

На правах рукописи

Подобаев Александр Николаевич

**АДСОРБЦИОННОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ВОДЫ С
МЕТАЛЛАМИ И ЕГО РОЛЬ В ПРОЦЕССАХ
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ КОРРОЗИИ**

Специальность 05.17.03 - технология электрохимических процессов и
защита от коррозии

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени

доктора химических наук

Москва 2008

Работа выполнена в Федеральном Государственном Унитарном Предприятии «Ордена Трудового Красного Знамени Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова».

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор

Валерий Владимирович Батраков;

- доктор химических наук, профессор

Виктор Алексеевич Сафонов;

- доктор химических наук, профессор

Сергей Максимович Решетников

Ведущая организация: Тамбовский государственный университет имени Г.Р. Державина.

Защита состоится «_____» _____ 2009 года в _____ часов на заседании Диссертационного совета Д-217.024.05 при Федеральном государственном унитарном предприятии «Ордена Трудового Красного Знамени Научно-исследовательский физико-химический институт имени Л.Я. Карпова» по адресу: 105064, г. Москва, ул. Воронцово поле, д.10.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГУП НИФХИ им. Л.Я. Карпова.

Автореферат разослан «_____» _____ 2009 года.

Ученый секретарь

Диссертационного совета Д-217.024.05

доктор химических наук

И.И. Реформатская

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Механизмы растворения металлов группы железа – один из основных вопросов современной теории электрохимической коррозии металлических материалов. Исследования механизма активного растворения железа и его аналогов были начаты в конце 40-х, однако до сих пор постоянно появляются работы, дополняющие уже известные закономерности и вскрывающие новые неизвестные факты.

В современных представлениях о механизмах растворения металлов группы железа значительная роль отводится адсорбированными молекулам воды, электроны которых частично обобществлены с электронным газом металла – так называемым поверхностным комплексам с переносом заряда (ПКПЗ).

Предположения о роли ПКПЗ, как интермедиате процесса растворения гидрофильных металлов, заложены в основу развитой в последние годы модели пространственного разделения процессов растворения и пассивации металла (ПРПИ). Теория ПРПИ, не вступая в противоречие с ранними представлениями о растворении металлов группы железа, позволяет объяснить такие особенности, как нестабильность кинетических параметров растворения металлов группы железа, влияние структуры металла на тафелев наклон анодной поляризационной кривой и порядок реакции растворения по ионам гидроксония. Кроме того, в свете этой теории становится понятным влияние заряда некоторых органических анионов на их способность ускорять, либо тормозить растворение железа.

Вместе с тем, современные представления о механизмах растворения металлов группы железа отчасти гипотетичны и требуют дополнительного экспериментального обоснования. Так, например, доказанное с использованием метода спектроскопии электроотражения (ЭО), присутствие ПКПЗ на поверхности растворяющегося металла, не вскрывает их участия (либо неучастия) в процессе его растворения. Для обоснования основных положений современной теории электрохимической коррозии металлов требуются экс-

периментальные данные о кинетике адсорбции воды и первой стадии ионизации гидрофильных металлов.

Основная цель работы - исследование закономерностей адсорбции молекул воды и кинетики первой стадии ионизации гидрофильных металлов и построенный на учете этих данных анализ коррозионно-электрохимического поведения основы сталей железа и его двухкомпонентных сплавов с хромом, никеля и меди в кислых, нейтральных и слабощелочных водных средах различного анионного состава и концентрации, выявление основных закономерностей влияния адсорбированных молекул воды на процессы равномерного и локального растворения, а также механохимического разрушения металлов.

Научная новизна.

Систематическим анализом коррозионно-электрохимического поведения железа и его двухкомпонентных сплавов с хромом, сталей, никеля и меди в кислых, нейтральных и слабощелочных водных средах различного анионного состава и концентрации установлены механизмы равномерного и локального растворения, пассивации, а также механохимической коррозии металлов, учитывающие адсорбцию молекул воды и взаимодействие анионов с адсорбированной водой и металлом, суть которых сводится к следующему.

При адсорбции кислородным концом молекулы воды образуют поверхностные комплексы с металлом, которые участвуют в первой стадии его ионизации. Вхождение анионов раствора в комплексы металл-вода приводит к ускорению их распада и стимулирует процесс растворения, напротив, образование прочных адсорбционных комплексов металл-анион тормозит растворение металла. Замкнутые линии, образуемые на поверхности металла при ее пересечении с поверхностями структурно-фазовых составляющих и избыточных фаз, представляют собой источники кинков, характеризующиеся более высокой скоростью растворения, чем поверхность металла, причем взаимодействие адсорбированных на этих линиях молекул воды с анионами рас-

твора стимулирует растворение металла сильнее, чем аналогичное взаимодействие на металлической поверхности.

При адсорбции молекул воды водородным атомом адсорбционный слой упрочнен водородными связями, образующимися между соседними молекулами воды, что повышает устойчивость металла к механохимическому разрушению.

Доказано единство механизмов электрохимической ионизации железа в кислых, нейтральных и слабощелочных водных растворах.

Разработан методический подход к экспериментальному исследованию закономерностей растворения металлов на начальных стадиях, основывающийся на сочетании электрохимических измерений на ювенильной поверхности и спектроскопии электроотражения.

Практическая значимость работы.

Установлены кинетические параметры активного растворения железа в нейтральных и близких к ним по кислотности водных средах, что позволит корректно применять электрохимические методы, в частности метод поляризации сопротивления, для определения скорости коррозии оборудования и сооружений из углеродистых и низколегированных сталей в большинстве водных природных и технологических коррозионных сред.

Достоверность результатов обеспечена согласованностью экспериментальных результатов, полученных в средах широкого интервала кислотности и анионного состава для железа и его сплавов с хромом, никелем и медью с использованием разнообразных коррозионно-электрохимических и оптических методов исследований и испытаний, и их соответствием литературным данным по коррозионно-электрохимическим свойствам изученных систем.

На защиту выносятся: новое крупное научное достижение – основанная на экспериментально доказанном факте участия адсорбированных молекул воды в стадии окисления железа и никеля до однозарядных катио-

нов, теоретическая модель электрохимического окисления гидрофильных металлов, позволившая обосновать единство механизмов растворения и пассивации металлов группы железа и сплавов на их основе, включая фазово-гетерогенные стали различных классов, в водных растворах электролитов вне зависимости от их кислотности и анионного состава, а также от механических воздействий на металл.

Апробация работы и публикации.

Материалы диссертации докладывались и обсуждались на 9-м международном конгрессе по коррозии металлов (Торонто, Канада 1984 г), на 7-м Всесоюзном симпозиуме "Двойной слой и адсорбция на твердых электродах" (Тарту: ТГУ, 1985 г.), 37-м совещании Международного электрохимического общества (Вильнюс, 1986 г.) 8-м Всесоюзном симпозиуме "Двойной слой и адсорбция на твердых электродах" (Тарту: ТГУ, 1988 г.), III Международном конгрессе "Защита 98" (Москва, 1998.), III Юбилейной Научной Сессии Чтений в память о Якове Михайловиче Колотыркине посвященной 90-летию со дня его рождения (Москва 2000 г.), Четвертой сессии Всероссийской конференции по коррозии и электрохимии – Мемориал Я.М. Колотыркина. (Москва, 2003 г.), X Межрегиональной научно-технической конференции «Проблемы химии и химической технологии» (Тамбов. 2003), II Всероссийской конференции «Физико-химические процессы в конденсированном состоянии и на межфазных границах» «Фагран 2004» (Воронеж, 2004 г.), научно-практическом семинаре «Коррозионно-активные неметаллические включения в углеродистых и низколегированных сталях» (г. Череповец. 2005 г.), ежегодных научных конференциях НИФХИ им. Л.Я. Карпова (Москва, 1997, 2000, 2001, 2003, 2006 г.г.), Всероссийской конференции по физической химии и нанотехнологиям «НИФХИ-90» (с международным участием), посвященной 90-летию Карповского института, Москва 10-14 ноября 2008г.

Содержание диссертации изложено в 50 печатных работах, включающих 3 патента РФ и 27 статей в журналах из Перечня ведущих рецензируемых научных журналов и изданий, в которых должны быть опубликованы

основные научные результаты диссертации на соискание ученой степени доктора и кандидата наук.

Структура и объем диссертации. Диссертация содержит 258 страниц машинописного текста, 94 рисунка, 8 таблиц, состоит из введения, семи глав и выводов. Список литературы содержит 328 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обосновывается актуальность темы диссертации, формулируется цель исследования, отмечается научная новизна и практическая значимость результатов, приводятся положения, выносимые на защиту.

Глава I. Адсорбция воды на железе и никеле.

Проведен анализ подходов к экспериментальному исследованию адсорбции молекул воды на металлических электродах.

Поскольку адсорбция воды заключается в преимущественной ориентации диполей H_2O на электродной поверхности, основным ее проявлением является изменение скачка потенциала в плотной части двойного электрического слоя (ДЭС). Поэтому большинство исследователей для характеристики адсорбции воды использовали либо этот, либо другие связанные с ним параметры. Известны подходы, основанные на сравнении потенциала нулевого заряда металла $E_{\sigma=0}$ с работой выхода электрона в вакуум, на оценке разницы значений $E_{\sigma=0}$ и отрицательного потенциала десорбции *n*-амилового спирта в растворе поверхностно неактивного электролита. При этом эта разница тем меньше, чем больше адсорбируемость молекул воды на металле.

В особую группу можно выделить механо-электрохимические методы исследования адсорбции, применимые, в частности, для исследования адсорбции воды на твердых электродах. Метод эстанса основан на измерении колебаний силы, действующей на электрод, вызванных колебаниями поверхностного натяжения межфазной границы, возникающими при синусоидальном изменении электродного потенциала, либо при пропускании через электрод переменного тока. По изменению действующей на электрод силы судят

об изменении поверхностного натяжения с потенциалом или с зарядом электрода. Другой метод, основанный на эффекте, обратном эффекту, использованному в методе эстанса, так называемый "метод упругого заряжения", реализуется следующими образом. Электрод в виде натянутой ленты фольги, погруженный в раствор электролита, растягивается и укорачивается с амплитудой относительного удлинения порядка 10^{-6} и определенной частотой. В случае если заряд электрода за время периода цикла деформации остается неизменным, происходят колебания потенциала электрода с амплитудой (ΔE) порядка 1 мкВ. В то же время, среднее значение потенциала E_m остается заданным извне. Измерения проводятся при различных значениях E_m , при этом регистрируются (ΔE , E_m)-кривые. Поскольку амплитуда колебаний площади поверхности электрода в ходе опыта остается постоянной, значения ΔE оказываются пропорциональными величине производной потенциала по удельному приращению площади поверхности электрода, при этом метод упругого заряжения дает такую же информацию, что и метод эстанса.

Сходную информацию об адсорбции воды на твердых электродах можно получить с использованием разработанного автором метода ступенчатого упругого растяжения при постоянном потенциале (СУРП). В этом методе цилиндрический электрод упруго растягивают при постоянном потенциале, налагаемом потенциостатом. Относительное удлинение электрода составляет величину порядка 10^{-4} . Процесс растяжения достаточно кратковременен (порядка 10 мс). Отклик тока на приложенное ступенчатое упругое растяжение регистрируют при помощи аналого-цифрового преобразователя, соединенного с персональным компьютером.

В отсутствие в растворе поверхностно-активных ионов, при упругом растяжении электрода, находящегося в условиях, близких к условиям идеальной поляризуемости, во внешней цепи протекает избыточный нестационарный ток $\Delta I(t)$ (превышение над фоновым током), обусловленный деформацией слоя специфически адсорбированных молекул воды. Из заряда, протекающего за время превышения тока над фоном (Δt), может быть рассчита-

но изменение плотности заряда электродной поверхности $\Delta\sigma$, обусловленное деформацией слоя адсорбированных молекул воды. Приращение площади электродной поверхности ΔS рассчитывают по величине удлинения электрода, а σ - из данных измерения дифференциальной емкости недеформированного электрода.

Рассмотренные подходы успешно использовались для исследования закономерностей адсорбции молекул воды на металлах с высоким перенапряжением выделения водорода в области катодной поляризации, где поведение металла приближается к поведению идеально поляризуемого электрода. Однако они мало пригодны для исследования адсорбции воды на железе и его аналогах из-за сложностей, связанных с необходимостью разделять суммарный электрохимический сигнал на двойнослойную и фарадеевскую составляющие.

