс}}}$ и $\theta_{[\text{Fe}(\text{OH})_3]_{\text{адс}}}$ можно выразить через активности OH^- , и реакции (5) и (13) медленные, скорость анодного процесса в интервале между областью активного растворения и пассивной областью можно представить уравнением (18) [18]:

$$\begin{aligned} i_a &= i_{12} + i_5 = \text{const} \cdot \theta_{(\text{FeOH})_{\text{адс}}} \cdot e^{\frac{\alpha_5 EF}{RT}} + \theta_{[\text{Fe}(\text{OH})_2]_{\text{адс}}} \cdot e^{\frac{\alpha_{12} EF}{RT}} = \\ &= \frac{\text{const} \cdot a_{\text{OH}^-} \cdot e^{\frac{(1+\alpha_5)FE}{RT}} + \text{const} \cdot a_{\text{OH}^-}^2 \cdot e^{\frac{(2+\alpha_{12})FE}{RT}}}{1 + \text{const} \cdot a_{\text{OH}^-} \cdot e^{\frac{FE}{RT}} + \text{const} \cdot a_{\text{OH}^-}^2 \cdot e^{\frac{2FE}{RT}} + \text{const} \cdot a_{\text{OH}^-}^3 \cdot e^{\frac{3FE}{RT}}} \quad (18) \end{aligned}$$

Таблица I.6. Формально-кинетические параметры процесса растворения и пассивации железа при 25°C для систем Fe/x M H₂SO₄ + y M Na₂SO₄ или Fe/x M HClO₄ + y M NaClO₄, 0<pH<6 [5].

Область	$b_a, \text{ мВ}$	$\left(\frac{\partial \log i_a}{\partial \text{pH}}\right)_{E, a_j}$	$\left(\frac{\partial E}{\partial \text{pH}}\right)_{a_j}, \text{ мВ}$	$\frac{\left(\frac{\partial \log i_a}{\partial \log a_{A^-}}\right)_{E, a_j}}{\left(\frac{\partial E}{\partial \log a_{A^-}}\right)_{a_j}}$
Область активного растворения (I)	$\frac{2,303RT}{(1 + \alpha_5)F}$ =39.4	1	-	0/-
Переходная область (тах 1) (II)	-	$-\alpha_5$	$-\frac{2,303RT}{F}$	0/0
Предпассивная область (начальный участок) (III)	$\frac{2,303RT}{\alpha_{12}F}$ = 118 мВ	0	-	1/-
тах 2	-	$-\alpha_{12}$	$-\frac{2,303RT}{F}$	1/0
Область формирования пассивного слоя (IV)	$\frac{2,303RT}{(1-\alpha_{12})F}$ = 118 мВ	-1	-	-

Таблица I.7. Экспериментальные кинетические параметры процесса растворения и пассивации железа при 25°C для систем Fe/x M H₂SO₄ + y M Na₂SO₄ или Fe/x M HClO₄ + y M NaClO₄, 0<pH<6 [3, 4].

Область	$b_a, \text{ мВ}$	$\left(\frac{\partial \log i_a}{\partial \text{pH}}\right)_{E, a_j}$	$\left(\frac{\partial E}{\partial \text{pH}}\right)_{a_j}, \text{ мВ}$
Область активного растворения (I)	42±2	1.0±0.1	-
тах 1	-	-0.47±0.02	-66±3
Предпассивная область (начальный участок) (III)	130±10	-	-
тах 2	-	-0.47±0.02	-66±3
Область формирования пассивного слоя (V)	-100±20		

Область (V)

В области (V) происходит рост пассивной пленки. Анализ диаграммы Пурбэ показывает, что кроме Fe(III) в этой области потенциалов уже могут образовываться соединения железа в более высоких степенях окисления (Табл. I.8) [6].

Таблица I.8. Потенциалы образования железа(III) [6].

Реакция	Потенциал
$Fe^{2+} / Fe(OH)^{2+}$	$E = 1,191 - 0,118pH$
$Fe(OH)^{2+} / FeO_4^{2-}$	$E = 1,559 - 0,1182pH$

Область (VI)

Область перепассивации находится вблизи равновесного потенциала системы O_2/H_2O ($E=1,23-0,059pH$ [6]), поэтому увеличение анодного тока связано с параллельным выделением кислорода.

Наряду с использованием формально-кинетических характеристик анодных процессов для столь сложных многостадийных реакций необходимо применение физических методов, позволяющих получать информацию об адсорбционных слоях и пленках на поверхности железа [19]. С этой целью широко используются методы *in situ* оптической спектроскопии.

С применением метода спектроскопии электроотражения было показано, что на поверхности железа в области активного растворения присутствуют адсорбированные молекулы воды, образующие с железом поверхностные комплексы с переносом заряда (ПКПЗ) [20, 21, 22]. Согласно [20], процесс растворения с участием молекул воды можно описать последовательностью реакций (19) - (22), представленной в таблице I.9.

Таблица I.9. Механизм процесса растворения железа в области активного растворения при 25°C. [23].

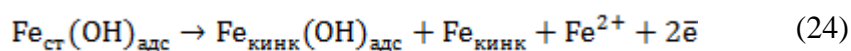
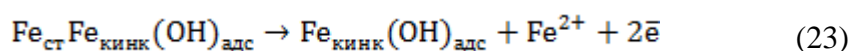
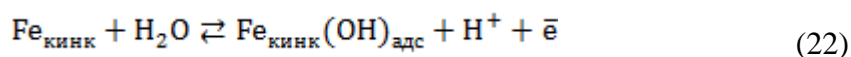
$Fe + H_2O \rightleftharpoons Fe(H_2O)_{ads}^{\delta+} + \delta \bar{e}$	(19)
$Fe(H_2O)_{ads}^{\delta+} \rightleftharpoons Fe(OH)_{ads} + H^+ + (1 - \delta) \bar{e}$	(20)
$(FeOH)_{ads} \xrightarrow{r.d.s.} FeOH^+ + \bar{e}$	(21 a)
$Fe(OH)_{ads} + Fe(H_2O)_{ads}^{\delta+} \xrightarrow{r.d.s.} Fe(OH)_2 + Fe + H^+ + (1 - \delta) \bar{e}$	(21 б)
Fe-поверхностный атом железа, способный переходить в раствор в результате реакции (21 б) $Fe(H_2O)_{ads}^{\delta+}$ — поверхностный комплекс с переносом заряда, δ ($0 \leq \delta \leq 1$).	

При сравнении реакций (19) - (21) и (1) - (8) можно сделать вывод о том, что ПКПЗ, образующийся по реакции (19), выступает в качестве интермедиата в процессе растворения железа по некаталитическому или каталитическому механизмам. В таком предположении разработана модель пространственного разделения процессов растворения и пассивации (уменьшения скорости анодного растворения) железа [24, 20, 25, 26], согласно которой активное растворение железа происходит преимущественно на изломах моноатомных ступеней (кинках), а параллельно протекает процесс образования прочно адсорбированных атомов кислорода $O_{\text{адс}}$ на остальных участках поверхности (сначала на ступенях, а затем на террасах).

С учетом неоднородности поверхности для областей (I) - (V) можно записать уравнения (22) - (30) [27].

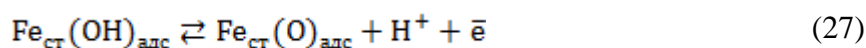
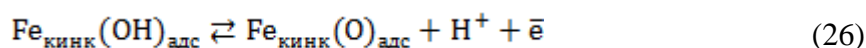
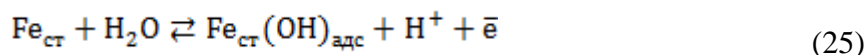
Область (I)

Формируются ноль-размерные (0D) участки адсорбированных кислород-содержащих частиц:



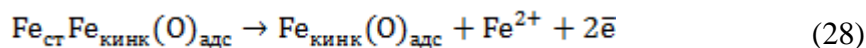
Область (II)

Формируются одномерные (1D) участки поверхностного оксида:



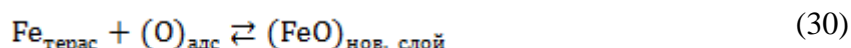
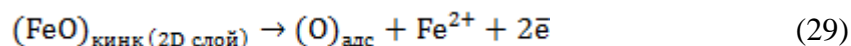
Область (III)

Формируется двумерный (2D) слой поверхностного оксида:



Область (IV)

Формируется пористый трехмерный (3D) слой фазового поверхностного оксида:



Область (V)

Формируется сплошной (3D) слой оксида.

На основании данных модуляционной спектроскопии электроотражения в работе [28] был сделан вывод о том, что состав пассивной пленки на железе не зависит от pH. В кислых средах пассивная область находится в интервале потенциалов от 0.75 В до 1.5 В по обратимому в.э. в том же растворе, и пленка содержит как Fe(II), так и Fe(III). На основании сопоставления литературных данных авторы обзора [29] для кислых и слабокислых и нейтральных растворов предполагают, что пленка в пассивной области (V) является двухслойной, и ее внутренний слой содержит Fe(II) и Fe(III), а внешний – только Fe(III).

