

УДК 621.643:620.197

Ю. Ю. Юрьев, А. А. Болеев, Р. В. Потоловский, Н. А. Сахарова

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ АДСОРБЦИИ МОЛЕКУЛ ВОДЫ И КОРРОЗИИ МЕДЬСОДЕРЖАЩИХ ПОВЕРХНОСТЕЙ

Рассмотрены вопросы коррозии трубопроводов. Определены эффективные способы предотвращения разрушающего эффекта. Снимали стационарные катодные и анодные поляризационные кривые, измеряли дифференциальную емкость электрода и приращение заряда поверхности электрода, вызванное его упругим растяжением при постоянном потенциале.

К л ю ч е в ы е с л о в а : коррозия, потенциал, поляризационные кривые.

The authors considered the issues of pipelines corrosion. The efficient ways of preventing the destructive effect are defined. The authors ran stationary cathodic and anode polarized curves, measured differential electrode capacitance, and the charge increment of electrode surface caused by its elastic extension at constant potential.

Key words : corrosion, potential, polarized curves.

Исследования проводили в 0,5 М деаэрированном растворе NaF (pH 6,2) с использованием специальной лабораторной установки. Снимали стационарные катодные и анодные поляризационные кривые, измеряли дифференциальную емкость электрода и приращение заряда поверхности электрода, вызванное его упругим растяжением при постоянном потенциале (рис. 1).

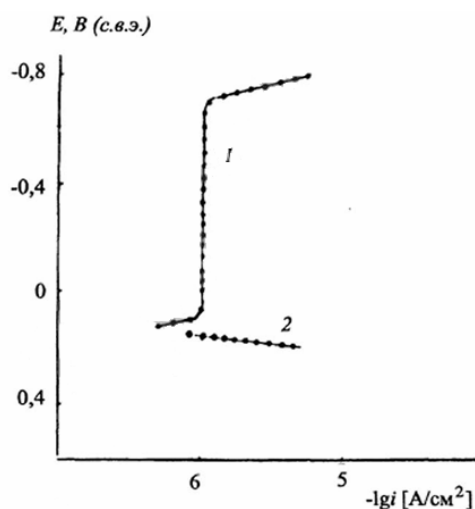


Рис. 1. Катодная (1) и анодная (2) стационарные поляризационные кривые медного электрода в деаэрированном 0,5 М растворе NaF

Стационарная анодная поляризационная кривая меди в деаэрированном 0,5 М растворе NaF имеет тафелев участок с наклоном 40 мВ, бестоковый потенциал меди в этом растворе равен 0,15 В (с. в. э.). Катодная поляризационная кривая при потенциалах (0,1...0,65) В характеризуется мало меняющимся с потенциалом током $i_d \approx 10^{-6}$ А/см², т. е. в указанном интервале потенциалов поведение меди приближается к поведению идеально поляризуемых

электродов. При более отрицательных значениях потенциала на катодной поляризационной кривой появляется тафелев участок с наклоном, равным 120 мВ, обусловленный, очевидно, восстановлением водорода воды. В недеаэрированных растворах предельный катодный ток на два порядка превышает соответствующий ток, измеренный в деаэрированных растворах. Последнее, по-видимому, свидетельствует о том, что на участке катодной кривой, характеризующейся предельным током, преимущественным фарадеевским процессом является восстановление следов растворенного кислорода.

Зависимости плотности катодного тока i_d от скорости вращения дискового электрода ω , измеренные при потенциалах, соответствующих участкам с предельным током на поляризационной кривой, как следует из рис. 2, спрямляются в координатах $(i_d, \sqrt{\omega})$, причем экстраполяция указанных прямых на нулевую скорость вращения дискового электрода дает нулевой ток. Характер $(i_d, \sqrt{\omega})$ -кривых указывает, согласно [1], на то, что в интервалах потенциала, в которых катодная поляризационная кривая имеет участок с предельным током, восстановление растворенного кислорода протекает при диффузионном контроле.

