

稀酸溶液中氯离子对工业纯铁的腐蚀机理研究

董俊华 曹楚南 林海潮

(中国科学院金属腐蚀与防护研究所腐蚀科学开放实验室, 沈阳 110015)

关键词: 盐酸, 氯离子, 工业纯铁, 腐蚀机理, 电化学过程

关于铁在酸性溶液中的腐蚀电化学行为, 对不含特性吸附离子的体系而言, 溶液 pH 值的改变对铁的阳极溶解起着重要作用, 表明 OH^- 参与了铁的阳极溶解过程^[1,2]. 当向体系中引入具有特性吸附能力的氯离子时, 可以引起腐蚀中铁的腐蚀电位、Tafel 斜率以及腐蚀电流密度和反应级数等诸参数的变化^[3], 表明 Cl^- 也参与了铁腐蚀的电化学过程^[3]. 由于介质体系、电极材料及实验条件的差异, 不同的研究者所获得的实验结果也不同^[4-8]. 然而, 这些机理所讨论的均为氯离子对阳极过程的影响, 对氯离子存在时是否影响阴极析氢过程较少有实验证明. 并且, 对阳极过程中的 Tafel 斜率的实验值与机理上的理论值之间的偏离^[6,8] 尚无明确的解释. 如果氯离子确实参加了阴极反应, 则对铁的缓蚀剂研究是有意义的^[11].

本文从这一思想出发, 研究了稀酸介质中的工业纯铁在氯离子作用下阳极和阴极反应的电化学行为.

1 实验方法

实验体系为具有不同 Cl^- 含量和不同酸度的高氯酸钠溶液, 总离子强度恒定为 $4.5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 由蒸馏水和 A.R 级试剂配制. 采用三电极体系, 工作电极为圆柱形工业纯铁, 裸露表面积为 0.785cm^2 , 其制备方法参见文献^[14].

在高纯氮连续除氧条件下, 将制备好的工作电极插入装有电解液的全玻璃磨口密封电解池中, 恒温 $30\pm 1\text{ }^\circ\text{C}$, 浸泡约 4 小时. 待体系稳定后, 以饱和甘汞电极为参比电极, 铂片为辅助电极, 使用 PAR342 电化学测试系统, 以动电位方法测量从阴极到阳极的近稳态极化曲线, 扫描速度为 $0.1\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$. 文中给出的电极电位值均为相对于 SCE 的数值.

2 结果与讨论

图 1 是纯铁在恒定酸度为 $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 变化氯离子浓度的溶液中的极化曲线, 图 2 是纯铁在恒定氯离子浓度为 $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 改变酸度时的极化曲线. 可以看出, 氯离子浓度的增大及溶液酸度的降低均使极化曲线向负电位方向移动, 阴极过程被抑制, 阳极过程被促

进。阳极极化曲线的 Tafel 区可分为低极化和高极化两段, 高极化区受溶液酸度变化的影响, 而与氯离子浓度的变化无关。表 1 列出了由图 1 和图 2 获得的阳极和阴极反应的主要动力学参数。

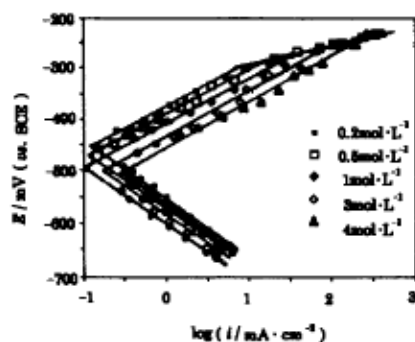


图 1 氯离子浓度对铁电极极化曲线的影响
Fig.1 The effect of $[Cl^-]$ on the polarization curves of iron $[H^+]=0.1mol\cdot L^{-1}$

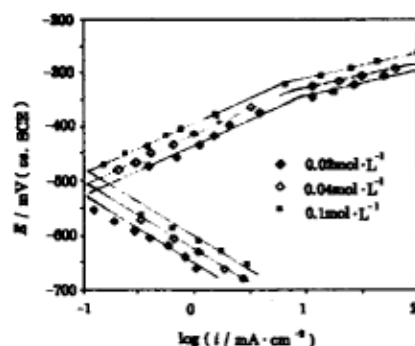


图 2 酸度对铁电极极化曲线的影响
Fig.2 The effect of acidity on the polarization curves of iron $[Cl^-]=1mol\cdot L^{-1}$

表 1 铁在阳极溶解和阴极析氢反应中的动力学参数

Table 1 The kinetic parameters of iron in anodic dissolution and cathodic process