Метод спектроскопии электроотражения (ЭО) - единственный из известных прямых методов, позволяющий исследовать закономерности адсорбции молекул воды на металлах группы железа. Измерения ЭО свежесформированной поверхности металла при различных длительностях экспозиции в водном растворе электролита позволили получить количественную оценку времени образования адсорбционных комплексов металл – вода, составляющую 0,4 мс для Fe и 0,7 мс для Ni (рис.1). Точками показаны экспериментальные зна-

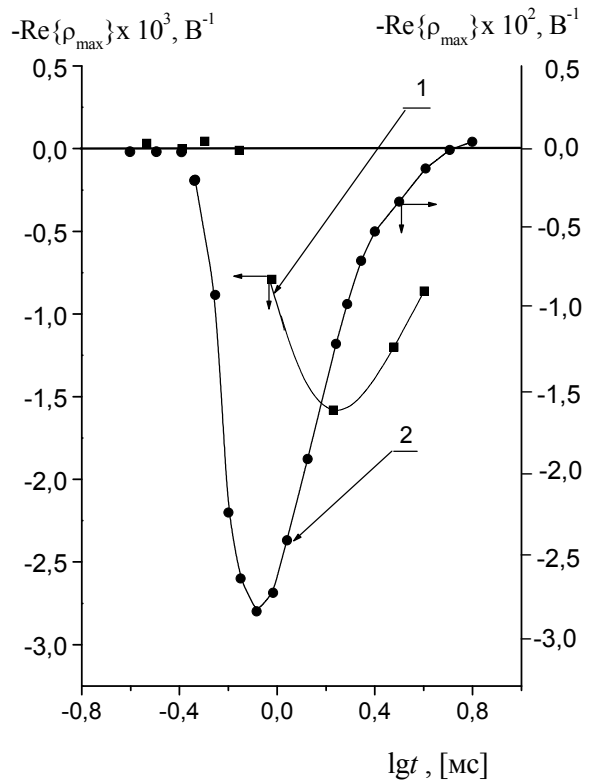
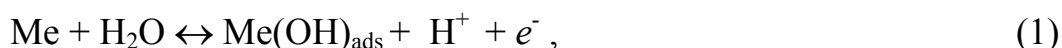


Рис.1. Экспериментальные (точки) и теоретические (сплошные линии) зависимости сигнала ЭО никелевого (1) и железного (2) электродов при энергиях максимумов спектров от времени контакта СОП с раствором

чения сигнала ЭО в максимуме спектра, а сплошными линиями - результаты расчетов спектров ЭО по модели, основанной на учете заполнения поверхности металла адсорбированными молекулами воды, участвующими в первой стадии ионизации металла. Поэтому совпадение между экспериментальными и теоретическими данными является доказательством такого участия. Максимальное время, при котором наблюдается расхождение между расчетом и экспериментом соответствует времени экспозиции СОП в растворе, необходимому для образования адсорбционных комплексов металл-вода. При меньших длительностях контакта металла с раствором эти комплексы не образуются. Это послужило основой для развития новых представлений о роли молекул воды в процессе растворения металлов группы железа, согласно которым адсорбированные молекулы воды не могут участвовать в растворении железа на выступах атомных ступеней (в кинках), но участвуют в этом процессе на ребрах и вершинах трехгранных пирамид (в источниках кинков и ступеней).

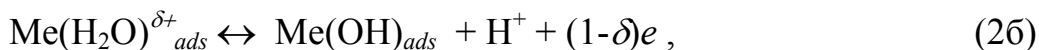
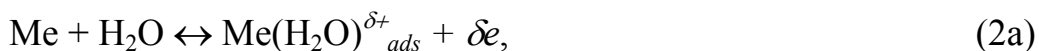
Глава II. Роль адсорбированной воды в процессе активного растворения железа и никеля.

При рассмотрении механизма активного растворения железа и его аналогов для объяснения влияния рН кислых растворов на скорость процесса в работах Бокриса, Хойслера и Дражича было введено представление о взаимодействии металла с молекулами H_2O на первой, быстрой, квазиравновесной стадии, ведущем к образованию адсорбированных ОН- групп.



где $(OH)_{ads}$ - адсорбированные ОН-группы. Анализ механизмов растворения металлов первоначально строился на негласном допущении о том, что реакция (1) представляет собой элементарный акт окисления металла. Позднее, методом модуляционной спектроскопии ЭО на анодно растворяющемся железе и его аналогах были обнаружены хемосорбированные молекулы воды,

образующие с металлом ПКПЗ, и взгляды на механизм реакции (1) изменились. Теперь считается, что эта реакция протекает стадийно и ее интермедиами являются упомянутые ПКПЗ, т.е.:



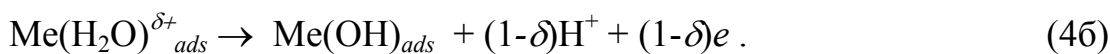
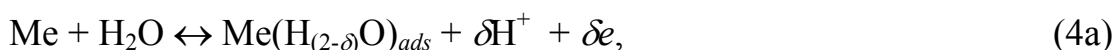
где $(\text{H}_2\text{O})_{ads}^{\delta+}$ - молекула воды в ПКПЗ, потерявшая часть заряда электрона δ ($0 < \delta < 1$) и деформировавшаяся в результате смещения части заряда электрона от атомов водорода к атому кислорода. Однако эта схема нуждается в дополнительном обосновании, поскольку метод ЭО, фиксируя присутствие ПКПЗ, ничего не говорит об их участии в процессе растворения металла. Таким обоснованием могло бы быть экспериментальное подтверждение значений кинетических параметров реакции, протекающей по схеме (2).

Если создать условия, при которых растворяющийся атом металла контактирует с раствором столь кратко, что вероятность реализации медленной стадии его доокисления до Me^{2+} пренебрежимо мала, то кинетика его растворения должна целиком определяться схемой (2). Этого можно добиться быстрым механическим обновлением электродной поверхности под раствором электролита.

Согласно литературным данным, частичный перенос заряда в ПКПЗ с воды на металл ослабляет О-Н -связи в адсорбированных молекулах H_2O , облегчая их диссоциацию; таким образом, он эквивалентен их частичной депротонизации:



где $(\text{H}_{(2-\delta)}\text{O})_{ads}$ - частично депротонированная адсорбированная молекула воды. Таким образом, схема (2) эквивалентна схеме:



Принимая, что стадия (4а) много быстрее стадии (4б), можно сделать вывод, что квазистационарная скорость процесса (4) будет определяться уравнением:

$$i = K a_{H^+}^{-\delta} \exp\left[\frac{\delta(1-\beta) + \beta}{RT} EF\right], \quad (5)$$

где K – константа, a_{H^+} – активность ионов гидроксония в растворе, β – коэффициент переноса стадии (5б), E – электродный потенциал, F – число Фарадея, R – универсальная газовая постоянная, T – температура в шкале Кельвина.

Выполнение условий $0 < n_{H^+} < -1$ и $0,059 < b_a < 0,118$ (n_{H^+} – порядок реакции по ионам гидроксония, а b_a в коэффициент уравнении Тафеля $E = a + b_a \lg(i)$) согласно (5) указывает на многостадийность (1), откуда следует, что экспериментальное определение параметров n_{H^+} и b_a для процесса (1) позволит судить о его одно- или многостадийности.

Данные опытов с быстрым обновлением металлической поверхности под раствором можно использовать для заключения о стадийности процесса окисления металла до однозарядных катионов, при условии понимания природы процессов, обуславливающих форму транзиентов, возникающих при генерировании СОП металла под раствором.

Согласно литературе, скорость растворения металлов неизбежно снижается при увеличении длительности контакта СОП с раствором. В качестве основных причин этого рассматривают либо адсорбцию на СОП компонентов раствора, блокирующих активные центры растворения, либо образование на поверхности металла фазовых пленок (оксидных, гидроксидных, солевых и др.), механически экранирующих отдельные участки СОП. Однако до сих пор нет единого мнения о природе начальных стадий взаимодействия СОП металла с раствором.

Для случая, когда образование на электроде оксидных и гидроксидных фазовых пленок термодинамически невозможно, для выяснения природы таких процессов исследовали поведение железа зонной плавки (99,95%) в кислых деаэрированных очищенным аргоном водных 0,5 М растворах

$\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4$ с pH 1,7 - 3,2 при потенциалах электрода E от -0,3 до -0,52 В (с.в.э.).

Опыты проводили в тефлоновой электрохимической ячейке, в дно которой был вмонтирован абразив. Рабочим электродом служил вращающийся (2200 мин^{-1}) кольцевой электрод. При вращении рабочего электрода, прижатого к абразиву, происходила зачистка его поверхности. В момент отвода абразива от электрода зачистка прекращалась, и СОП вступала в нормальный контакт с раствором. Время отвода абразива от электрода на расстояние 5 мм составляло 1 мс.

На рис.2 показана типичная кривая зависимости тока от времени после прекращения зачистки электрода при фиксированном потенциале E . Участок при $t < 0$ соответствуют зачистке рабочей поверхности электрода. По оценке длительности контакта СОП металла с пленкой раствора на этом участке составляет $\sim 10^{-5}$ с. Ток, регистрируемый при $t < 0$, не содержит надежной информации о скорости растворения СОП, поскольку поверхность электрода экранирована абразивом. Участок abc длительностью порядка 5 мс соответствуют начальным фазам растворения металла после отвода от него абразива. По-видимому, первоначальное снижение и последующий рост тока обусловлены суперпозицией процессов заряжения ДЭС, анодного растворения металла и катодного восстановления H^+ -ионов.

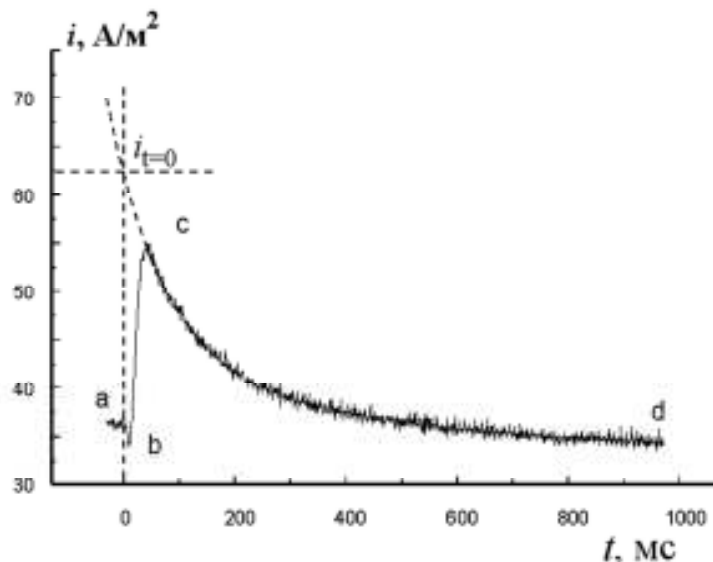


Рис.2. Хроноамперограмма вращающегося кольцевого железного электрода с момента прекращения механического обновления его поверхности в 0,5 М растворе Na_2SO_4 , pH 2,1, при $E = -0,35$ В - сплошная линия и результат аппроксимации нисходящего участка этой кривой зависимостью $i(t) = A_1 \exp(-t/\tau_1) + A_2 \exp(-t/\tau_2) + A_3$ - пунктир

Спад тока в фазе cd можно аппроксимировать эмпирическим уравнением:

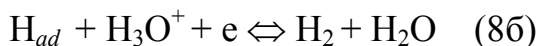
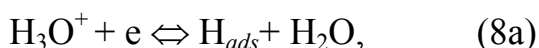
$$i(t) = A_1 \exp(-t/\tau_1) + A_2 \exp(-t/\tau_2) + A_3, \quad (6)$$

где t – время. Уравнению (6) соответствует ситуация, когда частица P_i , блокирующая активно растворяющийся металл, является интермедиатом электродного процесса, протекающего стадийно по схеме $P_{i-1} \Leftrightarrow P_i \Leftrightarrow P_{i+1} \Leftrightarrow \dots$

Предполагалось, что в рассматриваемых условиях в качестве частицы, блокирующей растворение металла – “пассиватора” могут выступать только следующие: ионы SO_4^{2-} , адсорбированные атомы кислорода $(O)_{ads}$, образующиеся согласно литературе по реакциям:



либо адсорбированный атомарный водород H_{ads} , количество которого определяется схемой:



При верности предположений о “пассивации” железа SO_4^{2-} , либо $(O)_{ads}$, следует ожидать ускорения или неизменности скорости процесса при увеличении рН раствора и E ; если “пассиватором” является H_{ads} , скорость блокировки растворения (“пассивации”) должна снижаться. Как следует из рис. 3, увеличение рН и E сопровождается увеличением постоянной времени τ_1 (аналогично ведет себя и τ_2) и, следовательно, замедлением “пассивации” железа. Отсюда следует, что спад тока на отрезке cd обусловлен постепенным заполнением СОП H_{ads} , являющимися в рассматриваемых условиях “пассивирующими” частицами. Поскольку количество H_{ads} в каждый момент контакта СОП с раствором определяется схемой (8), можно показать, что релаксация тока на участке cd должна описываться уравнением, аналогичным уравнению (6), в котором $A_1, A_2, A_3, \tau, \tau_1$ и τ_2 будут определенными функциями констант прямых и обратных реакций в уравнениях (8а,б), a_{H^+} и активности растворенного молекулярного водорода в приэлектродном слое. Такое

согласие теоретической и эмпирически найденной зависимостей подтверждает справедливость предположения о торможении процесса растворения СОП железа N_{ads} .

Аналогичный анализ был проведен для системы СОП никеля – кислые сульфатные растворы. Полученные результаты позволяют заключить, что в отличие от железа, СОП никеля “пассивируется” N_{ads} лишь в достаточно кислых растворах. При $pH > 2,7$ роль замедлителя переходит к другим частицам, по-видимому, к $(O)_{ads}$. Такое различие в “пассивации” СОП железа и никеля, очевидно, обусловлено тем что область потенциалов активного растворения никеля существенно положительнее чем железа, а параллельный растворению процесс восстановления ионов гидроксида – значительно медленнее.

