

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 3, Number 423 (2017), 60 – 67

UDC 620.197; 541.13.

V.N. Statsjuk, L.A. Fogel, S. Ait, A. Bold

D.V.Sokolsky Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemical Almaty, Kazakhstan
vadim.st@inbox.ru, fogel.lidiva@mail.ru, sauik-ait@mail.ru, b.amangul@inbox.ru

ELECTRODE PROCESSES WITH POTENTIALS OF ACTIVE DISSOLUTION OF IRON

Abstract. The electrochemical activity of products of anodic reactions in the region of potentials of active dissolution of iron in a solution of 0.3 M Na_2SO_4 was established by cyclic voltammetry on a compact disk iron electrode (Ст.3). It is shown that the appearance of two maximums on cathode voltammetric curves can be associated with the successive reduction of oxide layers of iron. The effect of pH, initial potential, potential rate, rotation speeds of the disk electrode on the products of reduction of iron oxide compounds was studied. On the basis of the experimental data, it is concluded that the appearance of cathodic current maximums on the cathode part of the cyclic current-voltage curves is determined by the rate of the potential. Thus, at a potential rate of 10 mV / s, a single current maximum appears on the cathode curves, and at higher values of the potential rate ($V_p > 30$ mV / s) two distinct current peaks are observed. It is concluded that the appearance of these current peaks is due to the electroreduction of iron (II) hydroxide compounds with different composition of the internal coordination sphere to iron (0).

Key words: iron electrode, voltammetry, initial potential, potential rate, pH, iron hydroxide compounds.

УДК 620.197; 541.13.

В.Н. Стацюк, Л.А. Фогель, С. Айт, А. Болд

АО «Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского» Алматы, Казахстан

ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ В ОБЛАСТИ ПОТЕНЦИАЛОВ АКТИВНОГО РАСТВОРЕНИЯ ЖЕЛЕЗА

Аннотация. Методом циклической вольтамперометрии на компактном дисковом железном электроде (Ст.3) установлена электрохимическая активность продуктов анодных реакций, образующихся в области потенциалов активного растворения железа в растворе 0,3 М Na_2SO_4 . Показано, что появление двух максимумов на катодных вольтамперных кривых может быть связано с процессами последовательного восстановления оксидных слоев железа. Изучено влияние pH, начального потенциала, скорости развертки потенциалов, скоростей вращения дискового электрода на продукты восстановления оксидных соединений железа. На основании полученных экспериментальных данных сделан вывод, что появление на катодной части циклических вольтамперных кривых катодных максимумов тока определяется скоростью развертки потенциала. Так при скорости развертки потенциала 10 мВ/с на катодных кривых появляется единственный максимум тока, а при более высоких значениях скоростей развертки ($V_p > 30$ мВ/с) наблюдаются два четко выраженных максимума тока. Сделан вывод, что появление этих максимумов тока обусловлено электровосстановлением гидроксидных соединений железа (II) с разным составом внутренней координационной сферы до железа (0).

Ключевые слова: железный электрод, вольтамперометрия, начальный потенциал, скорость развертки потенциала, pH, гидроксидные соединения железа.

Несмотря на то, что кинетику анодного растворения железа исследуют уже в течение многих лет, суждение о механизме этого процесса не является однозначным. Наименее изучено электрохимическое поведение железа в нейтральных и близких к нейтральным растворах, в результате чего имеющиеся в литературе сведения во многом противоречивы. Одной из причин такого положения может быть не только наличие стабильных окисленных форм железа $\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$, γFeOOH и Fe_3O_4 на поверхности, но и процессы гидролиза, протекающие во времени с участием ионов $\text{Fe}(\text{II})$ и $\text{Fe}(\text{III})$, приводящие к образованию полимеров, гелеобразованию, дегидратации, осаждению оксидно-гидроксидных соединений, состав и строение которых могут изменяться в широких пределах. Поэтому классический способ установления механизма растворения железа, основанный на анализе тафелевских наклонов анодных участков b_a в совокупности с определением порядка по ионам водорода, не может быть использован. Отсутствуют однозначные сведения о том, какие соединения обеспечивают пассивное состояние железа и о строении пассивирующей пленки на поверхности железа.

