

З. А. ИОФА и Л. А. МЕДВЕДЕВА  
**О ПАССИВИРУЮЩЕМ ДЕЙСТВИИ ГАЛОИДНЫХ ИОНОВ  
НА ЖЕЛЕЗО В КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРАХ  
КИСЛОТ**

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 13 IX 1949)

Среди неорганических ингибиторов, уменьшающих скорость растворения железа в растворах кислот, особого рассмотрения заслуживают анионы галоидоводородных кислот. Из коррозионной практики известно, что железо и сталь в соляной кислоте растворяются в несколько раз медленнее, чем в серной той же концентрации. При добавлении к раствору серной кислоты небольшого количества иодистого калия скорость растворения железа становится ничтожно малой, что можно обнаружить по прекращению выделения водорода. Потенциал при этом смещается в отрицательную сторону (1). Добавление КВг дает аналогичный, но более слабый эффект. Еще более слабый эффект дают хлориды.

Это действие галоидных ионов нельзя объяснить так просто, как в случае органических азотсодержащих ингибиторов (2). Последние в кислых растворах дают положительные ионы, адсорбирующиеся на отрицательно заряженной поверхности металла. Увеличение перенапряжения водорода, а также уменьшение скорости ионизации железа, происходящие при этом, можно связать с появлением положительного адсорбционного потенциала (3). Обратное, анионы галоидоводородных кислот, адсорбируясь на поверхности металла, должны снижать перенапряжение и увеличивать скорость выделения водорода, как это действительно и происходит на ртутном катоде (3).

В рассматриваемом случае мы имеем дело, по видимому, с явлением, аналогичным пассивации железа, вызываемым образованием слоя из поверхностного химического соединения железа с галоидом, вероятно мономолекулярного, подобно тому, как это происходит с железом в щелочных растворах в присутствии кислорода (4).

Подтверждением указанного могут служить приводимые ниже результаты опытов. На рис. 1 приведены кривые анодной и катодной поляризации электрода из спектрально чистого железа в 8 N серной кислоте без КJ и с добавлением 0,2 N КJ, снятые ранее описанным методом (2). Из рисунка видно, что добавление КJ приводит к увеличению перенапряжения как при ионизации железа, так и, особенно сильно, при выделении водорода. Стационарный потенциал смещается в отрицательную сторону

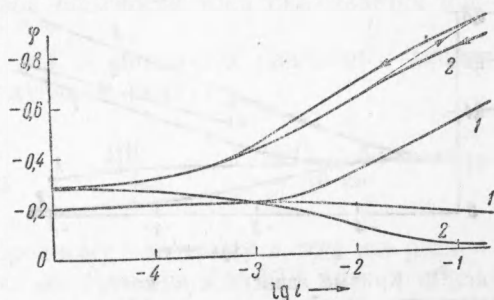


Рис. 1. Кривые зависимости потенциала для катодного и анодного процессов (по водородному электроду в том же растворе кислоты) от логарифма плотности тока: 1 — в 8 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 2 — в 8 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,2 N KJ

Таблица 1

Кислота	Нейтральная соль	Увеличение перенапряжения при $i = 10^{-3}$	Плотность тока саморастворения	Смещение стационарного потенциала
$8 \text{ N H}_2\text{SO}_4$	$0,2 \text{ N KJ}$	0,230	$1,8 \cdot 10^{-3}$ $8 \cdot 10^{-5}$	-0,067
$4 \text{ N H}_2\text{SO}_4$	—	—	$1,15 \cdot 10^{-3}$	—
	$1,0 \text{ N KJ}$	0,175	$2,5 \cdot 10^{-5}$	-0,070
	$0,2 \text{ N KJ}$	0,150	$2,5 \cdot 10^{-5}$	-0,045
	$0,004 \text{ N KJ}$	0,100	$4,4 \cdot 10^{-5}$	-0,022
$1 \text{ N H}_2\text{SO}_4$	$0,2 \text{ N KBr}$	0,090	$1,9 \cdot 10^{-4}$	-0,040
	—	—	$1,05 \cdot 10^{-3}$	—
	$0,2 \text{ N KJ}$	—	$8 \cdot 10^{-5}$	—
	$1,0 \text{ N KJ}$	—	$2,3 \cdot 10^{-5}$	—
$7,1 \text{ N HCl}$	—	—	$8,8 \cdot 10^{-3}$	—
	$0,2 \text{ N KJ}$	0,300	$6,0 \cdot 10^{-5}$	—

на 67 мв. Скорость саморастворения уменьшается в 43 раза. В табл. 1 приведены некоторые результаты опытов для других растворов.

