

酸性介质中溴离子对 铁阳极溶解行为的影响^{*}

朱宏伟 王 佳 李言涛 黄彦良 侯保荣

(中国科学院海洋研究所)

海水中的氯离子(Cl^-)及溴离子(Br^-)是造成金属孔蚀或缝隙腐蚀的主要元素,因而这些离子对金属阳极极化行为的影响受到有关领域的普遍重视,国内、外许多专家对此进行了大量研究,然而,这些研究关于 Cl^- 的较多,对 Br^- 的研究则相当少。 Br^- 介于 Cl^- 和 I^- 之间,在许多性质方面与这两种离子存在相似性,它们在对铁阳极溶解的作用机理方面也应存在一定的内在联系,因此对 Br^- 的研究有可能会揭示卤素离子之间的这种关系,并能加深对 Cl^- 作用机理的认识。基于以上,作者利用动电位扫描方法对工业纯铁在酸性介质中存在 Br^- 条件下的阳极极化行为进行了研究,结果表明 Br^- 在铁电极表面上存在吸附和脱附的过程, Br^- 的阳极脱附是产生铁阳极极化曲线中电流剧增平阶区的本质原因。由于 Br^- 存在与缓蚀剂的协同效应,这一研究将对高效缓蚀剂的开发具有一定的指导意义,同时也为金属防蚀技术在生产中的应用提供了理论依据。

一、材料与方法

电极材料为边长 1cm 的正方形 Armco 铁柱,电极表面积为 1cm^2 。一个端面为工作面,其余用环氧树脂封装。电极表面用金相砂纸打磨,然后经丙酮除油、水洗并干燥。

采用三电极体系,铂片为辅助电极,饱和甘汞电极为参比电极。使用北京科技大学研制的 PS-1 型恒电位/恒电流仪,与计算机联机操作。

实验溶液为含不同浓度的溴化钾(KBr)和不同酸度的硫酸钾(K_2SO_4)水溶液,酸度用 0.5mol/L 硫酸稀释调节。恒定总离子强度为 1.9mol/L。各溶液均由蒸馏水和 A.R 级试剂配制。

在室温($10^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$)下,将制备好的工作电极放入电解槽中,浸泡约 3 小时,待体系稳定后,以动电位扫描方法测量近稳态极化曲线。文中给出的电位值均为相对于饱和甘汞电极的数值。

二、结果与讨论

图 1 与图 2 的扫描速度都为 0.1mV/s。从图 1,2 中可以看到,含 KBr 的溶液中铁的

^{*} 中国科学院海洋研究所调查研究报告第 2933 号。
收稿日期:1996 年 5 月 3 日。

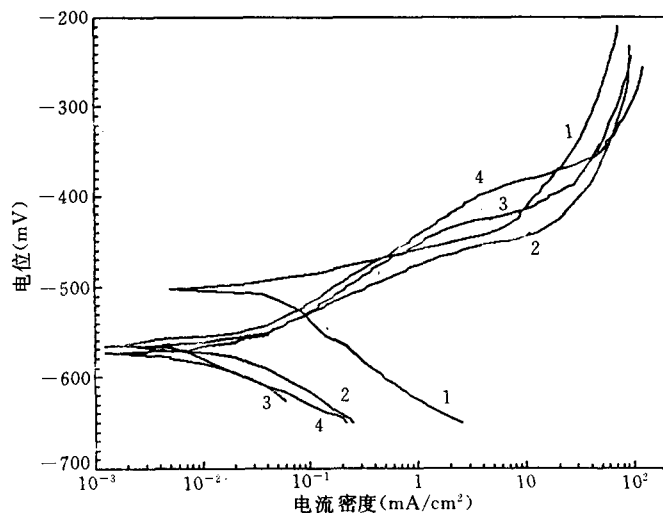


图1 Br^- 浓度对铁极化曲线的影响(恒定 H^+ 浓度为 0.1mol/L)

1. 不含 KBr 的空白底液; 2. 含 0.1mol/L KBr;
3. 含 0.5mol/L KBr; 4. 含 0.8mol/L KBr

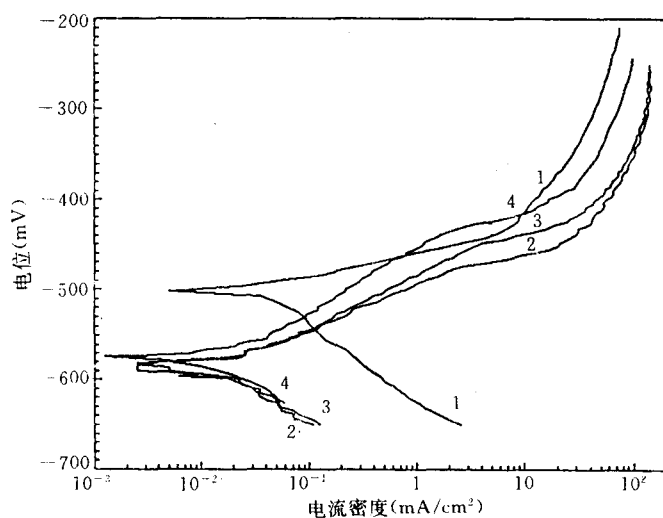


图2 酸度对铁极化曲线的影响(恒定 Br^- 浓度为 0.5mol/L)