Рассмотренный механизм окисления железа без участия анионов электролита фона реализуется не всегда даже в случае сравнительно слабой адсорбции анионов. Для большинства систем анионный состав среды играет важную роль в анодных процессах на железном электроде. Одни компоненты раствора способны повышать скорость растворения металла, другие – уменьшать (ингибировать коррозию). Для системы Fe/Fe²⁺ было найдено, снижение токов обмена в ряду анионов электролита фона: $\text{ClO}_4^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{CH}_3\text{COO}^- > \text{NO}_3^-$ [8], что авторы объясняли в предположении о различиях специфической адсорбции анионов, в результате которой с поверхности железа вытесняются адсорбированные молекулы воды. В связи с тем, что потенциал нулевого заряда поликристаллического железа расположен вблизи -0.7 В (н.в.э.) [31, 32], в области активного растворения действительно возможна адсорбция любых анионов.

В общем случае анионы раствора могут сложным образом влиять на кинетику анодных процессов на железе. Такое влияние весьма специфично, и трудно предположить единый механизм для любых анионов. В ряде работ предпринимались попытки представить механизмы растворения для растворов того или иного анионного состава и pH. Некоторые сведения о потенциалах характеристических областей для исследуемых в настоящей работе ацетатных растворов приведены в таблице I.10.

Таблица I.10. Данные, определенные из вольтамперограмм железного электрода в ацетатном буферном растворе. T=25°C [35].

Область	0.1 - 1 М Ас, pH=7.0, v=5мВ/с	1 М Ас, pH=5.0, v=15мВ/с, ω=1000 об/мин
<i>тах 1</i>	-0.74 В (SCE)	-0.62 В (SCE)
<i>тах 2</i>	-0.46 В (SCE)	-0.31 В (SCE)
<i>Область формирования пассивного слоя (IV)</i>	> -0.2 В (SCE)	> -0.25 В (SCE)

Для интерпретации экспериментальных данных, полученных в растворах разного анионного состава, о двух участках с разными тафелевскими наклонами на анодных поляризационных кривых, предложен механизм, представленный в таблице I.11 [36, 37, 38, 39, 40]. Эта схема предполагает протекание не только последовательных, но и параллельных реакций. В таблице I.12 приведены экспериментальные кинетические параметры для ацетатных растворов.

Таблица I.11. Механизм растворения и пассивации железа с участием электролита фона $A=CH_3COO^-$. Для систем Fe/A-анион [41].

Область	Реакция
Область активного растворения (I)	$Fe + 2A \rightleftharpoons Fe(A)_2$ (35)
	$Fe(A)_2 + H_2O \rightleftharpoons Fe(OH^-)(A)_{адс} + H^+ + \bar{e}$ (36)
	$Fe(OH^-)(A)_{адс} + H_2O \xrightarrow{r.d.s.} Fe(OH^-)_2(A) + H^+ + \bar{e}$ (37)
	$Fe(OH^-)_2(A)_{дефектн} \rightarrow Fe(OH^-)_2(A)_{правильная\ решетка}$ (38)
	после этих реакций следуют (40) и (41)
Предпассивная область (начальный участок) (III)	$Fe(A)_2 + 3H_2O + H^+ \rightarrow Fe(OH^-)_3(A)_{адс} + 3H^+ + A + 2\bar{e}$ (39)
	$Fe(OH^-)_3(A)_{адс} + H^+ \rightarrow Fe(OH^-)_2(A) + H_2O$ (40)
	$Fe(OH^-)_2(A) + A \rightarrow Fe(OH^-)_2(A)_2$ (41)
	$Fe(OH^-)_2(A)_2 + H^+ \rightarrow Fe(OH^-)(A)_2 + H_2O$ (42)
	$Fe(OH^-)(A)_2 + H^+ \rightarrow Fe(A)_2 + H_2O$ (43)
	$Fe(A)_2 \rightarrow Fe_{ақ}^{2+} + A$ (44)
<i>max 2</i>	$Fe(OH^-)_3(A)_{адс} + mH_2O \rightleftharpoons Fe(OH^-)_{m+3,адс} + mH^+ + A + \bar{e}$ (45)

Таблица I.12. Экспериментальные кинетические данные для процесса растворения и пассивации железа при 25°C. Для системы Fe/x M CH_3COOH + y M CH_3COONa [39].

Область	$b_a, мВ$	$\left(\frac{\partial \log i_a}{\partial pH}\right)_{E,a_j}$	$\left(\frac{\partial \log i_a}{\partial \log a_{A^-}}\right)_{E,a_j}$
Область активного растворения	40	1	-0.9
Предпассивная область	76-134	0.2	-0.4

Предполагается, что специфическая адсорбция анионов происходит во всей области потенциалов, отвечающие анодному окислению железа, а заполнение поверхности интермедиатами описывается изотермой Фрейндлиха. Увеличение тока в

предпассивной области объясняется параллельным протеканием реакции растворения образующегося интермедиата $\text{Fe}(\text{OH}^-)_3(\text{A})_{\text{адс}}$.

В работе [35] для ацетатного буферного раствора с $\text{pH}=5$ предполагается, что в качестве интермедиатов выступают $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{A})]_{\text{адс}}^-$, $[\text{Fe}(\text{OH})]_{\text{адс}}$, $[\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{A})]_{\text{адс}}^-$, $[\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{A})]_{\text{адс}}^{2-}$, причем образование последнего приводит к пассивации железа.

Однако экспериментальные данные, полученные в работе [5], не соответствуют такому механизму. Кинетика анодных процессов в ацетатных буферных растворах была изучена также в работе [42], и для объяснения полученных экспериментальных данных (тафельских наклонов и порядков реакций, в частности, отрицательных порядков реакций по анионам) был предложен механизм, аналогичный рассмотренному выше (Табл. I.5), но дополнительно учитывающий адсорбцию анионов из раствора (Табл. I.13). Схема представлена на рисунке I.3, принципиальное отличие заключается в наличии конкурентной адсорбции молекул воды и недиссоциированной кислоты. Отрицательный порядок по ацетату в предпассивной области может быть объяснен десорбцией этого аниона, а тафельский наклон в области активного растворения, равный ~ 40 мВ, соответствует некаталитическому механизму (Табл. I.14). С учетом вышесказанного механизм растворения и пассивации железа в ацетатных растворах может быть представлен стадиями, перечисленными в таблице I.13. Аналогичный механизм реализуется в бензоатном растворе [43].

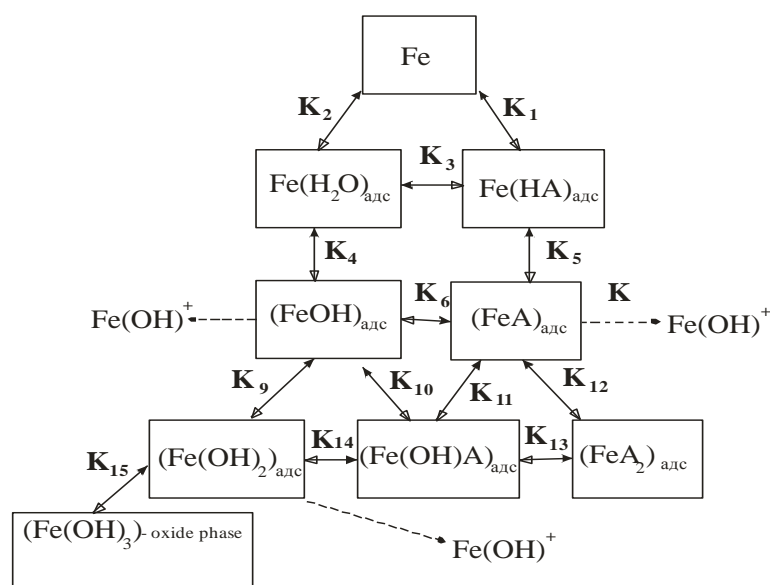


Рис. I.3. Схема анодных процессов в системе Fe/x CH₃COOH + y M CH₃COONa, A=CH₃COO⁻. T=25°C. 5<pH<7 [42].

Таблица I.13. Механизм растворения и пассивации железа для систем Fe/x CH₃COOH + y M CH₃COONa, A=CH₃COO⁻. T=25°C. (x+y)= 0.1 - 1 M, 5<pH<7 [42].

