

TARTU ÜLIKOOL
Loodus- ja Tehnoloogiateaduskond
Keemia Instituut

SIXTEN HINNOV

**HALOGENIIDIOONIDE MÕJU NIKLI
KORROSIOONILE PERKLOORHAPPE LAHUSES**

Magistritöö

Juhendaja: emeriitprofessor Jüri Tamm.

Tartu, 2010

SISUKORD

1. SISSEJUHATUS.....	3-4
2. KIRJANDUSE ÜLEVAADE.....	5
2.1. Metallide anoodne lahustumine.....	5
2.1.1. Anoodse lahustumise energetika ja kineetika.....	5
2.1.2. Metalli anoodse lahustumise mehhanismid.....	6-8
2.2. Raua anoodne lahustumine happelises lahuses.....	8-9
2.3. Nikli anoodne lahustumine happelises lahuses.....	9-11
3. EKSPERIMENTAALNE OSA.....	12
3.1. Aparatuur.....	12
3.1. Elektrokeemiline rakk ja elektrodid.....	12
3.3. Kasutatud reaktiivid ja lahused.....	12
3.4. Katsete läbiviimine.....	13-14
3.5. Tulemused ja arutelu.....	14-32
4. KOKKUVÕTE.....	33-34
5. SUMMARY: The effect of halide ions on nickel corrosion in perchloric acid solution	35-36
6. KASUTATUD KIRJANDUS.....	37-39
7. LISAD.....	40

1. Sissejuhatus

Enamik korrosiooninähtustest on elektrokeemilise olemusega. Korrosioon koosneb kahest või enamast elektrodireaktsioonist: metalli oksüdeerumisest (anoodne reaktsioon) ja oksüdeeriva elemendi redutseerumisest (katoodne reaktsioon). Selleks, et mõista korrosioonireaktsioone, peab uurima katoodsete ja anoodsete reaktsioonide elektrokeemilist termodünaamikat ja kineetikat. Näiteks tsingi korrosioon happelises keskkonnas toimub järgmise summaarse reaktsiooni kohaselt [1,2,3,11,12] (võrrand 1.1):



See reaktsioon sisaldab endas anoodset ja katoodset osareaktsiooni (võrrandid 1.2-1.3):



Korrosiooni ulatus sõltub mõlema osareaktsiooni elektrodide kineetikast. Põhimõtteliselt saab seda ennustada, kui on teada kõik anoodsete ja katoodsete osareaktsioonide elektrokeemilised parameetrid. Vastavalt Faraday seadusele on lineaarne sõltuvus metalli lahustuvuse määra igal potentsiaalil (v_M) ja anoodse osareaktsiooni metalli lahustumise voolutiheduse ($i_{a,M}$) vahel [4,5,6,8] (võrrand 1.4):

$$v_M = i_{a,M} / nF \quad [1.4]$$

Selles võrrandis on n laengu number (dimensioonitu), mis viitab kui palju vahetatakse elektrone lahustumisereaktsioonis ja F on Faraday konstant, $F = 96485 \text{ C/mol}$. Välise polarisatsiooni puudumisel omastab metall kokkupuutes oksüdeeriva elektrolüüdi keskkonnaga spontaanselt kindla potentsiaali, mida kutsutakse korrosiooni potentsiaaliks (E_{cor}). Osaline anoodne voolutihedus korrosioonipotentsiaalil on võrdne korrosiooni voolutihedusega (i_{cor}). Seega võrrand muutub [1,2] (võrrand 1.5):

$$v_{M(E=E_{\text{cor}})} = v_{\text{cor}} = i_{\text{cor}} / nF \quad [1.5]$$

Korrosioonipotentsiaal on alati vastavate anoodsete ja katoodsete osareaktsioonide tasakaalu potentsiaalide vahel. Selle täpne väärtus on määratud osareaktsioonide kineetikaga.

Nikli korrosiooni vesilahustes on uuritud palju. Uuringud on seotud nikli ja niklisulamite, näiteks roostevabad terased ja messingid, kõrge tehnoloogilise tähtsusega ja samuti teaduslikel eesmärkidel saamaks aru nikli korrosioonist. Nikkel on hästi sepistatav, peab hästi vastu korrosioonile ja säilitab oma mehhaanilised ja füüsikalised omadused kõrgetel ja madalatel temperatuuridel. Siiski on nikli ja tema sulamite kasutamisel ka probleeme.

Nikliallergia on nähtus, mis on muutunud tõsisemaks viimasel ajal odavate ja ilusate ehete niklisisalduse tõttu. Umbes 8% rahvastikust arvatakse olevat allergilised niklile. Tegelikult ei ole nikliallergia põhjustatud nikli enda tõttu, vaid nikli soolade, mis tekivad higistamisel kontaktis ehetega või kelladega, mis sisaldavad niklit. See nähtus on alati seotud vastava objekti korrosiooniga. Allergia võib esineda erinevas ulatuses. Mõnedel inimestel esineb dermatiit (kutsutakse ka ekseemiks) juba põgusal kokkupuutel niklit sisaldava esemega, samal ajal võib teistel allergia peale mitut aastat kontakti nikliga välja lüüa. Mõnikord on allergia seotud asjadega, mis sisaldavad niklit, kuid tihti pole ilmset põhjust. Arvatakse, et ka mõnel juhul on allergia tingitud toidust [3-6]. Seega on nikli korrosioonil lisaks tehnilisele ka meditsiiniline aspekt.

Käesoleva töö eesmärgiks on uurida nikli korrosiooni perkloorhappe lahuses ja halogeniidioonide mõju sellele.

2. KIRJANDUSE ÜLEVAADE

2.1. Metallide anoodne lahustumine

Anoodne lahustumine on metalli pinna aatomite elektrokeemiline oksüdeerumine, mille tulemuseks on metalli katioonide vabanemine elektrolüüti. Lisaks metallide korrosioonile on anoodsele lahustumisele tähtis roll erinevates tehnikavaldkondades: primaarsete ja sekundaarsete akude negatiivsed elektroodid, metallide elektropoleerimine, anoodid elektrokeemilises sadestamises, katoodne metallide kaitse jne. Materjali anoodne lahustumine mängib kesksel rollil korrosioonis. Anoodne lahustumine on materjali otsene lagunemine [1,2,3,7,8,11,14].

2.1.1. Anoodse lahustumise energeetika ja kineetika

Anoodne lahustumine on oma olemuselt kristallivõre lagundamine. Sellisena saab teda käsitleda kui kristalli-auru tasakaalu. Vastavalt sellele lähendusele lahustumise Gibbsi vaba energia oleks võrdne sublimatsioonienergiaga W_k või vastastikuse toime energiaga W_i esimeste naabruses olevate aatomite vahel korrutatuna selliste aatomite arvuga pinnas. Näiteks 6 tahksentreeritud kuublike kristalli heksagonaalses kompaktses tasandis. Siiski saab see olla vaid umbkaudne lähendus, sest peab arvestama ka ionisatsioonienergiat, hüdratsioonienergiat, kompleksi moodustumise energiat erinevate ligandidega jne. Kaugel tasakaaluolekust annab lahustumine pöördumatuid polarisatsioone, mida arvestatakse klassikalistes ülepinge teooriates. Näiteks laengu ülekanne ja difusioon [1,2].

Anoodset lahustumist on pikka aega vaadatud, kui pöörduvat protsessi metall – metalli iooni piirpinnal [1-3]. Vastavalt, otsesed (metalli oksüdeerumine ja kristalli lahustumine) ja pöörduvad (metalli katiooni redutseerumine ja kristalli kasv) protsessid peavad olema saavutatud läbi samade tingimuste isegi mikrotasandil [12]. Kuid alati pole see võimalik isegi mitte klassikalistes tasakaalu oleku näidetes. Tasakaaluoleku seisukohalt saab anoodsele lahustumisele rakendada kristallisatsiooni teooriat. Kuna korrosioon on pöördumatu protsess, siis puudub mõte rakendada tasakaalu printsiipe. Tasakaaluoleku lähenduse peab piiritlema vaid ennustuslikuks, põhinedes termodünaamilistele andmetele (oksüdatsioonireaktsiooni vaba entalpia), milles võib leida oksüdatsioonistaadiumite ja keemilise ühendi moodustumise entalpiaid. Tulemusi esitatakse faasidiagrammides. Kõige tuntumad on Porbaix diagrammid [1].

Anoodne lahustumine kulgeb läbi pinna aatomite ja lahuse liikmete (lahusti molekulid ja ioonid) vaheliste keemiliste sidemete moodustumise ning seetõttu ei saa kirjeldada ülilihtsustatud pinnaaatomite vaakumiionisatsiooni teooriaga. Enamiku uurimiste eesmärgiks on olnud nende liikmete identifitseerimine, mis moodustuvad kristalli pinnal ja nende reaktsioonimehhanismi kineetilisele rollile [1,9,15].

2.1.2. Metalli anoodse lahustumise mehhanismid.

Mehhanismid, mis kirjeldavad anoodset lahustumist, peavad arvesse võtma järgmisi aspekte:

1. Ühe või mitme elektroni ülekanne elektroodile.
2. Kineetika sõltuvus elektroodi potentsiaalst ja lahuse koostisest.
3. Elektroodi struktuuri rolli peegeldatuna kristallograafilisest orientatsioonist ning aktiivsete kohtade iseloomust ja pinnatihedusest atomistlikul tasandil.

Esimesel silmapilgul tundub, et gaasifaasi ja pinna katalüüs heterogeenne kineetika on sarnased. Tegelikult on situatsioon keerulisem, kuna adsorbeeruvate osakeste ja pinna vahelisi interaktsiooni on vedeliku faasis rohkem, kui lihtsas gaasifaasis. Samuti muutub pind pidevalt, kui metall lahustub. Selle tulemusena paljastuvad uued aatomid lahusele. Aatom, mis eraldub kristallist, võib moodustada uue keemilise sideme naabruses oleva aatomiga või minna katioonina lahusesse. Need kaks protsessi on võetud aluseks raua lahustumise teooria välja töötamisel – katalüütiline mehhanism ja mittekatalüütiline ehk järjestikune mehhanism, milles on kaks järjestikust laengu ülekannet.

Välja on töötatud kolm erinevat teooriat metalli anoodse lahustumise korral [1,2,11,13] (võrrandid 2.1-2.6)