1. 不含 KBr 的空白底液; 2. H^+ 浓度为 0.02mol/L ;
3. H^+ 浓度为 0.04mol/L ; 4. H^+ 浓度为 0.1mol/L

阳极极化曲线具有共同的特征,即曲线大致可以分为三段:(1)Tafel 斜率为 60mV 左右,此时 Br^- 对铁阳极溶解起抑制作用,称作缓蚀的 Tafel 区;(2)Tafel 斜率急剧变小,甚至接近于零,称为电流剧增的平阶区;(3)Tafel 斜率接近空白底液,为底液的 Tafel 区。其中,电流剧增的平阶区位于缓蚀区和底液的 Tafel 区之间,其特征为 Tafel 斜率很小。Heusler (1961) 在研究 I^- 对铁阳极溶解行为的影响时发现了类似的现象,他认为这种

Tafel 斜率的急剧变化是由于 I^- 在铁电极表面上发生吸附和脱附而引起的。由于 Br^- 与 I^- 在吸附特性与吸附能力上较为相近, Br^- 有可能也存在类似的阳极脱附行为。对 Br^- 体系分别利用循环极化和变化扫描速度两种实验方法进行研究可以在一定程度上验证这一设想。

1. 循环极化 图 3 是铁电极在浓度为 0.5mol/L 的 KBr 溶液中的循环极化曲线, 扫描速度为 0.1mV/s 。曲线 1 为铁电极在空白底液中的极化曲线。第一次扫描从阴极区开始沿曲线 2 进行, 到 -429mV 左右出现了电流剧增的平阶区, 此时 Br^- 发生了阳极脱附。当阳极电流达到 30mA/cm^2 左右时, 极化曲线的形状接近于底液中的极化曲线, 表明此时阳极极化是在没有 Br^- 存在的情况下进行的。从 -250mV 开始回扫, 极化曲线沿曲线 3 进行。当电极电位接近 -430mV 时, 在极化曲线中出现了一个电流先停滞后回升的区域, 这个区域的形状类似一个“凸包”。这个“凸包”的产生可能是由于 Br^- 重新吸附在铁电极表面上所致。由于 Br^- 本身带负电荷, 它在由溶液本体向电极表面迁移并吸附的过程中将产生一个从电极指向溶液的附加电流, 导致总的阳极电流的增加。

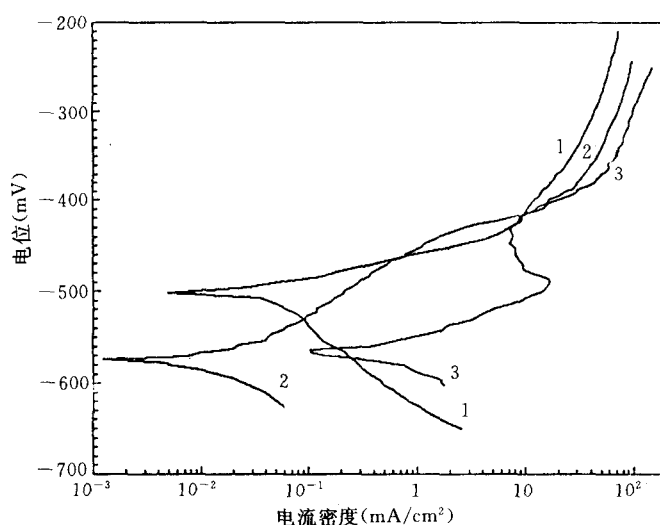


图 3 扫描速度为 0.1mV/s 的 KBr 体系中铁的循环极化曲线

1. 空白底液; 2. 正向扫描; 3. 逆向扫描

仔细观察“凸包”的位置, 可以发现 Br^- 的重新吸附发生在与正向扫描阳极脱附的电位值相近的电位上, 这是由于在高于此电位值时, 阳极电流较大, 大量的铁发生离子化, 并向阴极移动, 使 Br^- 的吸附非常困难; 而当接近发生脱附的电位值时, 阳极电流较小, 吸附过程会大大加快, 此时 Br^- 即发生重新吸附。 Br^- 的重新吸附来自两个方面: 一方面是由于分子热运动导致的吸附; 另一方面则是在电场作用下, Br^- 向阳极 (即铁电极) 表面的迁移并吸附。

