

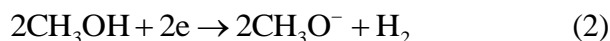
WPLYW RODZAJU ROZPUSZCZALNIKA NA ANODOWE ROZTWARZANIE ŻELAZA

1. WSTĘP

Badania własności elektrochemicznych żelaza w alkoholach mają duże znaczenie praktyczne i poznawcze. Alkohole są szeroko stosowanymi rozpuszczalnikami oraz surowcami w syntezie chemicznej. Metanol, najprostszy z alkoholi znajduje również zastosowanie jako paliwo w ogniwach paliwowych natomiast odwodniony etanol w mieszaninie z benzyną używany jest jako paliwo silnikowe. Poznanie mechanizmu anodowego roztwarzania żelaza oraz poznanie produktów anodowego roztwarzania jest ważne dla nauki o korozji i inżynierii materiałowej. W bezwodnych rozpuszczalnikach zjawisko pasywacji jest ograniczone [1-7], natomiast obserwuje się inhibitowanie procesu korozji przez adsorpcję rozpuszczalnika oraz silny wpływ struktury metalu na procesy korozji [8].

Badania polaryzacyjne żelaza w bezwodnym metanolowym roztworze HCl wykazują brak przejścia aktywno-pasywnego. Kwas chlorowodorowy blokuje tworzenie się warstwy pasywnej na powierzchni próbki oraz przyspiesza proces anodowego roztwarzania [9]. Badania Sakakibara i zespołu [10] wykazały, że żelazo spasywowane na powietrzu zachowuje własności pasywne w bezwodnym metanolowym roztworze LiClO₄, podczas gdy żelazo bez warstwy tlenkowej (przygotowane w suchym argonie) koroduje w tych samych warunkach, lecz szybkość korozji maleje z czasem wskutek wytworzenia warstwy metoksydanu żelaza [10].

Kawai i współpracownicy [11] na podstawie badań korozji w metanolowych roztworach nadchloranu litu przedstawili mechanizm korozji żelaza na który składa się anodowa reakcja roztwarzania żelaza i katodowa reakcja redukcji metanolu. Gęstość prądu korozyjnego żelaza w CH₃OH – 0.1 M LiClO₄ wg autorów jest bardzo niska z uwagi na pokrycie powierzchni metalu warstwą składającą się z metoksydanu żelaza i tlenku [11].

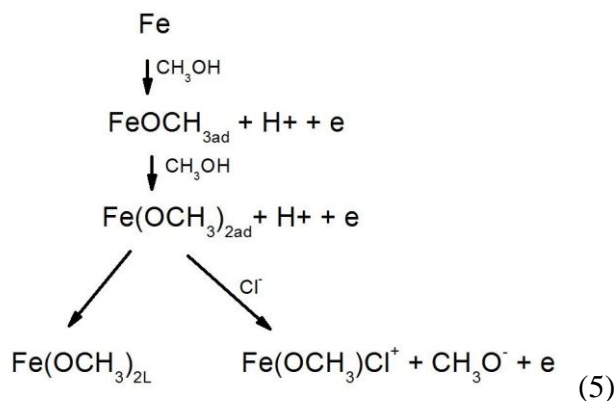


¹ Dr inż. Maria STAROWICZ,
- Katedra Chemii i Korozji Metali, Wydział Odlewnictwa AGH

² prof. Dr hab. Jacek BANAS,
- Katedra Chemii i Korozji Metali, Wydział Odlewnictwa AGH



Naszym zdaniem [12] warstewka typu FeO nie jest warstwą stabilną i nie stanowi dobrej ochrony przed korozją. W pracy [12] autorzy proponują mechanizm tworzenia powierzchniowej warstwy anodowej w bezwodnym metanolu w obecności anionów o słabych właściwościach kompleksujących (roztwór CH₃OH – LiClO₄) oraz z dodatkiem anionów chlorkowych – anionów silnie adsorbujących się na powierzchni metalu oraz silnie kompleksujących żelazo:



2. CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA

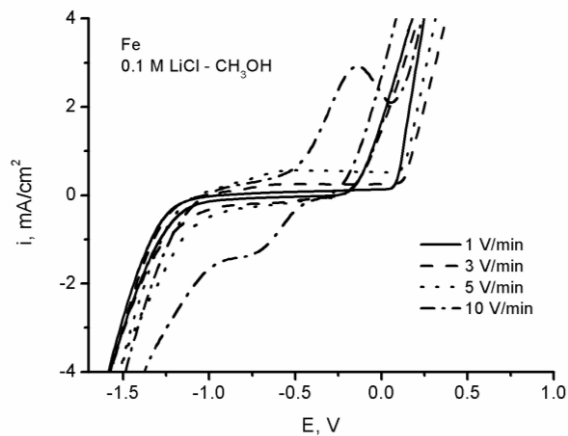
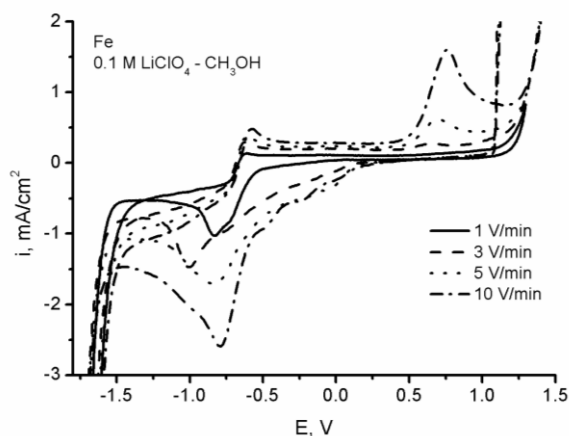
Pomiary przeprowadzono na elektrodach wykonanych ze spektralnie czystego żelaza (99.999%). Próbka w kształcie dysku o powierzchni 0.5 cm² była wprasowanego w oprawki teflonowe. Badania elektrochemiczne prowadzono w alkoholowych roztworach 0.1 M LiClO₄ i 0.1 M LiCl.

Pomiary elektrochemiczne wykonano przy pomocy potencjostatu AutoLab PGSTAT 30. Wszystkie badania prowadzono w roztworach odpowietrzanych argonem w temperaturze 20°C. Elektroda odniesienia była elektroda chlorosrebrna w roztworze alkoholowym.

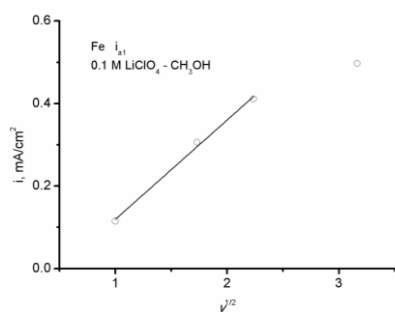
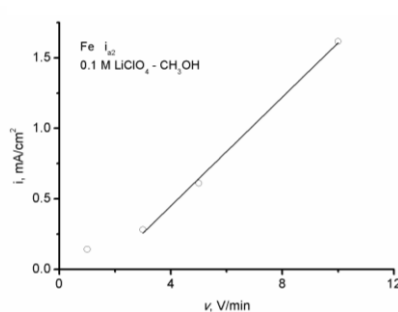
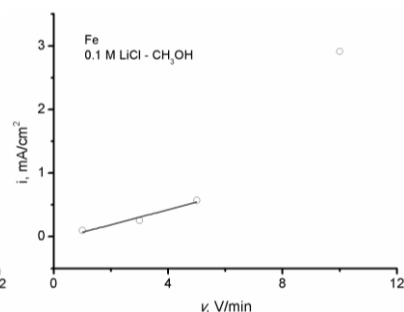
Krzywe wykonane w kolejnych przebiegach wykazywały dobrą powtarzalność. Na omawianych wykresach polaryzacyjnych pokazano trzeci przebieg (skan) wykonany na elektrodzie aktywowanej zarówno w zakresie katodowym jak i anodowym.