В работах [1-3] установлено, что пассивное состояние железа обеспечивают $\text{Fe}(\text{OH})_2$ и $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$, а образование γFeOOH приводит к ослаблению защитных свойств пленки, так как γFeOOH может восстанавливаться до Fe_3O_4 , не обладающего защитными характеристиками. Однако, в работе [4] приводится противоположная точка зрения, согласно которой пассивное состояние железа обусловлено наличием на его поверхности оксида Fe_3O_4 . Существуют данные и о пассивирующей способности FeO [5]. По вопросу о строении пассивирующей пленки на железе имеются две основные точки зрения. Согласно одной из них на пассивном железе формируются два оксидных слоя: слой, контактирующий с раствором $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ и слой, контактирующий с металлом Fe_3O_4 (магнетит) [6]. По второй модели (однослойной) предполагается, что на пассивном железе образуется слой оксида [7, 8]. Пассивирующие пленки на железе в значительной степени гидратированы, что сказывается на их свойствах [9-13]. Авторы показали, что основная часть воды содержится в поверхностном слое и её количество уменьшается с увеличением потенциала формирования пленки и времени выдерживания при данном потенциале.

Большое значение при этом отводится составу и природе растворов, в которых протекают эти реакции. Установлено, что введение в раствор ионов SO_4^{2-} снижает содержание воды в 2,8 раза. Связанная вода как в форме SO_4^{2-} , так и OH^- является доноров высокоподвижных протонов, которые наряду с другими носителями зарядов могут принимать участие в процессах переноса заряда, идущих на рост и восстановление пленки, а также на внешние окислительно-восстановительные реакции [14-15].

В связи с вышеизложенным важное значение отводится разработке новых методов, которые позволили бы на более высоком уровне выяснить механизм растворения железа, образование промежуточных соединений железа с компонентами раствора. Для установления реакционной способности образующихся на поверхности электрода продуктов реакции наиболее объективную информацию можно получить с помощью нестационарного (*in situ*) электрохимического метода (хроновольтамперометрия) с широким интервалом скорости развертки потенциала в области потенциалов активного растворения железа. В этих условиях на поверхности железного электрода могут быть зафиксированы соединения железа, отличающиеся большим разнообразием координационной сферы, в состав которой могут входить как анионы OH^- , так и анионы разной природы небуферных и буферных фоновых электролитов.

Экспериментальная часть

Циклические вольтамперные кривые были получены с помощью потенциостатов Gamry 3000 (США) и Autolab (Нидерландия) в термостатированной электрохимической ячейке. Рабочим электродом служил дисковый железный электрод (Ст.3) с видимой поверхностью $0,03 \text{ см}^2$. В качестве вспомогательного электрода использовали платиновый электрод с большой видимой поверхностью, превосходящей поверхность железного электрода более чем в 100 раз. Приведенные в статье потенциалы измеряли относительно хлорсеребряного электрода в насыщенном растворе KCl с потенциалом 196 мВ относительно водородного электрода. Перед снятием циклических вольтамперных кривых поверхность дискового железного электрода обновляли с помощью абразивных материалов с последующим промыванием дистиллированной водой.

На рисунке 1 приведены циклические вольтамперные кривые на компактном дисковом железном электроде без вращения в растворе 0,3M Na₂SO₄ с pH=5,9 в интервале потенциалов от -0,3 В до -1,2 В.

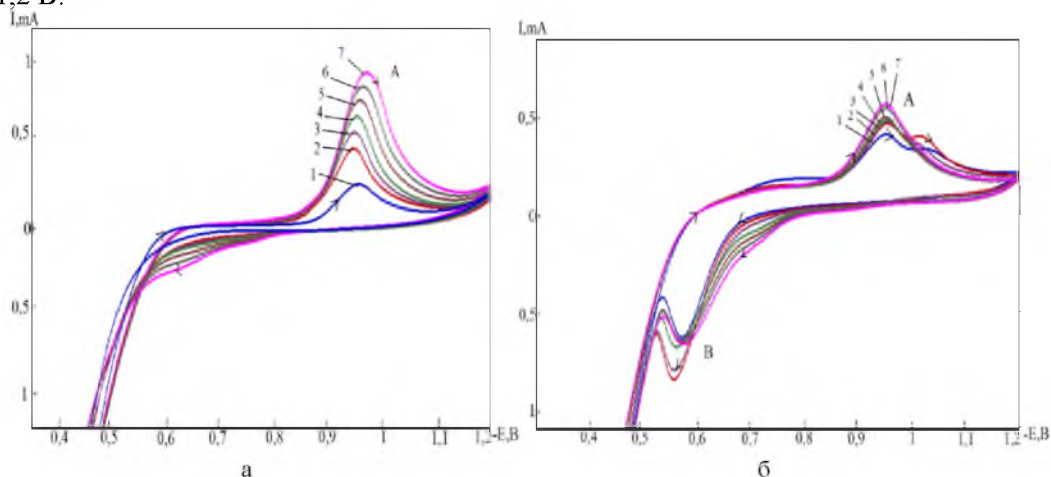


Рисунок 1 - Циклические вольтамперные кривые на железном электроде в 0,3 M Na₂SO₄ pH =5,9 (а) и pH=3,0 (б), E_н= -0,3, E_к= -1,2;