由于吸附是个相对缓慢的过程, 即为弛豫过程, 变化扫描速度应该对循环极化曲线产生影响。可以预测, 在具有足够快的扫描速度时, Br^- 将来不及发生重新吸附, 也就不会产生附加电流, 这时“凸包”应该消失。对同一体系作扫描速度分别为 0.2mV/s 和 0.5mV/s

的循环极化曲线,可以证实上述设想。

图 4,5 是扫描速度分别为 0.2mV/s 和 0.5mV/s 时得到的循环极化曲线。当扫描速

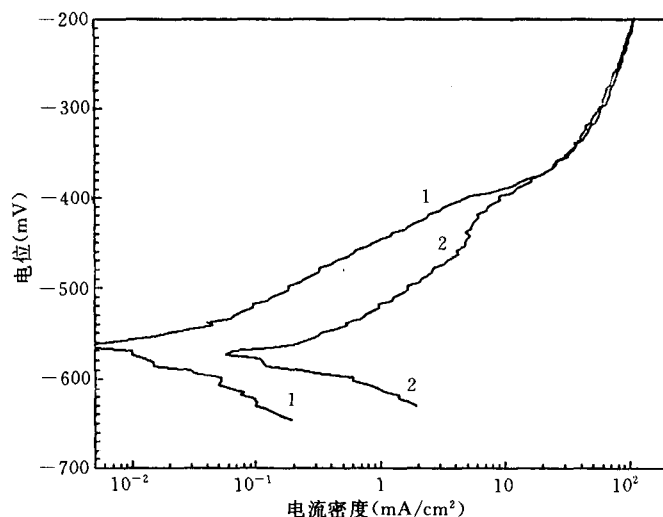


图 4 扫描速度为 0.2mV/s 时铁的循环极化曲线

1. 正向扫描; 2. 逆向扫描

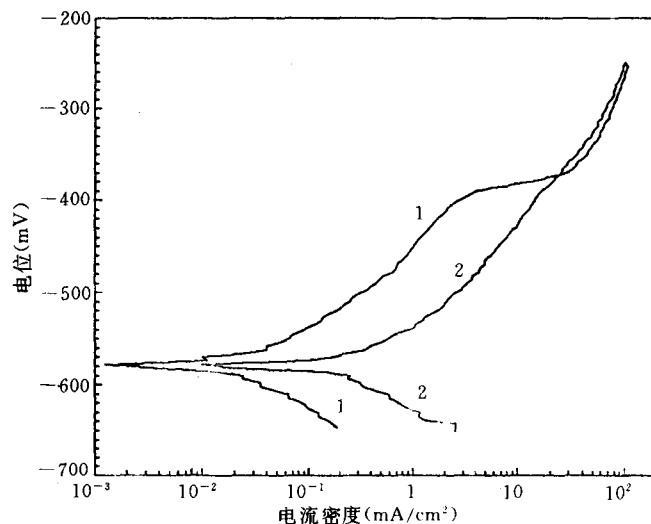


图 5 扫描速度为 0.5mV/s 时铁的循环极化曲线

1. 正向扫描; 2. 逆向扫描

度增大一倍时,可以看出“凸包”形状已经变得较为平缓;当增至 0.5mV/s 时,“凸包”则完全消失,这一现象用阳极脱附的观点可以进行满意的解释。由于吸附过程具有时间弛豫性,当扫描速度比较快时,吸附速度会滞后于电位变化的速度,导致电流变化的速度也滞后于电位变化的速度,在极化曲线上则表现为“凸包”形状的逐渐平缓直至消失。

Cl^- 介质中铁的循环极化曲线中也存在类似的“凸包”现象(Mogersen, 1980), 本文作者在 I^- 体系的研究中亦发现了同样的现象。从这一角度出发, 可以认为卤素离子在铁的阳极溶解过程中都存在吸附和脱附的行为, Tafel 斜率的变化有可能是由阳极脱附引起的。

2. 变化扫描速度 表 1 为不同扫描速度下所得到的阳极极化曲线各电化学参量。其中 Tafel(1) 为缓蚀区的 Tafel 斜率, Tafel(2) 为电流剧增平阶区的 Tafel 斜率。从表中可以看到, 扫描速度的变化对缓蚀区的极化曲线基本上没有影响, 这表明不同扫描速度下得到的极化曲线仍为稳态极化曲线, 因而稳态条件也仍然适用; 然而, 变化扫描速度对电流剧增平阶区 Tafel 斜率的影响则较为显著, 扫速加快, Tafel 斜率明显增大。如果考虑到脱附过程的时间弛豫性, 这一现象也就不难理解了。因为电流剧增的平阶区正是阳极脱附发生的区域, 当扫速加快, 则脱附速度滞后于电位变化的速度, 从而导致电流剧增平阶区 Tafel 斜率的增大。这一实验结果进一步证实阳极极化曲线中 Tafel 斜率的急剧减小应该归因于 Br^- 在铁电极表面的阳极脱附。