2. Własności anodowe żelaza w metanolowych roztworach LiClO₄ – LiCl

Rysunki 1 i 2 ilustrują krzywe polaryzacyjne w roztworach 0.1 M LiClO₄ – CH₃OH oraz 0.1 M LiCl – CH₃OH.



Rys. 1 Krzywe polaryzacyjne Fe w 0.1 M LiClO₄ – Rys. 2 Krzywe polaryzacyjne Fe w 0.1 M LiCl –

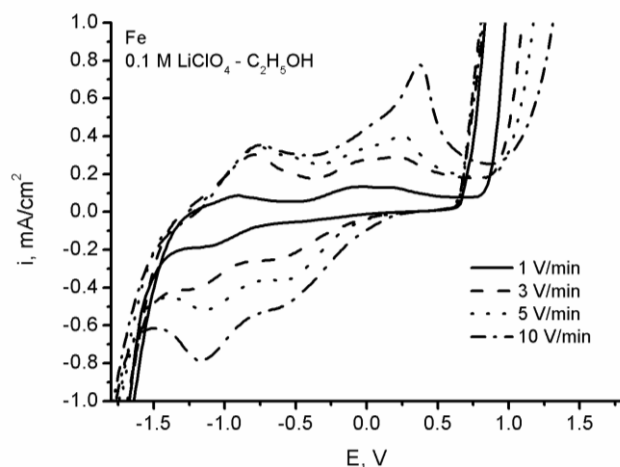
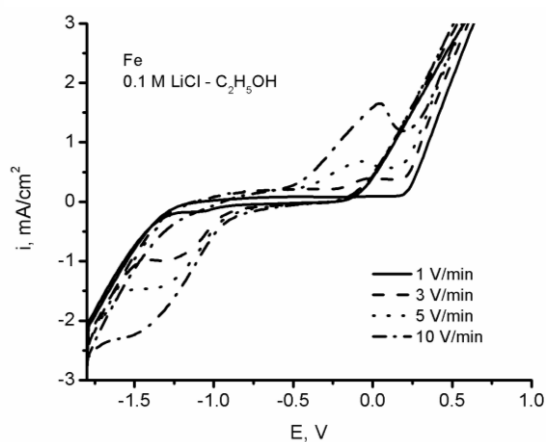
CH₃OHRys. 3 Wpływ szybkości przemieszczania na i_{a3} w roztworze 0.1 M LiClO₄ – C₂H₅OHCH₃OHRys. 4 Wpływ szybkości przemieszczania na i_{a4} w roztworze 0.1 M LiClO₄ – C₂H₅OHRys. 5 Wpływ szybkości przemieszczania na i_a w roztworze 0.1 M LiCl – C₂H₅OH

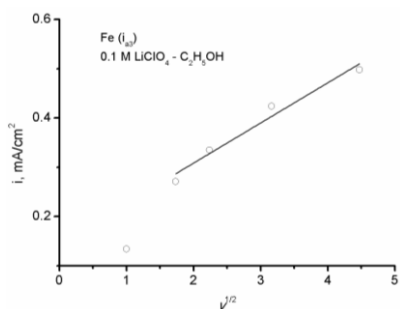
Anodowe roztrawianie żelaza w nadchloranie litu jest inhibitowane w szerokim zakresie potencjału. Krzywe voltamperometryczne posiadają charakterystyczne piki anodowe i katodowe odpowiadające tworzeniu i redukcji związków Fe²⁺ i Fe³⁺. Pierwszy pik anodowy i_{a1} ma charakter dyfuzyjny, rys.3, natomiast i_{a2} ma charakter adsorpcyjny, rys. 4. Powyżej potencjału około 1,2 V obserwowana jest aktywacja powierzchni elektrody i silne roztrawianie powierzchni żelaza, mające w początkowej fazie charakter lokalny (histereza na krzywej polaryzacji). Aniony chlorkowe, rys.2 stymulują aktywację powierzchni elektrody (zawężają zakres pasywny) i zakres stabilności produktu powierzchniowego odpowiada tworzeniu związku Fe²⁺, widoczny pik ma charakter adsorpcyjny, rys.5.