Экстраполяция экспериментальных $i(t)$ – кривых зависимостью (6) на момент прерывания зачистки ($t=0$) дает значение тока $i_{t=0}$. Это значение отвечает такой поверхности, на которой N_{ads} (или другие частицы – “пассиваторы”) отсутствуют. С другой стороны, ввиду несравнимо большей длительности фазы cd по сравнению с фазой abc , в масштабе времени фазы cd процессы в фазе abc протекают в установившемся режиме. В ча-

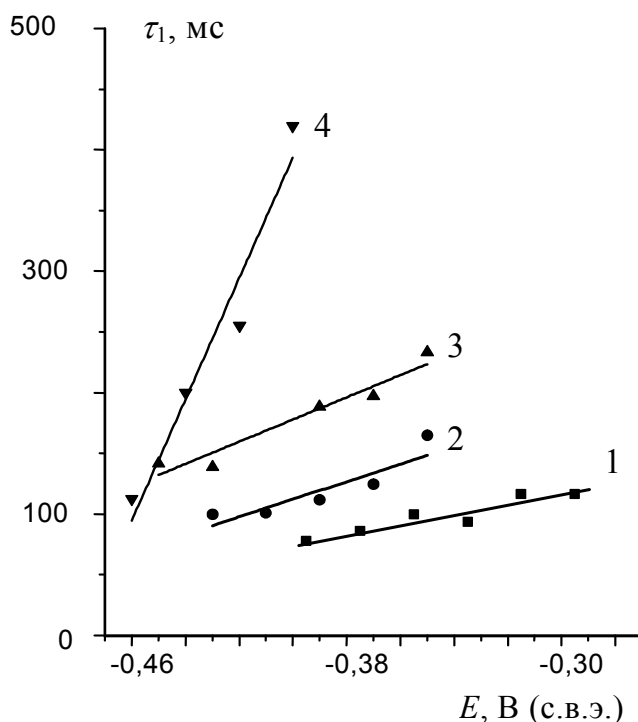


Рис. 3. Зависимости постоянной времени релаксации тока τ_1 (по уравнению (7)) на отрезке cd анодных $i(t)$ -кривых от потенциала вращающегося кольцевого железного электрода после прекращения механического обновления его поверхности под раствором $0,5M Na_2SO_4$ (Ar, $\sim 20^\circ C$); pH : 1 - 1,7; 2 - 2,3; 3 - 2,7; 4 - 3,2.

стности, в этом масштабе времени, в установившемся режиме должен протекать и процесс (4), поскольку, согласно оценкам, сделанным выше, время образования ПКПЗ на железе составляет порядка 0,4 мс, т.е. несоизмеримо меньше длительности фазы *cd*. Таким образом, значения $i_{t=0}$ отвечают такой гипотетической ситуации, в которой, с одной стороны, на электродной поверхности N_{ads} отсутствуют, а с другой - процесс (4а) находится в равновесии, а (4б) и (4) в целом протекают квазистационарно. Именно такой ситуации и соответствует уравнение (5), поэтому кинетические характеристики процесса (4) могут быть получены из анализа зависимостей $i_{t=0}$ от pH и E .

Зависимости $(E - \lg i_{t=0})_{pH}$, рассчитанные по $i(t)$ -кривым, (рис. 4)

имеют линейные (тафелевы) участки с наклоном $b_a \approx 0,08$ В. Порядок реакции (4) по H^+ -ионам, определенный по данным рис.4, $n_{H^+} \approx 0,5$, $\delta \approx 0,5$. Эти результаты, говорят о двухстадийности процесса (1) и подтверждают положение об участии ПКПЗ в анодном растворении железа.

Аналогичные исследования никеля показали $b_a = 0.065$ В, $n_{H^+} = -0,82$, $\delta \approx 0,065$, т.е., как и в случае железа, ПКПЗ принимают непосредственное участие в растворении никеля на первой стадии.

ГЛАВА III. Влияние адсорбированной воды на способность анионов ускорять ионизацию железа в кислых растворах.

На основе стационарных кинетических данных и данных по спектроскопии электроотражения Я.М. Колотыркиным с сотр. была предложена схе-

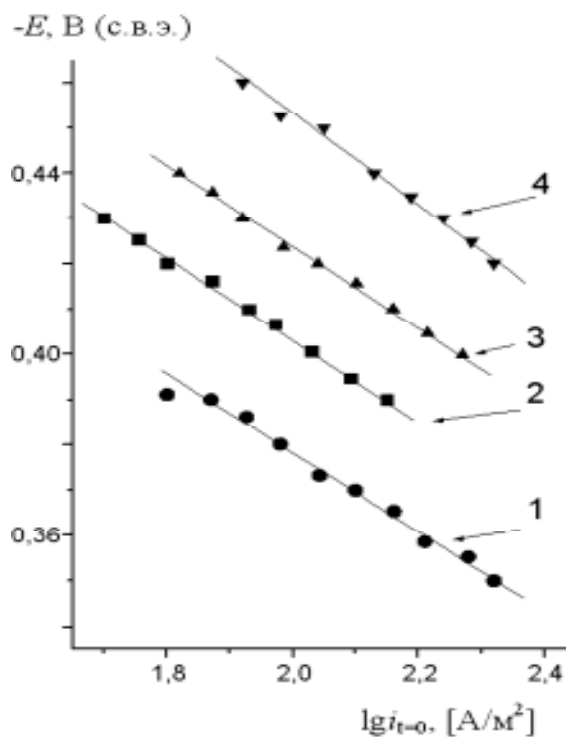
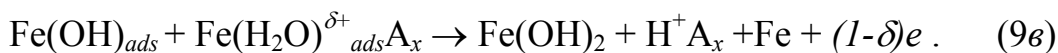
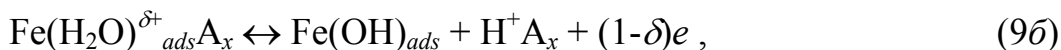
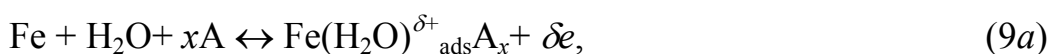


Рис.4 Зависимости $i_{t=0}$ Fe от потенциала в 0,5 М растворе Na_2SO_4 , pH 1,7 (1); 2,2 (2); 2,7 (3) и 3,2 (4).

ма механизма растворения железа, учитывающая взаимодействие металла с поверхностно-активными анионами А и участие в этом процессе хемосорбированных молекул воды:



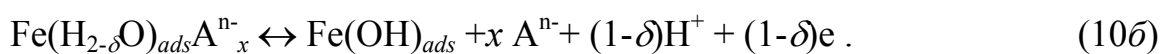
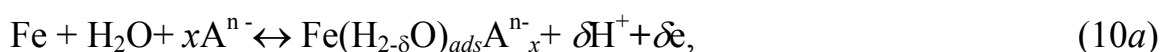
В этой схеме Fe - свободный адсорбционный центр на поверхности железного электрода, $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_{\text{ads}}^{\delta+} \text{A}_x$ – ПКПЗ, включающий анион; здесь, как и в случае рассмотренного выше ПКПЗ Me-H₂O, $0 \leq \delta \leq 1$, x -порядок реакции по аниону А. В зависимости от степени взаимодействия аниона с адсорбированной водой x может быть больше или меньше единицы. Предполагалось, что реакции (9а,б) протекают квазиравновесно, а (9в) - протекает необратимо и в стационарных условиях лимитирует скорость процесса. В соответствии с этой схемой при $x=1$ для сульфатных растворов тафелев наклон $b_a \approx 0,04$ В, $n_{\text{H}^+} = -1$, а порядок реакции по сульфат-ионам $n_S = 1$.

Вместе с тем, поскольку схема построена на основе данных только о стационарной кинетике процесса, не содержащих прямой информации о быстрых, квазиравновесных стадиях (9а,б) эта схема заведомо гипотетична и требует дополнительной экспериментальной проверки или уточнения. Таковую проверку провели, используя метод прерывания зачистки электрода под раствором электролита.

Исследовали железо зонной плавки (99,95%) в деаэрированных водных растворах Na₂SO₄, подкисленных серной кислотой до pH 2,1 с общей концентрацией ионов SO₄²⁻ C_S в пределах от 0,01 до 1 N в интервале E -0,45 – -0,3 В (с.в.э.).

Согласно, проведенному выше анализу хода $i(t)$ - кривых, ток $i_{t=0}$ должен отвечать установившемуся режиму стадий (9а,б) и, поскольку при стационарном растворении железа в кислых сульфатных растворах $n_S=1$, он должен быть прямо пропорционален активности сульфат-ионов a_S . Зависимости $\lg i_{t=0}$ от E имеют тафелевы участки с наклоном $b_a \approx 0,08$ В (рис. 5).

Такое значение b_a отвечает $\delta = 0,5$. Из этих данных найдено, что $n_s = 0,5$. Полученные кинетические характеристики расходятся с рассмотренной выше схемой механизма, поскольку она предполагает порядок реакции окисления $Fe^0 \rightarrow Fe^+ + e$ по сульфат-ионам равным порядку реакции $Fe^+ \rightarrow Fe^{2+} + e$, т.е. единице. Приходится принять, что на первой стадии взаимодействия металла с раствором $x=0,5$, т.е. влияние адсорбированного сульфат-иона распространяется в среднем на две адсорбированные молекулы воды. С учетом (3), схема механизма растворения железа в присутствии сульфат-ионов в этом случае будет выглядеть следующим образом:



Если принять, что константы скорости прямых и обратных реакций на стадии (10a) больше чем на стадии (10б), то $i_{t=0}$, характеризующий эти стадии, будет определяться как $i_{t=0} = K a_s^{0,5} a_{H^+}^{-\delta} \exp\left[\frac{\delta(1-\beta) + \beta}{RT} EF\right]$, где K – константа, β – коэффициент переноса стадии (10б). Правда, согласно схеме (9) при таком подходе, и в стационарных условиях $n_s = 0,5$, а на практике в таких условиях $n_s = 1$. Однако, это противоречие снимается, если допустить что, за (10б) следует более медленная стадия взаимодействия адсорбированных ОН-групп с сульфат-ионами, приводящая к образованию адсорбционного комплекса:

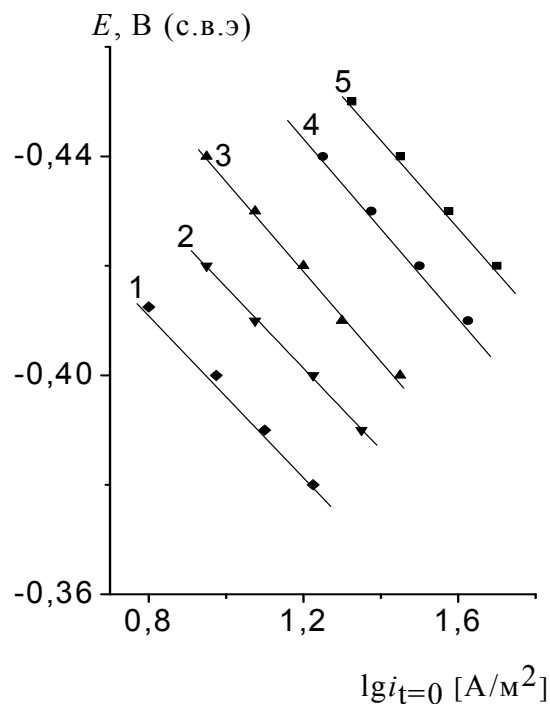


Рис.5. Зависимости $i_{t=0}$ от потенциала в растворе Na_2SO_4 , pH 2,1 с концентрацией SO_4^{2-} - ионов, г-экв/л: 0,01 (1); 0,05 (2); 0,1 (3) 0,5 (4) и 1 (5)



В стационарных условиях $b_a = 0,04$ В и $n_H^+ = -1$, если за вышеприведенными следует самая медленная стадия:



В нашем же случае ($b_a = 0,03$ В и $n_H^+ = -2$) в качестве лимитирующей следует рассматривать стадию:



Таким образом, предложенная схема рассматривает процесс активного растворения железа как ряд последовательных стадий (10а-г) или (10а-в,д), на которых скорости протекания процессов в равновесии убывают в ряду (10а)>(10б)>(10в)>(10г) или (10д).

Ионы хлора могут, как ингибировать, так и активировать растворение металлов. Наиболее полные сведения о влиянии хлорид-ионов на скорость растворения железа относятся к сильноокислым растворам (рН 0 и ниже). Торможение проявляется при низких концентрациях хлоридов (до 0,2 М), при более высоких они ускоряют процесс. При объяснении этого эффекта возникли представления о взаимодействии хлорида с адсорбированной водой. Образующийся поверхностный комплекс $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_{\text{адс}}\text{Cl}^-_{\text{адс}}$ имеет пониженную стойкость благодаря деформации связей под влиянием отрицательного заряда аниона по сравнению с комплексом $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_{\text{адс}}$, что и ведет к ускорению растворения железа. Торможение процесса связывают с образованием ингибирующего комплекса $\text{Fe}(\text{Cl}^-)_{\text{адс}}$ за счет вытеснения хлоридом адсорбционных комплексов $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_{\text{адс}}$ либо $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_{\text{адс}}\text{SO}_4^{2-}_{\text{адс}}$.