Циклические вольтамперные кривые фиксировали следующим образом. Вначале были получены катодные вольтамперные кривые от начального потенциала E_н=-0,3В до конечного потенциала E_к=-1,2В. По достижению потенциала E_к направление развертки потенциала изменили на противоположное до потенциала E=-0,3В. Такая чередующаяся катодно-анодная поляризация железного электрода в исследуемом растворе позволила снять циклические вольтамперные кривые. В этих условиях кривые 2-7 (рисунок 1 а,б) были получены без обновления поверхности железного электрода. На катодной части циклических вольтамперных кривых в области потенциалов от -0,85 до -1,05 В наблюдается четко выраженный максимум тока (А) при E=-0,95В (рисунок 1а, кривая 1). С увеличением числа циклов величина тока максимума (А) растет, а его потенциал смещается в область более отрицательных значений потенциала. На анодной части циклических вольтамперных кривых в области потенциалов от -0,83 В до потенциалов начала ионизации железного электрода в исследуемом сульфатном растворе (pH=5,8) наблюдается небольшая волна. Величина предельного тока этой волны систематически увеличивается по мере последовательного циклирования.

Обращает на себя внимание то обстоятельство, что в растворе 0,3 M Na₂SO₄ с pH = 3,5 рисунок 1б (кривые 1-7) на первой кривой, полученной на железном электроде с обновленной поверхностью, отсутствует хорошо выраженный максимум (А), характерный для вольтамперных кривых с pH >3. Вместо единственного максимума (А) (рисунок 1 б) на катодной ветви наблюдаются два пологих максимума, первый с E=-0,95 В, а второй с E=-1,05 В (рисунок 1б (кривая 1)). По мере последовательного снятия циклических вольтамперных кривых величина тока первого максимума растет без изменения его потенциала (кривые 2-7). Начиная с кривой 4 (рисунок 1б) вместо двух максимумов на вольтамперной кривой наблюдается единственный максимум тока с E=-0,95 В. На анодной части циклической вольтамперной кривой наблюдается единственный максимум (В) с E =-0,55В (рисунок 1б (кривые 1,2)). Однако с увеличением числа циклов величина тока максимума (В) понижается, достигая постоянного значения (рисунок 1б, кривые 6,7). При более отрицательных потенциалах на анодной части кривых наблюдается небольшая волна, начальный потенциал которой E=-0,78 В. Величина тока этой волны по мере циклирования растет (рисунок 1б, кривые 3-7). Появление максимума (В) на анодных вольтамперных кривых может быть обусловлено ионизацией железного электрода с образованием гидроксидных соединений железа.

Следует отметить, что при изменении гидродинамических условий эксперимента путем увеличения скорости вращения дискового электрода величина тока максимума (А) понижается, а при скорости вращения больше 100 об/мин наблюдаемый максимум практически исчезает.

Сходные явления происходят при изменении величины тока анодной волны. Следует отметить, что подобные явления имеют место в широком интервале pH от 3,0 до 6,0.

Для выяснения влияния начального потенциала E_n на величину тока максимума (А) и его потенциала были получены циклические вольтамперные кривые при различных значениях начального потенциала в интервале от -0,3В до -0,5 В и постоянном значении конечного потенциала $E_k = -1,2$ В (pH=5,9) (рисунок 2).

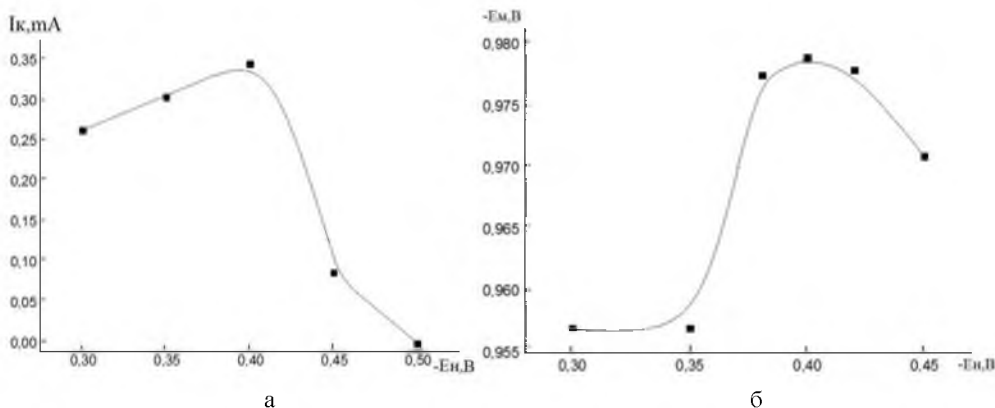


Рисунок 2 - Изменение тока максимума (А) и потенциала максимума (В) от начального потенциала железного электрода в 0,3 М Na_2SO_4 (1 цикл)