3. Własności anodowe żelaza w etanolowych roztworach LiClO₄ – LiCl

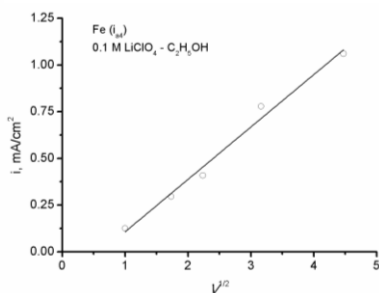
Rysunki 6 i 7 przedstawiają krzywe polaryzacji żelaza w 0.1 M LiClO₄ – C₂H₅OH oraz 0.1M LiCl – C₂H₅OH. Kształt krzywych jest analogiczny do badanych wcześniej roztworów metanolowych [12]. Dla roztworów nadchloranowych można wyróżnić cztery piki na krzywych anodowych. Dwa w obszarze stabilności produktów powierzchniowych Fe(II) w zakresie potencjałów -1.0 do -0.5 V, oraz dwa wyraźniejsze w obszarze stabilności produktów powierzchniowych Fe(III) w zakresie potencjałów -0.5 do 0.5 V. Oba piki w zakresie tworzenie Fe(III) mają charakter dyfuzyjny; świadczy o tym liniowa zależność gęstości prądu od szybkości przemieszczania, rys. 8 i 9.

W roztworze LiCl występuje jeden pik anodowy o charakterze adsorpcyjnym, rys.10.

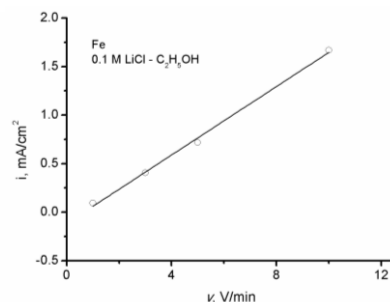
Rys. 6 Krzywe polaryzacyjne Fe w 0.1 M LiClO₄ – C₂H₅OHRys. 7 Krzywe polaryzacyjne Fe w 0.1 M LiCl – C₂H₅OH



Rys. 8 Wpływ szybkości przemiałania na i_{a3} w roztworze 0.1 M $\text{LiClO}_4 - \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$



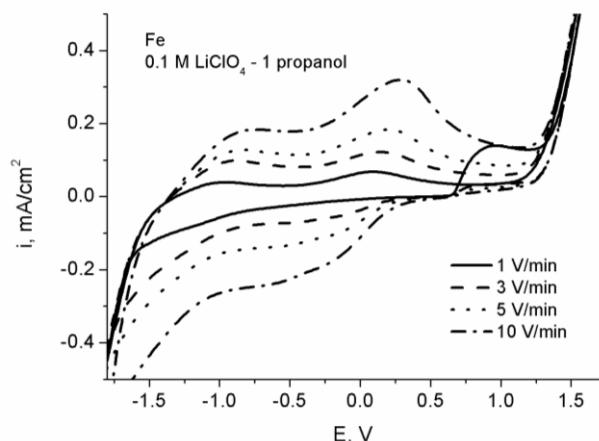
Rys. 9 Wpływ szybkości przemiałania na i_{a4} w roztworze 0.1 M $\text{LiClO}_4 - \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$



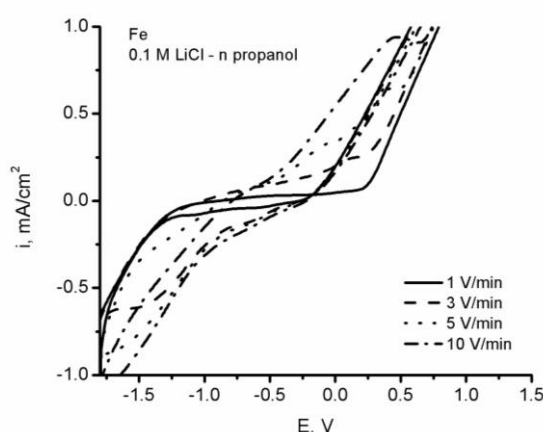
Rys. 10 Wpływ szybkości przemiałania na i_a w roztworze 0.1 M $\text{LiCl} - \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$

4. Własności anodowe żelaza w n-propanolowych roztworach $\text{LiClO}_4 - \text{LiCl}$

Krzywe anodowe żelaza w roztworach propanolowych wykazują mniejsze prądy anodowe co wiąże się z mniejszą zdolnością solwatacyjną rozpuszczalnika.

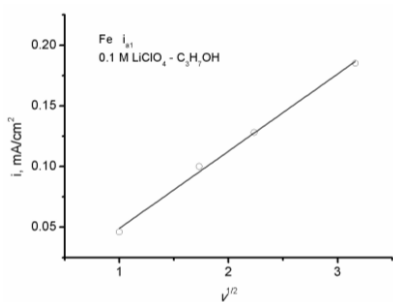


Rys. 11 Krzywe polaryzacyjne Fe w 0.1 M $\text{LiClO}_4 - \text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$

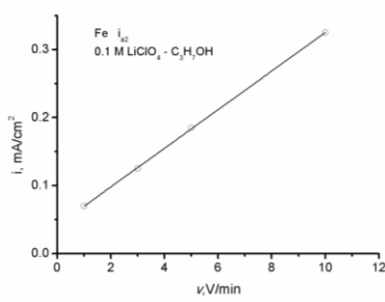


Rys. 12 Krzywe polaryzacyjne Fe w 0.1 M $\text{LiCl} - \text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$

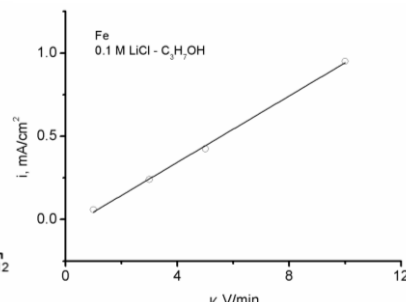
Charakter krzywych polaryzacyjnych oraz wpływ jonów chlorkowych jest analogiczny jak w poprzednio badanych roztworach alkoholowych (metanolu i etanolu) co ilustrują diagramy polaryzacyjne pokazane na rys. 11 i 12. Podobnie jak w metanolu pierwszy pik anodowy ma charakter dyfuzyjny a drugi adsorpcyjny, rys. 13 i 14. W roztworze chlorków podobnie jak w metanolu i etanolu pik ma charakter adsorpcyjny, rys. 15.



Rys. 13 Wpływ szybkości przemiałania na i_{a1} w roztworze 0.1 M $\text{LiClO}_4 - \text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$



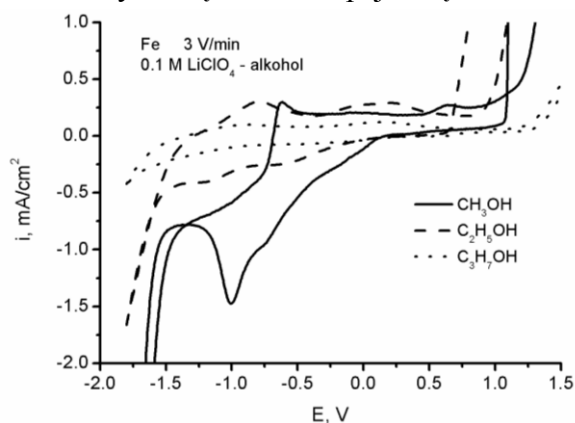
Rys. 14 Wpływ szybkości przemiałania na i_{a2} w roztworze 0.1 M $\text{LiClO}_4 - \text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$



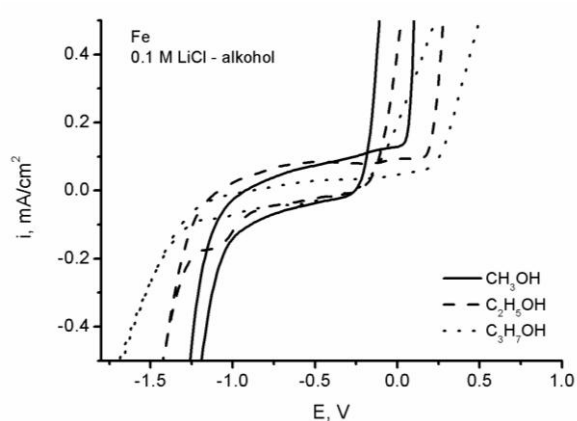
Rys. 15 Wpływ szybkości przemiałania na i_a w roztworze 0.1 M $\text{LiCl} - \text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$

5. Wpływ rozpuszczalnika na anodowe roztwarzanie żelaza.

Na rysunkach 16 i 17 przedstawiono wpływ alkoholu w roztworze 0.1 M LiClO₄ i 0.1 M LiCl. Żelazo najłatwiej i najszybciej rozpuszcza się w alkoholach w obecności jonów chlorkowych. Długość łańcucha węglowego w alkoholach istotnie wpływa na proces anodowy. Związane jest to z adsorpcją rozpuszczalnika na powierzchni próbki. Im dłuższy łańcuch tym większa adsorpcja cząsteczek alkoholu.



Rys. 16 Wpływ alkoholu na krzywe polaryzacyjne Fe w LiClO₄



Rys. 17 Wpływ alkoholu na krzywe polaryzacyjne Fe w LiCl

Wnioski:

Anodowe zachowanie żelaza we wszystkich alkoholach zawierających 0.1 M LiClO₄ przebiega podobnie. Można wyróżnić obszar tworzenia Fe(II) i Fe(III), gdzie pierwszy z nich jest adsorpcyjny a drugi dyfuzyjny. W alkoholowych roztworach LiCl, aniony chlorkowe zawężają obszar pasywny do obszaru tworzenia Fe(II) który ma charakter adsorpcyjny.

Rodzaj alkoholu istotnie wpływa na proces anodowego roztwarzania żelaza. Im dłuższy łańcuch węglowy alkoholu tym cząsteczka mocniej adsorbuje się na powierzchni i potencjał przebiccia jest wyższy.

Literatura

- [1] J. Banas, Z Phys Chem **262**, 6 (1982) 1105
- [2] J. Banas, Electrochim Acta **27**, 8 (1982) 1141
- [3] J. Banas, Mat Sci Forum **185-188** (1995) 845
- [4] P.L. de Anna, Corr Sci **25**, 1 (1985) 43
- [5] F. Bellucci, C.A. Farina, G. Faita, Electrochim Acta **26** (1981) 731
- [6] E. Heitz, Adv Corr Sci Technol **4** (1974)
- [7] C.S. Brossia, E. Gileadi, R.G. Kelly, Corr Sci **37**, 9 (1995) 1455
- [8] J. Banaś, B. Stypuła, K. Banaś, J. Światowska-Mrowiecka, M. Starowicz, U. Lelek-Borkowska, J. Solid State Electrochem. **13** (2009) 1669-1679
- [9] S. Sternberg, V. Branzoi, Electrochim. Acta, **29** (1984) 15
- [10] M. Sakakibara, N. Saito, H. Nishihara, K. Aramaki, Corr. Sci. **34** (1993) 391
- [11] T. Kawai, H. Nishihara, K. Aramaki, Corr. Sci. **37** (1995) 823
- [12] M. Starowicz, K. Banaś, J. Banaś, Ochrona przed korozją, **11** (2009) 543

Opracowano w ramach pracy nr 10.10.170.358 zad.1