В менее кислых растворах (0,5N Na_2SO_4 + XN NaCl , X в пределах 0-0,1, рН 1,72) влияние концентрации Cl^- на скорость растворения Fe исследовали как с использованием стационарного метода. Записывали стационарные анодные поляризационные кривые кольцевого вращающегося (2200 мин^{-1}) электрода. Регистрировали и анализировали кривые изменения тока во времени $i(t)$ после прерывания зачистки такого электрода под раствором.

Анодные стационарные кривые имеют тафелевы участки с наклонами $b_a \sim 0,04$ В в чисто сульфатном растворе и $\sim 0,03$ В в сульфатно-хлоридных растворах. Изменение b_a при переходе к хлоридсодержащим растворам, позволяет предположить, что хлорид - ионы, принимая непосредственное участие в ионизации железа, изменяют механизм протекания процесса. Переход от сульфатного к смешанным растворам приводит к понижению скорости растворения железа. Этот результат отчасти находится в согласии с литературными данными. Вместе с тем, в кислых растворах (рН 0 и ниже) для ускорения растворения железа требовалась концентрация хлорида свыше 0,2 N, а при рН 1,72 уже с переходом от 0,05 к 0,01 N хлорида процесс ускоряется. Реакция анодного растворения железа в исследованных растворах имеет первый порядок по хлорид - ионам n_{Cl^-} , что свидетельствует о непосредственном участии этих ионов в процессе.

Различие характера влияния хлорида на стационарную скорость растворения железа в более и менее кислых растворах, по-видимому, обусловлено большей концентрацией ПКПЗ в последнем случае. При более высоком заполнении поверхности электрода ПКПЗ больше вероятность образования короткоживущих комплексов $Fe(H_2O_{ads})Cl_{ads}^-$ и для перехода от торможения к ускорению процесса растворения металла требуется меньшая объемная концентрация хлорида.

Для доказательства участия хлорида в первой стадии ионизации железа использовали метод прерывания зачистки электрода под раствором.

Форма зависимости тока от времени $i(t)$ после прекращения зачистки электрода в растворе, содержащем Cl^- , сходна с формой аналогичных кривых в сульфатных растворах (рис.2). Кривые, полученные в сульфатно-хлоридных растворах, также успешно описываются выражением (7). По-видимому, как и в случае сульфатных растворов, продолжительный спад на $i(t)$ -кривых в рассматриваемом случае отвечает блокировке поверхности активно растворяющегося железа адсорбированными атомами водорода H_{ads} . Поэтому, с учетом проведенного выше анализа, подстановка $i_{t=0}$ в уравнение

Тафеля для анализа кинетики начальной стадии ионизации металла корректна. Зависимости $E-\lg(i_{t=0})$ имеют тафелевы участки с наклоном $b_a = 0,08$ В для чисто сульфатного и $b_a = 0,114$ В для сульфатно-хлоридных растворов (рис. 6). Значение $b_a \approx 0,114$ В говорит о том, что стадия (10а) протекает обратимо, практически без переноса заряда (физическая адсорбция молекул воды), а на стадии (10б) происходит необратимый¹ перенос электрона через межфазную границу. Иными словами, при взаимодействии Cl^- с хемосорбированной молекулой воды происходит значительно более быстрая, чем в случае сульфат-иона, ее диссоциация с образованием Fe^+ , т.е. в исследованных растворах Cl^- -ионы являются более мощными активаторами растворения железа, чем ионы SO_4^{2-} . Реакция $\text{Fe}^0 \rightarrow \text{Fe}^+ + e$ имеет порядок по ионам Cl^- $x \approx 0,75$. По-видимому, в рассматриваемом случае хлорид-ион, связываясь в комплекс с одной хемосорбированной молекулой воды, оказывает и некоторое влияние на соседние.

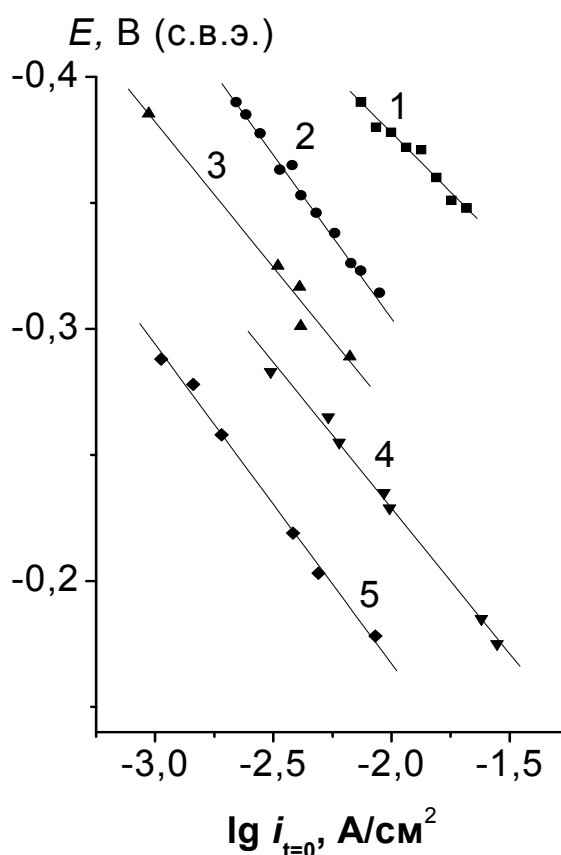


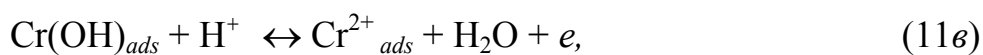
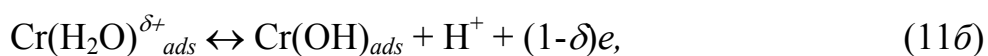
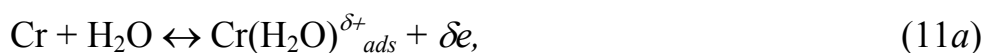
Рис. 6. Зависимости $i_{t=0}$ от потенциала в растворах $0,5\text{N Na}_2\text{SO}_4 + X\text{N NaCl}$ pH 1,72; $X=0$ (1), $X=0,1$ (2), $X=0,05$ (3), $X=0,01$ (4), $X=0,005$ (5)

Глава IV. Адсорбированная вода как участник растворения и пассивации хрома и его сплавов с железом.

Специфической особенностью закономерностей растворения хрома и его сплавов с железом с содержанием Cr свыше 13% (когда активное раство-

¹ Необратимый - для рассматриваемой краткой длительности контакта металла с раствором. В истинно стационарных условиях этот процесс протекает квазиравновесно.

рение сплава следует кинетике растворения чистого хрома) является независимость скорости процесса от кислотности среды. На этом основано широко распространенное мнение о неучастии гидроксид-ионов в процессе растворения хрома и ряда его сплавов. В случае кислых растворов правильнее говорить об участии в реакции не OH^- -ионов, а молекул воды, поскольку в кислых средах OH^- -ионы содержатся в ничтожно малых концентрациях. В случае железа, определяющим электрохимическое поведение металла в водных растворах фактором является адсорбционное взаимодействие металла с водой. Видимо, и в случае еще более гидрофильного хрома этот фактор имеет не последнее значение. В пользу этого говорит факт присутствия на поверхности хрома хемосорбированных молекул воды, обнаруженных методом спектроскопии электроотражения. При таком подходе условию нечувствительности скорости растворения хрома к кислотности раствора, может соответствовать следующий механизм:



где Cr^{2+}_{ads} – адионы двухвалентного хрома. Быстрые стадии 11а-в протекают квазиравновесно, медленной, лимитирующей скоростью процесса в стационарных условиях, является стадия (11г).

В соответствии с предложенным механизмом, стационарная скорость растворения хрома должна следовать уравнению:

$$i = K \exp[(2+\beta)FE/RT), \quad (12)$$

где K - константа, β - коэффициент переноса стадии (11г). При $\beta=0,5$ наклон тафелевой кривой составит 24 мВ/дек.

Как видно, введение представления об адсорбированной воде, как об интермедиате процесса растворения применительно к хрому, позволяет достаточно просто объяснить закономерности его активного растворения. Значение тафелева наклона 24 мВ/дек противоречит ряду литературных данных

(70 мВ/дек), однако, это может быть связано с тем, что в исследованной области E значение заполнения поверхности металла частицами – пассиваторами сильно зависит от потенциала. Вместе с тем, при исследовании закономерностей электрохимического поведения стали 03X18H11 в кислых средах наблюдали значение tafel'ева наклона анодной поляризационной кривой 24 мВ/дек. Учитывая, что активное растворение этого сплава следует кинетике растворения чистого хрома, этот результат можно принять как подтверждение предложенного механизма. Данный механизм также подтверждается результатами измерения стационарных скоростей растворения хрома и сплава Fe25,2Cr. Значения b_a tafel'евых участков поляризационных кривых находятся в пределах 24-28 мВ/дек.

Доказательство участия адсорбированной воды в быстрых стадиях анодной ионизации хрома были получены из данных нестационарных электрохимических измерений.

Исследовали поведение Cr и модельных сплавов Fe-Cr в деаэрированных растворах сернокислых растворах с pH 0,48-1,81 при комнатной температуре. Перед началом измерений с целью восстановления поверхностной воздушно-оксидной пленки проводили катодное восстановление исследуемого электрода при постоянном значении тока $5 \cdot 10^{-3}$ А/см² в течение 200 с.

Записывали $i(t)$ -кривые при скачке с потенциала, на 0,1В меньше, чем критический потенциал пассивации E_{nac} , на E_{nac} . E_{nac} определяли из стационарных поляризационных кривых. Если $i(t)$ -имела вид кривой 1 на рис. 7, то исходное и конечное значения скачка потенциала повышали на 5 мВ. За максимальный критический потенциал пассивации E_{nac}^{max} принимали наибольшее значение E , при скачке на который с ($E-0,1В$) $i(t)$ -кривая имела монотонный спад, завершающийся стабилизацией тока на ненулевом уровне (рис. 7, кр. 3). При больших E $i(t)$ -кривая стабилизировалась на нулевом токе (рис. 7, кр. 4). E_{nac}^{max} всегда положительнее E_{nac} , определенного из стационарных потенциостатических кривых, поскольку за время медленных изме-

рений в результате селективного растворения железа поверхность сплава обогащается хромом.

Нисходящие участки $i(t)$ -кривых адекватно описываются эмпирическим уравнением, аналогичным уравнению (6). Если предположить, что скорость растворения сплава в первом приближении пропорциональна площади электрода, свободной от частиц – пассиваторов, занимающих долю электродной поверхности Θ , то:

$$i(t) = i_{\theta=0} (1 - \Theta), \quad (13)$$

где $i_{\theta=0}$ – скорость растворения сплава с незапассивированной поверхностью.

Согласно литературным данным наиболее термодинамически вероятным соединением, образующимся на поверхности хрома в рассматриваемом диапазоне потенциалов и pH является оксид хрома CrO. На начальных стадиях пассивации, когда индивидуальной фазы оксида еще нет, можно говорить о CrO как о кислороде, адсорбированном атомами Cr, на поверхности сплава

$(O)_{ads}$. Тогда, рассматривая $(O)_{ads}$ в качестве частицы – пассиватора хрома сплавов Fe-Cr на начальных стадиях процесса, можно записать следующую схему пассивационно-активационных состояний сплава вблизи $E_{кр}$:



При допущении, что при достаточно малых длительностях процесса пассивации $(O)_{ads}$ занимает только позиции, принадлежащие атомам Cr, скорости изменения поверхностных концентраций основных участников реакций (14a,б) определяются системой дифференциальных уравнений:

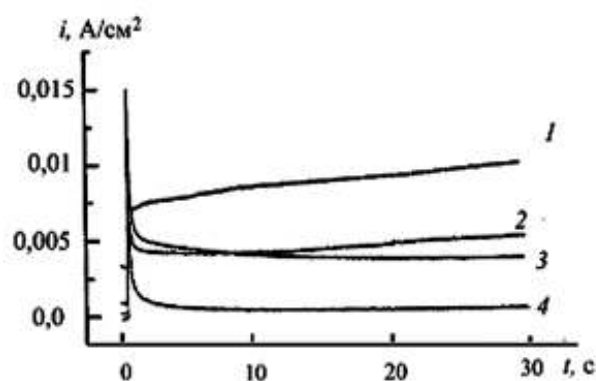


Рис. 7. Кривые спада тока для сплава Fe-17,38% Cr в 1,0 н. растворе H_2SO_4 , $\sim 20^\circ C$.

$E < E_{нас}^{макс}$ (1,2), $E = E_{нас}^{макс}$ (3),
 $E > E_{нас}^{макс}$ (4).

$$d\Theta_2/dt = (1-\Theta_2)k_1 - a_{H^+}^2\Theta_2k_{-1} - a_{H^+}^2\Theta_2k_2 - \Theta_3k_{-2}, \quad (15a)$$

$$d\Theta_3/dt = a_{H^+}^2\Theta_2k_2 - \Theta_3k_{-2}, \quad (15b)$$

в которых Θ_1 , - поверхностная концентрация атомов Cr, равная в начальный момент времени C_{Cr} , а Θ_2 и Θ_3 – соответственно степени покрытия поверхности электрода частицами $(O)_{ads}$ и $(OH)_{ads}$; k_1, k_{-1}, k_2, k_{-2} – соответственно константы скоростей прямых и обратных реакций (14a) и (14b), $\Theta_1 = 1 - \Theta_2$.