Изменение величины тока максимума (А) от начального потенциала представлено на рисунке 2а, а изменение потенциала максимума (А) от E_n приведено на рисунке 2б. Согласно рисунку 2а при смещении начального потенциала E_n от -0,3 до -0,4 В наблюдается увеличение тока максимума (А), который достигает максимального значения 330 мкА при $E_n = -0,4$ В. При более отрицательных значениях E_n величина тока этого максимума понижается и практически исчезает при $E_n = -0,5$ В. Согласно рисунку 2б изменение потенциала максимума (А) от величины начального потенциала E_n имеет сложную зависимость, достигая максимального значения -0,98 В при $E_n = -0,4$ В. Однако, дальнейшее смещение E_n в область отрицательных потенциалов $E_n < -0,4$ В приводит к обратному эффекту – потенциал максимума (А) смещается в область более положительных значений.

Интересно было проследить влияние pH раствора 0,3 М Na_2SO_4 на величину тока максимума (А) и его потенциал от pH исследуемого раствора. Зависимость изменения величины тока максимума (А) и значение его потенциала приведены на рисунке 3. Согласно рисунку 3 величина тока максимума (А) достигает максимального значения в интервале pH 3,5÷4,0. Однако при более высоких значениях pH величина максимума (А) заметно понижается, что может быть связано с появлением на поверхности железного электрода гидроксидных соединений железа с плохо выраженной электрохимической активностью.

В отличие от величины тока максимума (А) в зависимости от pH, величина его потенциала с ростом pH практически монотонно смещается в область более отрицательных значений, что может свидетельствовать об увеличении содержания OH^- в координационной сфере гидроксокомплексов железа.

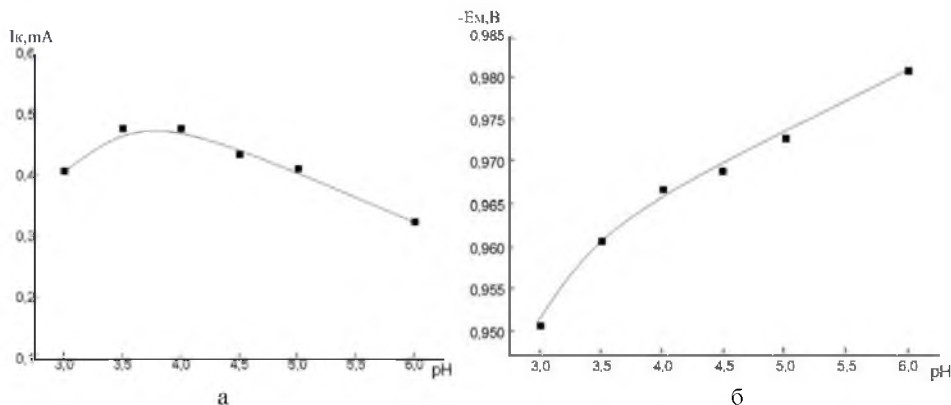


Рисунок 3 - Изменение максимума тока (А) и потенциала максимума (В) от разных pH на железном электроде в 0,3 М Na_2SO_4 (1 цикл)

Полученные экспериментальные данные о влиянии pH в исследуемом интервале и начального потенциала на величину тока катодного максимума (А) в сульфатном растворе согласуется с данными работы [16], авторы которой изучали механизм растворения железа в сульфатном растворе (pH=4,0÷5,3). Анодное растворение железа протекает согласно следующим реакциям [16]:



При низких значениях pH ($\text{pH} \leq 4,0$) и низком анодном перенапряжении $E_{\text{н}} = -0,4$ В реализуется механизм, который описывается реакциями (1-3). При более высоких значениях pH $> 4,0$ и более высоком анодном перенапряжении увеличивается скорость образования промежуточного комплекса по уравнению (4). По мере возрастания степени покрытия комплексом $[\text{Fe}(\text{OH})_2]_{\text{адс.}}$ Растворение комплекса $(\text{FeOH})_{\text{адс.}}$ практически прекращается.