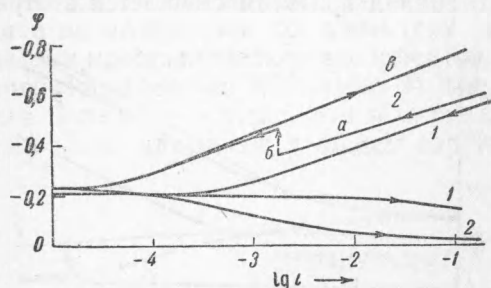


Рис. 2. Кривые зависимости потенциала электрода от  $\lg i$ : 1 — в  $4 \text{ N H}_2\text{SO}_4$ , 2 — в  $4 \text{ N H}_2\text{SO}_4 + 0,004 \text{ N KJ}$ ; кривая а — поляризация от больших значений плотности тока, б — поляризация прервана, в — последующая поляризация от малых к большим значениям плотности тока

видно из рис. 2, значительно повышается и остается повышенным при переходе к большим значениям плотности тока. Таким образом, образовавшийся слой уже не разрушается и при значительной катодной поляризации. Если бы мы имели дело с обратимым адсорбционным процессом, то при отрицательном заряде поверхности электрода, которое имеет место при высоких плотностях тока, надо было ожидать десорбции аниона, однако опыты этого не обнаруживают даже при  $\varphi = -0,75$  в и  $i = 1$  а/см<sup>2</sup>.

Действие галоидных ионов сказывается преимущественно на катодном процессе, однако и анодный процесс заметно тормозится, причем с увеличением плотности тока перенапряжение при ионизации железа возрастает, по крайней мере до не очень больших значений плотности тока. Отсюда можно сделать вывод, что скорость образования пассивирующей пленки велика. Однако при больших плотностях тока эта скорость становится недостаточной, анодный потенциал с увеличением плотности тока почти перестает возрастать (ср. рис. 1 и 2) и действие аниона начинает сходиться на-нет.

Если скорость коррозии железа измерять по убыли веса образца или по объему выделяющегося водорода, то можно обнаружить, что в чистом растворе кислоты скорость саморастворения обычно возрастает со временем даже в случае чистого металла, скорость же саморастворения железа в кислоте, к которой добавлен иодистый калий, как показали опыты, со временем сильно уменьшается и доходит до столь малой величины, что выделение водорода практически прекращается. Это показывает, что формирование пассивирующей пленки при стационарном потенциале протекает с конечной скоростью, тем большей, чем выше концентрация добавленной галоидной соли.

Саморастворение железа в присутствии КВг сопровождается, повидимому, частичным разрушением пленки, причем на поверхности образуются вертикальные протравленные борозды.

Если железный электрод, запассивированный посредством погружения его в подкисленный раствор КJ, извлечь, промыть водой и поместить в чистый раствор кислоты, то пассивность исчезает, причем тем быстрее, чем выше концентрация кислоты. На поверхности образца при этом появляются борозды, подобные тем, которые наблюдаются в присутствии КВг. Можно полагать, что пленка некоторое время частично сохраняется и железо растворяется в местах ее разрыва.

Действие иодистого калия, добавленного в одинаковой концентрации к раствору кислоты, на перенапряжение водорода возрастает с увеличением концентрации кислоты, так что в растворах серной кислоты от 0,1 до 8 *N* концентрации при добавлении, например, 0,2 экв/л КJ перенапряжение водорода при одинаковой плотности тока оказывается примерно одинаковым.

Потенциал выделения водорода в 1 *N* растворах различных кислот при  $i = 10^{-2}$  а/см<sup>2</sup> возрастает в следующем ряду:

H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	HClO <sub>4</sub>	HCl	HBr	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + KJ
— 410	— 443	— 465	— 485	— 540 мВ

Изменение потенциала (по водородному электроду в том же растворе кислоты) для процесса ионизации железа при  $i = 10^{-2}$  идет в обратном направлении:

H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	HCl	HClO <sub>4</sub>	HBr
— 150	— 130	— 11	— 93 мВ

Проведенные опыты подтверждают предположение, согласно которому в присутствии ионов иода и брома в кислых растворах на поверхности железа образуется пленка из химического соединения галоида с железом, которая, покрывая электрод невидимым слоем, пассивирует его в кислых растворах, подобно тому как кислород пассивирует железо в щелочных растворах. Аналогично кислородной пассивации железа в щелочных растворах пассивация его галоидами в кислых растворах, вероятно, протекает в две стадии: адсорбции и химического взаимодействия галоида с железом. Подтверждением того, что действие галоидных ионов на пассивацию железа в кислотах связано с образованием химического соединения, может являться также резко выраженная специфичность этого действия. Например, в кислых растворах ионы J<sup>-</sup> и Br<sup>-</sup> пассивируют железо и, наоборот, сильно активируют процесс растворения хрома.

Интересно отметить также тот факт, что галоидные ионы, являясь пассиваторами железа в кислых растворах, депассивируют его в щелочных. Показано, что активирующее действие хлор-ионов в щелочных растворах состоит в обменной адсорбции и в вытеснении кислорода с поверхности ионами хлора (5). Таким образом, галоидные ионы могут об-

наруживать двойное действие: активировать железо, разрушая окисную пленку, и пассивировать его, образуя пленку из соединения с галогидом.

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступило  
9 IX 1949

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> G. Walpert, Zs. phys. Chem., A, 151, 219 (1930). <sup>1</sup> В. Кузнецов и З. Иофа, ЖФХ, 13, 201 (1947). <sup>3</sup> З. Иофа, Б. Кабанов, Е. Кучинский и Ф. Чистяков, ЖФХ, 13, 1105 (1939). <sup>4</sup> Б. Кабанов и Д. Лейкис, ЖФХ, 20, 995 (1946); С. Розенцвейг и Б. Кабанов, ЖФХ, 22, 513 (1948)  
<sup>5</sup> Л. Ванюкова и Б. Кабанов, ДАН, 59, 917 (1948).