Из (15) с учетом (13) следует, что изменение тока в процессе пассивации должно описываться уравнением, аналогичным уравнению (6), в котором A_0, A_1, A_2, τ_1 и τ_2 – функции $a_{H^+}, C_{Cr}, k_1, k_{-1}, k_2, k_{-2}$, определяемые граничными условиями: при $t=0, \Theta_2=0$ и $\Theta_3=0$. Тот факт, что экспериментальные $i(t)$ -кривые описываются аналогичным уравнением, свидетельствует в пользу справедливости схемы предпассивационного состояния (14).

Схема (14) предсказывает ускорение пассивации сплава при повышении C_{Cr} и при понижении кислотности раствора. Это подтверждается экспериментально. С повышением C_{Cr} и pH постоянные времени τ_1 и τ_2 снижаются.

Рассмотренные результаты указывают на необходимость участия адсорбированных молекул воды в начальных стадиях, как растворения, так и пассивации хрома и его сплавов с железом.

Глава V. Роль адсорбированной воды в процессах растворения и пассивации железа в нейтральных и близких к нейтральным растворах.

Изделия и конструкции из углеродистых и низколегированных сталей достаточно часто корродируют в средах с pH, близким к семи. Вместе с тем, именно в таких средах электрохимическое поведение железа наименее изучено. В различных источниках приводятся значения тафелева наклона анодной поляризационной кривой в пределах от 60 до 120 мВ, а порядка реакции анодного растворения железа по ионам гидроксония от 0 до +0,5. Этот разброс связан с тем, что в рассматриваемых условиях железо в

окрестности потенциала свободной коррозии находится в состоянии активно-пассивного перехода.

Кинетику растворения железа в нейтральных и близких к нейтральным боратных растворах в стационарных условиях рассматривали с учетом доли поверхности металла, свободной от пассиватора. Для этого использовали упрощенный подход, сходный с подходом, предложенным Эберсбахом.

Допустим, что параллельно электрохимическому растворению железа:



протекает электрохимическая адсорбция кислорода (пассивация):

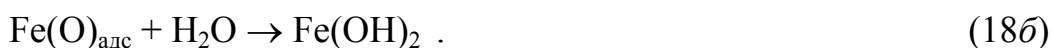


и участки поверхности электрода, покрытые $(\text{O})_{\text{адс}}$ и занимающие долю всей электродной поверхности Θ , в дальнейшем исключаются из процесса растворения металла. На части поверхности, не занятой $(\text{O})_{\text{адс}}$ $(1-\Theta)$, скорость процессов (16a) и (16б) в стационарных условиях определяется соответственно уравнениями:

$$i_p = k_p \exp(\beta_p EF/RT), \quad (17a)$$

$$i_{\text{нас}} = k_{\text{нас}} \exp(\beta_{\text{нас}} EF/RT), \quad (17б)$$

где k_p , $k_{\text{нас}}$ – константы, равные скорости соответствующих процессов, при $E=0$, β_p и $\beta_{\text{нас}}$ – соответственно кажущиеся коэффициенты переноса процессов (16a) и (16б). Кроме того, следует допустить, что удаление $(\text{O})_{\text{адс}}$ с поверхности (депассивация) происходит в результате протекания одной из следующих химических реакций:



Тогда измеряемый ток составит:

$$i = (i_p + i_{\text{нас}})(1-\Theta), \quad (19a)$$

а в стационарных условиях:

$$\Theta = i_{\text{нас}} / (i_{\text{нас}} + v_{\text{дн}}), \quad (19б)$$

где $v_{\text{дн}}$ – скорость депассивации металла. Совокупность уравнений (17а,б и 19а,б) позволяет рассчитывать стационарные анодные поляризационные кривые.

Нелинейные в полулогарифмических координатах стационарные поляризационные кривые, снятые на вращающемся (2200 мин^{-1}) кольцевом железном электроде в боратных буферных деаэрированных растворах с различными рН, удовлетворительно описываются кривыми, рассчитанными по уравнению (19а) (рис.8).

Полученные значения $\beta_{p,nac}$ находятся в пределах 1,5 – 1,7, что соответствует наклонам 35–40 мВ в уравнениях Тафеля для процессов (16а,б). Из зависимостей $\lg k_p$ и $\lg k_{nac}$ от рН следует, что для растворения (16а) и пассивации (16б) $n_{H^+} \approx -1$. Это позволяет полагать, что механизмы как растворения, так и пассивации железа в рассматриваемом интервале рН сходны с механизмом, предложенным Бокрисом с сотр.

Расчетная скорость удаления пассиватора $v_{\text{дн}}$ с поверхности металла при повышении рН до 6,5 $v_{\text{дн}}$ – снижается, а при дальнейшем подщелачивании раствора растет. Этот эффект можно объяснить, полагая, что в более кислых растворах удаление пассиватора с поверхности происходит в реакции (18а), а в более щелочных – (18б).

Стационарные анодные поляри-

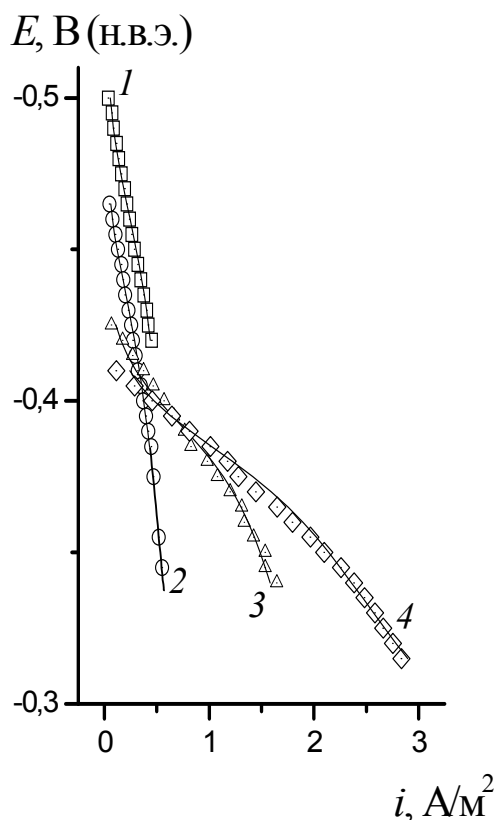


Рис. 8. Стационарные анодные поляризационные кривые железа в деаэрированных боратных буферных растворах с рН 4(1), 5(2), 6.5(3), 7.5 (4). Экспериментальные данные – точки, расчет по уравнению (19а) – сплошные линии.

зационные кривые железа в боратных растворах с добавками сульфата и хлорида не линейны в полулогарифмических координатах.

Для выяснения влияния концентрации анионов и рН среды на скорость растворения металла оценивали их влияние на анодный ток при потенциале, соответствующем невысокой и мало меняющейся с рН степени покрытия Θ поверхности металла пассиватором. Согласно расчетам по рассмотренной выше модели, при $E = -0.5$ В (1- Θ) слабо зависит от рН и составляет 0.90 – 0.99. Поскольку экспериментальные данные по скорости анодного процесса при $E = -0.5$ ($i_{-0.5}^a$) недоступны для экспериментального определения для большинства исследованных значений рН из-за сильного влияния катодного процесса, $i_{-0.5}^a$ рассчитывали методом нейросетевого моделирования. При обучении сети использовали скорости анодного процесса, экспериментально найденные при достаточно высоких E , таким образом, расчетные значения $i_{-0.5}^a$ не искажены параллельным протеканием катодной реакции.

Повышение концентрации хлорида в боратном растворе вплоть до некоторого значения C_{\max}^{An} приводит к ускорению растворения железа, после чего сопровождается торможением процесса (рис. 9), причем с ростом рН раствора C_{\max}^{An} возрастает. Добавка 0.005 М Cl^- к кислому сульфатному раствору (рН 1.7) сопровождалась резким снижением скорости растворения железа, а дальнейшее повышение концентрации хлорида, напротив, приводило к ее возрастанию.

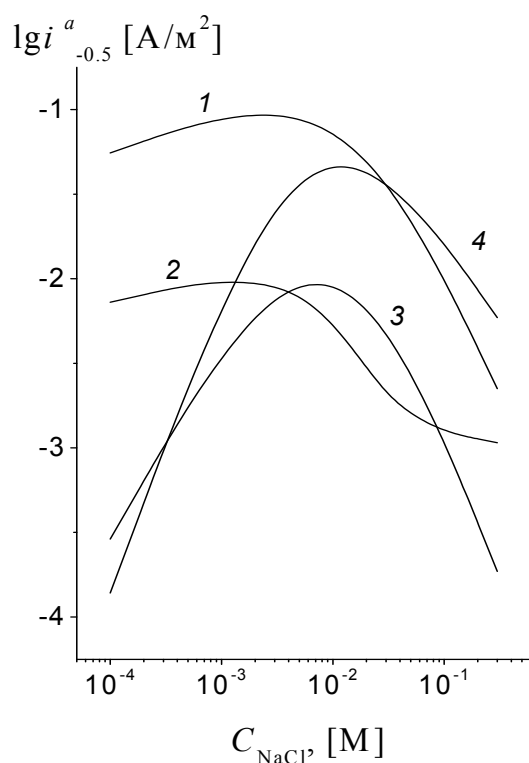


Рис.9. Влияние концентрации хлорид-ионов на скорость растворения железа при -0.5 В (с.в.э.) в боратных буферных растворах с рН 4(1). 5(2), 6.5 (3) и 7.5 (4)

Описанные результаты можно истолковать, учитывая, что в рассматри-

ваемых растворах концентрация ПКПЗ выше, чем в кислых, следовательно, выше вероятность их взаимодействия с анионами раствора. При достаточно высоких концентрациях Cl^- становится вероятным взаимодействие их с металлом, и скорость растворения снижается. Увеличение концентрации ПКПЗ при возрастании pH раствора снижает такую вероятность, поэтому C_{max}^{An} с ростом pH повышается.

В растворе с pH 4 повышение концентрации сульфат-ионов первоначально тормозит растворение металла и лишь при концентрации выше 0.003 М процесс ускоряется. При pH 5 влияние сульфат-ионов на скорость растворения сходно с влиянием хлорида, а при еще большей щелочности боратных растворов в исследованной области концентраций максимум анодного тока не достигается. По-видимому, это обусловлено тем, что сульфат-ионы, в отличие от ионов хлорида, будучи двухзарядными, имеют большее адсорбционное сродство, как к железу, так и к адсорбированной воде. Поэтому при более низких pH и, соответственно более низких степенях покрытия поверхности адсорбированной водой эффект торможения растворения металла от адсорбции аниона на металле превалирует над эффектом ускорения от адсорбции на адсорбированной воде, а в более щелочных растворах и, соответственно, больших покрытиях металла адсорбированной водой – наоборот.

Приведенные объяснения базируются на предположении об участии адсорбированной воды и анионов в первой быстрой стадии растворения железа. Строгое обоснование этого было сделано на основе данных нестационарных электрохимических измерений на свежесформированной поверхности металла.

Форма токовых транзитов, регистрируемых при прерывании зачистки электрода в боратных и боратно-хлоридных растворах, сходна с формой, получаемой в кислых сульфатных растворах (рис.2).

На участке cd , включающем время, при котором ток принимает стационарное значение, скорость растворения стабилизируется по 2-й (лимитирующей) стадии, одновременно степень покрытия поверхности металла пас-

сиватором приходит к стационарному значению. Экстраполяция тока на этом участке ее на момент прерывания зачистки дает значение тока $i_{t=0}$, которое характеризует скорость первой стадии растворения металла, протекающей в установившемся режиме, на поверхности электрода, свободной от частиц – пассиваторов. Участки cd полученных кривых, как и в случае кислых растворов, удовлетворительно описываются уравнением экспоненциального спада второго порядка (6).

Полученные в боратных растворах зависимости $\lg i_{t=0}$ от E линейны и характеризуются тафелевым наклоном 0,08 В. Выполнение условий $0 < n_{H^+} < -1$ и $0,059 < b_a < 0,118$ В указывает на многоступенчатость реакции $Fe \rightarrow Fe^+ + e$. С учетом полученных экспериментально значений n_{H^+} и b_a δ в рассмотренных условиях, также как и в кислых растворах, составляет 0.5, а реакция $Fe \rightarrow Fe^+ + e$ проходит через две ступени – быструю (2а) и более медленную (2б). Из этого следует, что механизм растворения железа в нейтральных и близких к нейтральным боратных растворах сходен с механизмом растворения в кислых растворах.

В случае боратно-хлоридных растворов зависимости $\lg i_{t=0}$ от E линейны, причем тафелев наклон составляет – 100 – 110 мВ. В соответствии с (5) коэффициент переноса заряда δ в ПКПЗ в хлоридно-боратных растворах составляет 0,1-0,2. Влияние добавки хлорид-ионов к боратному буферу (δ снижается с 0,5 до 0,1-0,2) доказывает участие этих ионов в первой стадии ионизации железа. Снижение δ , видимо, обусловлено тем, что, входя в ПКПЗ, хлорид стимулирует его распад; в результате сокращается время жизни комплекса и, соответственно, доля заряда, успевшая перейти с воды на металл.

В зависимости от pH и концентрации Cl^- -ионов в растворе может иметь место как ускорение, так и торможение ионизации металла (рис. 10).

Наличие минимумов и горбов на этих кривых, очевидно обусловлено образованием как прочных комплексов $Fe(Cl^-)_{адс}$, так и нестойких комплексов $(Fe(H_2O)(Cl^-))_{адс}^{\delta}$.

Из сказанного следует, что проведенными измерениями на СОП железа экспериментально доказан факт участия ионов хлорида в первой стадии ионизации железа в рассматриваемых боратно-хлоридных растворах. Вместе с тем рассмотренные результа-

ты не исключают участия этих ионов и во второй, лимитирующей стадии растворения металла. Из сопоставления полученных зависимостей стационарной скорости растворения железа (рис. 9) и скорости ионизации металла на первой стадии процесса (рис. 10) от концентрации хлорида в боратном растворе следует, что ускоряющее действие хлорида значительно сильнее выражено в случае стационарного растворения.

Действительно, при тех (малых) концентрациях, при которых хлорид тормозит первую стадию ионизации металла, стационарное раство-

рение под влиянием аниона ускоряется. Эти результаты указывают на то, что хлорид участвует также и во 2-й, лимитирующей стадии растворения железа и при этом он играет роль стимулятора растворения.

Влияние сульфат-ионов на скорость первой стадии ионизации в нейтральных растворах сходно с влиянием хлорида.

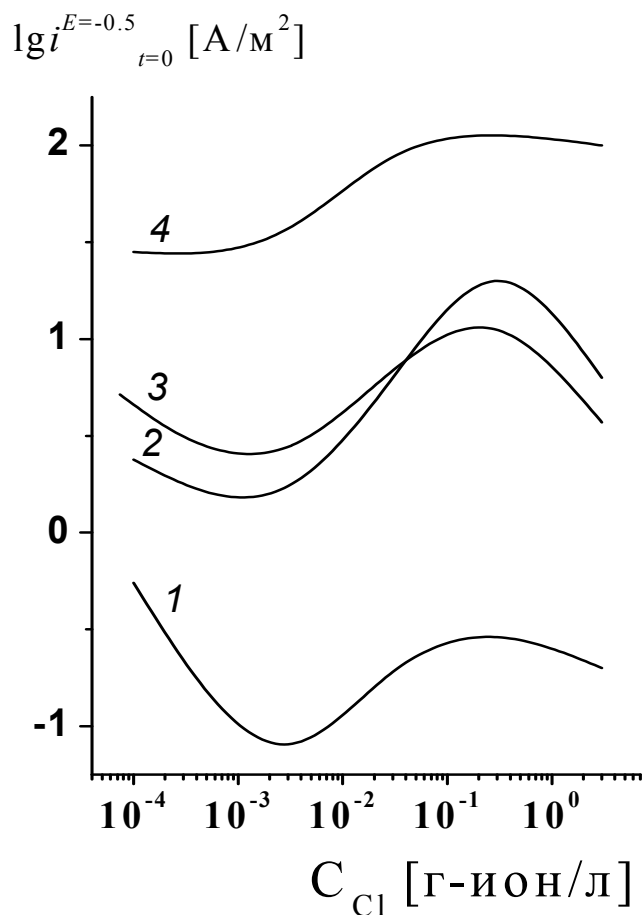


Рис. 10. Влияние концентрации хлорид-ионов на $i_{t=0}$ при -0.5 В (с.в.э.) в растворах боратного буфера с pH 4.9 (1), 6.5 (2), 7.2(3) и 8.7 (4)

Глава VI. Роль адсорбированной воды в процессах локальной коррозии углеродистых и низколегированных сталей.

Как показывает анализ литературы, инициирование и развитие локальной коррозии на углеродистых и низколегированных сталях происходит в местах выхода на поверхность неметаллических включений, фазовых и межзеренных границ (феррит-перлит), пустот (пор) и других дефектов кристаллической структуры металла. Среди неметаллических включений наиболее опасными являются сульфиды кальция, наименее – силикаты. Дефекты в виде микропор и микротрещин в металле представляют значительную, едва ли не большую коррозионную опасность, чем включения сульфида кальция. Значительную опасность в коррозионном отношении представляет выход на поверхность фазы пластинчатого перлита. Четкого сопоставления уровней опасности, создаваемой последним фактором и неметаллическими включениями, до сих пор не проведено.

Для перечисленных факторов, обуславливающих инициирование и развитие локальной коррозии, общим является наличие на поверхности металла, контактирующего с коррозионной средой, ребра – замкнутой линии, образуемой при пересечении поверхности металла и поверхности включения, или поры (рис. 11). Сходная ситуация имеет место, когда на поверхности оказывается фаза перлита.

Согласно теории ПРРП источник кинков – это совокупность точек пересечения ступеней на устойчивых гранях. Рассматриваемая замкнутая линия также является источником кинков. Действительно, атомы металла, лежащие на этой линии, имеют такое же количество соседей (рис. 11), как и атомы источника кинков (в классическом понимании теории ПРРП).

Согласно литературным данным железо в кислых растворах растворяется с наивысшей скоростью в кинках (порядка 200 А/см^2 в пересчете на всю поверхность), скорость растворения металла в источнике кинков приблизительно в 500 раз ниже, еще на три порядка величины она ниже в источниках ступеней. ПКПЗ не могут участвовать в растворении железа в кинках, но

участвуют в этом процессе в источниках кинков и ступеней. Из сказанного следует, что в окрестности неметаллического включения (или открытой поры), растворение металла в первую оче-

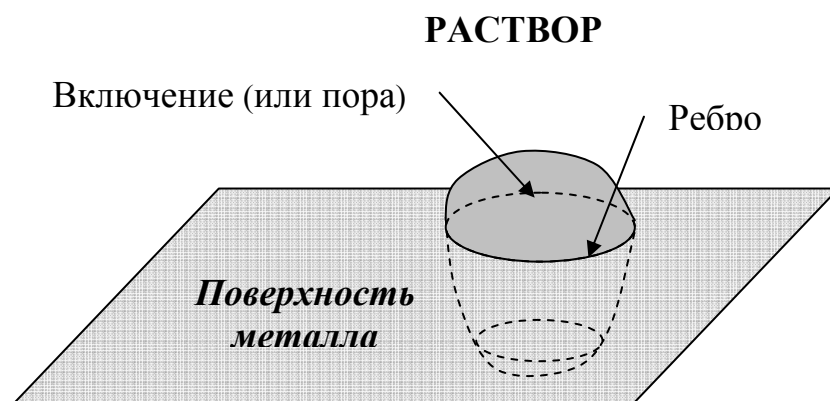


Рис. 11. Образование ребра при пересечении поверхности металла, контактирующего с коррозионной средой, и поверхности включения (или поры).

редь будет локализоваться на рассматриваемом замкнутом ребре. При этом скорость растворения будет определяться средним временем жизни ПКПЗ на ребре. Кинетические параметры растворения металла будут иметь значения, обычные для растворения железа в стационарном состоянии. В результате распада ПКПЗ, который протекает, как показано выше, в две ступени, и последующего окисления $Fe^+ \rightarrow Fe^{2+} + e$, катион железа перейдет в раствор, образуя при этом два кинка. При растворении кинка образуется новый кинк, таким образом, все атомы металла, лежащие на замкнутом ребре, растворятся за весьма малый промежуток времени. Если принять, что диаметр включения составляет 10 мкм, а время жизни атома железа в кинке согласно литературным данным составляет не более 1,6 мкс, с учетом радиуса атома железа 0,124 нм максимальное время растворения рассматриваемого моноатомного кольца τ_l^{max} не превысит 0,2 с. Реальное время растворения такого кольца τ_l должно быть много меньше, поскольку в источнике кинков время жизни атома железа согласно литературе не превышает 0,7 мс, и в течение оговоренных двухсот миллисекунд на кольце произойдет значительное количество актов распада ПКПЗ и соответственно образования пар кинков.

Действительно, образование n дополнительных пар кинков сокращает длину пробега кинка (до встречного кинка) максимум в $(n+1)$ раза, таким образом, реальное время растворения моноатомного кольца будет примерно в

200 раз короче и составит порядка 1 мс. Поскольку n прямо пропорционально длине периметра кольца и, соответственно, τ_I^{max} , время τ_I не зависит от размера включения (поры). Хотя приведенная оценка приближительна, все же можно утверждать, что скорость растворения металла на замкнутой линии пресечения его поверхности с поверхностью неметаллического включения или поры должна быть несоизмеримо выше, чем скорость растворения металла на близлежащей поверхности.

Это подтверждается результатами микроскопического исследования поверхности углеродистой стали после травления ее в течение 1 мин. в слабом хлоридном растворе. Согласно известным данным о коррозионных свойствах индивидуальных структурно-фазовых составляющих углеродистых и низколегированных сталей, скорость растворения включений CaS многократно превосходит скорость растворения железа. Вместе с тем, вокруг еще не растворившегося включения, представляющего собой практически чистый сульфид кальция, наблюдается значительная область растравленного металла.

Полное растворение замкнутого источника кинков приводит к образованию двух источников кинков. Поскольку, как это показано выше, время растворения замкнутого источника не должно зависеть от его длины, вокруг включения примерно с равными скоростями металл будет растворяться как вглубь, так и вдоль поверхности. В результате образуется коррозионная язва, повреждение, характеризующееся соизмеримыми глубиной и диаметром. Следует отметить, что коррозия углеродистых и низколегированных сталей в большинстве случаев носит именно язвенный характер.

С учетом оценки времени жизни атомов металла в источнике кинков и времени адсорбции молекулы воды на железе можно сделать вывод, что растворение металла в замкнутом источнике кинков должно следовать механизмам Бокриса или Хойслера. Это означает, что скорость растворения в этом источнике должна быть чувствительна к кислотности раствора (в стационар-

ном состоянии $n_{H^+} = -1$ или -2) и к потенциалу (наклон стационарной тафельвской зависимости соответственно 40 или 30 мВ/дек).

Влияние коррозионно агрессивных анионов (сульфат, хлорид) должно следовать закономерностям, характерным для растворения железа с плоской поверхностью. Вместе с тем стимулирующее растворение металла действие аниона в замкнутом источнике кинков должно быть значительно сильнее, чем на поверхности, поскольку в первом случае образуется комплекс адсорбированной воды с атомом металла, имеющим четыре соседних атома, а во втором – пять. Поэтому, присутствие в коррозивной среде упомянутых анионов должно способствовать обострению локализации коррозии углеродистых и нержавеющей сталей.

Этот прогноз подтверждается данными исследования коррозионного поведения трубопроводов теплосетей. Водно-химический режим оказывает существенное влияние на срок службы теплоэнергетического оборудования, в том числе трубопроводов систем горячего водоснабжения. Рост содержания в воде хлорид- и сульфат-ионов приводит к увеличению скорости язвенной коррозии углеродистых сталей, обычно применяемых при строительстве теплопроводов.

Глава VII. Роль адсорбированной воды в коррозионно-механических процессах.

Суть коррозионно-механических процессов заключается в ускоренном разрушении металлических материалов при одновременном воздействии на них механических напряжений и коррозионной среды. По типу механического воздействия на металл эти процессы можно разделить на коррозионное растрескивание под напряжением, коррозионную усталость и коррозионный износ. В первом случае металл подвергается воздействию статической нагрузки, во втором – циклических нагрузок, а в последнем – абразивному воздействию твердых частиц.

Согласно современным представлениям, протекание коррозионно-механических процессов может быть обусловлено водородным охрупчиванием металла, локальным анодным растворением, вызванным механическим разрушением защитной пленки или адсорбционным понижением прочности.

Образование на поверхности деформируемого металла ребер (за счет выхода на поверхность дислокаций, образования микротрещин и пр.), являющихся источниками кинков, должен сопровождаться обострением локализации растворения металла по механизму, рассмотренному выше.

Адсорбционное понижение прочности связывают, прежде всего, со снижением уровня поверхностной энергии металла и облегчением в результате этого выхода и разряда на поверхности дислокаций, что в конечном итоге приводит к облегчению пластического течения металла.

При выявлении влияния адсорбции воды на склонность меди к коррозионной усталости изучали коррозионно-усталостную прочность меди в нейтральном деаэрированном 0.5М растворе NaF при катодной поляризации в области потенциалов от 0.1 В до -0.65В, т.е. в условиях, когда медный электрод ведет себя как идеально поляризуемый, полагая, что в таких условиях трещинообразование по механизму анодного растворения и водородного охрупчивания маловероятно. Испытания проводили при циклическом нагружении образца с амплитудой напряжения в опасном сечении 850 МПа и с частотой 20 Гц. Испытывали медные электроды с чистотой материала 99.99%. Опыты проводили при различных потенциалах, при этом регистрировали число циклов изгибов образца до его разрушения N . Результаты сопоставляли с результатами изучения закономерностей адсорбции молекул воды в тех же растворах. Эти исследования проводили с использованием метода ступенчатого упругого растяжения металла при постоянном потенциале (СУРП).