Для установления природы соединений железа, которые способны образовываться в области потенциалов его активного растворения, их реакционной способности полезная информация может быть получена из циклических вольтамперных кривых, фиксация которых проводится с разной скоростью развертки потенциала. На рисунке 4 приведены циклические вольтамперные кривые на железном дисковом электроде в растворе 0,3 М Na_2SO_4 (pH=4,0) при разных значениях скорости развертки потенциала от 10 до 300 мВ/с в интервале потенциалов от -0,35 до -1,3 В. Согласно рисунку 4а увеличение скорости развертки потенциала в большей мере проявляется на катодной части вольтамперных кривых, на которых наблюдается появление двух четко выраженных максимумов тока. На анодных вольтамперных кривых в этих же условиях увеличение скорости развертки потенциала приводит лишь к усилению ионизации используемого электрода.

Для подробного рассмотрения влияния скорости развертки потенциала на катодные вольтамперные кривые экспериментальные данные получены при более высокой чувствительности (рисунок 4б). Согласно рисунку 4б с увеличением скорости развертки потенциала на вольтамперных кривых наблюдаются существенные изменения, так, при скорости развертки потенциала $V_p = 10$ мВ/с наблюдается лишь единственный незначительный по величине катодный максимум. Для скорости развертки потенциала от 1 до 5 мВ/с максимум (А) практически не проявляется. Этот максимум на катодных вольтамперных кривых наблюдается для скоростей развертки потенциала от 10 до 30 мВ/с.

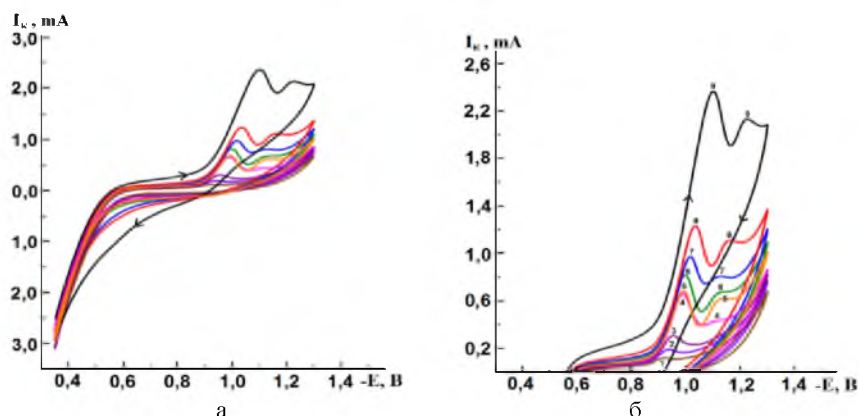


Рисунок 4 – Циклические вольтамперные кривые (а) и катодные вольтамперные кривые (б) на железном электроде в растворе 0,3 М Na_2SO_4 , pH = 4 при разных скоростях развертки потенциала

Дальнейшее увеличение скорости развертки потенциала $V_p > 30$ мВ/с приводит к появлению двух катодных максимумов, увеличению их тока и смещению их потенциала в область более

отрицательных значений (рисунок 4б). Так потенциал первого максимума с увеличением скорости развертки потенциала в интервале от 10 до 300 мВ/с изменяется от -0,92 до -1,10 В, а величина тока I_M этого максимума от V_p растет с 3 до 874 мкА. Сходная тенденция по изменению потенциала и тока от скорости развертки потенциала V_p имеет место и для второго максимума. Изменения величины потенциала и тока наблюдаемых максимумов от V_p потенциала приведены на рисунке 5.

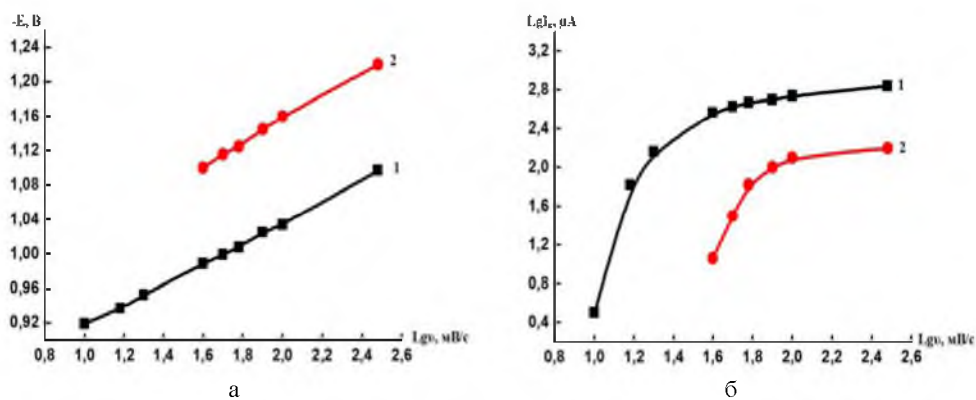


Рисунок 5 – Изменение величины тока (I) (а) и потенциала (E) (б) катодных максимумов от скорости развертки потенциала ($\lg V$)