Область	Реакция
Область активного растворения (I)	$Fe + H_2O \rightleftharpoons Fe(H_2O)_{адс}$ (46)
	$Fe + A \rightleftharpoons Fe(HA)_{адс}$ (47)
	$Fe(H_2O)_{адс} + HA \rightleftharpoons Fe(HA)_{адс} + H_2O$ (48)
	$Fe(H_2O)_{адс} \rightleftharpoons Fe(OH)_{адс} + H^+ + \bar{e}$ (49)
	$Fe(HA)_{адс} \rightleftharpoons Fe(A)_{адс} + H^+ + \bar{e}$ (50)
	$Fe(HA)_{адс} + H_2O \rightleftharpoons Fe(OH)_{адс} + HA$ (51)
	$(FeOH)_{адс} \xrightarrow{r.d.s.} FeOH^+ + \bar{e}$ (52)
	$(FeA)_{адс} \xrightarrow{r.d.s.} FeOH^+ + HA + \bar{e}$ (53)
Переходная область (II)	$(FeOH)_{адс} + H_2O \rightleftharpoons [Fe(OH)_2]_{адс} + H^+ + \bar{e}$ (54)
	$(FeOH)_{адс} + HA \rightleftharpoons [Fe(OH)(A)]_{адс} + H^+ + \bar{e}$ (55)
	$Fe(A)_{адс} + H_2O \rightleftharpoons [Fe(OH)(A)]_{адс} + HA$ (56)
	$Fe(A)_{адс} + HA \rightleftharpoons (Fe(A)_2)_{адс} + H^+ + \bar{e}$ (57)
	$(Fe(A)_2)_{адс} + H_2O \rightleftharpoons [Fe(OH)(A)]_{адс} + HA$ (58)
	$[Fe(OH)(A)]_{адс} + H_2O \rightleftharpoons [Fe(OH)_2]_{адс} + HA$ (59)
	$[Fe(OH)_2]_{адс} + HA \xrightarrow{r.d.s.} FeOH^+ + H_2O + A^-$ (60)
Предпассивная область (III)	$Fe_s [Fe(OH)_2]_{адс} \xrightarrow{r.d.s.} FeOH^+ + FeOH_{адс} + \bar{e}$ (61)
	$Fe_s [Fe(OH)_2]_{адс} + A^- \xrightarrow{r.d.s.} FeOH^+ + FeOH_{адс} + A^- + \bar{e}$ (62)
	$[Fe(OH)_2]_{адс} + H_2O \rightleftharpoons [Fe(OH)_3]_{oxide\ phase} + H^+ + \bar{e}$ (63)

Роль анионов в процессе активного растворения железа исследована методом *in situ* спектроскопии электроотражения [45, 46]. Показано, что присутствующие в растворе анионы фона существенно влияют на состав ПКПЗ и величину частичного переноса заряда в нем. Некоторые анионы повышают реакционную способность комплекса $Fe(H_2O)_{адс}^{\delta+}$ путем образования водородной связи с адсорбированными молекулами воды, другие – снижают концентрацию этих комплексов, вытесняя молекулы воды с поверхности железа. Механизм действия первых можно описать схемой, представленной в таблице I.15. В присутствии же анионов, замедляющих растворение, необходимо учитывать образование комплексов $FeA^-_{адс}$ с низкой реакционной способностью

вследствие вытеснения ионами A^- адсорбированных молекул воды с поверхности железа. Полученные в эксперименте тафелевский наклон и порядок реакции по гидроксил-ионам соответствуют каталитическому механизму, что согласуется с предположением о том, что ПКПЗ образуются на наиболее реакционноспособных участках поверхности, таких как выступы атомных ступеней (кинки).

Таблица I.14. Экспериментальные кинетические данные для процесса растворения и пассивации железа при 25°C для систем Fe/A и Fe/B, A= x М CH_3COOH + y М CH_3COONa , B= x М C_6H_5COOH + y М C_6H_5COONa . (x+y)= 0.1 - 1 М, 5<pH<7.5 [42, 43].

Область	b_a , мВ		$\left(\frac{\partial \log i_a}{\partial pH}\right)_{E,a_j}$		$\left(\frac{\partial \log i_a}{\partial \log a_{A^-}}\right)_{E,a_j}$	
	A	B	A	B	A	B
<i>Область активного растворения</i>	40-50	50-80	1.4±0.2	2	-0.7±0.2	≈ -1
<i>Предпассивная область</i>	90-200	110-130	< 0	0.7	≈ 0	≈ -1

Методом спектроскопии электроотражения также было исследовано влияние одно- и двухзарядных ионов органических кислот на процесс активного растворения железа в 0.5 М сульфатном растворе (pH 4.65, 6.0). Результаты показали, что однозарядные анионы слабых органических кислот способны выступать как в роли стимуляторов анодного растворения, так и в качестве его ингибиторов [46]. В частности, при добавлении ацетат-иона в слабокислый раствор сульфата натрия происходит увеличение степени переноса заряда в адсорбированных молекулах воды, вследствие чего значительно увеличивается концентрация адсорбированных OH-групп, образующихся при разложении ПКПЗ по реакции (65). По мнению авторов, это ускоряет пассивацию поверхности образующимся по реакциям (26) – (27) $Fe(O)_{адс}$. Однако в растворах ацетата натрия это не всегда может привести к быстрому торможению активного растворения, например, в случае образования $Fe(O)_{адс}$ на неактивных участках поверхности.

В таблице I.16 представлены возможные интермедиаты и продукты, образующиеся в процессе растворения и пассивации железа.

Таблица I.15. Механизм и кинетические данные для процесса растворения железа в области активного растворения при 25°C. Для систем Fe/x М H₂SO₄ + y М Na₂SO₄. (x+y)= 5·10⁻³ до 0.5 М, pH=2.1 [23].

$\text{Fe} + \text{H}_2\text{O} + \text{A} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_{\text{адс}}^{\delta+} \text{A} + \delta \bar{e} \quad (64)$			
$\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_{\text{адс}}^{\delta+} \text{A} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_{\text{адс}} + \text{H}^+ \text{A} + (1 - \delta) \bar{e} \quad (65)$			
$\text{Fe}(\text{OH})_{\text{адс}} + \text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_{\text{адс}}^{\delta+} \text{A} \xrightarrow{r.d.s.} \text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{Fe} + \text{H}^+ \text{A} + (1 - \delta) \bar{e} \quad (66)$			
i_a	b_a (экс.), мВ	$\left(\frac{\partial \log i_a}{\partial \text{pH}}\right)_{E=-0.415 \text{ В(SHE)}, a_j}$	$\left(\frac{\partial \log i_a}{\partial \{\text{pH} + \lg [a_{\text{SO}_4^{2-}}]\}}\right)_{E=-0.415 \text{ В(SHE)}}$
$\text{const} a_{\text{SO}_4^{2-}}^{0.5} a_{\text{OH}^-}^{+\delta} e^{\frac{(\delta(1-\alpha)+\alpha)E}{RT}}$	30	2	1

Таблица I.16 Возможные интермедиаты и твердые продукты для процесса растворения и пассивации железа при 25°C. Для систем Fe/x М H₂SO₄ + y М Na₂SO₄ или Fe/x М HClO₄ + y М NaClO₄, pH=5.

(I)	(II)	(III)	(IV)	(V)
сульфат [5, 27]				
(FeOH) _{адс} FeOH ⁺ [Fe(FeOH) _{адс}] Fe ₂ (OH) ₂ ⁺	(FeOH) _{адс} [Fe(OH) ₂] _{адс} Fe(O) _{адс}	FeOH ⁺ Fe ₃ [Fe(OH) ₂] _{адс} [Fe(OH) ₃] _{oxide phase} Fe(O) _{адс}	[Fe(OH) ₃] _{oxide phase} Fe ₃ O ₄ γ - Fe ₂ O ₃ Fe(O) _{адс}	[Fe(OH) ₃] _{oxide phase} Fe ₃ O ₄ γ - Fe ₂ O ₃
ацетат [41]				
Fe(A) ₂ Fe(OH ⁻)(A) _{адс} Fe(OH ⁻) ₂ (A)	—	Fe(OH ⁻) ₃ (A) _{адс} Fe(OH ⁻) ₂ (A) Fe(OH ⁻) ₂ (A) ₂ Fe(OH ⁻)(A) ₂ Fe(A) ₂	Fe(OH ⁻) _{m+3,адс}	-
ацетат, бензоат [42, 43]				
(FeOH) _{адс} FeOH ⁺ [Fe(FeOH) _{адс}] Fe ₂ (OH) ₂ ⁺ Fe(HA) _{адс}	(FeOH) _{адс} [Fe(OH) ₂] _{адс} [Fe(OH)(A)] _{адс} Fe(A) ₂ _{адс}	FeOH ⁺ Fe ₃ [Fe(OH) ₂] _{адс} [Fe(OH) ₃] _{oxide phase}	[Fe(OH) ₃] _{oxide phase} Fe ₃ O ₄ γ - Fe ₂ O ₃	[Fe(OH) ₃] _{oxide phase} Fe ₃ O ₄ γ - Fe ₂ O ₃

II. Экспериментальная часть

Цель работы:

Изучить влияние рН раствора на процесс растворения и пассивации железа в ацетатном буферном растворе.