1. Vee-ligandi mehhanism:



2. Hüdroksü-ligandi mehhanism:



3. Aniooni-ligandi mehhanism:

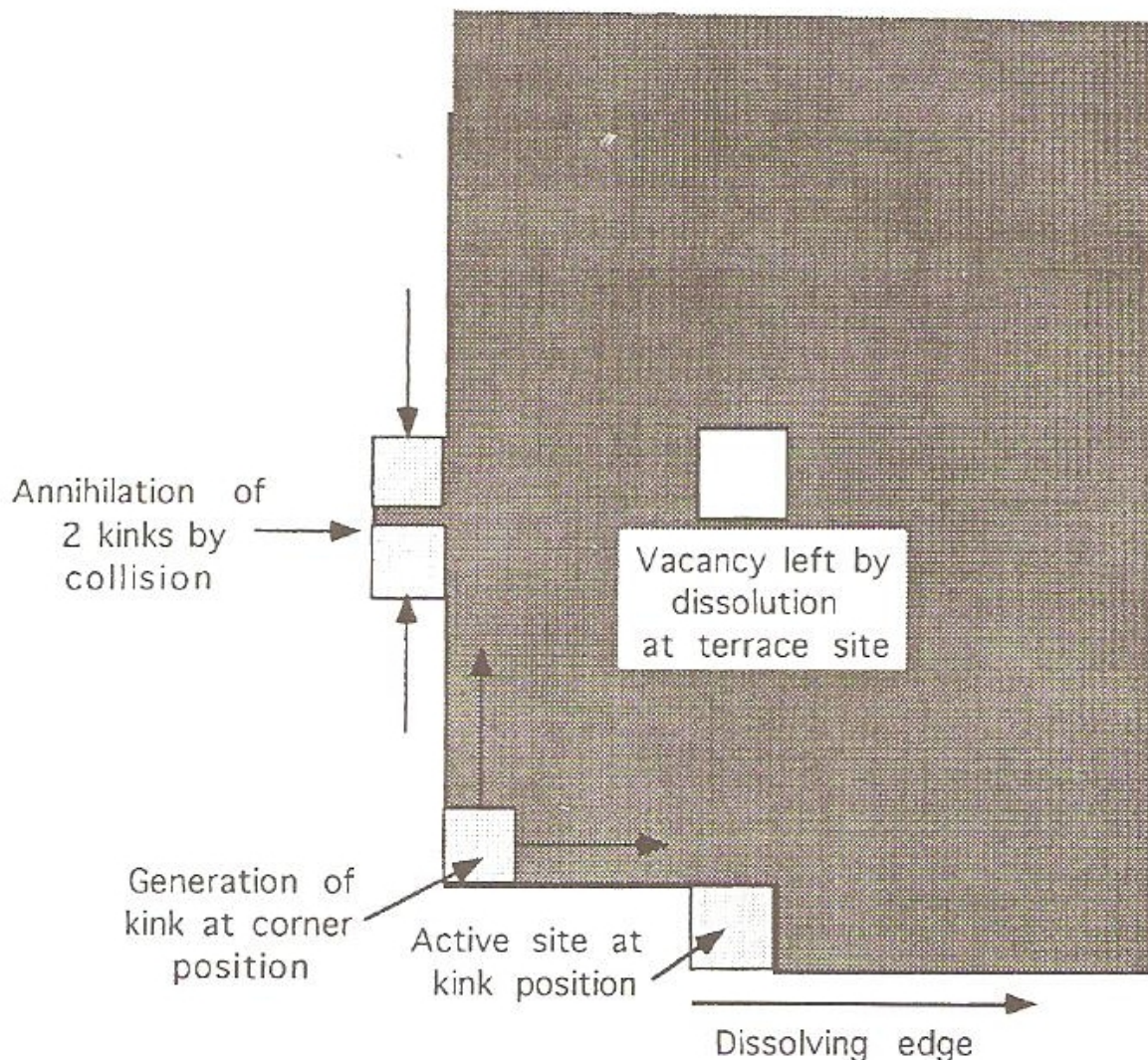


Hüdrosü-ligand MOH_{ads} on eelkäijaks konkureerivatele eelpassivatsiooni ja passivatsioonistaadiumitele. Järgmised mehhanismid on enim postuleeritud (võrrandid 2.7-2.9):



Korrosioon on tugevasti mõjutatud materjali metallurgilisest olekust. Protsessid, mis mõjutavad metallurgilist olekut on näiteks: külmtöötlemine, karastamine, osakeste suurus jne. On tehtud vaid väheseid katseid, et arvestada seda mehhanismide uurimises. Katoodset protsessi on vaadeldud vaid kristalli kasvu seisukohast kui faaside üleminekut metall-gaas süsteemis. Anoodset lahustumist on kontrastiks põhiliselt arvestatud elektrokeemilise kineetika vaatenurgast. Lorenz on palju uurinud seda valdkonda. Ta on väitnud mitmetes töödes, et raua lahustumise katalüütiline mehhanism on soodustatud tugevasti aktiivsel materjalil. Tegemist on siis rauaga, millel on ebakorrapärasusi ja dislokatsioone, mis on tingitud külmast töötlemisest. Järjestikune mehhanism leiab vastupidiselt aset eelistatult passiivsetel, karastatud või monokristalli näidistel [1,2].

Heusler on tõlgendanud FeOH katalüütilist rolli katalüütlises mehhanismis. Vastavalt sellele mudelile FeOH on seostatud kristalli aatomiga lahustuva metalli pinnal. Kui üks aatom eemaldatakse sellisest positsioonist, siis aktiivne koht lahustumise jaoks viiakse üle järgmise aatomi äärele. Teiste sõnadega FeOH ise regenereerub ja talle saab viidata kui katalüsaatorile. Tema ainus olemus on paljude aatomite lahustamine. Joonis 4 näitab skemaatiliselt kahedimensionaalset kristalli. Jooniselt on näha aktiivse osa nihet ühelt aatomilt teisele. Võre sõlmpunktide hävitamine leiab aset läbi vastasmärgiliste võre sõlmpunktide kollisiooni ja uute võresõlmpunktide genereerimine toimub nurga positsioonis [1].



Joonis 1. Oluliste kristallograafiliste kohtade määramine anoodses lahustumises. Skemaatiline kahedimesnionaalne pilt võresõlmedest astmetel (äärtel), nurkade ja terrasside kohtadel.

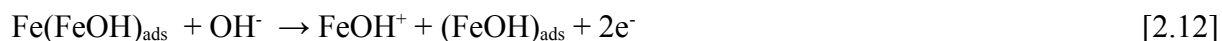
2.2. Rauda anoodne lahustumine happelises lahuses.

Rauda anoodset lahustumist on uuritud paljudes töodes viimase neljakümne aasta jooksul. Kõik reaktsioonimehhanismid baseeruvad sellele, et lahustumise määr suureneb allpool passiveerumisprotsesside potentsiaale. Näiliselt lubamatute hüdroksüülionide osavõtt reaktsioonist nendel madalatel pH väärtustel on seletatav siirdemetallide tugeva dissotsiatsiooni võimega vees. Seda kinnitavad eksperimendid rauaga ultrakõrges vaakumis [1]. Selgitavad mehhanismid saavad alguse hüdrolüüsi reaktsioonist tasakaaluolekus (võrrand 2.10):

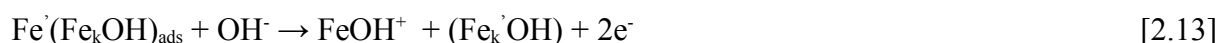


nii arvestatakse järgneva lahustumise etapi pH sõltuvust. Mehhanismid erinevad teineteisest lahustumise etappide loomu poolest, mis viib lahustuva kahevalentse ioonini.

$(\text{FeOH})_{\text{ads}}$ siseneb katalüütilise lahustumise tsükklisse, mille lõpus $(\text{FeOH})_{\text{ads}}$ regenereeritakse ja Fe lahustatakse kui (FeOH^+) , vastavalt katalüütilisele mehhanismile (võrrandid 2.11-2.12):



Katalüütiline mehhanism ei ole kooskõlas lainemehhaanikaga, kuna kaks elektroni kantakse üle ühes etapis. Kui võre sõlmpunktist liigub Fe_k üle järgmise aatomi Fe' juurde lahustumise piirpinnas, siis on selgelt näha, et need kaks elektroni ei ole kantud üle ühe ja sama raua aatomi juurest (võrrand 2.13):



Vastavalt järjestikulisele mehhanismile astub $(\text{FeOH})_{\text{ads}}$ mittekatalüütilisesse ühelektroni ülekandesse, milles ta oksüdeeritakse $(\text{FeOH})^+$ (võrrand 2.14):



Lõpuks eeldatakse, et $(\text{FeOH})^+$ reageerib lahuse prootonitega (võrrand 2.15):



2.3. Nikli anoodne lahustumine happelises lahuses

Nikli anoodne lahustumine on tüüpiline heterogeenne reaktsioon, mis toimub metall/lahus piirpinnal. Selle ulatus sõltub reagentide pindkontsentratsioonist ja aktiivsete kohtade olemasolust metalli pinnal. Reagentide adsorptsioon, sealhulgas tekkinud vesiniku adsorptsioon, on tähtis määramaks reaktsiooni kineetikat. Nikli pind happelistes lahustes on eelkõige kaetud veemolekulidega ja väiksemal hulgal ka vesinikuioonidega. Eeldatakse, et oksoanioonid nagu SO_4^{2-} [17,33-35] on samuti adsorbeerunud nikli pinnal. Teisalt, perklooraatioonide kihi moodustumine on ebatõenäoline nikli pinnal, kuna ClO_4^- [28] ei adsorbeeru metalli pinnal ja ei anna kompleksi Ni^{2+} -ga. Halogeniidioonid avaldavad olulist mõju nikli korrosioonile.

J. Postlethwaite ja L. Freese uurisid halogeniidioonide mõju puhta nikli anoodsele lahustumisele 0.1 N deaereeritud H_2SO_4 lahuses ja märkasid, et halogeniidioonid kiirendavad lahustumist aktiivses olekus ja võivad lõhkuda passiivse oksiidikihi, nii et metallile tekib pittingkorrosioon [19]. S. Rehim, S. Wahaab ja E. Maguid uurisid halogeniidioonide mõju nikli anoodsele lahustumisele 0.1 M, 0.75 ja 1 M H_2SO_4 lahustes. Nikli elektroodid poleeriti mehhaaniliselt. Nad selgitasid, et nikli anoodse lahustumise kõverad on keeruline nähtus. Aktiivse oleku alal võib olla üks või kaks voolutiheduse maksimumi. Esimene maksimum tekib nikli anoodse oksüdatsiooni tõttu, andes kompleksi NiOH^+ metalli pinnal. Teine maksimum võib olla tingitud otsesest NiO moodustumisest nikli pinnal. Kui pind on täielikult kaetud tiheda passiivse kihiga, siis voolutihedus langeb järsult, viidates primaarset passivatsiooni. Madalamatel halogeniidi kontsentratsioonidel on inhibeeriv toime anoodsele lahustumisele. Peale spetsiifilist kontsentratsiooni halogeniidid nihutavad aktiivse/passiivse ülemineku rohkem negatiivsetele väärtustele. Adsorbeerunud anioonid takistavad metalli aatomite igasugust reaktsiooni vee dipoolidega või OH^- ionidega, vahetades viimased välja ja kattes ise metalli pinna. Nende anioonide inhibeerivad omadused vähenevad sellises järjekorras: $\text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^-$ [18]. Teistsugused tulemused saadi G. Burstein and G. Wright'i töös [21], kes uurisid nikli anoodse lahustumise kineetikat happelises bromiidi ja jodiidi lahuses. Lahustumise ulatust ei mõjutanud oluliselt madalamad halogeniidi kontsentratsioonid eelpassiivse kihi olemasolu tõttu. Kõrgematel halogeniidide kontsentratsioonidel eelpassiivne koht eemaldus ja algas aktiivne lahustumine. Reaktsioon oli esimest järku Br^- korral, nulljärku I^- korral ja sõltumatu pHst, kui $\text{pH} < 2$. F. Said jt. [20] kasutasid elektrokeemilisi tehnikaid, selleks et uurida halogeniidioonide mõju nikli korrosioonile 1 M väävelhappe keskkonnas. Pärast ühe tunnilist polariseerimist märkasid nad nikli korrosiooni kiirenemist peale KCl ja KBr lisamist 1 M väävelhappe lahuses. KI näitas üles inhibeerivaid omadusi nikli anoodse korrosiooni protsessi suhtes. Nad järeldasid, et KI lisamine vähendas materjali korrosiooni ulatust muutmata mehhanismi. Selline tulemus on NiI moodustumise tõttu elektroodi pinnal. S. Real, M. Barbosa, J. Vilche and A. Arvia [22] uurisid kloriidioonide kontsentratsiooni mõju nikli polükristalli aktiivsele lahustumisele ja passivatsioonile pöörleva ketaselektroodiga kaaliumsulfaadi happelises lahuses $\text{pH} = 2.6$ ja temperatuuri 25°C juures. Voltamperogrammidest selgub, et passiivne kiht tekib keerulise reaktsiooni tulemusena, mis hõlmab endas metalli elektrolahustumist, anoodse kihi moodustumist ja selle osalist keemilist lahustumist. Samuti arutati kloriidioonide mõju, võttes arvesse konkureerivat adsorptsiooni, mis hõlmab endas kloriidioonide ja teiste lahuse liikmete (n: lahusti) adsorptsiooni, sisaldades ka hapnikku esialgsetes reaktsioonistaadiumites. Reaktsiooni käigus tekivad lahustuvad

produktid ja ilmub Ni(OH)_2 kui uus faas. Lahuse segamine kiirendab elektrolahustumist, kiirendades Cl^- ja H^+ ionide transporti elektroodi pinnale ja samaaegselt vähendades Ni(OH)_2 kihi paksust.

Nikli anoodse lahustumise teooriad on siiani väga vastuolulised. Näib, et ei ole ühtset süsteemi isegi mitte potentsiaal vs vooltugevus graafikute kujudel. On saadud nii ühe kui ka kahe maksimumiga graafikuid sõltuvalt skaneerimiskiirusest, eelpolarisatsiooni tingimustest, metalli struktuuri omadustest jne. Selline erinevus viitab stabiilsele oksiidikihile metalli pinnal või tugevale vastastikule toimele vesinikuga [32]. Eksperimendid, mida on viidud läbi lahuses mehhaaniliselt poleeritud nikli pinnal, ei ole viinud paljude reprodutseeritavate tulemusteni [1,2,23,24,25,26,27].

Käesoleva töö eesmärgiks on uurida halogeniidioonide mõju nikli korrosioonile perkloorhappe lahuses. Detailsemaid uuringuid nikli korrosioonist on läbi viidud väävelhappelahuses. Kuna SO_4^{2-} ioonid adsorbeeruvad nikli pinnal, siis käesolevas töös valiti perkloorhappelahus fooniks. Seetõttu on võimalik uurida halogeniidioonide mõju nikli korrosioonile väiksemate kontsentratsioonide korral. Kirjanduses ei näi olevat andmeid keemiliselt poleeritud nikli korrosiooniuuringute kohta. Käesoleva töö raames uuriti võrdlevalt halogeniidioonide mõju mehhaaniliselt ja keemiliselt poleeritud nikli korrosioonile.

3. EKSPERIMENTAALNE OSA

3. 1. Aparatuur

Käesolevas töös kasutati nikli korrosiooni uurimisel potentsiostaat/galvanostaati 263A (PAR EG&G, USA). Potentsiostaadil on omad head ja halvad küljed. Potentsiostaat võimaldab jälgida pilti arvuti ekraanilt. Enne peab olema valmis kirjutatud programm, mille järgi mõõtmine toimub. Potentsiostaat/galvanostaat 263A valib omale ise punktide arvu. Maksimaalne punktide arv tsüklis on 3000 punkti ning kogu mõõtmiseks minev punktide arv ei tohi ületada 20 000 punkti. Samuti ei tule ta toime järjest sama kiirusega mõõdetud tsüklite mõõtmisega (hoidmine tsüklite vahel ning tsüklite arv suurem kui 5). Potentsiostaat/galvanostaadi 263A (PAR EG&G, USA) miinuseks on see, et ta ei võimalda registreerida voolu muutust polarisatsiooni ajal (on vaid silmaga jälgitav) ja samuti ei saanud teda kasutada mõõterakkudes, millel olid suure takistusega kraanid. Miinuseks on ka see, et ta lülitab end korraks välja peale tsükli lõppu (kui on tegemist mõõtmisega kus vahel on hoidmised).

3. 2. Elektrokeemiline rakk ja elektroodid

Antud töös kasutati nikli korrosiooni uurimiseks kolmeosalist elektrokeemilist rakku. Rakk koosneb abi-, töö-, ja võrdluselektroodi ruumist, mis on omavahel ühendatud kraanide abil. Raku pesemine toimus kuuma kontsentreeritud väävelhappega, millele oli lisatud veidi 30 %-list vesinikperoksiidi lahust. Happega pestud rakke loputati 6-8 korda destilleeritud veega ning sama arv kordi bidestillleeritud veega. Rakke pesti vahetult enne katse läbiviimist ning katsete vahelisel ajal olid rakud täidetud MilliQ veega (ning varustatud korkidega).

Tööelektroodina kasutati niklit, mille tööpindala oli 0.5-1.3 cm² sõltuvalt katsest. Tegemist oli vaakumsulatusnikliga, mille nikli sisaldus on 99.99%. Võrdluselektroodina kasutati küllastatud kaaliumkloriidi lahusega täidetud hõbe-hõbekloriidelektroodi ja abielektroodina grafiitpulka.

3. 3. Kasutatud reaktiivid ja lahused

Katsed viidi läbi 0.1 M perkloorhappelahuses (HClO₄). Kasutatav HClO₄ oli 99.999%, millest valmistati vastav lahus. Tegemist oli bidestillleeritud HClO₄-ga.

Katse käigus uuriti erinevate halogeniidioonide mõju nikli korrosioonile. Lahuste valmistamiseks kasutati analüütiliselt puhtaid reaktiive. Esmalt valmistati 1 M NaCl, KBr ja KI lahused. Katse käigus lisati vajalikud kogused soola lahust perkloorhappe lahusele, et saada vajalikud kontsentratsioonid. Soolade kaalumiseks kasutati analüütilisi kaale. Kõik lahused valmistati MilliQ veega.

Keemilise poleerimise lahus koosnes kontsentreeritud hapetest: 33% HNO_3 , 33% CH_3COOH , 33% $\text{CH}_3\text{COOOCCH}_3$ ja 1% HCl.

3. 4. Katsete läbiviimine

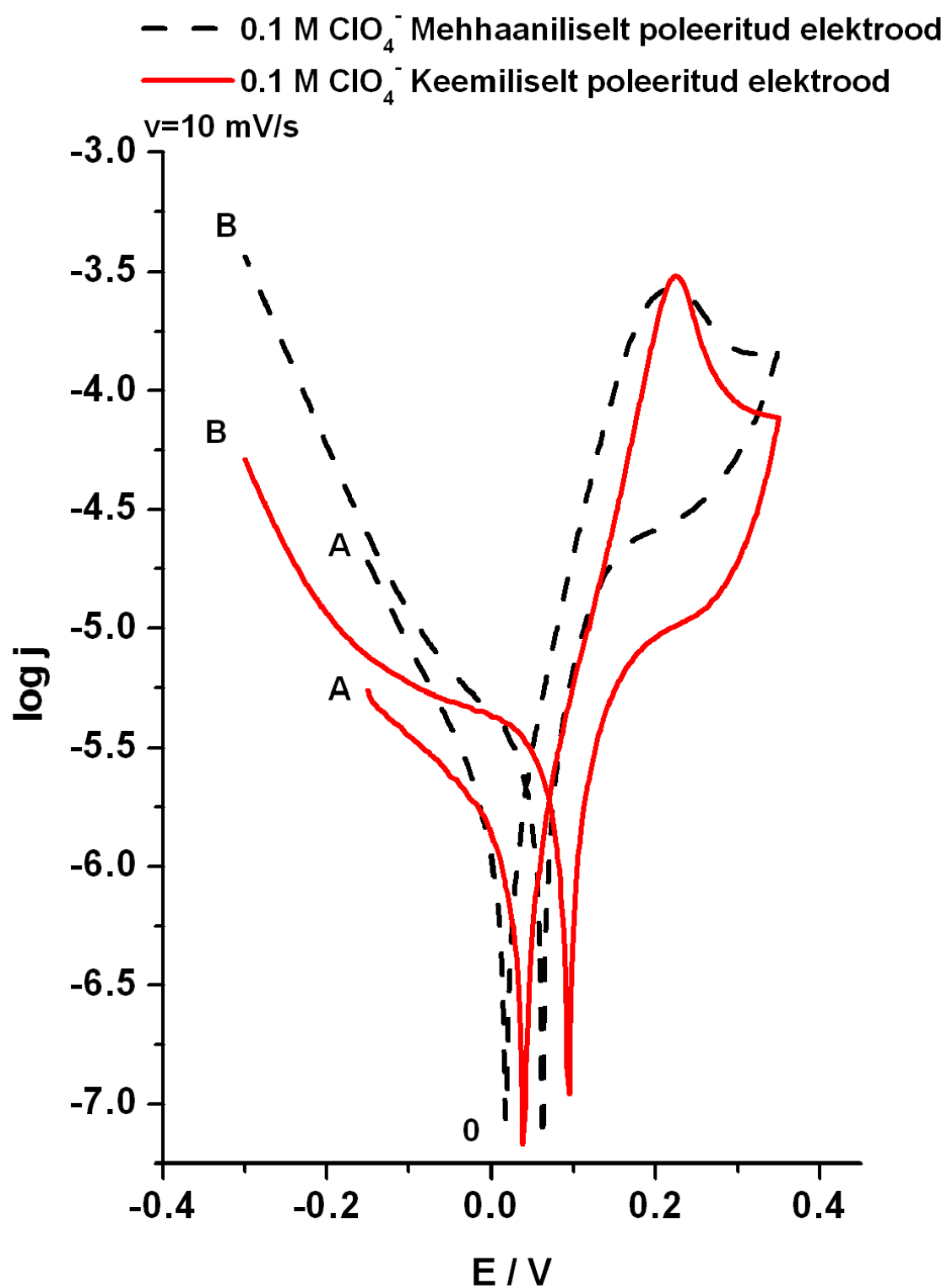
Enne katsete läbiviimist ellpuhastati perkloorhappelahus võimalikest lahuses olevatest katioonsetest lisanditest.. Selleks kasutati kahe elektrodiruumiga rakku. Tööelektroodiks oli hõbeda (Ag) traat ning abielektroodiks grafiitpulk. Rakendati voolutugevust 1 mA umbes 24 tunni vältel. Kogu selle aja juhiti lahusest läbi argooni (99.998%), et vältida hapnikku lahuses. Seejärel juhiti lahus läbi teflonvooliku korrosiooni uurimise läbiviimiseks mõeldud rakku.

Tööelektroodi poleeriti mehhaaniliselt liivapaberiga. Esmalt poleeriti jämedamateralise liivapaberiga (1000) ja hiljem peenemateralise liivapaberiga (2000). Sellele järgnes kas puhastamine kontsentreeritud naatriumhüdrokksiidi lahusega või keemiline poleerimine vastavalt eksperimendi ülesehitusele. Niklielektroodi hoiti keemilise poleerimise lahuses umbes 1 minut ja seejärel loputati MilliQ veega ning asetati elektrokeemilisesse rakku (tööelektrood oli varustatud teflonist kattega).

Niklielektroodi polarisatsioon toimus 1 tunni vältel potentsiaalil -0.3 V. Potentsiaalid on kõik antud vesinikelektroodi suhtes. Kogu katse vältel juhiti lahusest läbi argooni, välja arvatud tulemuste registreerimiste hetkel. Esmalt teostati voltamperomeetrilised mõõtmised puhtas perkloorhappelahuses. Tsüklilised voltamperomeetrilised mõõtmised toimusid (peamiselt) hoidmisega režiimis (potentsiaalil -0.15 V hoiti 5 min). Hoidmine 5 minutit valiti seetõttu, et muuta protsessi pöörduvaks. Skanneeritavaks potentsiaalide vahemikuks oli $E = -0.15$ kuni $E = +0.65$ V ja tagasitulek kuni $E = -0.30$ V. Varieeriti ka skaneerimiskiirust: 10, 50, 100 ja 300 mV/s. Seejärel lisati vastavad kontsentratsioonid halogeniidioone. Iga järgnev halogeniidi kontsentratsioon lisati juba eelnevalt lahuses olevale halogeniidile. Ühes katses mõõdeti ühe halogeniidiiooni mõju erinevatel kontsentratsioonidel: 10^{-6} ; $5 \cdot 10^{-5}$; 10^{-5} ; 10^{-4} ja 10^{-3} M.

3.5. Tulemused ja arutelu.

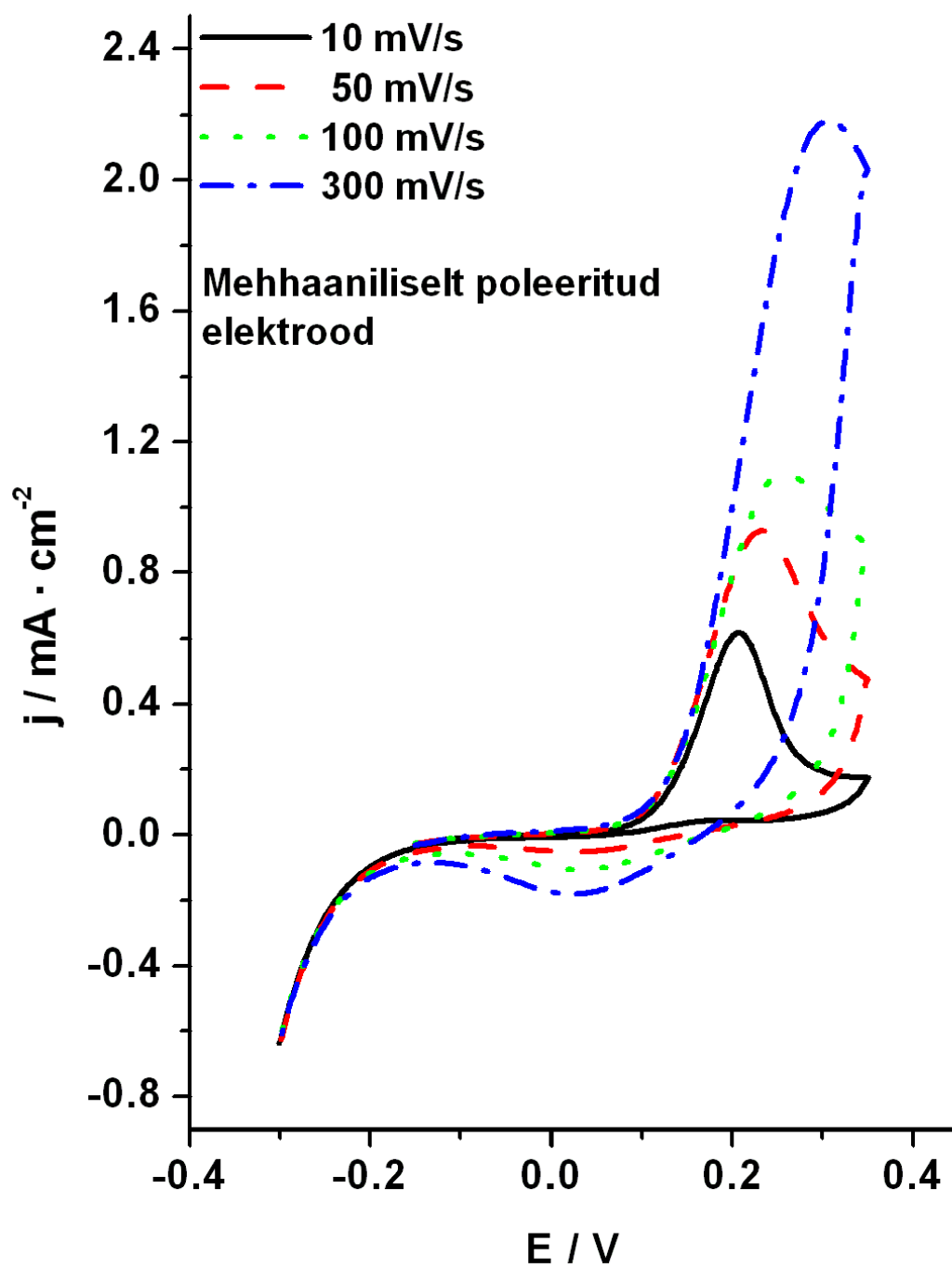
Mehhaaniliselt ja keemiliselt poleeritud nikli täisvoltamperogrammid poollogaritmilistes koordinaatides on esitatud joonisel 1. Mõõtmiste alguspunkt ($E = -0.15$ V) on märgitud A-ga, korrosioonipotentsiaal O-ga. Mõõtmised lõppesid punktis B ($E = -0.30$ V). Kõverad AO kirjeldavad vesiniku katoodset eraldumist. Kõverad, mis asuvad positiivsematel aladel kui O kujutavad nikli elektroodi korrosiooni (oksüdatsiooni ja lahustumist). Voltammogrammidele selgub, et mehhaaniliselt ja keemiliselt poleeritud nikli elektroodid käituvad erinevalt. Samuti on näha märkimisväärne elektroodi pinna oksüdeerumise mõju korrosiooni potentsiaalile. Huvitav on ka märkida, et vesiniku eraldumise määr muutub ja tagasitulevate polarisatsioonikõverate nihkumised OB on erinevad mehhaaniliselt ja keemiliselt poleeritud elektroodide jaoks.



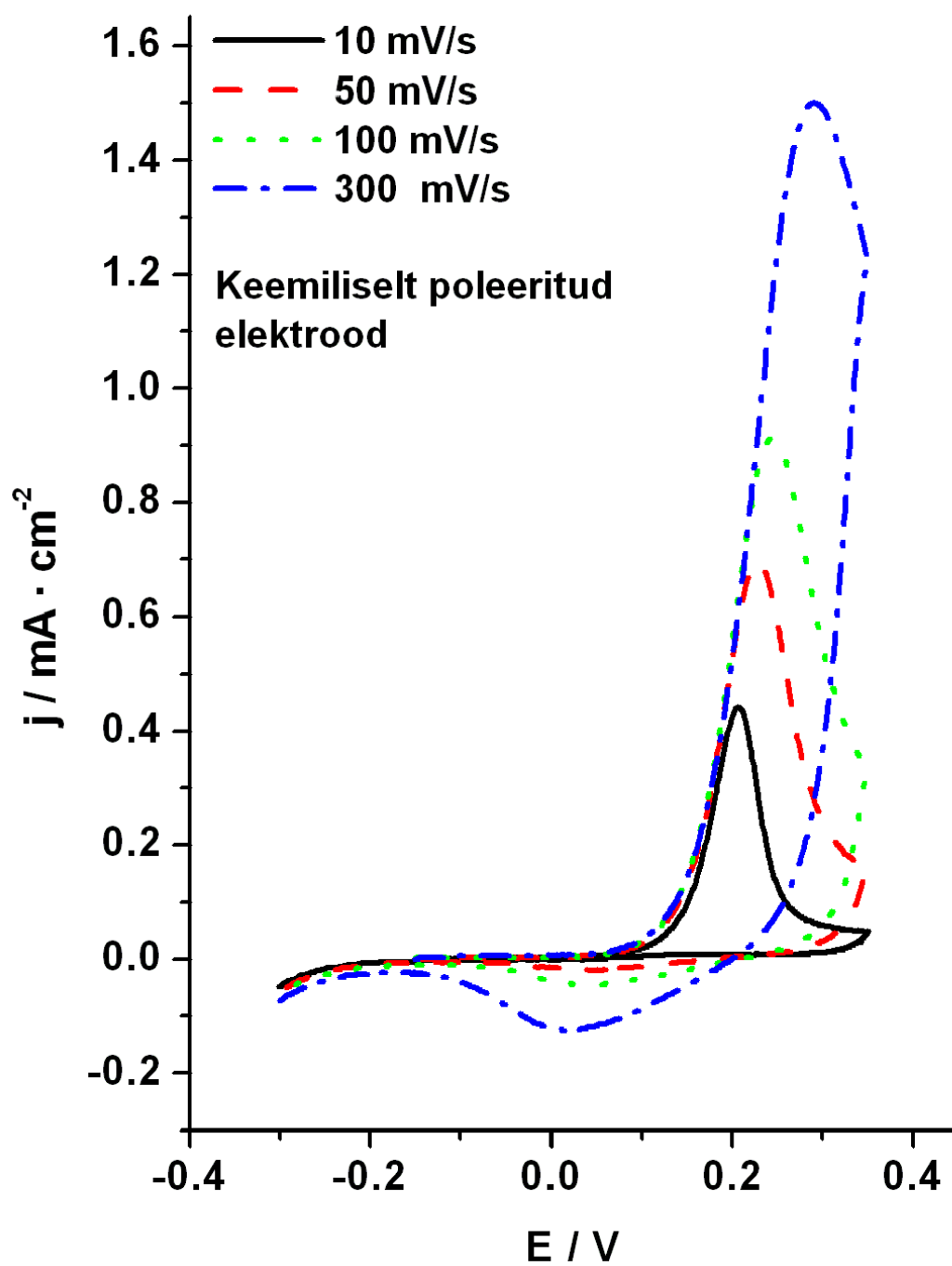
Joonis 1. Keemiliselt ja mehhaaniliselt poleeritud nikli täisvoltamperogrammid poollogaritmilises skaalas.

Mehaaniliselt ja keemiliselt poleeritud nikli voltamperogrammid lineaarses skaalas 0.1 M HClO₄ lahuses on esitatud vastavalt joonistel 2 ja 3 erinevatel skaneerimiskiirustel alates 10 mV/s kuni 300 mV/s. Uuritav potentsiaalide vahemik -0.15 V kuni +0.65 V ja tagasituleku potentsiaal -0.30 V valiti, nii et vältida vesiniku sisenemist niklisse. Katoodne voolutihedus, mis vastab vesiniku eraldumisele, väheneb järsult anoodsetes alas ja muudab oma märki korrosioonipotentsiaalil E_{corr} . Niklil esineb anoodsetel potentsiaalidel aktiivne/passiivne üleminek[19]. Aktiivses alas esineb maksimum, mis on tekkinud nikli anoodse oksüdatsiooni tõttu. Selle tulemusena tekib kompleks NiOH_{ads} elektroodi pinnal (võrrand 3.1). See üheelektroniline protsess on kirjanduses välja pakutud kui kiirust limiteeriv staadium nikli aktiivse lahustumise korral. Teises astmes toimub selle kompleksi oksüdeerumine NiOH⁺-ks (võrrand 3.2). Selle reaktsiooni tulemusena saavutatakse püsiv olek nikli aatomile 2+ ja järgnevad protsessid on keemilised reaktsioonid. Järgnevalt on kaks võimalus: NiOH⁺ ühineb prootoniga ja läheb üle Ni²⁺ katiooniks (võrrand 3.3) või kaotab prootoni ja muutub NiO-ks (võrrand 3.4). [21,29,31]. NiO moodustumine on väga oluline nikli järgnevale käitumisele happelises keskkonnas kuna ta on peamine ühend, mis blokeerib nikli lahustumist ja põhjustab metalli eelpassivatsiooni. Intensiivne NiO moodustumine aeglustab voolutiheduse suurenemist potentsiaali tõustes, mis põhjustab maksimumi tekke voltagrammidel ja järgneva voolutiheduse märgatava vähenemise. Suurendades skaneerimiskiirust on võimalik uurida polarisatsioonikõveraid laiemas voolutiheduste alas.





Joonis 2. Mehhaaniliselt poleeritud nikli elektroodi voltamperogrammid 0.1 M HClO_4 lahuses erinevatel skaneerimiskiirustel.



Joonis 3. Keemiliselt poleeritud nikli elektroodi voltamperogrammid 0.1 M HClO_4 lahuses erinevatel skaneerimiskiirustel.

Erinevate voltamperogrammide osade integreerimine annab kasulikku informatsiooni tarbitud laengujaotusest erinevate elektrokeemiliste protsesside vahel, mis leiavad aset voltamperomeetrilistes mõõtmistes. Näiteks, laenguhulk Q_2 , mis tarbitakse voolutiheduse suurenemisel nullist potentsiaalini, millel esineb voolutiheduse maksimum CV kõveral, iseloomustab aktiivset lahustumist enne eelpassivatsiooni. Laenguhulk Q_3 kannab endas informatsiooni redutseeruva vormi hulga kohta selles potentsiaalide vahemikus. Laenguhulk Q_1 näitab laenguhulka, mis tarbiti nikli pinnal oksüdeerumise jooksul. Sellised laenguhulgad on esitatud tabelites 1 ja 2. Andmed näitavad selgelt, et keemiliselt poleeritud elektrood on energeetiliselt ühtlasem ja stabiilsem pind ning korrosioonimäär on 0.1 M HClO₄ lahuses väiksem, kui mehhaaniliselt poleeritud elektroodil.

Tabel 1. Laenguhulgad erinevatel skaneerimiskiirustel mehhaaniliselt poleeritud elektroodi korral. Q_1 – oksüdeeritud vorm, Q_2 -pooloksüdeeritud vorm, Q_3 - redutseeritud vorm. Anioonide kontsentratsioon on 10⁻⁵ M.

$v / \text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$		10	50	100	300
ClO_4^- $\text{mC} \cdot \text{cm}^{-2}$	Q_1	11.39	2.93	1.87	1.13
	Q_2	5.02	1.62	0.86	0.51
	Q_3	3.35	1.05	0.54	0.29
Cl^- $\text{mC} \cdot \text{cm}^{-2}$	Q_1	48.14	19.88	14.29	9.31
	Q_2	25.69	9.89	6.76	3.75
	Q_3	1.61	0.28	0.10	0.05
Br^- $\text{mC} \cdot \text{cm}^{-2}$	Q_1	25.13	11.40	6.55	5.30
	Q_2	12.57	5.55	3.24	2.58
	Q_3	2.40	0.79	0.60	0.36
I^- $\text{mC} \cdot \text{cm}^{-2}$	Q_1	9.28	7.78	6.60	-
	Q_2	3.76	3.33	3.09	-
	Q_3	2.27	1.52	0.86	-

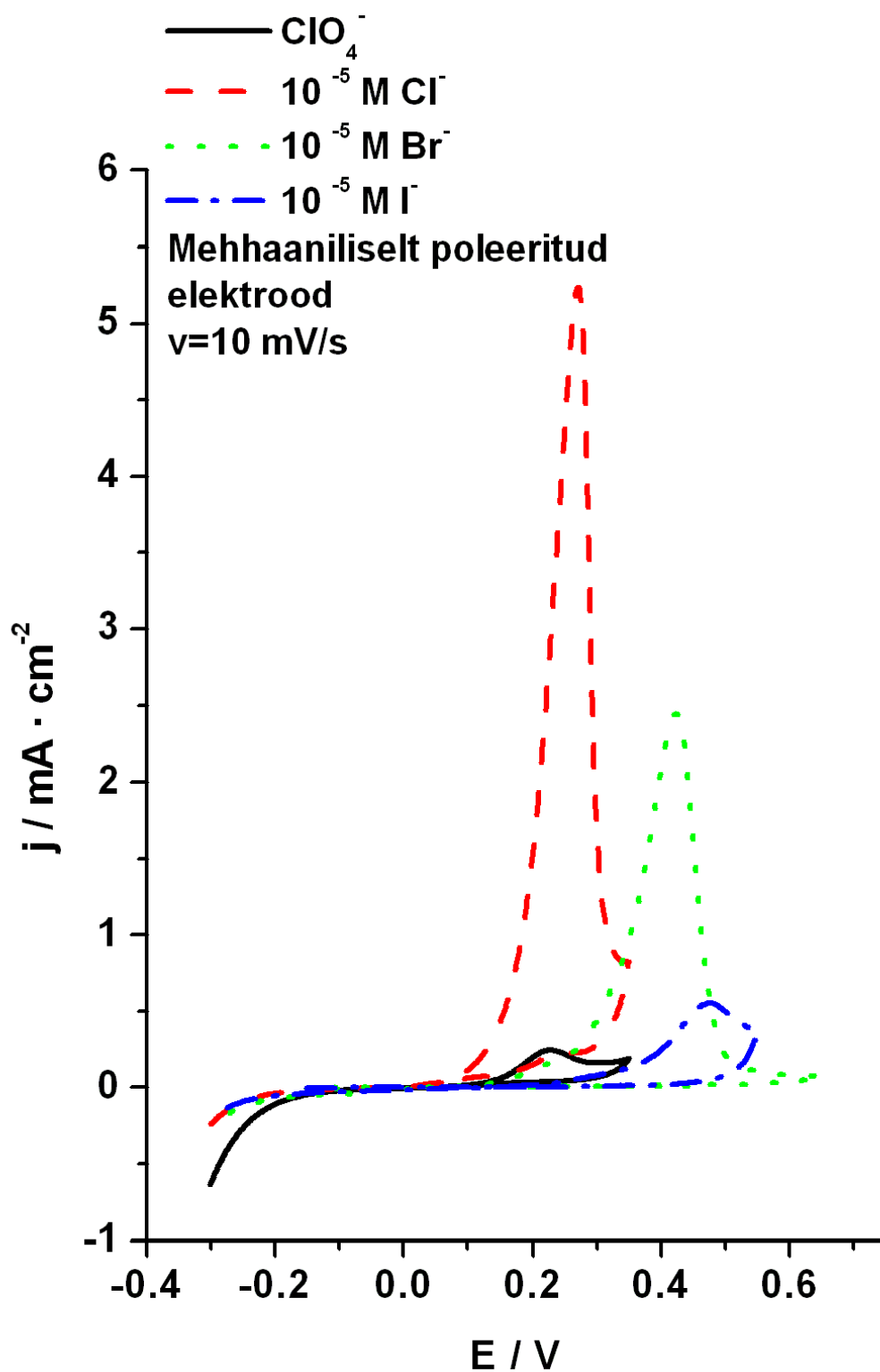
Tabel 2. Laenguhulgad erinevatel skaneerimiskiirustel keemiliselt poleeritud elektroodi korral. Q_1 – oksüdeeritud vorm, Q_2 -pooloksüdeeritud vorm, Q_3 - redutseeritud vorm. Anioonide kontsentratsioon on 10^{-5} M.

$v / \text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$		10	50	100	300
ClO_4^- $\text{mC} \cdot \text{cm}^{-2}$	Q_1	4.30	1.19	0.93	0.86
	Q_2	1.83	0.76	0.58	0.41
	Q_3	0.28	0.14	0.12	0.10
Cl^- $\text{mC} \cdot \text{cm}^{-2}$	Q_1	3.77	1.15	0.89	0.54
	Q_2	1.27	0.58	0.36	0.23
	Q_3	0.65	0.24	0.20	0.16
Br^- $\text{mC} \cdot \text{cm}^{-2}$	Q_1	5.01	2.77	2.02	1.82
	Q_2	1.94	1.56	1.05	0.79
	Q_3	3.03	0.75	0.61	0.47
I^- $\text{mC} \cdot \text{cm}^{-2}$	Q_1	8.82	4.59	1.31	-
	Q_2	2.16	1.45	0.47	-
	Q_3	1.03	0.37	0.10	-

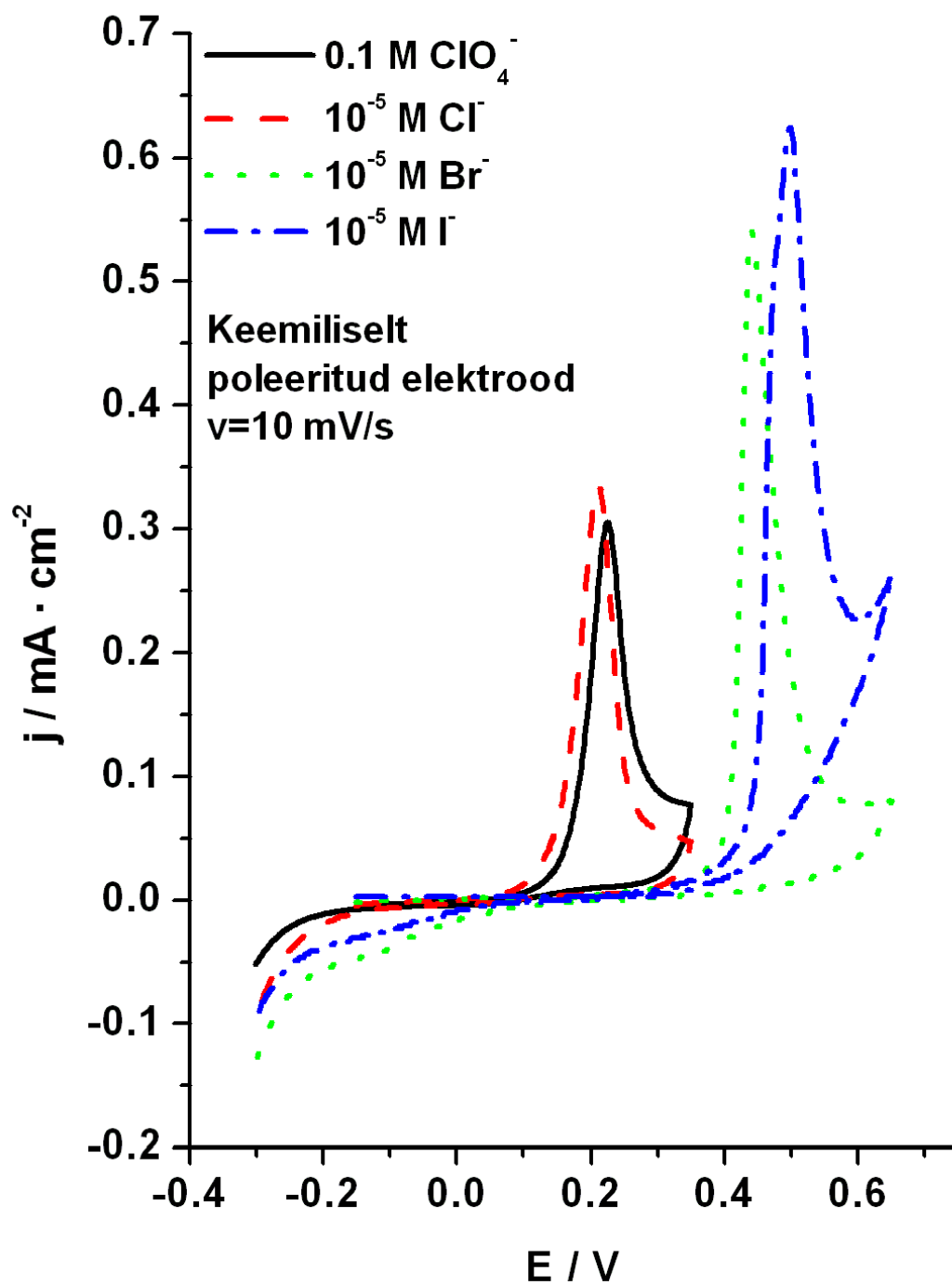
Samuti uuriti Cl^- , Br^- , I^- ionide efekti nikli anoodsele lahustumisele perkloorhappelahuses kontsentratsioonide vahemikus $10^{-5} - 10^{-3}$ M.. Joonised 4 ja 5 näitavad tüüpilisi mehhaaniliselt ja keemiliselt poleeritud nikli elektroodi voltamperogramme 0.1 M HClO_4 lahuses ilma ja sisaldades Cl^- , Br^- , I^- ioone. Skaneerimiskiirus oli $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ ja uuritav potentsiaalide vahemik -0.15 V kuni +0.65 V ja tagasitulek kuni -0.30 V. Andmete uurimisel selgub, et Br^- ja I^- ionid nihutavad aktiivse/passiivse ülemineku rohkem positiivsematele potentsiaaliväärtustele. Nende halogeniidioonide inhibeerivaid omadusi saab selgitada nende keemilise adsorptsiooniga nikli pinnal. Need adsorbeerunud anioonid takistavad metalli aatomite reaktsiooni vee dipoolidega või OH^- ionidega, vahetades viimastega kohta ja adsorbeerudes ise metalli pinnal. Teisalt, kloriidioonid nihutavad aktiivse/passiivse ülemineku tagasi negatiivsematele väärtusele ja nikkel hakkab lahustuma. See on selgitatav kloriidioonide nõrga adsorbeerumisevõimega. Kloriidioonid on ise rohkem hüdraatunud kui bromiid- ja jodiidioonid. Seega adsorptsioonivõime on nõrgem. Nende anioonide inhibeerimisvõime väheneb sellises järjekorras $\text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^-$. See on heas kooskõlas halogeniidioonide mõjuga vesiniku eraldumisele happelises lahuses [16,17,30]. Võrreldes jooniseid 4 ja 5 on selge, et halogeniidioonide mõju nikli korrosioonile on tugevasti sõltuv

sellest, kuidas elektroode on ette valmistatud. Kirjanduses on pakutud välja järgmine mehhanism halogeniidioonide otseseks adsorptsiooniks metalli pinnal (reaktsioonivõrrandid 3.5-3.7) [28]. X^- tähistab halogeniidiooni:



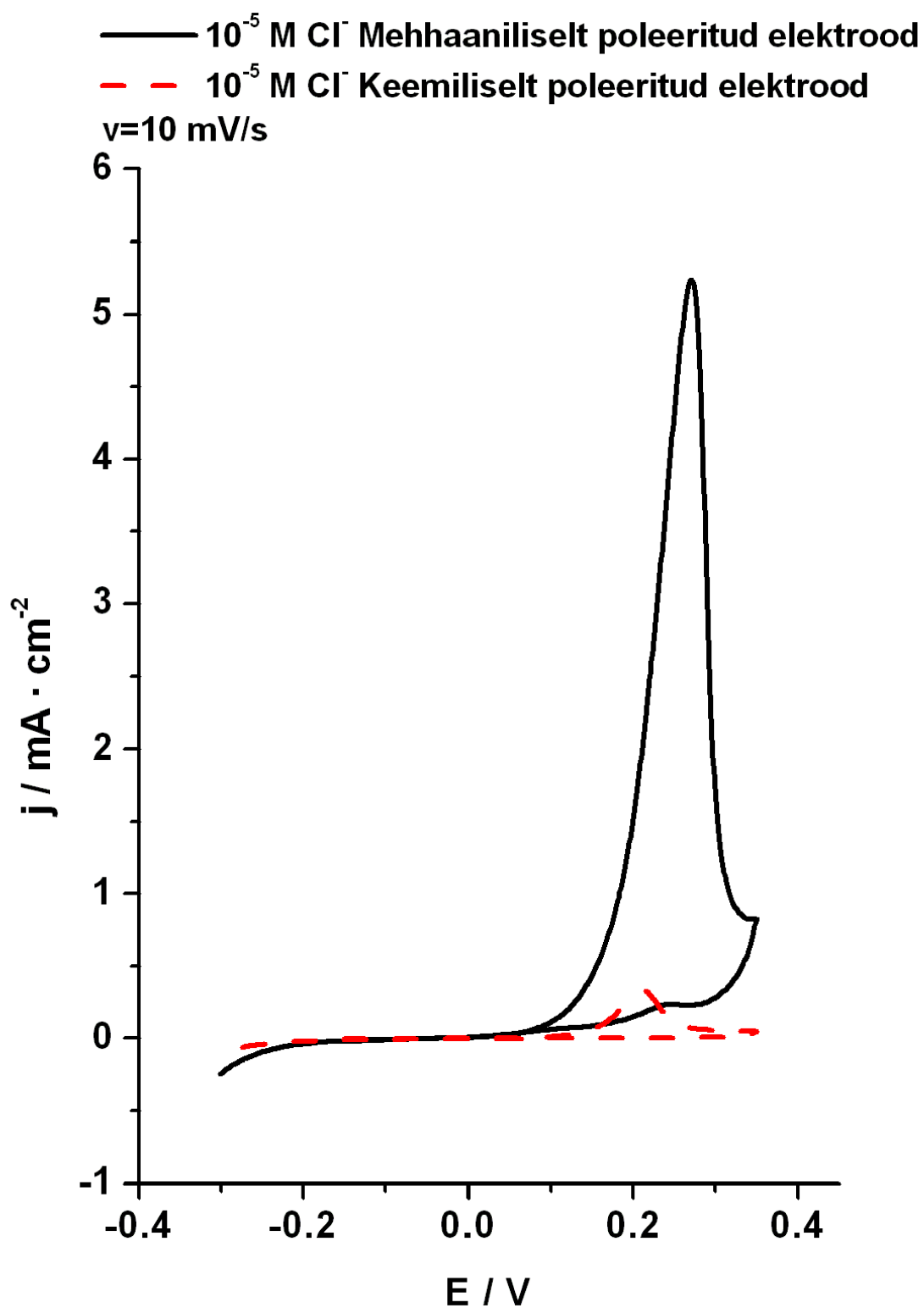


Joonis 4. Mehhaaniliselt poleeritud nikli elektroodi voltamperogrammid 0.1 M HClO_4 lahuses ja halogeniidioonide (Cl^- , Br^- , I^-) efektid.

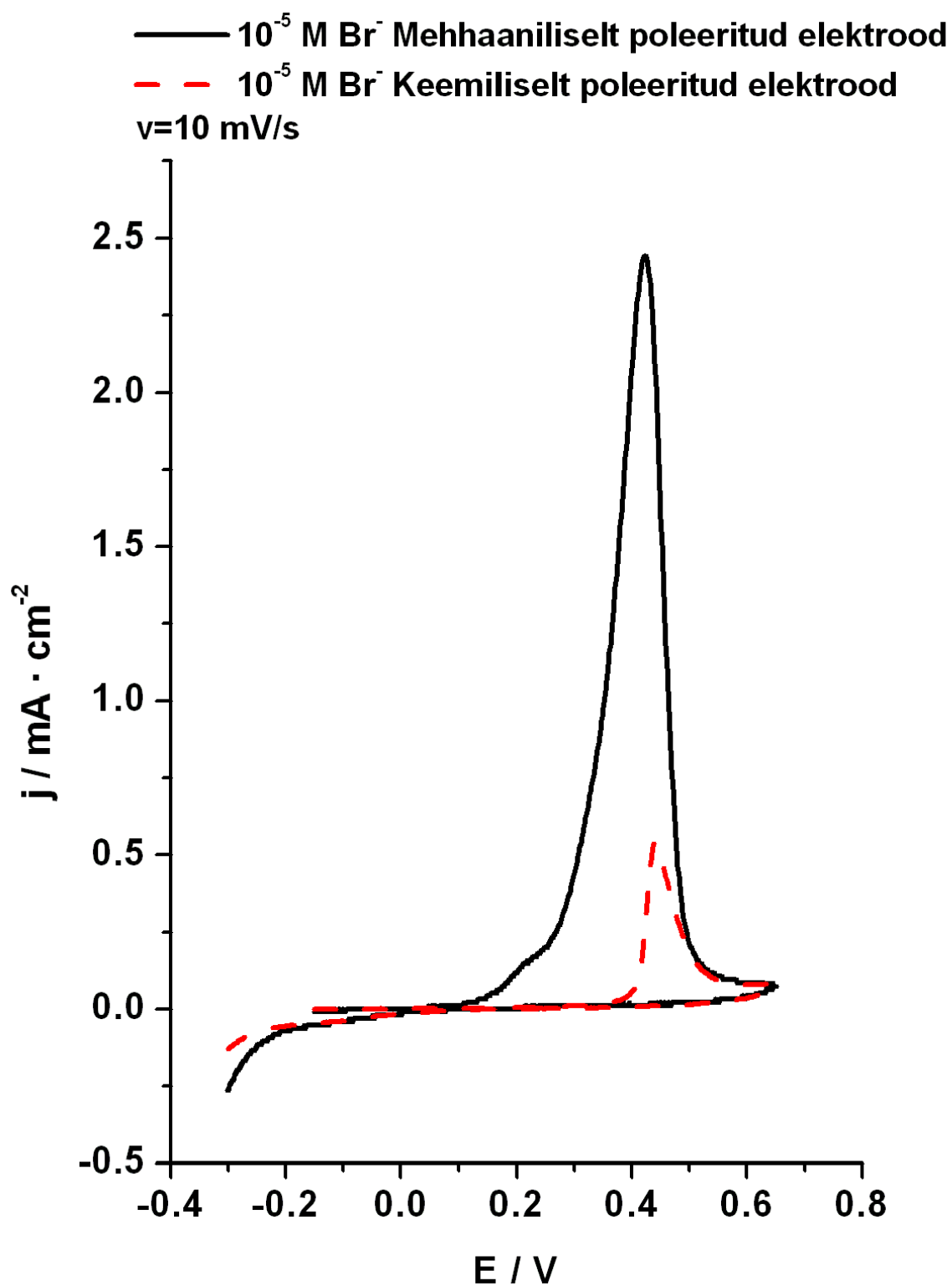


Joonis 5. Keemiliselt poleeritud nikli elektroodi voltamperogrammid 0.1 M HClO_4 lahuses ja halogeniidioonide (Cl^- , Br^- , I^-) efektid.

Võrreldes jooniseid 4 ja 5 on näha, et halogeniidioonide mõju nikli korrosioonile on tugevalt sõltuv elektrootide ettevalmistusest: halogeniidioonide efektid mehhaaniliselt poleeritud elektrootdil on palju suuremad kui keemiliselt poleeritud elektrootdil. Joonised 6 ja 7 näitavad kloriid- ja bromiidioonide efektide erinevust mehhaaniliselt ja keemiliselt poleeritud elektrootidel 0.1 M perkloorhappelahuses. Kui elektrootdi poleeritakse keemiliselt, siis enamus aktiivsetest kohtadest metalli pinnal lahustatakse ära. Seetõttu on ka halogeniidioonide efektid nõrgemad keemiliselt poleeritud elektrootdi pinnal kui mehhaaniliselt poleeritud elektrootdi pinnal, kus halogeniidioonidel on lihtsam adsorbeeruda aktiivsete kohtade tõttu nikli pinnal.

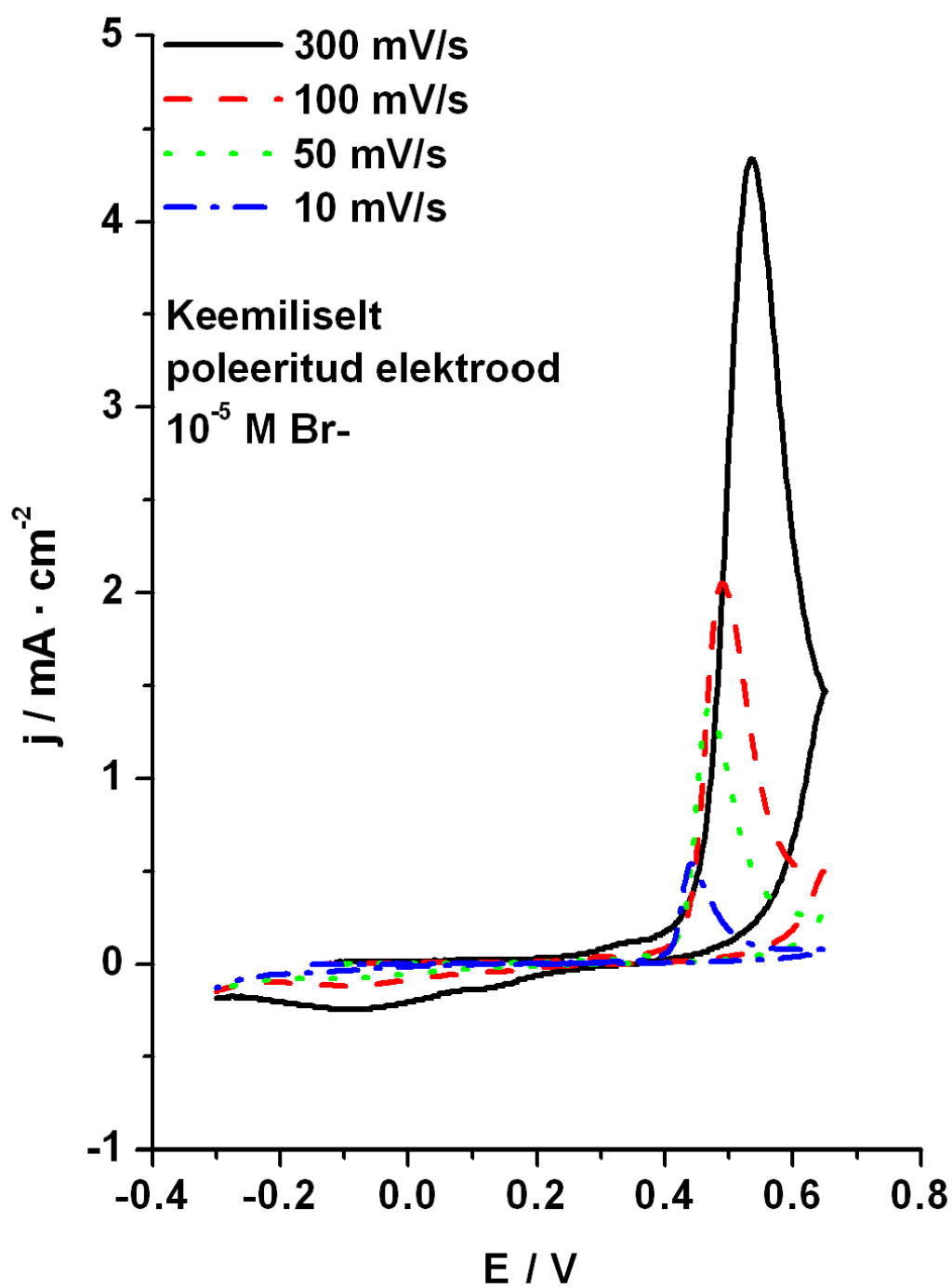


Joonis 6. Kloriidiooni efektide erinevus mehhaaliselt ja keemiliselt poleeritud nikli elektroodi pinnal 0.1 M HClO_4 lahuses.



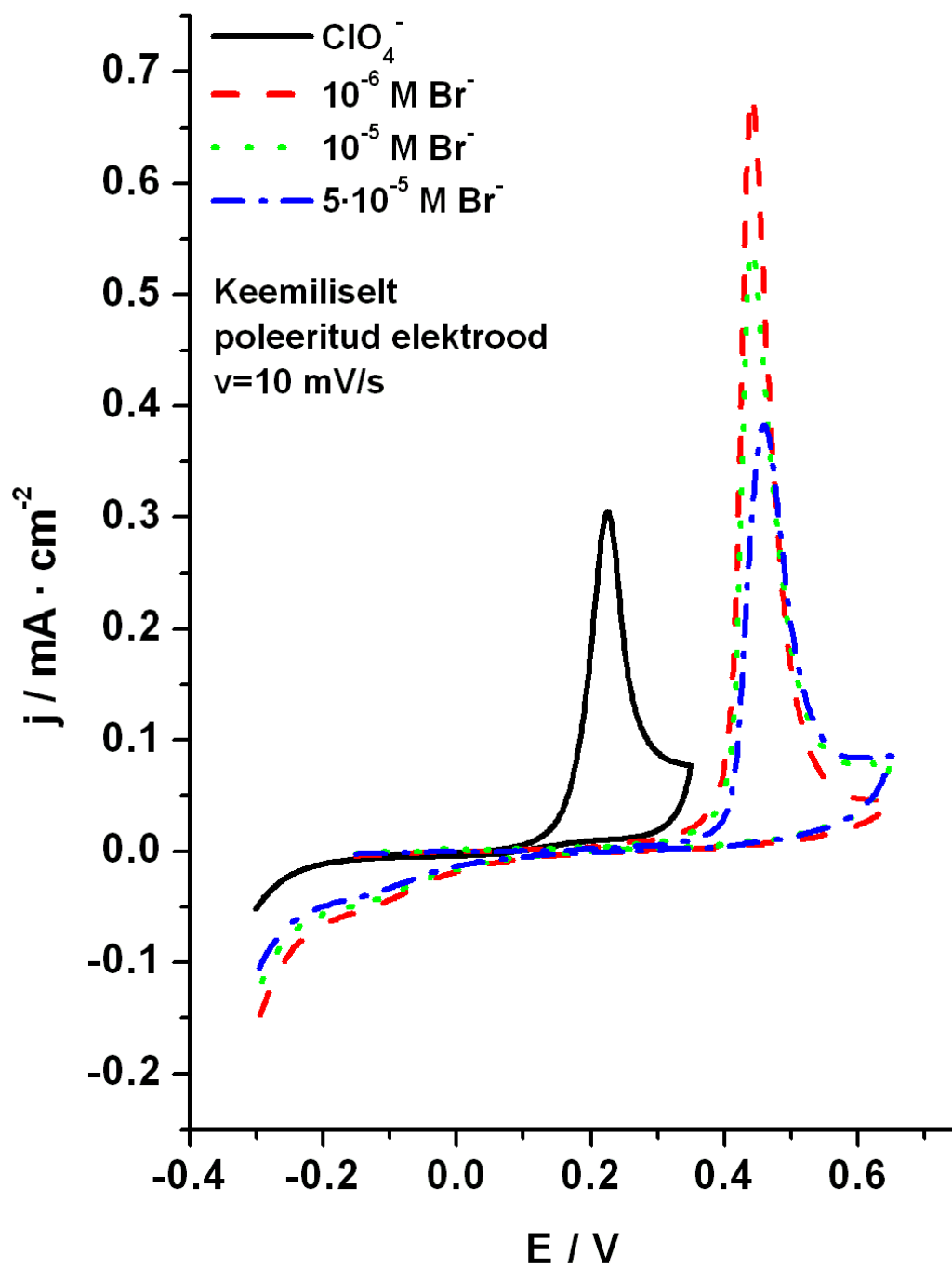
Joonis 7. Bromiidiooni efektide erinevus mehhaaliselt ja keemiliselt poleeritud nikli elektroodi pinnal 0.1 M HClO_4 lahuses.

Joonisel 8. on näha 10^{-5} M Br^- ionide mõju keemiliselt poleeritud nikli korrosioonile erinevatel skaneerimiskiirustel. Laenguhulkade väärtused, mis on saadud CV kõverate integreerimisel, on esitatud tabelites 1 ja 2.

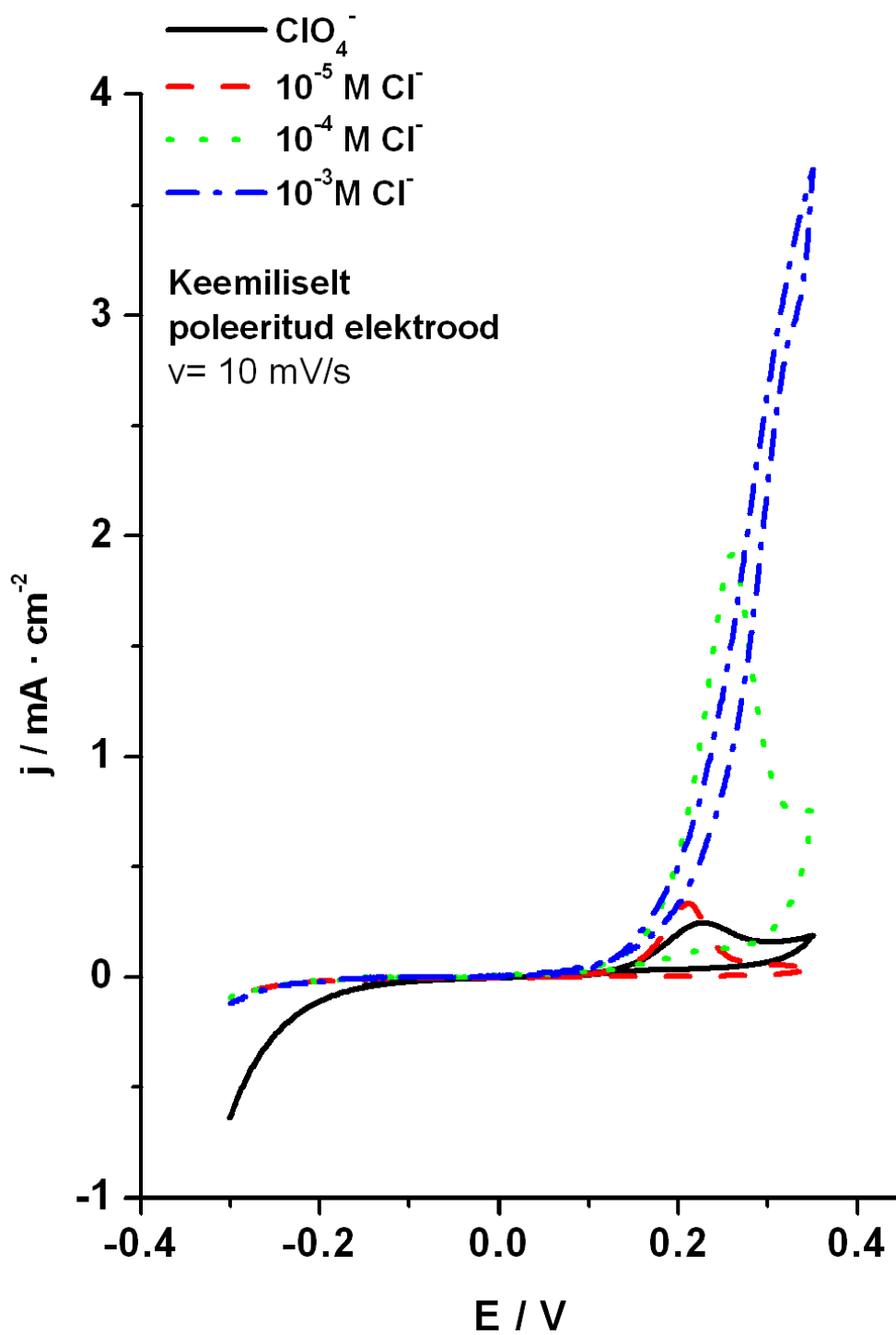


Joonis 8. 10^{-5} M Br⁻ ionide mõju keemiliselt poleeritud nikli korrosioonile erinevatel skaneerimiskiirustel 0.1 M HClO₄ lahuses.

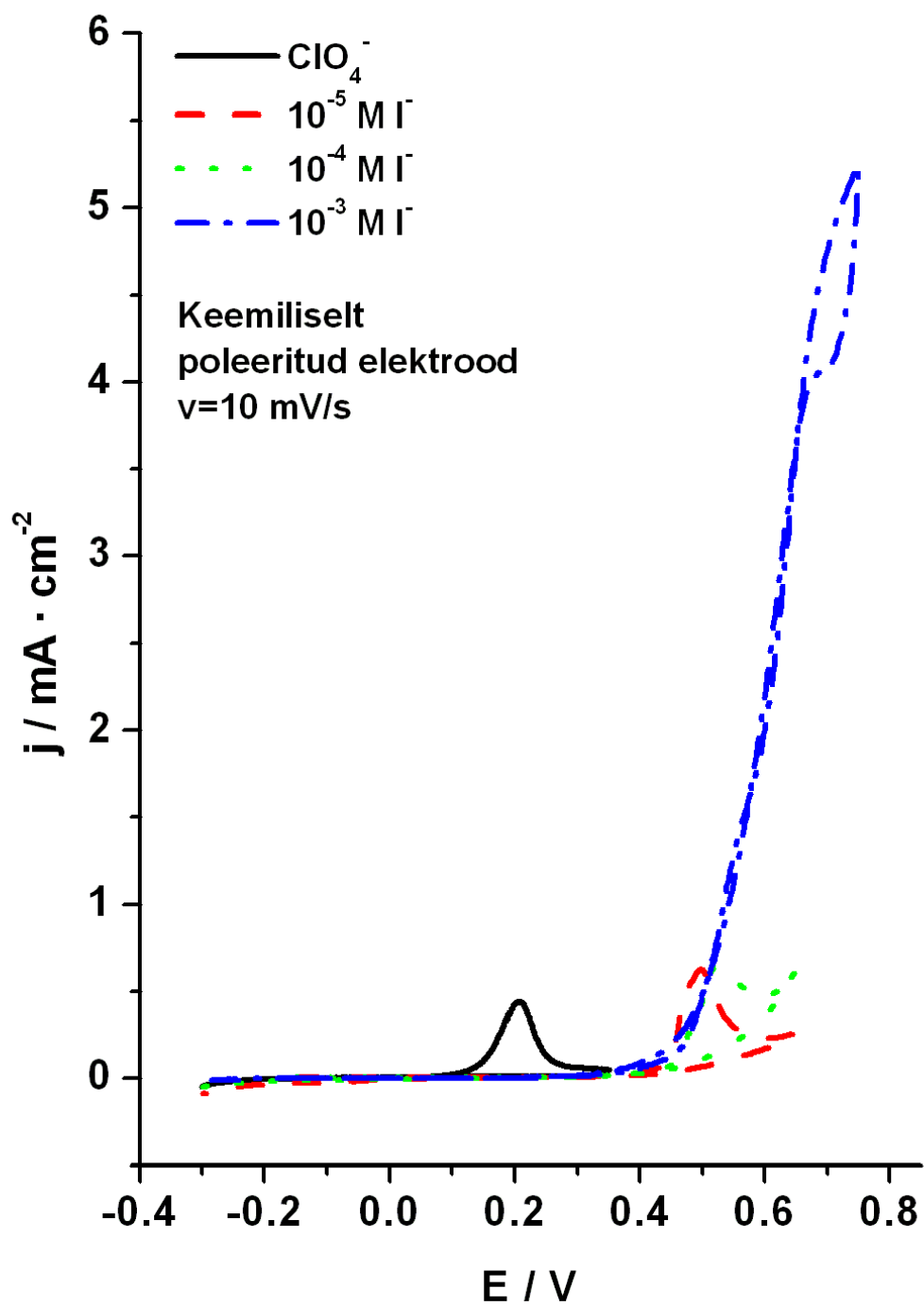
Suurendades halogeniidioonide kontsentratsiooni nihkub aktiivne/passiivne üleminek positiivsematele potentsiaalidele. Selliseid nihkeid keemiliselt poleeritud nikli elektroodi jaoks saab näha joonistel 9-11. Samal ajal nende ionide korrosiooni blokeeriv toime neil suhteliselt kõrgetel potentsiaalidel väheneb. Eriti on see märgatav I^- anioonide korral (Joonis 11.) See on seotud väga intensiivse pitting-korrosiooniga. Elektroodi pinnale tekkisid mõned väga suured ja sügavad augud (pitid). Selleks, et säilitada elektroodi kvaliteeti, peatati skaneerimised enne jõudmast maksimaalsete voolutihedusteni. Väga huvitava kujuga on CV kõver poleeritud elektroodil $1 \cdot 10^{-3}$ M jodiidi sisaldavas lahuses (joonis 11). Kõrgetel voolutihedustel moodustub polarisatsioonikõverale silmus. Niisuguse kujundi teket võib seletada passiveeriva kile tekke ja kadumisega kitsas potentsiaalide vahemikus. Anoodse tsükli lõpus moodustub elektroodi osal pinnale passiveeriv kile, mille mõju on näha ka katoodse tsükli alguses. Samal ajal toimub ka selle kile reaktsioon anioonidega ja mõningase aja möödudes anoodne ja katoodne kõver langevad kokku, mis näitab et pinnal ei ole enam passiveerivat kilet. Kirjanduses ei ole niisugust nähtust varem täheldatud.



Joonis 9. Br^- ionide mõju keemiliselt poleeritud nikli korrosioonile, erinevatel Br^- ionide kontsentratsioonidel 0.1 M HClO_4 lahuses.



Joonis 10. Cl^- ionide mõju keemiliselt poleeritud nikli korrosioonile, erinevatel Cl^- ionide kontsentratsioonidel 0.1 M HClO_4 lahuses.



Joonis 11. I^- ionide mõju keemiliselt poleeritud nikli korrosioonile, erinevatel I^- ionide kontsentratsioonidel 0.1 M HClO_4 lahuses.

4. Kokkuvõte

Käesolevas töös uuriti halogeniidioonide mõju nikli korrosioonile. Elektrokeemilisi omadusi uuriti voltamperomeetriliselt. Antud töös kasutati nikli korrosiooni uurimiseks kolmeosalist elektrokeemilist rakku. Tööelektroodina kasutati niklit, mille tööpindala oli 0.5-1.3 cm² sõltuvalt katsest. Võrdluselektroodina kasutati küllastatud kaaliumkloriidi lahusega täidetud hõbe-hõbekloriidelektroodi ja abielektroodina grafiitpulka.

Katsed viidi läbi 0.1 M perkloorhappelahuses (HClO₄). Katse käigus uuriti erinevate halogeniidioonide mõju nikli korrosioonile. Tööelektroodi poleeriti mehhaaniliselt liivapaberiga. Sellele järgnes kas puhastamine kontsentreeritud naatriumhüdroksiidi lahusega või keemiline poleerimine vastavalt eksperimendi ülesehitusele. Esmalt teostati voltamperomeetrilised mõõtmised puhtas perkloorhappelahuses. Tsüklilised voltamperomeetrilised mõõtmised toimusid (peamiselt) hoidmisega režiimis (potentsiaalil -0.15 V hoiti 5 min). Hoidmine 5 minutit valiti seetõttu, et muuta protsessi pöördumaks. Skanneeritavaks potentsiaalide vahemikuks oli -0.15 kuni + 0.65 V ja tagasitulek kuni -0.30V. Varieeriti ka skaneerimiskiirust: 10, 50, 100 ja 300 mV/s. Seejärel lisati vastavad kontsentratsioonid halogeniidioone.

Perkloorhape valiti fooniks sellepärast, et perklooraat anioon on üks nõrgemini adsorbeeruvaid anioone nikli pinnal. See omadus võimaldas uurida halogeniidioonide mõju väga madalatel kontsentratsioonidel. Uurimuse tulemusena saadi, et 0.1 M perkloorhappes on võimalik uurida kuni $1 \cdot 10^{-5}$ M halogeniidi kontsentratsiooni ja neil on märkimisväärne efekt. Halogeniidioonide adsorptsioon sõltub nikli pinna energiaomadustest. Eriti märgatav on see kloriidioonide korral, mis kiirendavad korrosiooni väga tugevasti mehhaaniliselt poleeritud elektroodi korral, kuid keemiliselt poleeritud elektroodi korral on efekt väiksem. Andmete uurimisel selgus, et Br⁻ ja I⁻ ionid nihutavad aktiivse/passiivse ülemineku rohkem positiivsematele potentsiaaliväärtustele. Nende halogeniidioonide inhibeerivaid omadusi saab selgitada nende keemilise adsorptsiooniga nikli pinnal. Need adsorbeerunud anioonid takistavad metalli aatomite reaktsiooni vee dipoolidega või OH⁻ ionidega, vahetades viimastega kohta ja adsorbeerudes ise metalli pinnal. Teisalt, kloriidioonid nihutavad aktiivse/passiivse ülemineku tagasi negatiivsematele väärtustele ja nikkel hakkab lahustuma. See on selgitatav kloriidioonide nõrga adsorbeerumisevõimega. Halogeniidioonide inhibeerimisvõime väheneb sellises järjekorras I⁻>Br⁻>Cl⁻. Halogeniidioonide efektid on tugevamad mehhaaniliselt poleeritud elektroodil kui keemiliselt poleeritud elektroodil. Kui

elektroodi poleeritakse keemiliselt, siis enamus aktiivsetest kohtadest metalli pinnal lahustatakse ära. Seetõttu on ka halogeniidioonide efektid nõrgemad keemiliselt poleeritud elektroodi pinnal, kus adsorptsioon on raskendatud.

5. The effect of halide ions on nickel corrosion in perchloric acid solution

Summary

The aim of this study was to examine the effect of halide ions on nickel in perchloric acid medium. The most detail examinations of corrosion of nickel have been carried out in sulphuric acid. As perchlorate anion does not adsorb on the nickel surface there is no remarkable competition between various anions for better adsorption places. It allowed examining the influence of the halide anions on the corrosion of nickel at lower concentrations. It appeared that there were no detailed studies of the corrosion of chemically polished nickel available in the literature. A comparative study of the effect of halide anions on the corrosion of the mechanically and chemically polished nickel was carried out in this work.

The working electrode was made of nickel rods; its exposed area was 0.5-1.3 cm² depending on the experiment. Experiments were performed in 0.1 M HClO₄ solution. The three salts KCl, KBr and KI were used to introduce the halide ions in solutions. In order to study the corrosion of nickel a classical three-electrode cell was used with Ag/AgCl electrode as reference and graphite stick as a counter electrode. All the experiments started with registration of the voltammogrammes of nickel in perchloric acid. After that the necessary amounts of halide salt were added. Potentiodynamic polarization experiments were conducted using potentiostat/galvanostat 263A (PAR EG&G, USA). The cyclic voltammogrammes were obtained by single sweep of the potential from -0.15 V to + 0.65 V and the reversing the sweep at the same scan rate to -0.30 V. The scan rates were varied: 10; 50; 100 and 300mV/s. Generally, three different concentrations of halides were introduced to the acid solution: 10⁻⁵; 10⁻⁴ and 10⁻³ M, in some cases also 10⁻⁶; 5·10⁻⁵ M.

Nickel at the anodic potentials exhibits an active/passive transition peak. The active region curve displays anodic oxidation of nickel to give mainly the complex NiOH⁺ on the electrode surface. The second step is oxidation of this complex to NiOH⁺. There are at least two possibilities: NiOH⁺ joins with a proton and transfers to Ni²⁺ kation or to lose a proton and form NiO. The effect Cl⁻, Br⁻, I⁻ ions on the anodic behavior of nickel in perchloric acid solution was examined in the concentration interval of anions from 10⁻⁵ to 10⁻³ M. Inspection of the data obtained revealed that Br⁻ and I⁻ ions shift the active passive transition to more

positive potential values. The inhibitive action of these halide ions could be ascribed to the chemical adsorption of these anions on the surface of nickel. The inhibitive action of these ions decreases in the sequence $I^- > Br^- > Cl^-$. It also became clear that the influence of halide anions on the corrosion of Ni is strongly dependent on the preparation of electrodes: the halide effects on the mechanically polished electrode are more intensive than on the chemically polished electrode. Increasing the concentration of halide anions generally also shifted the active-passive transition to more positive potentials. A general conclusion is that adsorption of halide anions in the acid solutions with weakly adsorbed acid anions, such as ClO_4^- , is more pronounced even at very low concentrations, resulting in a variable corrosion rate of nickel.

6. Kasutatud kirjandus

1. P. Marcus, Corrosion Mechanisms in Theory and Practice, Marcel Dekker Incl, New York, (2002) 97.
2. F. Mansfeld, Corrosion Mechanisms, Marcel Dekker Incl, New York, (1987) 1, 329.
3. J. O'M. Bockris, S.U.M. Khan, Surface Electrochemistry. A Molecular Level Approach, Plenum, New York, (1993) 745.
4. <http://corrosion-doctors.org/Allergies/nickelallergy.html>
5. <http://www.mayoclinic.com/health/nickel-allergy/ds00826>
6. <http://www.health-directories.com/allergynickel.html>
7. W.J. Lorenz, K. Heusler. Anodic Dissolution of Iron Group Metals, Corrosion Mechanisms. *Marcel Dekker*, New York, (1987) 345.
8. K.J.Vetter, Electrochemical Kinetics: Theoretical and Experimental Aspects, Academic Press, New York, (1967) 254.
9. F. Hilbert, Y. Miyoshi, G.Eichkorn, W.J.Lorenz, Correlation Between the Kinetics of Electrolytic Dissolution and Deposition of Iron, *J. Electrochem. Soc.* **118**:1919,1927(1971) 1675.
10. Y.Ishikawa,T.Yoshimura,T.Ozaki, Adsorption of Water on Iron Surfaces with Reference to Corrosion, *Corrosion Eng.* **40**:643 (1991) 1157.
11. J. O'M. Bockris, R.E. White, B.E. Conway, Modern Aspects of Electrochemistry, *Plenum*, New York and London, (1996) 302.
12. <http://www.emersonprocess.com/Rosemount/document/pds/corrode.pdf>
13. T. Erdey-Gruz, Kinetics of Electrode Processes, *Akademiai Kiado*, Budapest (1972) 150.
14. P.A. Schweitser, Metallic Materials: Physical, Mechanical and Corrosion properties, *Marcel Dekker Inc*, New York, (2003)11, 269.
15. J.Tamm, L.Tamm in R.G.Compton, G.Hancock Eds., Research in Chemical Kinetics, Vol. 3, *Elsevier*, Amsterdam-London-New York-Oxford-Shannon-Tokyo, (1995) 215.
16. J. Tamm, L.Tamm, J.Arold, Cathodic Hydrogen Evolution on Nickel in Acidic Environment, *Russ. J. Electrochem*, **40**:11 (2004) 1152.
17. J. Tamm, L. Tamm. The Kinetics of the Hydrogen Evolution Reaction at Nickel Electrodes. In *Research in Chemical Kinetics* (Compton, R.G., Hancock,

- G., eds.). **3**. Elsevier, Amsterdam, London, New York, Oxford, Shannon, Tokyo, (1995) 215.
18. S.S. Abd El Rehim, S.M. Abd Ele Wahaab, E.A. Abdel Maguid, Electrochemical Behaviour of Nickel Anode in H₂SO₄ Solutions and the Effect of Halide Ions, *Werkstoffe und Korrosion*, **37** (1986) 550.
 19. J. Postlethwaite, L.B. Freese. Effect of Halide Additions on Anodic Behavior of Nickel in Sulphuric Acid Solutions. *Corrosion.*, **123** (1967) 109.
 20. F. Said, N. Souissi, A. Dermaj, N. Hajjaji, E. Triki, A. Srhiri. Effects of (R⁺,X⁻) salts Addition on Nickel Corrosion in 1 M Sulphuric Acid Medium. *Mat. & Corr.*, 2005, **9**, 619.
 21. G. Burstein, G. Wright. The Anodic Dissolution of Nickel-II. Bromide and Iodide Electrolytes. *Electrochim. Acta*, 1976, **21**, 311.
 22. S.G. Real, M.R. Barbosa, J.R. Vilche, A.J. Arvia. Influence of Chloride Concentration on the Active Dissolution and Passivation of Nickel Electrodes in Acid Sulphate Solutions. *J. Electrochem. Soc.*, 1990, **137**, 1696.
 23. R. Raicheff, V. Zaprianova, Effect of Cobalt and Nickel Alloying on Corrosion Behavior of Amorphous Fe-B-Si Alloys, *J. Univ. Chem. Tech. and Metallurgy*, **44** (2009) 61.
 24. A.M. Brass, J. Chene, Influence of Deformation on the Hydrogen Behavior in iron and Nickel Base Alloys: a Review of experimental data, *Mat. Sci. and Eng.*, **A242** (1998) 210.
 25. H. Wipf, Solubility and Diffusion of Hydrogen in Pure Metals and Alloys, *Physica Scripta*, T94 (2001) 43.
 26. http://www.lle.rochester.edu/pub/review/v91/91_Effects_05.pdf
 27. J. Gregori, J. J. Garcia-Jareno, D. Gimenez-Romero, F. Vicente, Growth of Passive Layers on Nickel During their voltammetric anodic dissolution in a Weakly Acid Medium, *Electrochim. Acta*, **52** (2006) 658.
 28. G. Burstein, G. Wright. The Anodic Dissolution of Nickel-I. Perchlorate and Fluoride Electrolytes. *Electrochim. Acta*, 1975, **20**, 95.
 29. P. Rüetschi, P. Delahay, Hydrogen Overvoltage and Electrode Material. A Theoretical Analysis, *J. Chem. Phys.*, **23**:1 (1955) 195.
 30. <http://www.corrosionsource.com/events/intercorr/techsess/papers/session4/abstracts/wang.html>

31. E.E. Abd El Aal and S.M. Abd El Haleem, The Influence of Halide Ions on the Anodic Behavior of Nickel in Borate Solutions, *Chem. Eng. Technol.*, **28**:10 (2005) 1158.
32. M. Abdallah, A.Y.El-Etre, Corrosion Inhibition of Nickel in Sulphuric Acid Using Tween Surfactants, *Portug. Electrochem. Acta*, **21** (2003) 315.
33. M. Nakamura, N. Ikemiya, A. Iwasaki, Y. Suzuki, M. Ito. Surface Structures at the Initial Stages in Passive Film formation on Ni(111) electrodes in Acidic Electrolytes. *J. Electroanal. Chem.* **566** (2004), 385.
34. J. Scherer, B.M. Ocko, O.M. Magnussen. Structure, Dissolution, and Passivation of Ni(111) electrodes in Sulphuric Acid Solution: an In Situ STM, X-ray Scattering, and Electrochemical Study. *Electrochim. Acta*, , **48**, (2003), 1169.