Согласно рисунку 5а потенциалы первого максимума (кривая 1) и второго (кривая 2) линейно смещаются в область более отрицательных значений с увеличением V_p в координатах $E_M - \lg V_p$. Следует отметить, что величина наклона $dE/d\lg V_p$ для обоих максимумов практически совпадает, что позволяет сделать вывод о близкой природе электрохимических процессов для наблюдаемых максимумов тока.

Более сложная зависимость для обоих максимумов в координатах $\lg I - \lg V_p$ (рисунок 5б, кривые 1,2). Согласно рисунку 5б величина тока в наибольшей степени увеличивается в условиях, когда наблюдается единственный максимум (А) при скорости развертки до 40 мВ/с, а при скорости развертки более 40 мВ/с с появлением второго максимума нарастание тока обоих максимумов заметно снижается. В этих условиях изменение $\lg I$ от $\lg V_p$ составляет: $dE/d\lg V = 0,5$.

Согласно литературным данным [17-20] появление двух максимумов на катодных вольтамперных кривых может быть связано с процессами последовательного восстановления оксидных слоев железа по реакциям:



где $x = 4 - z/2$, $y = z/2 - 1$ – стехиометрические коэффициенты, зависящие от рН раствора.

Однако изложенные в работах [17-19] суждения не отражают условия проводимых нами экспериментов, поскольку при потенциалах активного растворения железа *in situ* образуются гидроксидные соединения железа. В этих условиях реакционная способность адсорбированных на поверхности гидроксидных соединений железа будет существенно отличаться от оксидных соединений железа, образующих связи с кристаллической решеткой. Более того, оксидные соединения образуются на поверхности железа, как правило, в кислых средах, в отличие от растворов, близких к нейтральным с образованием гидроксидных соединений.

Иная точка зрения изложена в работах [20,21]. Согласно проведенным независимым измерениям (гальвано-потенциостатические, элипсометрические измерения и резистометрия) появление двух задержек потенциала обусловлено протеканием реакций: $\text{Fe(III)} \rightarrow \text{Fe(II)} \rightarrow \text{Fe(0)}$. Однако вывод о протекании представленных реакций не является однозначным, поскольку не учитывает роль состава координационной сферы при протекании последовательного электро-химического восстановления ионов железа.