表 1 不同扫描速度所对应的电化学参量

扫描速度 (mV/s)	自腐蚀电位 E_{corr} (mV)	Tafel 斜率(1) (mV)	Tafel 斜率(2) (mV)
0.1	-575	76	24
0.2	-574	78	46
0.5	-568	82	40

3. 脱附电位及其影响因素 为定量描述 Br^- 的阳极脱附行为, 需要引用脱附电位 E_{des} 的概念。脱附电位是王佳在研究有机缓蚀剂的阳极脱附现象中首先提出的, 其定义及物理意义参见文献(王佳等, 1995)。脱附电位即为开始发生阳极脱附的电位值。

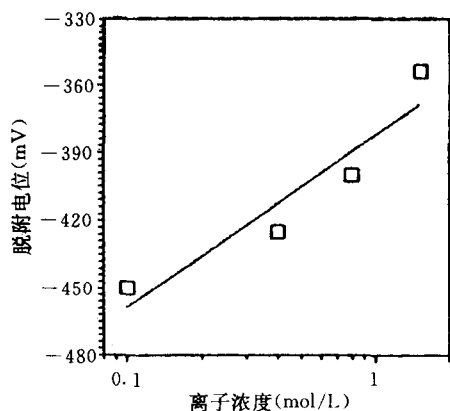


图 6 E_{des} 与 Br^- 浓度的关系

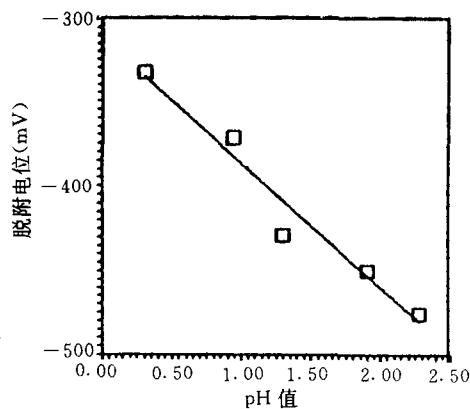


图 7 E_{des} 与 pH 值的关系

图 6 和图 7 分别为脱附电位 E_{des} 与 Br^- 浓度和 pH 值的相对关系。除个别点偏离较大外, 可以看到 E_{des} 与这两者都具有较好的线性关系。随 Br^- 浓度增大, 酸度增加, E_{des} 向正电位方向移动, 这一结果也可以用阳极脱附的观点进行解释。 Br^- 浓度越大, 在电极表面上

吸附也越多,脱附也越困难,因而 E_{des} 也越高。 E_{des} 随酸度的变化表明 OH^- 有可能参与了 Br^- 的脱附过程,这将在另文中详细讨论。

三、结 语

本文研究了酸性介质中 Br^- 对铁的阳极极化行为的影响,认为阳极极化曲线中 Tafel 斜率的急剧减小是由于 Br^- 在铁电极表面上发生了阳极脱附所致,因此在研究 Br^- 存在条件下铁的阳极溶解时必须考虑 Br^- 的吸附和脱附的影响。

参 考 文 献

- 王佳、曹楚南等,1995,缓蚀剂阳极脱附现象的研究 I. 缓蚀剂阳极脱附现象,中国腐蚀与防护学报,4(5):241—245。
Heusler, K. E. and G. H. Cartledge, 1961, The influence of iodide ions and carbon monoxide on the anodic dissolution of active iron, *J. Electrochem. Soc.*, 8(108):732—740。
Mogensen, M. et. al., 1980, The anodic dissolution of iron X. etching—dependent behaviour of annealed iron in moderately acid to neutral chloride solutions, *Electrochim. Acta.*, 7(25):919—929。

EFFECTS OF BROMIDE IONS ON ANODIC DISSOLUTION OF IRON IN AN ACID SOLUTIONS*

Zhu Hongwei, Wang Jia, Li Yantao, Huang Yanliang and Hou Baorong

(Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences)

ABSTRACT

An abrupt grow from about 60mV to 30mV of the Tafel slope was observed in an acid bromide solution tested by cyclic polarization method as well as changing sweep speed. The results proved that the change of anodic Tafel slope should be due to anodic desorption of bromide ions on the iron surface.

* Contribution No. 2933 from the Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences.