

Г. О. ТАТАРЧЕНКО (Северодонецкий технологический институт  
Востокукринского национального университета им. В. Даля)

## КОРРОЗИЯ НИКЕЛЯ В ОЗОНИРУЕМОЙ КИСЛОЙ СРЕДЕ

Описано результати дослідження корозії нікелю під дією озону в сірчаній кислоті.

Описаны результаты исследования коррозии никеля под воздействием озона в серной кислоте.

The results of research of corrosion of nickel under act of ozone in sulphuric acid are described.

Большей частью коррозия никеля протекает при кислородной деполяризации, вследствие чего большое влияние на скорость коррозии оказывает присутствие воздуха, перемешивание, наличие окислителей в растворе. В кислых средах скорость растворения никеля небольшая и согласно литературным данным [1–4], может изменяться 0,008... 1,12 г/(м<sup>2</sup>·ч). Результаты скорости коррозии, полученные в работе [5] показали, что озон ускоряет ее на порядок. С озоном максимальная скорость коррозии в 2 %-м растворе H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, далее, с увеличением концентрации серной кислоты, она снижается, достигая минимального значения в 20 %-м растворе H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Кроме того, озон в 3–4 раза снижает наводороживание Ni.

В процессах анодного растворения и пассивации металлов первостепенную роль играет хемосорбционное взаимодействие атомов поверхности металла с водой, приводящее к возникновению промежуточного адсорбционного комплекса, облегчающего либо переход атомов из металла в раствор, либо, при более положительных потенциалах, к образованию поверхностного оксидного слоя.

Переходные металлы растворяются в водных растворах электролитов с образованием ионов переменной валентности и переходят в пассивное состояние за счет образования либо адсорбционно-химических связей между атомами металла и кислородом воды, либо оксидов (гидроксидов), которые тормозят процесс растворения. Сплавы на основе переходных металлов наследуют их основные свойства.

Цель работы – изучение поверхностных явлений на никеле в озонируемых кислых растворах, выявление механизма действия озона на коррозию никеля.

Исследования проводили на никелевом электроде в 10 %-м водном растворе серной кислоты при температуре 20 °С. Поляризационные кривые (потенциостат П-5848) снимали на при скорости поляризации 1,44 В/ч. Образцы

готовили по стандартной методике и перед снятием поляризационных кривых их катодно поляризовали в течение 3 мин током плотностью  $i = 10$  А/м<sup>2</sup>. Растворы озонировали путем пропускания через них озono-воздушной смеси со скоростью 40 л/ч. Концентрация озона в газовой фазе составляла 10<sup>-5</sup> моль/л. Электрод сравнения – хлоридсеребряный (потенциалы пересчитаны по шкале н. в. э.).

В работе исследовалась поверхность никеля после 24-часового пребывания образцов в растворе 10 %-м растворе серной кислоты в условиях естественной аэрации и в озонировании сред.

Поверхности образцов были исследованы методами электронно-растровой микроскопии и электронной оже-спектроскопии с помощью сверхвысоковакуумного оже-микронзонда марки JAMP-10S фирмы JEOL. Регистрировали дифференциальные оже-спектры типа  $E \cdot dN(E)/dE$  и записывали в автоматическом режиме с шагом 1 эВ с помощью компьютера по программам фирмы JEOL. Элементный состав поверхностей исследуемых образцов анализировали по оже-спектрам этих поверхностей с помощью атласа стандартных оже-спектров.

Квантово-химические расчеты проводились на комплексе программ Gaussian 92/DFT с использованием эффективного потенциала (LANL1) для внутренних оболочек атомов Ni в варианте неэмпирического метода Хартри-Фока (HF) для замкнутых оболочек. В расчетах использован минимальный базис (MB) из гауссовых функций для атомов. Такой вариант расчетов в комплексе программ Gaussian92 характеризуется аббревиатурой HF/LANL1 MB.

Поляризационные кривые никелевого образца имеют различие в катодных кривых, за счет дополнительного катодного процесса восстановления озона (рис. 1). Однако смещение потенциала коррозии в положительную сторону при катодной деполяризации приводит к росту скорости растворения металла в присутствии озона, что согласуется с массометрическими данными [5].

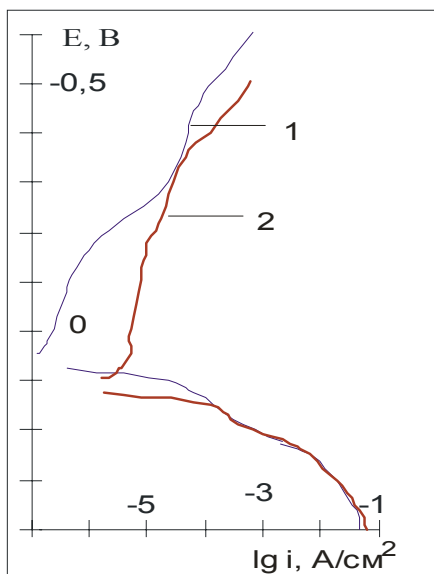


Рис. 1. Поляризационные кривые Ni в 10 %-м растворе серной кислоты: 1 – естественная аэрация; 2 – озонирование раствора

Табелевский наклон катодной кривой с введением озона изменяется 0,12...0,23 В, тогда как для анодной практически не изменяется – 0,06 В, что говорит о затрудненном переходе электронов. Затрудненность перехода может быть связана с изменением толщины или проводимости окисной пленки металла.

После барботирования воздухом в растворе кислоты поверхность никелевого образца была однородно покрыта полосами скольжения и микроцарапинами (рис. 2), характерными для операций механической подготовки и доводки, без явно выраженных очагов химического травления. Для последующих оже-спектральных исследований на сфотографированном участке выбрана характерная точка поверхности, расположенная между видимыми полосами скольжения.

В исходном образце на глубине уже 20 нм (рис. 3, а) существенно снижается концентрация углерода, уменьшается содержание кислорода, меди и увеличивается – молибдена. Однако на глубине 140 нм содержание меди снова возрастает, и полностью исчезают следы наличия серы. Поверхность образцов после 24 час пребывания в озонируемом и неозонируемом растворах существенно отличалась. После барботирования озоном на поверхности отчетливо видны границы зерен, что является следствием интенсивного травления (рис. 3). Линии предварительной механической обработки практически стравлены. Имеются очаги интенсивной коррозии ячеистого типа (язвы). Очаги коррозии видны не только по границам, но и в центре зерен.



Рис. 2. Микроструктура никелевого образца после 24 часов пребывания 10 %-м растворе серной кислоты (x300)



а



б

Рис. 3. Микроструктура никелевого образца после 24-часового пребывания в озонируемом 10 %-м растворе серной кислоты (x450):

а – зерно; б – граница раздела между зернами за пределами явных очагов коррозии

Участок исходной поверхности образца соответствующий фазе зерна не проявляет явно выраженной коррозии (см. рис. 3, *a*) и имеет такое же содержание углерода, как и в неозонируемом растворе, в два раза выше концентрация никеля и существенно ниже – кислорода (рис. 4, *a*). Можно отметить значительное увеличение содержания серы для образцов озонируемых сред, особенно в областях очагов коррозии.

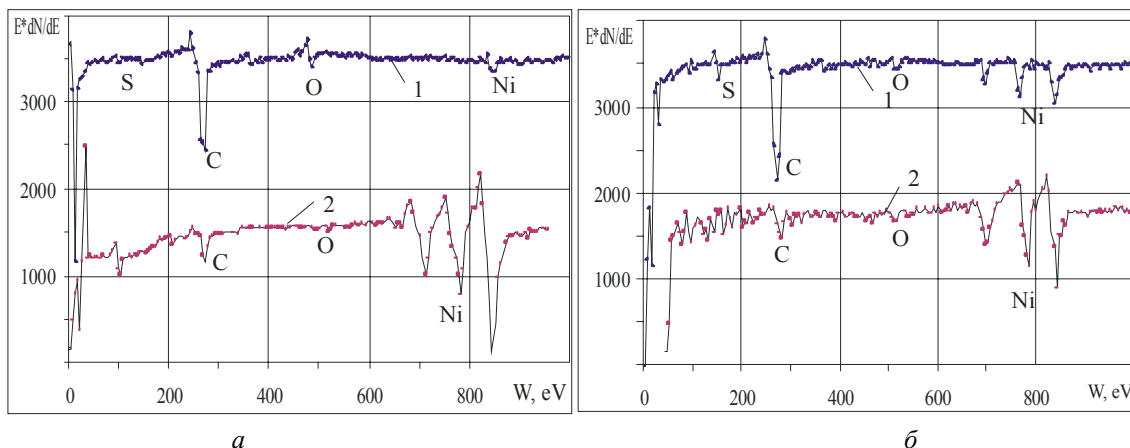


Рис. 4. Дифференциальные оже-спектры поверхностных фаз никеля после 24-часового пребывания в 10 %-м растворе серной кислоты:

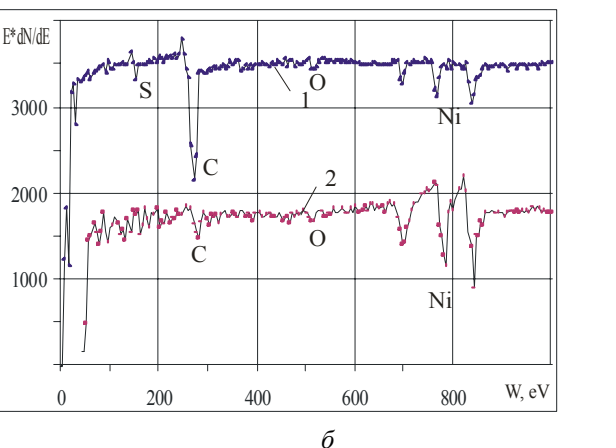
1 – исходная поверхность; а – естественная аэрация; 2 – на глубине 20 нм;  
б – озонирование – фаза зерна; 2 – на глубине 350 нм

В основе зерна образца, который присутствовал в озонируемой серной кислоте, присутствуют элементы Ca, P, Si на глубине 350 нм. При рассмотрении фазы в области очага коррозии (язва) обращает внимание высокое содержание серы и намного меньшее содержание углерода. На исходной поверхности полностью отсутствуют атомы молибдена, тогда как на глубине 350 нм его содержание достигает 2,6 %. Граница зерна сильно обеднена никелем и загрязнена углеродом, который и на глубине 350 нм имеет высокое содержание по сравнению с другими фазами. Отличается фаза границы и отсутствием кислорода, молибдена на глубине 350 нм, а также повышенным содержанием меди и серы.

В работе [6] были проведены квантово-химические расчеты взаимодействия кислорода и озона с кластерной моделью поверхности Ni, который характеризуется наличием поверхностной вакансии и моделирует формирование активного центра на «дефектной» поверхности Ni (110).

По результатам расчетов получено, что два поверхностных атома никеля рядом с «дефектом» имеют различные значения равновесных расстояний  $h_{Ni}$ , а следовательно, и различные энергии. В случае металлов, поверхностный «дефект» является катионной вакансией и электронное строение атомов металла в окрестно-

сти «дефекта» является окисленным, т. е. электронно-дефицитным. Причем, ближайший к «дефекту» атом Ni имеет больший положительный заряд и, следовательно, обладает окислительными свойствами.



сти «дефекта» является окисленным, т. е. электронно-дефицитным. Причем, ближайший к «дефекту» атом Ni имеет больший положительный заряд и, следовательно, обладает окислительными свойствами.

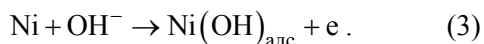
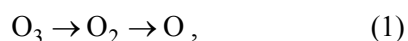
Рассчитанные равновесные расстояния поверхностных атомов никеля  $h_{Ni1} = 2,01 \text{ \AA}$ ,  $h_{Ni2} = 1,78 \text{ \AA}$  действительно соответствуют такой классификации, т. е. растворение металла начинается непосредственно у дефекта, а сам дефект является зародышем растворения. Локализация атомарной адсорбции кислорода на поверхности металла предпочтительна по месту поверхностной вакансии. Наибольшим числом дефектов, как известно, обладает граница зерна, где скапливаются не только дислокации, но и все примеси, являющиеся электронно-дефицитными активными центрами.

Из результатов расчета следует, что после адсорбции кислорода происходит стабилизация поверхностных атомов металла непосредственно у дефекта, тем самым блокируется процесс ионизации в наиболее активных местах. Оптимизированное значение  $h_{Ni\delta+}$  уменьшается  $2,01 \dots 1,55 \text{ \AA}$ , а значение  $h_{Ni\delta-}$   $1, \dots 1,61 \text{ \AA}$ . Электронно-дефицитное состояние атомов Ni рядом с поверхностной вакансией сменяется электронно-обогащенным.

Молекулярный озон на поверхности никеля, в отличие от молекулярной слабо связанной формы кислорода, на переходных металлах образует прочно связанное поверхностное соединение с теплотой адсорбции  $-433$  кДж/моль. Разложение озона на металлической поверхности происходит с теплотой реакции  $\Delta H$ , которая определяется двумя составляющими: теплотой разложения озона в газовой фазе ( $-142$  кДж/моль) и теплотой адсорбции ( $\Delta H_{\text{адс}}$ ) кислорода на поверхности.

Следовательно, высокая начальная теплота адсорбции кислорода на никель ( $\Delta H_{\text{адс}} \approx -510$  кДж/моль), соответствующая малым покрытиям  $\theta \approx 0$ , будет способствовать разложению озона, несмотря на его существенную стабилизацию на поверхности ( $-433$  кДж/моль). Однако при увеличении покрытия поверхности адсорбированным кислородом, теплота его адсорбции будет уменьшаться, и тем самым могут создаваться условия для стабилизации молекулярного озона на поверхности. При положительной поляризации никеля, выше  $0,3$  В, образцы переходили в пассивное состояние с невысокими плотностями токов.

Согласно проведенным расчетам [7; 8] кинетических параметров окислительно-восстановительных процессов в кислых средах в присутствии озона, можно говорить, что реакции озона характеризуются наличием активных форм кислорода, способных в приэлектродном слое увеличивать рН раствора и образовывать оксидные пленки. Концентрация  $\text{H}^+$  является одним из лимитирующих факторов, определяющим скорость коррозии металлов в озонируемых средах. Предполагается, что восстановление озона сопровождается генерацией  $\text{OH}^-$  ионов как промежуточных продуктов реакции:



Такая схема коррозии никеля соответствует низким концентрациям серной кислоты, т. е. максимальная скорость растворения никеля в присутствии озона в 2 %-м растворе  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , а при увеличении объемной концентрации  $\text{H}_3\text{O}^+$  облегчается реакция нейтрализации поверхностных  $\text{OH}^-$  ионов и тем самым приводит к снижению анодных реакций. Активация анодного растворения никеля в процессе восстанов-

ления озона и других окислителей наблюдается в довольно узкой области рН раствора и существенно подавляется в концентрированных электролитах.

## Выводы

На основании полученных результатов поляризационных кривых, оже-спектроскопии, квантово-химических расчетов под действием озона коррозия никеля в серной кислоте увеличивается за счет малого начального покрытия поверхности озоном и разложением его с образованием активных форм кислорода.

Наибольшие дефекты металл имеет по границам зерен, где имеет основные разрушения металла. В результате чего, на поверхности в очагах коррозии накапливается сера (сульфат никеля), граница зерна сильно обеднена никелем, толщина пленки увеличивается, но за счет ее дефектности на металле образуются язвы.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Туфанов Д. Г. Коррозионная стойкость нержавеющих сталей и чистых металлов. – М.: Металлургия. – 1973. – 351 с.
2. Справочник. Коррозия / Под ред. Шрайера Л. Л., сокр. пер. с англ. под ред. Синявского В. С. – М.: Металлургия. – 1981.
3. Арольд Я. И. Перенапряжение водорода на низкоиндексных гранях монокристалла никеля в растворах серной кислоты / Я. И. Арольд, Ю. К. Тамм // Электрохимия. – 1989. – Т. 25. – С. 418–421.
4. Козачинский А. Э. Коррозионно-электрохимическое поведение никеля в растворах серной кислоты / А. Э. Козачинский, А. П. Пчельников, Я. Б. Скурятник, В. В. Лосев // Защита металлов. – 1992. – Т. 28. – № 2. – С. 191–195.
5. Татарченко Г. Коррозионно-электрохимическое поведение никеля в озонируемых растворах серной кислоты / Г. Татарченко, К. Черкас, А. Кузюков // Физ.-хим. механика материалов. – 2002. – № 1. – С. 98–100.
6. Захаров И. Н. Неэмпирический расчет методом функционала плотности структуры поверхностных соединений озона и кислорода на Ni (110) / И. Н. Захаров, И. Н. Шаповалова, О. Н. Захарова и др. // Журнал структурной химии. – 2001. – Т. 42. – № 6. – С. 1064–1070.
7. Татарченко Г. О. Определение кинетических параметров коррозии в озонируемых кислых средах // Физ.-хим. механика материалов. – 2004. – № 5. – С. 43–47.
8. Татарченко Г. О. Кинетика электродных реакций окислительно-восстановительных процессов в присутствии озона // Вісник Харківського національного університету. – № 648. Хімія. – Вип. 12. – С. 39–43.

Поступила в редколлегию 25.04.2006.