При этом исходили из того, что в условиях эксперимента, когда адсорбционное снижение прочности является контролирующим фактором коррозионно-механического процесса, следует ожидать корреляции между стимулированными деформацией адсорбционными эффектами, заключающимися

ся в изменении числа и состояния хемосорбированных на поверхности металла молекул воды и ионов раствора, и коррозионно-механическим поведением металла.

Данные коррозионно-усталостных испытаний сопоставляли с данными по влиянию потенциала на стимулированное упругим растяжением приращение интегральной емкости (ΔK_H) медного электрода в этих же условиях.

ΔK_H рассчитывали из откликов электрода на ступенчатое упругое растяжение при постоянном потенциале по формуле:

$$\Delta K = \Delta \sigma / (E - E_{\sigma=0}) . \quad (20)$$

Поскольку ΔK_H определяется изменением толщины и диэлектрической проницаемости слоя адсорбированных молекул воды, эта величина непосредственно связана с их количеством и ориентацией.

Из сопоставления коррозионно-усталостных данных и данных, полученных методом СУРП (рис. 12), следует, что понижение потенциала сопровождается, с одной стороны, снижением ΔK_H , а с другой стороны, возрастанием N . При понижении потенциала ($\Delta K_H, E$)-кривая проходит через минимум, имеющий форму плато, а кривая усталости через максимум, причем максимум на (N, E)-кривой лежит более чем на 200 мВ отрицательнее $E_{\sigma=0}$ меди в этом растворе и совпадает с началом заметного подъема на ($\Delta K_H, E$)-кривой. Дальнейшее понижение потенциала сопровождается одновременным возрастанием N и ΔK_H вплоть до $E = -0.4$ В при котором на обеих кривых наблюдается максимум.

Таким образом, можно констатировать наличие определенной корреляции между адсорбцией молекул воды и снижением коррозионно-усталостной прочности металла. Действительно, при понижении потенциала от 0.1 В до приблизительно -0.2 В происходит снижение числа молекул воды, адсорбированных отрицательным концом диполя, и одновременно снижается коррозионно-усталостная прочность меди. При $E = -0.2$ В становится уже заметным вклад в ΔK_H молекул воды, адсорбированных водородным концом дипо-

ля, что сопровождается некоторым снижением коррозионно-усталостной

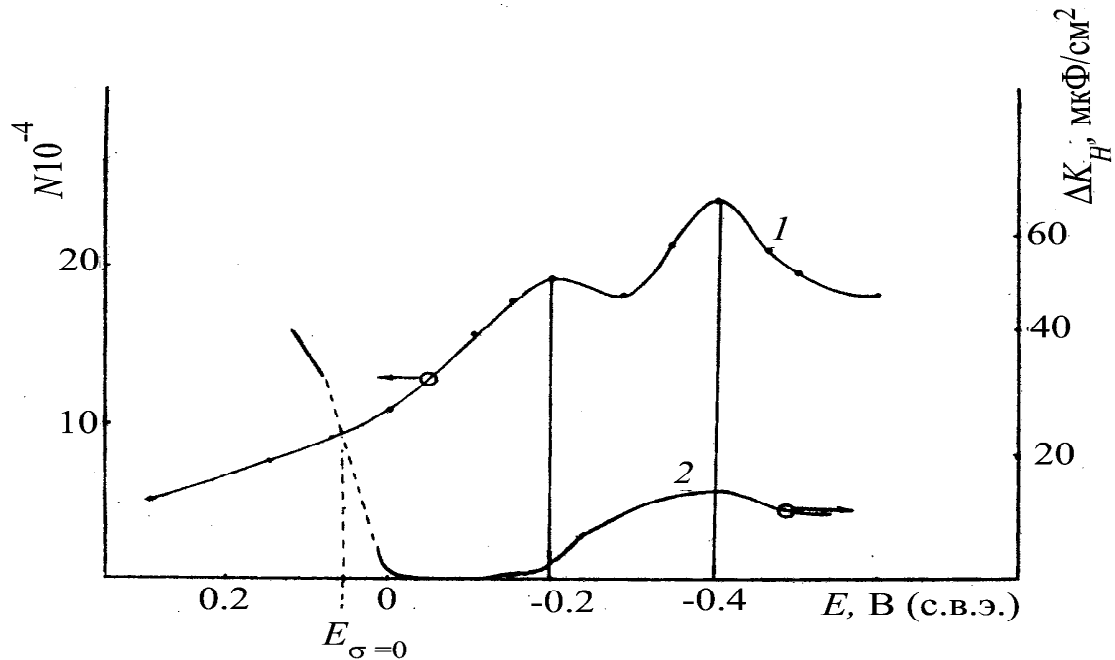


Рис. 12. Зависимость долговечности медных образцов при коррозионной усталости от потенциала (1) и $(\Delta K_H, E)$ - кривая медного электрода (2) в 0.5 М растворе NaF

прочности металла. При дальнейшем понижении потенциала возрастание ΔK_H , обусловленное увеличением числа молекул воды, адсорбированных водородным концом диполя, сопровождается ростом N . При $E_{\sigma=0}$ обратимая работа образования поверхности раздела металл - раствор должна быть максимальной, откуда следует, что при $E_{\sigma=0}$ следует ожидать максимального сопротивления поверхности металла разрушению и максимальной долговечности металла при коррозионной усталости. Снижение прочности металла при потенциалах положительное и отрицательнее $E_{\sigma=0}$, очевидно, может быть обусловлено отталкиванием избыточных зарядов в металлической фазе. В случае если на поверхности металла имеет место хемосорбция компонентов среды, то прочность металла может, по-видимому, также снижаться за счет образования химических связей металл - адсорбат, ослабляющих металлическую связь. Таким образом, при равных значениях плотности заряда поверх-

ности металла, ее прочность должна быть тем ниже, чем выше степень заполнения поверхности хемосорбированными частицами. С учетом этих представлений, увеличение долговечности меди в интервале потенциалов от 0.1 В до $E_{\sigma=0} = 0.05$ В можно связать как с уменьшением положительного заряда поверхности металла, так и с уменьшением числа молекул воды, адсорбированных кислородным концом. В интервале потенциалов от 0.05 В до -0.2 В увеличивается плотность отрицательного заряда поверхности металла, что должно было бы привести к снижению долговечности, однако, как следует из хода (N,E) - кривой, долговечность здесь продолжает увеличиваться, что вероятно связано с тем, что в рассматриваемом интервале потенциалов преобладает эффект от снижения числа молекул воды, адсорбированных кислородным атомом. Некоторое снижение долговечности в интервале потенциалов от -0.2 В до -0.325 В, вероятно, можно связать с увеличением числа молекул воды, адсорбированных водородным атомом. В том же направлении должно, по-видимому, действовать на изменение долговечности меди и увеличение отрицательного заряда поверхности металла. Эффект повторного возрастания долговечности в интервале потенциалов от -0.325 до -0.4 В можно объяснить учитывая, что при достаточно больших отрицательных значениях потенциала заполнение поверхности электрода молекулами воды, адсорбированными водородным атомом, очевидно, достаточно велико, можно предположить возможность образования связей между атомами кислорода и водорода соседних адсорбированных молекул воды. Наличие подобных структур на поверхности металла согласно литературным данным способно увеличить сопротивление поверхности разрушению. Кроме того при этих потенциалах, вероятно, становится значительным эффект от повышения переноса заряда с адсорбированных молекул воды на металл, что приводит к некоторому ослаблению отталкивающего взаимодействия избыточных зарядов в металлической фазе и увеличению поверхностной прочности металла. При дальнейшем понижении потенциала происходит снижение долговечности меди. Доминирующим фактором, обуславливающим снижение долговеч-

ности при потенциалах отрицательнее -0.4 В, по-видимому, является увеличение отрицательного заряда металла, эффект от которого начинает преобладать над рассмотренными выше эффектами, приводящими к увеличению поверхностной прочности электрода.

Выводы.

1. На основе систематического анализа коррозионно-электрохимического поведения сталей, железа и его двухкомпонентных сплавов с хромом, никеля и меди развиты теоретические представления о роли адсорбированных молекул воды в процессах растворения, пассивации, равномерной, локальной и механохимической коррозии.

2. Экспериментально доказана возможность участия адсорбированных молекул воды в первой стадии электрохимической ионизации атомов железа и никеля, находящихся на кристаллографических плоскостях, в вершинах и на ребрах кристаллов (в источниках ступеней и кинков). Доказана невозможность такого участия в случае выступов атомных ступеней (кинков).

3. Установлено, что торможение растворения железа и никеля после приведения в контакт металла с раствором происходит в результате адсорбции атомарного водорода в кислых средах или атомарного кислорода воды в нейтральных.

4. Предложена новая схема механизма растворения железа в кислых сульфатных растворах, учитывающая взаимодействие металла с водой и адсорбированной воды с анионом на стадии ионизации железа до однозарядного катиона.

5. Экспериментально обосновано единство механизма электрохимической ионизации железа в кислых, нейтральных и слабощелочных растворах.

6. Экспериментально обоснован следующий механизм влияния анионов на скорость растворения железа, объясняющий зависимость направления эффекта от концентрации анионов и pH раствора. Ускорение растворения обусловлено вхождением аниона в адсорбционный комплекс металл- вода,

торможение- блокировкой анионом свободных от воды адсорбционных центров. Направление эффекта определяется соотношением количеств анионов в растворе и рН, определяющим количество адсорбированной воды.

7. Предложены схемы механизмов растворения и пассивации хрома, основанные на учете взаимодействия атомов металла с адсорбированными молекулами воды, объясняющие нечувствительность стационарной скорости растворения хрома и железохромовых сплавов к рН в кислых водных растворах.

8. Показано, что главной причиной локальной коррозии углеродистых и низколегированных сталей является наличие источников кинков на замкнутых линиях, образованных пересечением фазовых границ, огибающих, например, неметаллические включения, выделения перлитной фазы, дефекты кристаллической решетки металла и т.д.

9. Показано, что в коррозионно-механических процессах гидрофильных металлов роль адсорбированных молекул воды сводится к обострению локализации растворения в местах выхода на поверхность пересечений кристаллографических плоскостей решетки, являющихся источниками кинков, а также либо к понижению, либо к повышению поверхностной энергии металла в зависимости от ориентации диполей адсорбированной воды.

10. Разработаны методы исследования начальных стадий ионизации металлов, основанные на сочетании электрохимических измерений на ювенильной поверхности и спектроскопии электроотражения.

Основное содержание диссертации опубликовано в следующих работах:

1. Agladze T.R., Kolotyркин Ya.M., Podobayev A.N., Ozhiganov Yu. G./ The Study of Mechano-Chemical Properties of Metallic Surfaces by Pulse Deformation Techniques under Potentiostatic Control// Proc. 9-th International Congr. on Metallic Corrosion. Toronto: National Research Council of Canada. 1984. V.3, P.326-328.

2. Агладзе Т.Р., Подобаев А.Н., Колотыркин Я.М., Джанибахчиева Л.Э./ Адсорбционно-электрохимические процессы на свежееобразованной поверхности меди и никеля. // Тез. докл. 7-го Всесоюзного симпозиума "Двойной слой и адсорбция на твердых электродах" . Тарту: ТГУ, 1985, С. 8-9.

3. Podobayev A.N., Agladze T.R. /The Effect of Elastic Deformation on Properties of Metal-Electrolyte Interface// Proc. 37-th ISE Meeting . Vilnius 1986, Moscow: VINITI, 1986, V.3. P. 326-328.

4. Подобаев А.Н., Агладзе Т.Р. /Применение метода ступенчатой упругой деформации в потенциостатических условиях для изучения адсорбционных свойств серебряного электрода.// Тез. докл. 8-го Всесоюзного симпозиума "Двойной слой и адсорбция на твердых электродах" . Тарту: ТГУ. 1988, С. 327-329.

5. Агладзе Т.Р., Подобаев А.Н., Колотыркин Я.М. /Электрохимические эффекты, сопровождающие упругое растяжение медного электрода.// Электрохимия, 1988, Т.24, N 5. С. 640-644.

6. Агладзе Т.Р., Коркашвили Т.Ш., Подобаев А.Н., Барамадзе Л.В./ Применение метода СУРП для изучения эффективности ингибиторов в коррозионно-механических процессах.// Тез. докл. международного симпозиума "Электрохимическая и ингибиторная защита от коррозии" Европейской федерации по коррозии. Албена 1989. Албена: ФНТД 1989. С. 162-166.

7. Agladze T.R., Podobayev A.N. /The Study of Specific Adsorption of a Polar Solvent at Solid Electrodes by means of Step Elastic Stretching under Potentiostatic Conditions.// Electrochimica Acta, 1991. V. 36. N5/6. P. 859-867.

8. Подобаев А.Н., Джанибахчиева Л.Э., Лазоренко-Маневич Р.М./ Методика измерения спектров электроотражения свежееобразованной поверхности металла //Электрохимия. 1996. Т.32. N6. С. 759 – 763.

9. Подобаев А.Н., Лазоренко-Маневич Р.М., Джанибахчиева Л.Э./ Природа спектров электроотражения свежееобразованной поверхности железа //Электрохимия. 1997. Т.33. N9. С. 1098-1103.