Задачи работы:

1. Получить воспроизводимые данные в ацетатном буферном растворе с рН 4.7. Изучить влияние циклирования потенциала на поведение железа в областях (I) – (V) (см. раздел I).
2. Изучить влияние скорости развертки потенциала (рис. П.2.1) на поведение железа в областях (I) – (V) (см. раздел I).
3. Изучить влияние рН на поведение железа в областях (I) – (V) (см. раздел I). Посчитать порядки реакций по гидроксил-ионам (табл.П.1.2).
4. Определить кинетические параметры процесса активного растворения (табл. I.6, табл.П.1.1).
5. На основании полученных значений порядка реакции по гидроксил-ионам и тафельских наклонов сделать вывод о возможном механизме в области активного растворения.

II.1. Реагенты

В работе используют 0.2 М ацетатные буферные растворы с рН 3.9, 4.7, 6.0 и насыщенный раствор KCl. Все растворы готовят на воде, очищенной на установке Elix Simplicity (Millipore) (18MΩ*см).

Для деаэрирования электролита используют Ag высокой чистоты без дополнительной очистки.

II.2. Электроды

В качестве рабочего электрода используют железную фольгу толщиной 0.25 мм (99.99%, AlfaAesar), которую очищают от оксидной пленки мелкой наждачной бумагой, после чего ополаскивают водой.

Качество полировки электродов играет важную роль при изучении кинетики растворения и пассивации металлов. Условия полировки часто подбираются экспериментально. Для исследуемого железа оптимально использование мелкой наждачной бумаги. В других случаях может потребоваться использование эмульсии или водной суспензии с размерами частиц до 0.05 мкм. Подготовка поверхности, шлифование и полирование образцов может проводиться как вручную, так и с помощью шлифовально-полировального станка (к примеру, LECO SS-2000 с программируемым режимом шлифовки и полировки).

Очищенное железо закрепляют в зажиме типа «крокодил» и нерабочую поверхность, контактирующую с раствором, замазывают апиезоном, так чтобы геометрическая площадь исследуемого образца составила $\sim 0.4 \text{ см}^2$.

Платиновую фольгу с площадью рабочей поверхности $0.5 - 1 \text{ см}^2$ используют как вспомогательный электрод. Все потенциалы измеряют и приводят в работе относительно хлорсеребряного электрода (в нас. KCl), соединенного с рабочим раствором через капилляр Луггина.

II.3. Приборы и оборудование

Электрохимические исследования проводят на потенциостате/гальваностате Autolab PGSTAT302N, с использованием стандартного программного обеспечения GPES и Fra. Полученные данные обрабатывают в Origin 7.0.

Измерения циклических вольтамперограмм проводят в трехэлектродной ячейке с разделенными пространствами (рис. II.2) при скоростях развертки потенциала $v = 5, 10, 20, 50, 100 \text{ мВ/с}$.

Время между приготовлением растворов и регистрацией вольтамперограмм составляет около двух часов, которое необходимо для сбора ячейки, деаэрирования его рабочего раствора аргоном.

Циклические вольтамперограммы регистрируют от бестокового потенциала в интервале потенциалов от -0.65 до 1.2 В . Такие границы потенциала выбирают с целью изучить анодное поведение железа в областях (I) – (V) (см. раздел I.1), не затрагивая области выделения кислорода (VI), в которой морфология поверхности всегда изменяется быстро и необратимо. Для измерения токов коррозии и тафелевских наклонов в более узких интервалах потенциалов перед началом электрохимических измерений образцы стабилизируют при потенциале -0.8 В в течение 60 с , затем оценивают омическое сопротивление из измерений импеданса (по высокочастотной отсечке $\sim 10 \text{ кГц}$) после чего

циклические вольтамперограммы регистрируют в интервале от -0.8 до -0.35 В (с частичной компенсацией омических потерь ~95%)

Все измерения проводят при комнатной температуре.

II.4. Проведение эксперимента

Для удобства вводят следующую нумерацию циклических вольтамперограмм: номер цикла в серии/ номер цикла в эксперименте. Каждый эксперимент состоит из последовательных серий, под одной серией подразумевается некоторое количество последовательных циклов при одной скорости развертки потенциала. Переход от одной серии к другой осуществляется последовательным изменением скорости развертки потенциала без извлечения электрода из раствора. После окончания эксперимента рабочий электрод промывают дистиллированной водой, переполитывают и используют в дальнейших экспериментах.

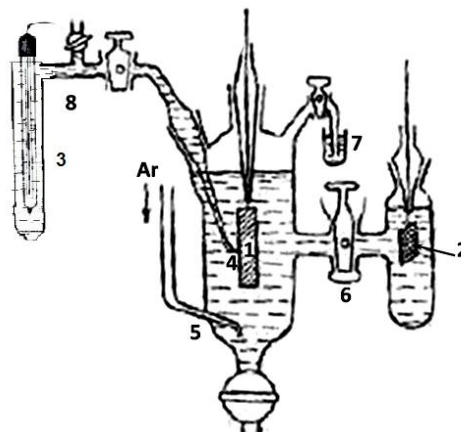


Рис. П.1. Схематическое изображение используемой ячейки: 1 - рабочий электрод, 2 - вспомогательный электрод, 3 – хлорсеребряный электрод, 4 - капилляр Луггина, 5 - ввод инертного газа, 6 - разделительный кран, 7 - водяной затвор, 8 - соединительный мостик.

Описание ячейки

Рабочий электрод (1) закрепляют в зажиме типа «крокодил» и помещают в центральную часть ячейки, отделенную краном (6) от вспомогательного электрода (2). Хлорсеребряный электрод (3), используемый в качестве электрода сравнения, соединяют с центральной частью ячейки посредством солевого мостика (8), один из концов которого (тот, который подводится к рабочему электроду) представляет собой капилляр Луггина (4). Деаэрирование раствора происходит через ввод (5).

Перед проведением электрохимического эксперимента необходимо тщательно вымыть ячейку для удаления возможных загрязнений.

Полирование железной фольги ранее не контактирующей с раствором может занимать 2 -3 часа, а при переполировании железного электрода может потребоваться и более длительное время.

Важно: Для лучшей воспроизводимости эксперимента необходимо постараться при каждой полировке достигать одинаковой гладкости видимой поверхности.

П.4. Подготовка к измерениям

1. Отполировать кусочек железной фольги, необходимой для изготовления 10 электродов.
2. Вырезать ножницами электрод, тщательно ополоснуть водой и протереть спиртом.

3. Закрепить электрод в держателе типа «крокодил», замазать апиезоном нерабочую часть электрода и примыкающую к ней часть держателя.

Важно: «крокодил», на котором крепится электрод, должен быть тщательно замазан апиезоном, чтобы в случае контакта с раствором не вносить дополнительный вклад в измеряемый ток.

4. Тщательно вымыть ячейку, собрать ее и заполнить 0.2 М ацетатном буферным раствором с рН 4.7 центральную часть и часть со вспомогательным электродом.

Важно: необходимо подвести капилляр Лугина как можно ближе к поверхности

5. Подключить ячейку к баллону с аргоном через ввод (5), как показано на рисунке П.1, регулируя скорость продувки при помощи кранов редуктора, установленного на баллоне.
6. Включить ток газа.
Продувая ячейку аргоном, наполовину заполнить солевой мостик ацетатным буферным раствором. А часть с электродом сравнения – нас. КСl.
7. Деаэрировать ячейку в течение 40-60 минут.
8. После этого подсоединить ячейку к прибору Autolab (рабочий электрод подключить к проводу WE (working electrode) прибора, вспомогательный – к проводу CE (counter electrode), электрод сравнения – к проводу RE (reference electrode)) зажимами типа “крокодил”.
9. Включить прибор Autolab.
10. Включить компьютер, использующийся для управления прибором Autolab.
11. Запустить программу GPES. В программе GPES выбрать Method→Cyclic voltammetry→Linear и сделать следующие установки.

Установка программы

Задача (I)

Проделать действия, описанные ниже, убедиться, что удастся получать данные аналогичные рисунку П.2.1 (а).

1. Число циклов сканирования – 10.
2. Начальный потенциал (потенциал разомкнутой цепи).
3. Интервал сканирования -0.65 – 1.2 В.
4. Скорость сканирования – 10 мВ/с.
5. Открыть диапазоны токов, запустить эксперимент

6. По окончании измерений сохранить полученные данные: File→Save scan as→scan 10, ... scan 1 →прописать путь сохранения.
7. Вынуть образец из ячейки, ополоснуть дистиллированной водой, высушить на воздухе, аккуратно счистить апиэзон с образца, убедиться, что не произошло затекания и убрать в контейнер для хранения образцов.

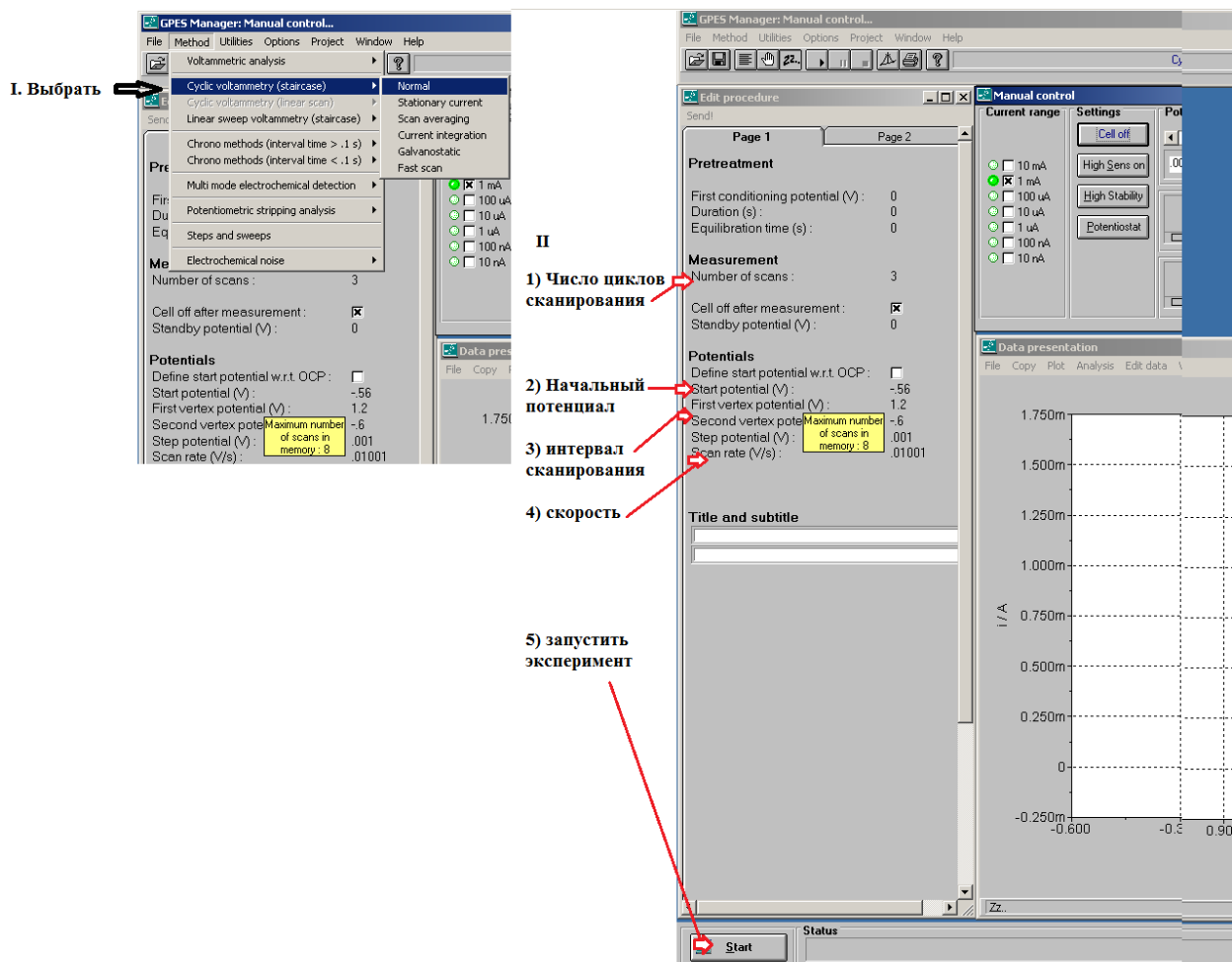


Рис. II.2-

Убедившись, что удастся воспроизводить эксперимент, перейти к следующей части работы.

Для устранения проблем может потребоваться:

- приоткрыть кран б, Рис. II.1 (в крайнем случае, открыть его полностью)
- использовать Autolab с выходным напряжением – 100 В.
- переполлировать электрод (или использовать свежесполитрованный)
- уменьшить более высокий предел потенциала
- возможно потребуется более тщательно вымыть ячейку или заново приготовить растворы (изучаемая система особенно чувствительна к попаданию Cl⁻иона), и так как изучаемая система является достаточно сложной, не исключено возникновение проблем ранее не наблюдаемых

Задача (II)

1. Число циклов сканирования – 3.
2. Начальный потенциал (потенциал разомкнутой цепи).
3. Интервал сканирования 0.65 – 1.2 В.
4. Скорости менять от 100 мВ/с до 5 мВ/с.
5. По окончании измерений с каждой скоростью сохранить полученные данные:
File→Save scan as→scan 3, ... scan 1 →прописать путь сохранения.
6. Вынуть образец из ячейки, ополоснуть дистиллированной водой, высушить на воздухе, аккуратно счистить апиэзон с образца, убедиться, что не произошло затекания и убрать в контейнер для хранения образцов.

Задача (III)

Добившись воспроизводимости данных, провести эксперимент, аналогичный (II) в растворах с pH 3.9, 6.0.

Задача (IV)

Для построения тафелевских зависимостей необходимо внести поправку на сопротивление раствора.

1. Убедиться, что прибор Autolab имеет fra-модуль.
2. Запустить программа *Fra*
3. Значение потенциала на 3-5 мВ катоднее ОСП (~0.65 В)
4. Внести следующие значения в *Edit frequencis*:
Begin fr 10000 Hz
End fr 10
Number 30
Ampl. 0.01
5. Или File -> open procedure -> выбор из предыдущих экспериментов
6. Запустить эксперимент.
7. Определить значение сопротивление по высокочастотной отсечке.
8. Запустить программу *Gres*.
9. Внести значение сопротивления в *iR compensation* и нажать *iR compensation-on*.
10. В диапазоне тока выбрать только одно значение.
11. Внести следующие значения:

First condition potential (V) -0.8

Duration (s) 0

Equilibrium time (s) 60

Number scan 3

Start potential (V) -0.8

First potential (V) 0

Second potential (V) -0.8

Scan rate (V/s) 0.01

12. Начать эксперимент.
13. По окончании измерений сохранить полученные данные: File→Save scan as→scan 3, ... scan 1 →прописать путь сохранения.
14. Вынуть образец из ячейки, ополоснуть дистиллированной водой, высушить на воздухе, аккуратно счистить апиэзон с образца, убедиться, что не произошло затекания и убрать в контейнер для хранения образцов.

III. Представление результатов работы

1. Построить зависимость плотности тока от потенциала для рН 4.7 при скорости развертки 10 мВ/с (описание см. ниже) для 10 циклов. Происходят ли изменения в областях (I) – (V) при циклировании потенциала?
2. Построить зависимость плотности тока от потенциала для рН 4.7 при скоростях развертки 100 – 5 мВ/с, выбрав 3ий цикл серии (описание см. ниже).
3. Построить зависимость $i_{max 1}$, $i_{max 2}$ и $i_{max 3}$ от квадратного корня из скорости развертки. Наблюдается ли линейная зависимость?
4. Построить зависимость плотности тока от потенциала для рН 3.9, 4.7, 6.0 при скорости развертки 10 мВ/с, выбрав 3ий цикл серии (рис.П.2.1).

Определить характеристические токи и потенциалы и сравнить их с литературными значениями (табл. П.1.1).

Посчитать порядки реакций по гидроксил-ионам (табл. I.6, табл.П.1.2)

При описании кривых отметить следующие особенности:

- а) как изменяются области (I) – (V) при увеличении рН и значения характеристических величин?
 - б) как изменяется ток в пассивной области (V) при увеличении рН?
5. Построить зависимость E ; $\lg|i|$ для начальных участков кривых выделения водорода и растворения металла. Определить кинетические параметры (Табл. П.1.3).
 6. На основании полученных значений порядка реакции по гидроксил-ионам и тафельских наклонов сделать вывод о возможном механизме в области активного растворения.

Для построения графиков запустить программу Origin 7.0 (или другую версию):

- а) Добавить 3 папки: Create new folder, нажать правой кнопкой мыши, выбрать Rename и присвоить следующие имена ‘effect-cycling’, ‘effect-rate’, ‘effect-pH’, ‘tafel’, импортировать таблицы с данными в соответствующую папку File->Import->Multiple ASCII (выбрать все необходимые файлы)->Add files->ok->{Указать в Delimiter - **Tab/Space**, а в Number of columns – **3**}
- б) выделить *колонку C*, нажать правой кнопкой мыши и выбрать Set Column Values. В открывшемся окошке ввести формулу для пересчета тока {Col(B)} в плотность тока (в мА). Указать в Recalculate **Auto**.

Если во всех экспериментах площадь электрода была одинаковой, то введенную формулу возможно сохранить: formula->save as->присвоить имя и использовать ее для других таблиц formula->'name'.

в) выделить *колонку C* (для pH 3.9), выбрать Plot->Multi Curve->4 panel (для нескольких pH) .

г) добавить на слои 2 и 3 данные для pH 4.7 и 6.0, соответственно, для этого необходимо нажать правой кнопкой мыши в соответствующей области и выбрать Layer contents, в открывшемся окошке выделить необходимые данные и нажать add plot->ок.

д) отредактировать слой 1: выбрать необходимую шкалу, обозначить оси, сделать подпись, отредактировать цвет, толщину и тип линий и тп. Нажать правой кнопкой мыши и выбрать Copy format->all.

Для получения логарифмической шкалы, щелкнуть два раза на соответствующей оси, в появившемся окошке на вкладке Scale->{указать в Type **Log10**}.

е) нажать правой кнопкой мыши на слое 2 и выбрать Paste format. Будьте осторожны, при этом область слоя 2 сместится к слою 1, поэтому необходимо переместить ее обратно, удерживая стрелку.

ж) внести необходимые изменения в слой 2, и повторить то же самое со слоем 3.

з) удалить лишние слои

-при необходимости возможно разбить график на составляющие его слои: Graph->Extract to Graphs или на кривые - Graph->Extract to Layers.

- также возможно для каждого pH построить отдельный график: выделить колонку C, выбрать Plot->Plot. А после выбрать Graph->Merge Graph->{Указать в Merge **Specified** и вписать имена необходимых к объединению графиков. Размещение слоев на рисунке регулируется количеством строк и столбцов в Arrange setting, а отступы между слоями и масштаб в Spacing и Page Setup, соответственно}.

Приложение 1

Таблица. П.1.1. Характеристические токи и потенциалы, определенные из вольтамперограмм железа в ацетатном буферном растворе с pH 3.9 – 6.0.

Ссылка	Условия	$i_{\max 1}^{\uparrow}$, мА/см ²	$E_{\max 1}^{\uparrow}$, В	$i_{\max 2}^{\uparrow}$, мА/см ²	$E_{\max 2}^{\uparrow}$, В	$i_{\text{pas}}^{\uparrow}(E)$, мА/см ²
ранее в лаб.	0.2 М НАс + NaAc pH 3.9 , $v = 10$ мВ/с	нет	нет	6.21	-0.02	0.07 (E = 0.35В) 0.19(E = 0.90В)
[4]	0.5 М HClO ₄ + NaClO ₄ pH 3.9 , $v = 3$ мВ/с	< 10	~ -0.5	> -75	~ -0.2	> 0 В
[38]	1 М HClO ₄ + NaClO ₄ + NaAc pH 4.05 , $v \leq 5$ мВ/с	~ 1	> -0.6	~ 10	> -0.3	-
ранее в лаб.	0.2 М НАс + NaAc pH 4.7 , $v = 10$ мВ/с	1.88	-0.46	5.96	-0.08	0.16 (E = 0.35В) 0.05 (E = 0.90В)
[35]	1 М НАс + NaAc pH 5.0 , $v = 15$ мВ/с	< 3	~ -0.6	< 20	~ -0.3	> -0.25 В
[42]	1 М НАс + NaAc pH 5.0 , $v = 5$ мВ/с	> 1	~ -0.6	> 10	~ -0.2	-
ранее в лаб.	0.2 М НАс + NaAc pH 5.0 , $v = 10$ мВ/с	1.13	-0.51	3.87	-0.12	0.15 (E = 0.35В) 0.15(E = 0.90В)
[42]	1 М НАс + NaAc pH 6.0 , $v = 5$ мВ/с	~ 1	~ -0.7	< 10	~ -0.3	-
ранее в	0.2 М	нет	нет	0.007	-0.31	0.03 (E = 0.35В)

лаб.	НAc + NaAc pH 6.0, v = 10 мВ/с					0.1 (E = 0.90В)
------	-----------------------------------	--	--	--	--	-----------------

Таблица П.1.2. Порядки реакций по гидроксил-ионам, определенные из вольтамперограмм железа в растворах с pH 3.9 – 6.0.

Ссылка	Условия	$n_{a,pH} = \left(\frac{\partial \log i}{\partial pH}\right)_E$ (область I)	$\left(\frac{\partial \log i_{max1}}{\partial pH}\right)_{E,a_j}$	$\left(\frac{\partial E_{max1}}{\partial pH}\right)_{a_j}$, В	$\left(\frac{\partial E_{max2}}{\partial pH}\right)_{a_j}$, В
ранее в лаб.	0.2 М НAc + NaAc	0.8 ± 0.1	-0.43	-0.167	-0.136 ± 0.05
[3, 4]	0.5 М HClO ₄ + NaClO ₄	1 ± 0.1	-0.47 ± 0.2	0.062 ± 0.003	-0.066 ± 0.003
[42]	0.1 - 1 М НAc + NaAc	1.4 ± 0.2	- 0.39 (1 М) -0.22 (0.1 М)	-0.076 (1 М) -0.106 (0.01 М)	- 0.240 (1 М) -0.207 (0.01 М)

Таблица П.1.3. Кинетические параметры (полученные ранее в лаборатории), определенные из вольтамперограмм железа в растворах с pH 3.9 – 6.0.

	b_a , В	b_c , В	i_{corr} , A/cm ² ·10 ⁻⁵	E_{corr} , В
pH=3.9	0.046 ± 0.005	0.163 ± 0.005	6.1	-0.58
pH=4.7	0.042 ± 0.005	0.117 ± 0.005	1.7	-0.64

Приложение 2

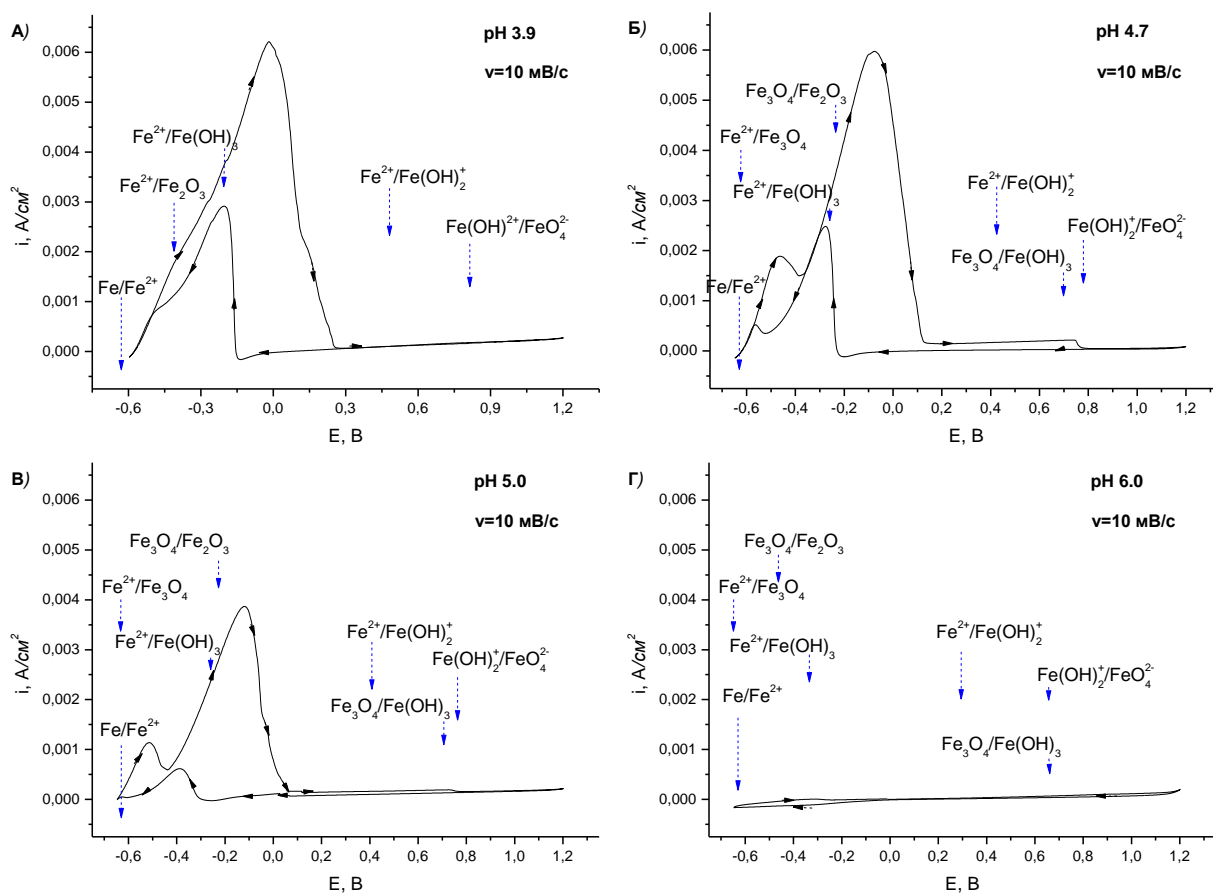


Рис. П.2.1 Циклические вольтамперограммы железного электрода в 0.2 М ацетатном буферном растворе с рН=3.9 (А), 4.7 (Б), 5.0 (В), 6.0 (Г). Скорость развертки потенциала 10 мВ/с.

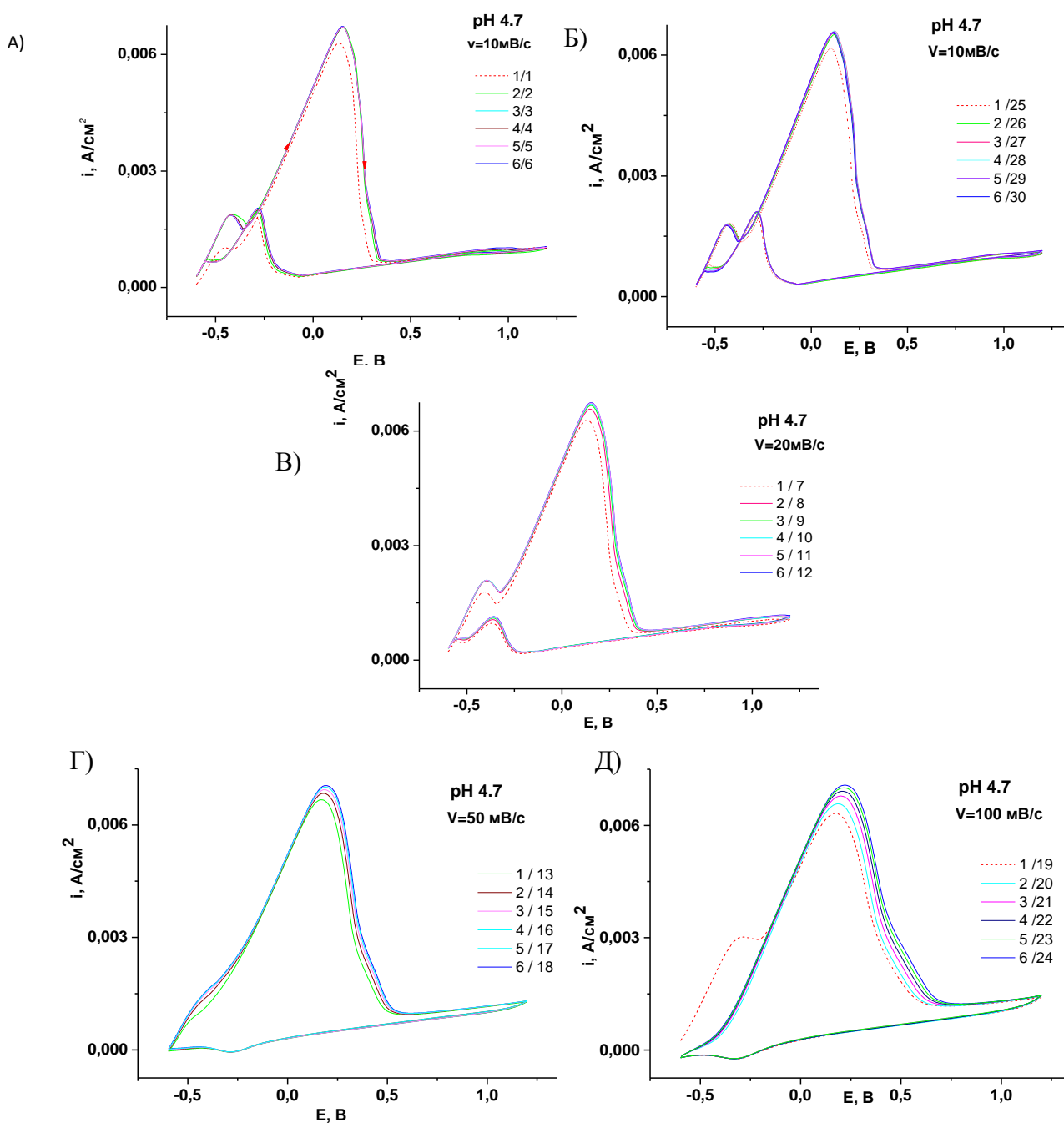


Рис. П.2.2. Циклические вольтамперограммы переполнированного железного электрода в 0.2 М ацетатном буферном растворе с 4.7. Скорость развертки потенциала 10 мВ/с (А), (Б), 20 мВ/с (В), 50 мВ/с (Г), 100 мВ/с (Д).

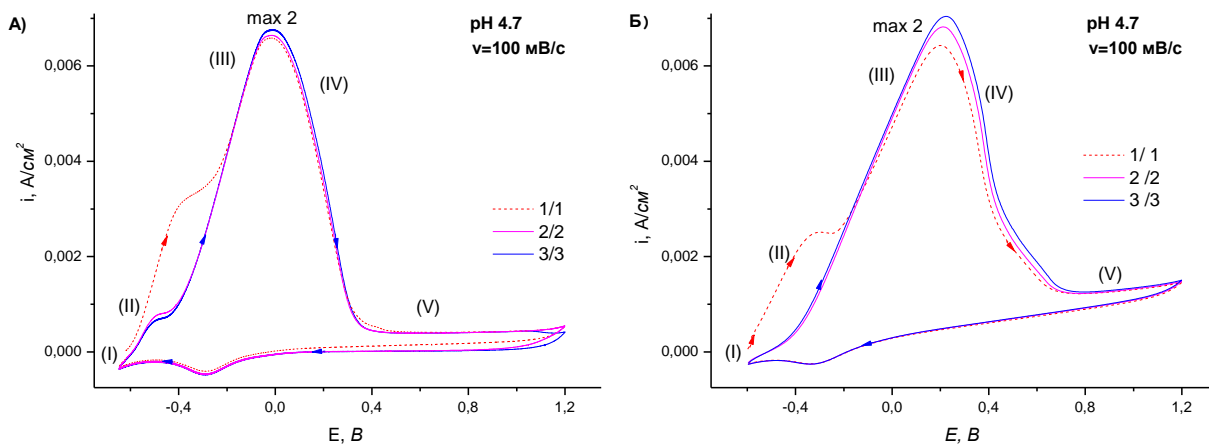


Рис. П. 2.3. Циклические вольтамперограммы железного электрода, прежде не контактировавшего с раствором (А), и после переполаровки (Б) в 0.2 М ацетатном буферном растворе с pH 4.7. Скорость развертки потенциала 100 мВ/с.

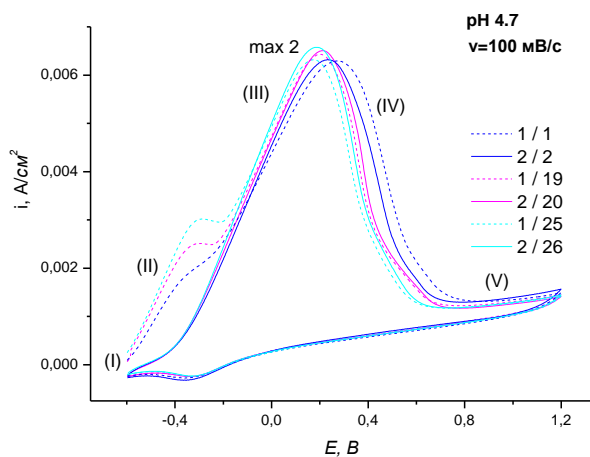


Рис. П.2.4. Циклические вольтамперограммы железного электрода после переполаровки в 0.2 М ацетатном буферном растворе с pH 4.7. Скорость развертки потенциала 100 мВ/с.

Список литературы

- [1] Erbil M., Lorenz W. J. Zur inhibition der eisenkorrosion in wäßrigen lösungen. // Werkst. Korros. 1978. V. 29. P. 505-510.
- [2] Geana D., El. Miligi A. A., Lorenz W. J. Zur anodischen auflösung von reineisen im bereich zwischen aktivem und passivem verhalten. // Corros. Sci. 1973. 13. P. 505-520.
- [3] Lorbeer P., Lorenz W. J. The kinetics of iron dissolution and passivation depending on temperature and ionic strength. // Corros. Sci. 1980. V. 20. P. 405-412.
- [4] Lorenz W. J., Heusler K. E. Anodic dissolution of iron group metals, in: F. Mansfeld (Ed.), Corrosion Mechanisms, Marcel Dekker, Inc., New York, 1987. P. 1 – 83..
- [5] Bessone J., Karakaya L., Lorbeer P., Lorenz W. J. The kinetics of iron dissolution and passivation. // Electrochim. Acta. 1977.V. 22. P. 1147-1154..
- [6] Справочник химика. (Под ред. Б. П. Никольского). Т. 3. М.-Л.: Химия, 1965, 1005 с.
- [7] Pourbaix M., Zoubov, N. de, Muyllder, J. van. Atlas d'equilibres electrochimiques. Paris. 1963. 644 p.
- [8] Bockris J. O'M., Drazic D., Despic A. R. The electrode kinetics of the deposition and dissolution of iron. // Electrochim. Acta, 1961. V. 4. P. 325-361..
- [9] Heusler K. E. Der einfluss der wasserstoffionenkonzentration auf das elektrochemische verhalten des aktiven eisens in sauren losungen der mechanismus der reaktion $Fe \rightleftharpoons Fe^{+++} + 2e$. // Z. Elektrochem. 1958. V. 62. № 5. P. 582-587.
- [10] Hilbert F., Miyoshi Y., Eichkorn G., Lorenz W. J. Correlations between the kinetics of electrolytic dissolution and deposition of iron I. The anodic dissolution of iron. // J. Electrochem. Soc. 1971. V. 118. № 12. P. 119-126.
- [11] Каспарова О. В., Колотыркин Я. М.. Влияние дефектов кристаллической решетки на коррозионно-электрохимическое поведение металлов и сплавов. // Итоги науки и техники. Сер. Коррозия и защита от коррозии. 1981. Т. 8. С. 51-101. .
- [12] Worch H., Forker W. The influence of the surface structure on the mechanism of the active dissolution of iron. Electrochim. Acta. 1990. V. 35. №1. P. 163-171.
- [13] Rosswag H., Eichkorn G. , Lorenz W. J. Einfluss des metallsubgefüges auf den anodischen auflösungsmechanismus von eisen. // Werskt. Korros. 1974. V. 25. P. 86-92.
- [14] Флорианович Г. М., Соколова Л. А., Колотыркин Я. М.. О механизме активного растворения железа в кислых растворах. // Электрохимия. 1967. Т. 3. № 9. С. 1027-1033.
- [15] Bala H. The corrosion of iron in sulphate solutions at pH=0-2. // Electrochim. Acta. 1984. V. 29. № 1. P. 119-129.
- [16] Зытнер Я. Д., Ротинян А. Л. Электрохимическое поведение железа в серноокислых растворах // Электрохимия. 1966. Т. 2. №12. С. 1371-1382.
- [17] El. Miligy A. A., Geana D., Lorenz W. J.. Galvanostatic and potentiostatic measurements on iron dissolution in the range between active and passive state. // Corros. Sci. 1974. V. 14. P. 657 - 663.
- [18] El. Miligy A. A., Geana D., Lorenz W. J.. A theoretical treatment of the kinetics of iron dissolution and passivation. // Electrochim. Acta. 1975. V. 20. P. 273-281.
- [19] Флорианович Г. М., Лазоренко-Маневич Р. М.. Роль компонентов раствора в процессах активного растворения металлов. // Итоги науки и техники. Сер. Коррозия и защита от коррозии. 1990. Т. 16. С. 3-54.
- [20] Подобаев А. Н. Адсорбция молекул воды в процессе электрохимической ионизации металлов группы железа. // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). 2008. Т. ЛП № 5. С. 25-31.
- [21] Лазоренко-Маневич Р.М., Соколова Л.А., Колотыркин Я.М. Модуляционно-спектроскопическое исследование адсорбции на электродах, спектры электроотражения железа в ацетонитрильных растворах //1983. Т. 19. № 3. С. 411—414..
- [22] Лазоренко-Маневич Р.М., Соколова Л.А., Колотыркин Я.М. Модуляционно-спектроскопическое исследование адсорбции на электродах. // Электрохимия. 1981. Т.17. № 1. С. 45—55.

- [23] Podobaev A. N., Krivokhvostova O. V. A refined scheme of the mechanism of iron anodic dissolution in acidic sulfate solutions. // *Protection of Metals*. 2003. V. 39. № 2. P. 189–192.
- [24] Лазоренко-Маневич Р. М., Соколова Л. А. Роль адсорбции воды и кислорода в механизме активного растворения железа и формирование структуры его поверхности. // *Электрохимия*. 1998. Т. 34. № 9. С. 933-938.
- [25] Лазоренко-Маневич Р. М., Соколова Л. А. Кинетика активного растворения гидрофильного металла при наличии специфической адсорбции анионов. // *Электрохимия*. 1999. Т. 35. № 12. С. 1428-1430.
- [26] Лазоренко-Маневич Р. М., Соколова Л. А. Кинетиком анодного растворения гидрофильного металла при частичной обратимой пассивации поверхности. // *Электрохимия*. 1998. Т. 34. № 9. С. 939-945.
- [27] Lorenz W. J., Staikov G., Schindler W., Wiesbeck W. The Role of Low-Dimensional Systems in Electrochemical Phase Formation and Dissolution Processes. // *J. Electrochem. Soc.* 2002. Т. 149. № 12. P. K47-K59.
- [28] Larramona G., Gutierrez C. The passive film on iron at pH 1-14. A potential-modulated reflectance study. // *J. Electrochem. Soc.* 1989. V. 136. №8. P. 2171-2178..
- [29] Сухотин А. М., Лисовая Е. В. Природа и свойства пассивирующих плёнок на железе, кобальте и хrome. // *Итоги науки и техники. Сер. Коррозия и защита от коррозии*. 1986. Т. 12. С. 61-130.
- [30] Флорианович Г. М., Соколова Л. А., Колотыркин Я. М. Об участии анионов в элементарных стадиях электрохимической реакции растворения железа в кислых растворах. // *Электрохимия*. 1967. Т. 3 №11. С. 1359-1363.
- [31] Рыбалка Л. Е., Лейкис Д. И., Зелинский А. Г. О потенциале нулевого заряда. // *Электрохимия*. 1976. Т. XXI. № 12. С.1340-1341..
- [32] Фрумкин А. Н. Потенциалы нулевого заряда. М.: Наука, 1979. 260 с.
- [33] Дамаскин Б. Б., Петрий О. А., Цирлина Г. А. *Электрохимия. Учебник для вузов*. М.: Химия, 2001. 624 с.
- [34] Кеше Г. *Коррозия металлов. Физико-химические принципы и актуальные проблемы*. М.: Металлургия, 1984. 399 с.
- [35] Azambuja D. S., Muller I. L. The influence of acetate concentration on the dissolution of iron in aqueous solutions. // *Corros. Sci.* 1994. V. 36. № 11. P. 1835-1845.
- [36] Nord H., Bech-Nielsen G. The anodic dissolution of iron-III. Coverage on iron in the active and passive states in acid carboxylate solutions. // *Electrochim. Acta*. 1971. V. 16. P. 849 – 864.
- [37] Bech-Nielsen G. The anodic dissolution of iron-VII. A detailed kinetic model for the two coupled, parallel anodic reactions. // *Electrochim. Acta*. 1982. V. 27. № 10. P. 1383-1392.
- [38] Bech-Nielsen G. The anodic dissolution of iron-V. Some observations regarding the influence of cold working and of annealing on the two anodic reactions of the metal. // *Electrochim. Acta*. 1974. V. 19. P. 821 – 828.
- [39] Bech-Nielsen G. The anodic dissolution of iron-VIII: The influence of ionic strength on reaction orders with respect to anions. // *Electrochim. Acta*. 1978. V. 23. P. 425 – 431.
- [40] Bech-Nielsen G. The anodic dissolution of iron-XI. A new method to discern between parallel and consecutive reactions. // *Electrochim. Acta*. 1982. V. 27. № 10. P. 1383-1392.
- [41] Bech-Nielsen G. The anodic dissolution of iron-VII. A detailed kinetic model for the two coupled, parallel anodic reactions. // *Electrochim. Acta*. 1976. V. 21. P. 627 – 636.
- [42] Takahashi K., Bardwell J. A., Macdougall B., Graham M. J. Mechanism of anodic dissolution and passivation of iron-I. Behavior in neutral acetate buffer solutions. // *Electrochim. Acta*. 1992. V. 37. №3. P. 477-487.
- [43] Takahashi K., Bardwell J. A., Macdougall B., Graham M. J.. Mechanism of anodic dissolution and passivation of iron-II. Comparison of the behavior in neutral benzoate and acetate buffer solutions. *Electrochimica Acta*, 1992. 37(3): p. 489-494.
- [44] Schreiber A., Schultze J. W., Lohrengel M. M., Karman F., Kalman E. Grain dependent electrochemical investigations on pure iron in acetate buffer pH 6.0. // *Electrochim. Acta*. 2006. V.

51. P 2625–2630.

- [45] Florianovich G. M., Lazorenko-Manevich R. M. Role of solution components in the processes of anodic dissolution of metals. // *Eletrochim. Acta*. 1997. V. 42 № 5. P. 879-885.
- [46] Лазоренко-Маневич Р. М., Соколова Л. А., Колотыркин Я. М.. Механизм участия анионов в анодном растворении железа. // *Электрохимия*. 1995. Т.31. № 3. С. 235 – 243.