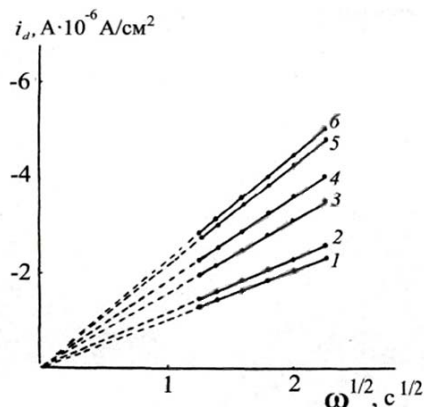


Рис. 2. Зависимости катодного тока от скорости вращения медного дискового электрода в деаэрированном 0,5 М растворе NaF при потенциалах 0,1 В (1), -0,2 В (2), -0,3 В (3), -0,4 В (4), -0,5 В (5) и -0,6 В (6)

Измерения дифференциальной емкости проводили методом скачка потенциала в интервалах, соответствующих идеальной поляризуемости медного электрода. Типичные кривые откликов тока на ступенчатое изменение потенциала на величину $\Delta E = 10$ мВ показаны на рис. 3.

Как видно из рисунка, нестационарный ток, обусловленный скачкообразным изменением потенциала, по истечении некоторого промежутка времени Δt спадает практически до нуля (фактически ток принимает исходное стационарное значение порядка 10^{-6} А/см², которым можно пренебречь по сравнению с амплитудой всплеска тока), кривые удовлетворительно описываются экспоненциальной зависимостью

$$i = i_0 \exp(-t/\tau), \quad (1)$$

где i_0 — ток в момент переключения потенциала; τ — постоянная в интервале времени $(0 \dots \Delta t)$, что указывает на то, что данные кривые практически не со-

держат вклада фарадеевского тока, а значения емкости, рассчитанные из этих кривых по уравнению

$$c = \frac{1}{\Delta E} \int_0^{\Delta t} i dt, \quad (2)$$

не содержат обусловленной фарадеевским током pseudоемкости.

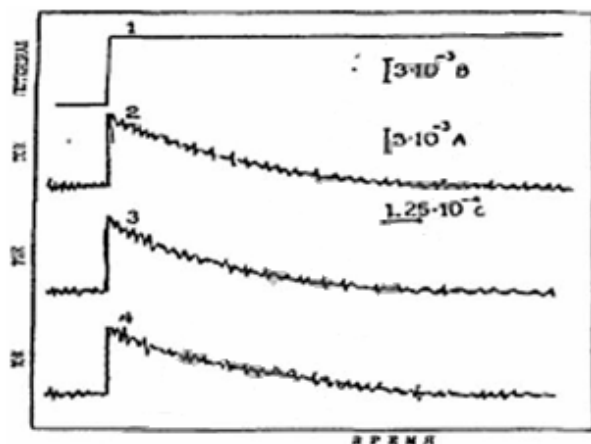


Рис. 3. Ступенчатое изменение потенциала (1) (высота ступени 10 мВ) и отклики тока медного электрода при исходных потенциалах, равных -0,6 В (2), -0,3 В (3), -0,1 В (4) в 0,5 М растворе NaF. Пунктиром показаны кривые, рассчитанные по данным аппроксимации откликов тока выражением (2)

Кривые зависимости дифференциальной емкости медного электрода показаны на рис. 4.

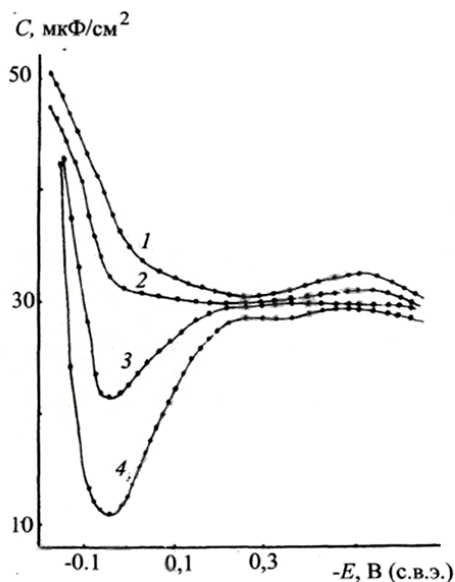


Рис. 4. Дифференциальная емкость медного электрода в деаэрированных 0,5 М (1), 0,1 М (2), 0,01 М (3) и 0,001 М (4) растворах NaF

Как видно из рисунка, разбавление электролита сопровождается появлением минимумов на емкостных кривых при $(0,05 \pm 0,015)$ В (с. в. э.), которые углубляются при уменьшении концентрации фонового электролита. Потенциалы минимумов емкости не зависят от концентрации раствора и совпадают с потенциалами нулевого заряда $E_{0=0}$ поликристаллической меди [2].