Coeff.	Low anodic polarization			High anodic polarization			Cathodic polarization		
	b_a/mV	ν_{Cl}	ν_{pH}	b_a	ν_{Cl}'	ν_{pH}'	b_C/mV	ν_{Cl}	ν_H
Fig.1	80.0	0.58	-	40.0	0	-	-120.0	-0.6	-
Fig.2	80.0	-	0.62	40.0	-	1.1	-120.0	-	0.56

表中, b 表示相应反应的 Tafel slope, ν 表示相应条件下的反应级数

根据表 1, 在低极化区内, 铁在溶液中的阳极溶解和阴极析氢的表观动力学方程可分别表示为

$$i'_a = k_{a,Cl}[Cl^-]^{0.6}[OH^-]^{0.6}\exp[0.75(EF/RT)] \quad (1)$$

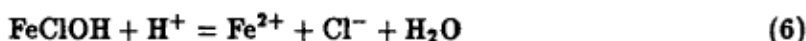
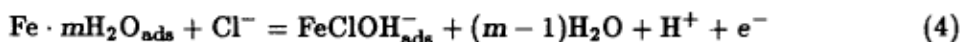
$$i'_c = k_{c,Cl}[Cl^-]^{-0.6}[OH^-]^{0.5}\exp[-EF/2RT] \quad (2)$$

在高极化区, 可用 Bockris^[12] 的非催化机制来描述, 其动力学方程可表示为

$$i_a = k_{a,OH}[OH^-]\exp[1.5EF/RT] \quad (3)$$

以上结果与文献^[6,8]的结果在阳极过程上较为接近。这可能与该文献^[6,8]所采用的溶液离子强度及所用的氯离子浓度基本相近有关。当介质条件不同时, 可能导致电极表面的双电层结构不同, 使阳极反应按不同的机制进行^[7]。图 1 中析氢极化曲线随氯离子浓度变化出现了先抑制后促进现象, 可能与阴极过程发生机理转变有关, 表明氯离子对铁的腐蚀电流有浓度极值作用, 这个问题将留待另文中讨论。

根据文献 [11] 可以判断, 在我们的实验体系中, 氯离子对铁电极的作用属于负催化效应型. 由式 (1) 和 (2) 可以看出氯离子在铁电极表面既抑制阴极反应又加快阳极溶解反应. 表明 Cl^- 既参与了铁的阴极析氢反应又参与了铁的阳极溶解反应. 其可能的阳极溶解机理为

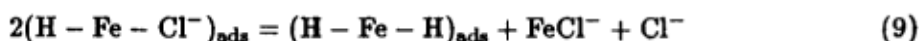
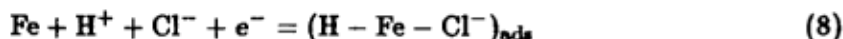


假设中间产物 FeClOH^- 的覆盖度 θ 介于 0.2 至 0.8 之间, 且遵守 Gileadi^[13] 修正 Temkin 吸附等温式, 则根据上述机理可推出

$$i_{\text{a,Cl}} = k_{\text{a,Cl}}[\text{Cl}^-]^{0.5}[\text{OH}^-]^{0.5}\exp[(1.07 - 0.07m)EF/RT] \quad (7)$$

其中, 电子转移及吸附的对称因子 β 和 γ 均假设为 0.5, 当 $m=5$ 时, 可以算出 Tafel 斜率为 83mV, 与实验值 (80mV) 是相当接近的. 这个结果说明, 氯离子的吸附不仅改变了铁的阳极溶解动力学机制, 同时可能还改变了双电层中吸附水的状态^[13].

根据阴极反应的动力学参数, 可以提出 Cl^- 参与阴极反应的可能机理为



假设电极表面的吸附行为满足 Temkin 吸附, 则运用类似文献 [14] 的处理方法, 可推出阴极析氢反应的动力学方程为

$$i_{\text{c}} = k_{\text{c}}[\text{Cl}^-]^{-0.5}[\text{H}^+]^{0.5}\exp[-EF/2RT] \quad (12)$$

该式与实验所得方程 (2) 非常吻合. 当 $E=E_{\text{corr}}$ 时, $I_{\text{corr}}=I_{\text{a}}=I_{\text{c}}$, 由 (7) 和 (12) 可从理论上求出四个腐蚀参数, 其值列于表 2 中. 而在高极化区里, 当 $E=E_{\text{t}}$ 时, $I_{\text{t}}=I_{\text{a,Cl}}=I_{\text{a,OH}}$, 由文献^[2] 和 (7) 从理论上也可求出四个转变参数, 其值也列于表 2 中. 表 2 还列入了由