10. Лазоренко-Маневич Р.М., Подобаев А.Н., Соколова Л.А. /Спектроскопия адсорбированной воды: новые возможности изучения механизма растворения металлов группы железа // Российский химический журнал (журнал Российского химического общества им. Д.И. Менделеева). 1998. Т. 42. N 4. С. 75-79.

11. Подобаев А.Н., Лазоренко-Маневич Р.М. / Природа адсорбционного взаимодействия молекул воды со свежееобразованной поверхностью железного и никелевого электродов в щелочном сульфатном растворе// III Международный конгресс "Защита 98". Тез. докл. Секция 3. Москва. Июнь (8-11) 1998. М.: Нефть и газ 1998. С. 4 – 5.

12. Липовских В.М., Кашинский В.И., Реформатская И.И., Подобаев А.Н., Флорианович Г.М. /О причинах коррозионного разрушения внутренних поверхностей трубопроводов теплосети// Международный Конгресс «Защита-98». Тезисы докладов. 1998.Секция 3. с. 89.

13. Реформатская И.И., Подобаев А.Н., Флорианович Г.М., Ащеулова И.И. /Оценка стойкости низкоуглеродистых трубных сталей при коррозии в условиях теплотрасс. // Защита металлов.1999. Т.35. N1. С.8-13.

14. Подобаев А.Н., Лазоренко-Маневич Р.М./ Закономерности адсорбции молекул воды на свежееобразованной поверхности никелевого электрода // Электрохимия. 1999. Т. 35. № 8. С. 953-958.

15. Реформатская И.И., Завьялов В.В., Подобаев А.Н., Ащеулова И.И., Сульженко А.Н. /Влияние структурно-фазовых неоднородностей углеродистых и низколегированных трубных сталей на развитие локальных коррозионных процессов. //Защита металлов.1999. Т.35. N5. С.472-480.

16. Липовских В.М., Кашинский В.И., Реформатская И.И., Флорианович Г.М., Подобаев А.Н., Ащеулова И.И./ Зависимость коррозионной стойкости теплопроводов из углеродистой стали от водного режима теплосетей. //Защита металлов. 1999. Т.35. N6. С.653-655.

17. Реформатская И.И., Подобаев А.Н., Флорианович Г.М., Ащеулова И.И., Томашпольский Ю.Я., Чумаков С.М., Тишков В.Я., Дьяконова В.С.,

Масленников В.А., Луканин Ю.В., Голованов А.В., Рябинкова В.К., Столяров В.И., Родионова И.Г., Бакланова О.Н., Шаповалов Э.Т., Шлямнев А.П. / Способ контроля качества стальных изделий (его варианты). Патент на изобретение № 2149400. //Бюл. №14. 20. 05. 2000.

18. Лазоренко-Маневич Р.М., Подобаев А.Н. /Роль воды и анионов в процессе активного растворения гидрофильных металлов в свете новых экспериментальных данных по спектроскопии свежееобразованных поверхностей// Труды Третьей Юбилейной Научной Сессии Чтений в память о Якове Михайловиче Колотыркине посвященной 90-летию со дня его рождения. М.: Просветитель. 2000 г. Т. 1. С. 13-27.

19. Подобаев А.Н., Реформатская И.И., Кривохвостова О.В./ Природа начальных стадий пассивации железа в кислых сульфатных растворах// Защита металлов. 2000. Т. 36. С 352-360.

20. Подобаев А.Н., Реформатская И.И., Кривохвостова О.В./ Природа начальных стадий пассивации железа в кислых сульфатных растворах// Защита металлов. 2000. Т.36. № 4. С.354-362.

21. Лазоренко-Маневич Р.М., Подобаев А.Н. / Развитие модельных представлений об активном растворении гидрофильных металлов// Защита металлов. 2001 г. Т. 37. №5. С. 491-498.

22. Подобаев А.Н., Кривохвостова О.В./ Кинетика первой стадии анодной ионизации железа в кислых сульфатных растворах// Защита металлов.2002. Т.38. №4. С. 375-378

23. Реформатская И.И., Липовских В.М., Родионова И.Г., Подобаев А.Н., Ащеулова И.И., Бакланова О.Н./ Причины снижения коррозионной стойкости углеродистых и низколегированных сталей и новые методы ее оценки.// Практика противокоррозионной защиты. 2002. № 4 (26). С. 41-44.

24. Столяров В.И., Шлямнев А.П., Родионова И.Г., Бакланова О.Н., Зайцев В.В., Чумаков С.М., Филатов М.В., Зинченко С.Д., Загоруйко В.П., Лятин А.П., Дзарохохов К.З., Голованов А.В., Масленников В.А., Луканин Ю.В., Рябинкова В.К., Тишков В.Я., Реформатская И.И., Подобаев А.Н.,

Флорианович Г.М. /Способ производства углеродистой или низколегированной стали для электросварных труб повышенной коррозионной стойкости. //Патент на изобретение 2002 г. № 2184155.

25. Лазоренко-Маневич Р.М., Подобаев А.Н., Соколова Л.А./ Модель пространственного разделения процессов растворения и пассивации: экспериментальное обоснование и результаты расчетов// Труды Четвертой сессии Всероссийской конференции по коррозии и электрохимии – Мемориал Я.М. Колотыркина. М.: Просветитель. 2003 г. С. 74-93.

26. Трофимова Е.В., Реформатская И.И., Подобаев А.Н./ Исследование пассивации сплавов Fe-Cr методом скачка потенциала. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2003. Т. 5. № 2. С. 129-132.

27. Подобаев А.Н., Кривохвостова О.В. / Уточненная схема механизма анодного растворения железа в кислых сульфатных растворах//Защита металлов. 2003. Т.39. №2. С. 213-216.

28. Трофимова Е.В., Реформатская И.И., Подобаев А.Н., Сапутина Е.В./ Начальные стадии пассивации сплавов Fe-Cr в кислых сульфатных средах// X Межрегиональная научно-техническая конференция «Проблемы химии и химической технологии». Тамбов. 2003. С.40-42.

29. Столяров В.И., Родионова И.Г., Бакланова О.Н., Шаповалов Э.Т., Чумаков С.М., Филатов М.В., Зинченко С.Д., Загорюлько В.П., Лятин А.П., Тишков В.Я., Дзарохохов К.З., Голованов А.В., Луканин Ю.В., Рябинкова В.К., Дьяконова В.С., Попова Т.Н., Реформатская И.И., Подобаев А.Н., Флорианович Г.М., Роньжин А.Н., Рябова В.Ф. / Сталь углеродистая низколегированная для электросварных труб повышенной коррозионной стойкости. // Патент на изобретение. 2003г. № 2203342.

30. Алексанян А.Ю., Подобаев А.Н., Реформатская И.И., Киселев В.Д./ Первая стадия ионизации железа в хлоридных и сульфатных нейтральных растворах. // Всероссийская конференция «Физико-химические процессы в конденсированном состоянии и на межфазных границах» «ФАГРАН-2004». Материалы конференции. Воронеж-2004. Т. 1. С. 19-20.

31. Алексанян А.Ю., Подобаев А.Н., Реформатская И.И., Киселев В.Д./ Первая стадия ионизации железа в хлоридных и сульфатных нейтральных растворах.// «Фагран-2004». Материалы конференции. 2004. Т. 1. С. 19-21.

32. Лазоренко-Маневич Р.М., Подобаев А.Н., Соколова Л.А./Обоснование модели пространственного разделения процессов растворения и пассивации металлов// Защита металлов. 2004. Т. 40. №5. С. 482-490.

33. Реформатская И.И., Подобаев А.Н., Трофимова Е.В., Ащеулова И.И./ Развитие представлений о роли хрома в процессах пассивации и питтинговой коррозии сплавов Fe-Cr. // Защита металлов. 2004. Т.40. N3. С.229-235.

34. Реформатская И.И., Родионова И.Г., Подобаев А.Н., Бейлин Ю.А., Нисельсон Л.А., Бегишев И.Р. / Роль неметаллических включений и микроструктуры в процессе локальной коррозии углеродистых и низколегированных сталей // Защита металлов. 2004. Т.40. N5. С498-504.

35. Реформатская И.И., Подобаев А.Н., Родионова И.Г., Бейлин Ю.А., Нисельсон Л.А., Бегишев И.Р. / Роль неметаллических включений в процессе локальной коррозии углеродистых и низколегированных сталей // Коррозия: материалы, защита. 2004. № 10. С. 8-10.

36. Алексанян А.Ю., Подобаев А.Н., Реформатская И.И. / Первая стадия ионизации железа в нейтральных хлоридных и сульфатных растворах. // «Юность. Наука. Культура. – Физхимия». Сборник избранных трудов. Международная школа-конференция по приоритетным направлениям развития науки и техники. Обнинск, 5-7 декабря 2005. Калуга. 2006. С. 166-168.

37. Родионова И.Г., Бакланова О.Н., Филиппов Г.А., Реформатская И.И., Подобаев А.Н., Зинченко С.Д., Филатов М.В., Ефимов С.В., Тишков В.Я., Голованов А.В., Столяров В.И., Емельянов А.В., Кузнецова Е.Я. / Роль неметаллических включений в ускорении процессов локальной коррозии нефтепромысловых трубопроводов и других видов металлопродукции и оборудования из углеродистых и низколегированных сталей. // В сб. научно-практического семинара «Коррозионно-активные неметаллические включе-

ния в углеродистых и низколегированных сталях». Г. Череповец. 15-17 февраля 2005 г. Metallurgizdat. 2005. С. 7-14.

38. Родионова И.Г., Бакланова О.Н., Шаповалов Э.Т., Эндель Н.И., Зинченко С.Д., Ефимов С.В., Реформатская И.И., Подобаев А.Н., Кузнецова Е.Я., Малышкина А.А., Драндусов А.В. / Методы оценки коррозионной стойкости углеродистых и низколегированных трубных сталей в условиях эксплуатации нефтепромысловых трубопроводов. // В сб. научно-практического семинара «Коррозионно-активные неметаллические включения в углеродистых и низколегированных сталях». Г. Череповец. 15-17 февраля 2005 г. Metallurgizdat. 2005. С. 98-117.

39. Реформатская И.И., Подобаев А.Н., Родионова И.Г., Бейлин Ю.А., Нисельсон Л.А., Бегишев И.Р. / Роль микроструктуры углеродистых и низколегированных сталей в процессе их локальной коррозии // Коррозия: материалы, защита. 2005. № 3. С. 13-17.

40. Алексанян А.Ю., Подобаев А.Н., Реформатская И.И., Киселев В.Д./ Закономерности начальных стадий ионизации железа в нейтральных средах. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2005. Т. 7. №. 3. С. 329-334.

41. Подобаев А.Н./ Влияние хлорид- ионов на скорость растворения железа в слабокислом сульфатном растворе // Защита металлов. 2005. Т.41, №6 С.592-597.

42. Подобаев А.Н., Реформатская И.И., Трофимова Е.В./ Закономерности пассивации железохромовых сплавов в кислых сульфатных средах.// Защита металлов. 2005г. Т. 41., №6. С. 579-584.

43. Реформатская И.И., Подобаев А.Н., Ащеулова И.И., Родионова И.Г., Павлов А.А., Рыбкин А.Н., Бакланова О.Н. / Коррозионная стойкость биметаллов с плакирующими слоями из нержавеющей сталей в близких к нейтральным водных средах. // Защита металлов. 2006. Т.42. №6. С. 563-567.

44. Киселев В. Д., Ухловцев С.М., Подобаев А.Н., Реформатская И.И./ Анализ коррозионного поведения стали 3 в хлоридных растворах с помощью нейронных сетей.// Защита металлов, 2006. Т. 42. № 5. С. 493-499.

45. Подобаев А.Н., Реформатская И.И. / Начальные стадии пассивации и растворения никеля в кислых сульфатных растворах // Защита металлов. 2006. Т.42. N1. С. 73-75.

46. Алексанян А.Ю., Подобаев А.Н., Реформатская И.И./ Первая стадия растворения железа в нейтральных и близких к нейтральным средах // Практика противокоррозионной защиты. 2007. №1(43). С. 34-37.

47.Алексанян А.Ю., Подобаев А.Н., Реформатская И.И. / Стационарное анодное растворение железа в нейтральных и близких к нейтральным средах// Защита металлов. 2007. Т. 43. № 1, С. 71-74.

48. Алексанян А. Ю., Реформатская И. И., Подобаев А. Н./Влияние хлорид- и сульфат-анионов на скорость растворения железа в нейтральных и близких к ним средах//Защита металлов. 2007. Т.43. № 2. С. 135-138.

49. Подобаев А.Н. / Адсорбция молекул воды в процессе электрохимической ионизации металлов группы железа // Российский химический журнал (журнал Российского химического общества им. Д.И. Менделеева). 2008.Т. 52. №5. С.25-31.

50. Подобаев А.Н. /Обоснование участия адсорбированной воды в растворении металлов группы железа// Сборник тезисов Всероссийской конференции по физической химии и нанотехнологиям «НИФХИ-90» (с международным участием), посвященной 90-летию Карповского института. Москва 10-14 ноября 2008г. «Оптима-пресс» г. Обнинск. 2008. С. 164-165.