Наблюдаемая трансформация максимума (А) от скорости развертки потенциала свидетельствует о сложной природе протекающих электродных реакций, которые проявляются на катодных вольтамперных кривых в виде максимумов. Нам представляется, что наиболее вероятен механизм электрохимических реакций, связанный с электровосстановлением гидроксидных форм Fe(II) до Fe(0) с разным составом внутренней координационной сферы. «Время жизни» гидроксидных соединений Fe(II) определяется параметром: массоперенос – скорость развертки потенциала.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Балакшина Е.Н., Экилик В.В. Пассивация железа и кобальта в водных и в водно-диметил сульфоксидных растворах // Защита металлов. – 1994. – Т. 10, – N 5, – С 483-485.
- [2] Сухотин А.М., Лисовая Е.В. Природа и свойства пассивирующих пленок на железе, кобальте и хrome // Итоги науки и техники, коррозия и защита от коррозии. – 1986. – Т. 12, – С 61-184.
- [3] Back W.C. In situ surface enhanced Raman spectroscopic study on the effect of dissolved oxygen on the corrosion film on low carbon steel in 0.01M NaCl solution // Electrochim. Acta. – 1986. – V. 46. – N. 215. – P. 2321-2325.
- [4] Оше Е.К., Розенфельд И.А., Дорошенко В.Г. Природа пассивного состояния и перепассивации железа по данным фотоэлектрических измерений // Защита металлов. – 1977. – Т. 12, – N 3, – С 410-413.
- [5] Bockris J.O'M. Spectroscopic observations of the nature of passivity // Corros Sci. – 1989, –V.29, – P.291-312.
- [6] Кузнецов Ю.И., Лакеев С.Г., Тимофеева П.Н., Соловьева А.Б., Тимашев С.Ф., Мисуркин П.И., Вершок Д.Б. Особенности формирования магнетитовых покрытий на углеродной стали в горячих нитратных растворах // Электрохимия. – 2000, – Т. 46, – N 10, – С. 1235-1247.
- [7] Orahowska H. An electrochemical and ellipsometric investigation of surface films growing on iron in saturated calcium hydroxide solutions with or without chloride ions // Corros Sci. – 1981. – V. 21, – N 11, – P. 735-747.
- [8] Сафонов В.А., Лапшина Е.В. О пассивации железа в водных растворах боратного буфера на основе сопоставление данных трех независимых методов // Защита металлов. – 1990. – Т. 26, – N 4, – С. 531-538.
- [9] Sato N., Kado K. Ellipsometry of the passivation film on iron in neutral solution // Electrochim. Acta. – 1971. – V. 16, – N 4, – P. 447-462.
- [10] Nikumbh A.K., aware A.D., Sayahekeor P.L. Electrical and magnetic properties of γ -Fe₂O₃ synthesized from ferrous tartaric one and half hydrate // Journal of magnetism and magnetic materials. – 1992. – V. 114, – N 2, – P. 27-34.
- [11] Bloom M.C. γ -Fe₂O₃ and the passivity of iron // Corros Sci. – 1965. – V. 5, – N 9, – P. 597-675.
- [12] Yolken H.T., Knigor J.R., Calvert J.P. Hydrogen in passive films on Fe // Corros Sci. 1981. – V. 8, – N 2, – P. 103-108.
- [13] Скуратник Я.Б., Дембровский М.А. Определение воды в пассивной пленке железа // Защита металлов. – 1970. – Т. 6, N 26, – С. 681-683.
- [14] Kudo K. Ellipsometric and radiotracer measurements of the passive oxide film on Fe in neutral solution // Corros Sci. – 1968. – V. 8, – N 11, – P.809-814.
- [15] Дуденкова А.А., Михалева М.В., Сухотин А.М. Влияние диффузии и ионизации водорода на кинетику растворения пассивного мембранного электрода // Электрохимия. – 1982. – Т. 18, – N. 9, – С. 1280-1282.
- [16] Geana D., El Miligy A.A., Lorenz W.J. Zur Anodischenauflösung von reiseisenimereichzwischenaktiven und passivenverhalten // Corr.Sci. – 1973. – V. 13, – P. 505-520.
- [17] Haruyama S., Tsuru T. Changes in the conductance of passivated iron thin films during galvanostaticcathodic reduction // Corros. Sci. – 1973. –V. 13, – N 4. – P. 275-285.
- [18] Chen C.T., Cahan B.D. Questions on the Kinetics of Evolution on Oxide-Covered Metals // J lectrochm Soc. – 1982. – V. 129, – N 1, –P 17.
- [19] Wang L., Daub K.,Qin Z, Wren C. Effect of dissolved ferrous iron on oxide film // Electrochimica Acta. – 2012. – V.78, – P. 208-217.
- [20] Szklarska-Smialowska Z., Kozlowski W. Electrochemical and Ellipsometric Investigations of Passive Films Formed on Iron in Borate Solutions: I . The Kinetics of Film Growth on Iron at Constant Anodic Potentials // J. Electrochem. Soc. – 1984. – V. 131, N 2, – P. 234-241.
- [21] Szklarska-Smialowska. Z., Kozlowski .W. Electrochemical and Ellipsometric Investigations of Passive Films on Iron in Borate Solutions: II .Cathodic Reduction of Passive Films on Iron // J. Electrochem. Soc. – 1984. – V. 131, – N 3, – P 499-505.

REFERENCES

- [1] Balakshina E.N., Ekilik V.V. Passivation of iron and cobalt in aqueous and water-dimethyl sulfoxide solutions, Zashita metallov, **1994**, 5, 483-485 (in Russ.).
- [2] Sukhotin A.M., Lisovaya E.V. Nature and properties of passivating films on iron, cobalt and chromium, Itogii nauki i tekhniki, korroziya i zashita ot korrozii, **1986**, 12, 61-184 (in Russ.).
- [3] Back W.C. Electrochemical . Acta, **1986**, 215, 2321-2325.
- [4] Oshe E.K., Rozenfeld I.A., Doroshenko V.G. The nature of the passive and repassivation state of iron according to photoelectric measurements, Zashita metallov, **1977**, 3, 410-413 (in Russ.).
- [5] Bockris J.O'M. Corrosion Science, **1989**, 29, 291-312 (in Eng.).
- [6] Kuznetsov YU.I., Lakeev S.G., Timofeeva P.N., Solov'eva A.B., Timashev S.F., Misurkin P.I., Vershok D.B. Features of the formation of magnetite coatings on carbon steel in hot nitrate solutions, Elektrokimiya, **2000**, 10, 1235-1247 (in Russ.).
- [7] Orahowska H. Corrosion Science, **1981**, 11, 735-747 (in Eng.).