Для расчета плотности заряда поверхности медного электрода фактор шероховатости поверхности α (соотношение площади видимой поверхности S к площади истинной поверхности) определяли из данных зависимости обратной емкости от обратной емкости диффузной части двойного электрического слоя при $E_{0=0}$. Плотность заряда меди σ рассчитывали по формуле

$$\sigma = \frac{1}{Sa} \int_{E_{\sigma=0}}^E CdE. \quad (3)$$

Измерения откликов тока электродов на СУРП проводили в интервалах потенциалов, соответствующих идеальной поляризуемости электродов. Ступенчатое упругое растяжение электродов в указанных интервалах потенциалов сопровождается отклонением измеряемого во внешней цепи тока I от стационарного значения на некоторую величину ΔI . По истечении некоторого времени Δt приращение тока принимает нулевое значение (рис. 5).

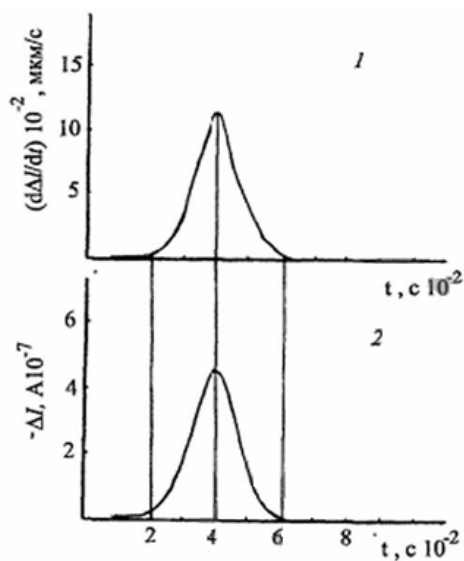


Рис. 5. Зависимость скорости удлинения электрода от времени (1) и отклик тока медного электрода на СУРП, измеренный при $E = -0,5$ В (с. в. э.) в 0,5 М растворе NaF (2)

Знак и абсолютное значение амплитуды отклонения тока определяются потенциалом электрода: при $E > E_{0=0}$ амплитуда откликов тока положительна, а при $E < E_{0=0}$ отрицательна. Упругое растяжение при $E = E_{0=0}$ не сопровождается откликом тока электрода. В исследованных интервалах потенциалов величина приращения тока ΔI в приближении прямо пропорциональна скорости деформации электрода (см. рис. 5), откуда следует, что токовый отклик

полностью контролируется кинетикой растяжения электрода и что данные отклики относятся к равновесному состоянию межфазной границы.

Из откликов тока и с использованием данных зависимости (σ, E) по уравнению рассчитывали изменение плотности заряда поверхности медного электрода $\Delta\sigma$, обусловленное деформацией слоя адсорбированных молекул воды. Для анализа природы адсорбционных явлений, обусловленных СУРП, удобно было бы рассмотреть кривые удельного приращения интегральной емкости медного электрода, которое рассчитывали по формуле