表 2 铁在含 Cl^- 的 NaClO_4 溶液中的腐蚀参数

Corrosion parameters	Theoretical values	Experimental values
$[\partial E_{\text{corr}}/\partial \log[\text{Cl}^-]]_{\text{pH}}$	-50mV	-53mV
$[\partial \log I_{\text{corr}}/\partial \log[\text{Cl}^-]]_{\text{pH}}$	-0.09	-0.17
$[\partial E_{\text{corr}}/\partial \text{pH}]_{[\text{Cl}^-]}$	-50mV	-55mV
$[\partial \log I_{\text{corr}}/\partial \text{pH}]_{[\text{Cl}^-]}$	-0.09	0
$[\partial E_{\text{t}}/\partial \log[\text{Cl}^-]]_{\text{pH}}$	38.5mV	35.2mV
$[\partial \log I_{\text{t}}/\partial \log[\text{Cl}^-]]_{\text{pH}}$	0.96	1
$[\partial E_{\text{t}}/\partial \text{pH}]_{[\text{Cl}^-]}$	-38.5mV	-37mV
$[\partial \log I_{\text{t}}/\partial \text{pH}]_{[\text{Cl}^-]}$	0.04	0.09

实验结果所求得的八个参数。可以看到, 腐蚀和阳极溶解转变参数的实验值与理论值均是相当接近的。

表 2 的数据显示, 转变电位 E_t 随溶液中氯离子浓度的增大而升高, 随 pH 值的增大而下降。这表明在稀酸介质中存在着氯离子与氢氧根离子间在铁电极上的竞争吸附。

3 结论

1. 测定了工业纯铁在含 Cl^- 稀酸中的极化曲线。结果表明, Cl^- 浓度的增加及溶液酸度的下降均促进铁的阳极溶解, 抑制其阴极析氢。曲线的阳极部分分为两段, 当 $E \geq E_t$ 时, 阳极溶解速率与氯离子浓度无关。

2. 获得了阳极溶解和阴极析氢反应的相关动力学参数, 建立了相应的动力学方程, 并提出了相应的反应机制。理论参数与实验参数基本吻合。

参 考 文 献

- 1 Heusler K E. *Z. Elektrochem.*, 1958, 62:582
- 2 Bockris J O'M, Drazic D, Despic R. *Electrochim. Acta*, 1961, 4:325
- 3 曹楚南. 腐蚀电化学原理, 北京: 化学工业出版社, 1985, 127 ~ 137
- 4 McCafferty E, Hackerman N. *J. Electrochem. Soc.*, 1972, 119:999
- 5 Darwish N A, Hibert F, Lorenz W J, et al. *Electrochim. Acta*, 1973, 18:421
- 6 Chin R J, Nobe K. *J. Electrochem. Soc.*, 1972, 119:1457
- 7 毕新民, 曹楚南. 中国腐蚀与防护学报, 1983, 3(4): 199
- 8 Kuo H C, Nobe K. *J. Electrochem. Soc.*, 1978, 125:853
- 9 Bech-Nielsen, Mogensen, Reeve J C. *Werstoffe und Korrosion*, 1980, 31:340
- 10 Mogensen, Bech-Nielsen, Maahn E. *Electrochim. Acta*. 1982, 27:1383
- 11 曹楚南. 腐蚀科学与防护技术, 1990, 2(1): 1-9
- 12 王 佳. 中国科学院金属腐蚀与防护研究所博士论文, 1992
- 13 Gileadi E. *Electrochimica Acta.*, 1987, 32(2): 221
- 14 梁 峰. 中国科学院金属腐蚀与防护研究所硕士论文, 1988

The Research of the Effect of Chloride Ion on the Mechanism of the Corrosion of Iron in Dilute Acidic Solutions

Dong Junhua Cao Chunan Lin Haichao

(Corrosion Laboratory, Institute of Corrosion and Protection of Metals, Academia Sinica, Shenyang 110015)

Abstract The influence of Cl^- concentration and acidity to the polarization curves of iron electrode is measured. The kinetic parameters of the anodic and cathodic process of iron electrode is obtained. And the corresponding reaction mechanisms is suggested. The theoretical values of corrosion parameters are in agreement with the experimental values.

Keywords: Chloride acid, Chloride ion, Iron, Corrosion mechanism, Electrochemistry process