- [8] Safonov V.A., Lapshina E.V. On the passivation of iron in aqueous solutions of borate buffer based on a comparison of the data of three independent methods, *Zashita metallov*, **1990**, 4, 531-538 (in Russ.).
- [9] Sato N., Kado K. *Electrochemical Acta*, **1971**, 4, 447-462 (in Eng.).
- [10] Nikumbh A.K., aware A.D., Sayahekeor P.L. *Journal of magnetism and magnetic materials*, **1992**, 2, 27-34 (in Eng.).
- [11] Bloom M.C. *Corrosion Science*, **1965**, 9, 597-675 (in Eng.).
- [12] Yolken H.T., Knigor J.R., Calvert J.P. *Corrosion Science*, **1981**, 2, 103-108 (in Eng.).
- [13] Skuratnik Ya. B., Dembrovskiy M.A. Determination of water in a passive iron film, *Zashita metallov*, **1970**, 26, 681-683 (in Russ.).
- [14] Kudo K. *Corrosion Science*, **1968**, 11, 809-814 (in Eng.).
- [15] Dudenkova A.A., Mikhaleva M.V., Sukhotin A.M. Influence of diffusion and ionization of hydrogen on the kinetics of dissolution of a passive membrane electrode, *Elektrokhimiya*, **1982**, 9, 1280-1282 (in Russ.).
- [16] Geana D., El Miligy A.A., Lorenz W.J. *Corrosion Science*, **1973**, 13, 505-520 (in Eng.).
- [17] Haruyama S., Tsuru T. *Corrosion Science*, **1973**, 4, 275-285 (in Eng.).
- [18] Chen C.T., Cahlan B.D. *Journal of the Electrochem Society*, **1982**, 1, 17 (in Eng.).
- [19] Wang L., Daub K., Qin Z., Wren C. *Electrochemical Acta*, **2012**, 78, 208-217 (in Eng.).
- [20] Szklarska-Smialowska Z., Kozlowski W. *Journal of the Electrochemical Society*, **1984**, 2, 234-241 (in Eng.).
- [21] Szklarska-Smialowska Z., Kozlowski W. *Journal of the Electrochemical Society*, **1984**, 3, 499-505 (in Eng.).

ӨОЖ: 620.197; 541.13.

В.Н. Стацюк, Л.А. Фогель, С. Айт, А. Болд

Д.В. Сокольский атындағы Жанармай, катализ және электрохимия институты, Алматы қ., Қазақстан

ТЕМІРДІҢ БЕЛСЕНДІ ЕРУ ПОТЕНЦИАЛДАРЫ АУМАҒЫНДА ЖҮРЕТІН ЭЛЕКТРОДТЫҚ ПРОЦЕСТЕР

Аннотация. Циклді вольтамперометриялық әдіспен дискілі темір (Ст.3) электродында 0,3 М Na₂SO₄ ерітіндісінде темірдің активті еру потенциалдары аумағындағы түзілген анодтық реакция өнімдерінің электрохимиялық белсенділігі анықталынды. Катодты вольтамперлі қисықтардағы екі максимумның пайда болуы темірдің оксидты қабаттарының ретті тотықсыздану пронестерімен байланысты болуы мүмкін екендігі көрсетілді. Темірдің оксидті қосылыстарының тотықсыздану өнімдеріне ерітіндінің рН мәні, бастапқы потенциал, потенциал беру жылдамдығы және дискілі электродты айналдыру жылдамдықтарының әсері зерттелінді. Алынған тәжірибелік мәліметтер негізінде никлді вольтамперлік қисықтардың катодты бөлігінде токтың катодты максимумдардың пайда болуы потенциал беру жылдамдығымен анықталатындығы жөнінде қорытынды жасалынды. Потенциал беру жылдамдығы 10 мВ/с болған кезде катодты қисықтарда токтың бір ғана максимумы пайда болса, ал потенциал беру жылдамдығы жоғары ($V_p > 30$ мВ/с) болған кезде токтың айқын көрінетін екі максимумы пайда болады. Токтың мұндай максимумдарының пайда болуы әртүрлі ішкі координациялық сфералары бар темірдің (II) гидроксидті қосылыстарының темір (0) ға дейінгі электрототықсыздануымен байланысты болатындығы қорытындыланады.

Түйін сөздер: темір электроды, вольтамперометрия, бастапқы потенциал, потенциал беру жылдамдығы, рН, темірдің гидроксидті қосылыстары.