$$\Delta K = \Delta\sigma / (E - E_{\sigma=0}). \quad (4)$$

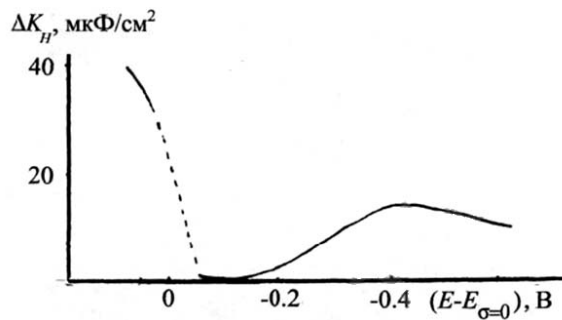


Рис. 6. $(\Delta K, E)$ — кривые меди в 0,5 М растворе NaF

Из рис. 6 следует, что $(\Delta K, E)$ в области потенциалов, соответствующих небольшим отрицательным зарядам поверхности электрода, наблюдается минимальное приращение интегральной емкости. Смещение потенциала в направлении более положительных и более отрицательных значений плотности заряда поверхности электродов сопровождается возрастанием приращения интегральной емкости. В области достаточно высоких отрицательных значений потенциала, однако, наблюдается горб приращения интегральной емкости. Поскольку вклад фарадеевского тока в отклики тока электродов на СУРП в исследованных интервалах потенциала пренебрежимо мал, наиболее вероятно, что избыточный заряд ΔQ потребляется, с одной стороны, на заряджение приращения площади поверхности электрода, а, с другой стороны, на изменение плотности поверхностного заряда, которое обусловлено влиянием упругой деформации на состояние локально адсорбированных компонентов среды. Корреляция знака токовых откликов со знаком заряда поверхности электрода согласуется с этим заключением. Можно допустить, что в общем случае деформация электрода должна сопровождаться реорганизацией плотной части двойного электрического слоя, заключающейся в возможном изменении углов и длин связей в слое локально адсорбированных диполей воды. Некоторые выводы были сделаны на основе упрощенного подхода, согласно которому плотная часть двойного слоя рассматривается как пленка, которая упруго растягивается вместе с электродом и характеризуется эффективной толщиной h и эффективной диэлектрической проницаемостью ϵ . Основываясь на этом подходе и принимая во внимание поверхностную неактивность фонового электролита NaF по отношению к меди, приращение плотности заряда в результате деформации можно отнести за счет изменения состояния хемосорбированных молекул воды, главным образом за счет утоньшения

слоя, образуемого этими молекулами, и увеличения его эффективной диэлектрической проницаемости. Очевидно, что оба этих эффекта должны приводить к возрастанию емкости межфазной границы и, следовательно, к возрастанию по абсолютной величине плотности заряда поверхности электрода при потенциалах, отличных от $E_{0=0}$. Деформация меди сопровождается заметным изменением плотности заряда поверхности электродов. В первом приближении стимулированное растяжением электрода приращение интегральной емкости межфазной границы ΔK разумно было бы объяснить возрастанием интегральной емкости плотной части двойного электрического слоя ΔK_n , обусловленным увеличением диэлектрической проницаемости на величину $\Delta \varepsilon$ и уменьшением толщины плотной части двойного слоя на величину Δh :

$$\Delta K_n = (h\Delta\varepsilon + \varepsilon\Delta h) / 4\pi h^2. \quad (5)$$

Изменение ΔK_n меди с потенциалом может быть связано с изменением числа локально адсорбированных молекул воды при изменении потенциала. Очевидно, при сдвиге потенциала в сторону более положительных значений следует ожидать увеличения числа молекул, хемосорбированных отрицательным концом диполя, и наоборот, при смещении потенциала в сторону более отрицательных значений — положительным концом диполя. В области потенциалов, где ΔK_n принимает минимальные, слабо изменяющиеся с потенциалом значения, вероятно существование свободно ориентированных по полю молекул воды и плотной части двойного электрического слоя.

Таким образом, медь проявляет значительную химическую активность по отношению к молекулам воды как при положительных, так и при отрицательных зарядах поверхности. Для объяснения появления горба на отрицательной ветви ($\Delta K_n, E$)-кривой можно допустить, что при достаточно отрицательных значениях потенциала взаимодействие электрода с водородным концом диполя воды сопровождается увеличением степени переноса заряда с молекулы адсорбированной воды на металл и, как следствие, уменьшением приращения интегральной емкости.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Плесков Ю. В., Филиновский В. Ю. Вращающийся дисковый электрод. М.: Наука, 1972. С. 222—223.
2. Егоров Л. Я., Новосельский И. М. Свойства двойного электрического слоя медного электрода. Потенциал нулевого заряда медного электрода в растворе NaF // Электрохимия. 1970. Т. 6. № 4. С. 521—523.
1. Pleskov Ju. V., Filinovski V. Yu. Vrashchayushchiysya diskovyi elektrod. M.: Nauka. 1972. S. 222—223.
2. Egorov L. Ya., Novoselski I. M. Svoystva dvoynogo elektricheskogo sloya mednogo elektroda. Potentsial nulevogo zaryada mednogo elektroda v rastvore NaF // Elektrokhimiya. 1970. T. 6. № 4. S. 521—523.

© Юрьев Ю. Ю., Болеев А. А., Потоловский Р. В., Сахарова Н. А., 2012

Поступила в редакцию
в феврале 2012 г.

Ссылка для цитирования:

Исследование закономерностей адсорбции молекул воды и коррозии медьсодержащих поверхностей / Ю. Ю. Юрьев, А. А. Болеев, Р. В. Потоловский, Н. А. Сахарова // Интернет-вестник ВолгГАСУ. Сер.: Политематическая. 2012. Вып. 1(20).