

А. Г. АКИМОВ, И. Л. РОЗЕНФЕЛЬД

ИССЛЕДОВАНИЕ ПАССИВАЦИИ ТИТАНА В ЩЕЛОЧИ ПРИ ПОМОЩИ МЕТОДА ЭЛЕКТРОПОГЛОЩЕНИЯ

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 26 VI 1972)

Ранее нами был описан метод, в котором при помощи измерения электропоглощения электрода (э.п.) * в растворе можно судить о распределении суммарного электродного потенциала в системе металл — окисел — электролит (1). Экспериментальный материал, приведенный в работе (1), относился к заранее окисленному при высоких значениях анодного потенциала титановому электроду в разбавленном растворе щелочи.

В настоящей статье приводятся результаты измерения электропоглощения (э.п.) для титанового электрода в 5*N* растворе КОН. Эта система была выбрана в связи с тем, что, согласно ряду работ (2-4), титан в концентрированных растворах щелочи может растворяться с заметной скоростью и пассивироваться. Электроды готовили из иодидного титана переплавленного в вакуумной электронно-лучевой печи. Электроды полировали порошками окиси алюминия, после чего травили в смеси плавиковой, азотной и серной кислот. Щелочь для приготовления электролитов использовалась марки х.ч., очищенная от карбонатов. Э.п. измеряли с помощью установки, описанной в (1). Импеданс электрода измеряли в потенциостатическом режиме по схеме, предложенной в (5). На рис. 1 приведены кривые зависимости от потенциала плотности тока ($i = f(\varphi)$), величины обратной емкости ($c^{-1} = f(\varphi)$) и э.п. ($\Delta I / I = f(\varphi)$) титанового электрода в 5*N* растворе КОН.

В точке *A* кривая $i - \varphi$ пересекает ось ординат и ток принимает положительное значение. Плотность анодного тока увеличивается на всем участке *AB*, однако зависимость э.п. от потенциала на этом участке носит сложный характер. Как это следует из рис. 1, на этом участке происходит изменение знака э.п., что соответствует перемене знака той части потенциала, которая падает в окисной пленке. Потенциал инверсии знака э.п., обозначенный как *B*, равен -1,0 в.

При построении участка *AB* вольт-амперной кривой в полупологарифмических координатах видно, что точка *B* находится как раз в области нарушения тафельской зависимости потенциала от логарифма плотности тока. Таким образом, перемена знака э.п. отвечает формальному нарушению тафельской зависимости. Согласно современным воззрениям электрохимии, формальное отклонение скорости электрохимического процесса (в данном случае растворение электрода) от тафельской зависимости может происходить из-за адсорбции, тормозящей электрохимический процесс. Эта точка зрения хорошо согласуется с выдвинутой нами ранее моделью локализации потенциала в окисле (1), где указывалось, что адсорбция кислородсодержащих частиц или радикалов на поверхности окисла может (и должна) приводить к существенной локализации части электродного потенциала в окисле. Согласно этой точке зрения, при потенциале, соответствующем точке *B*, адсорбция на поверхности компенсирует положительный (т. е. уменьшающий энергию электронов) электростатический потенциал в окисной пленке и, таким образом, это значение электродного потенциала соответствует потенциалу плоских зон рассматри-

* Сдвиг края оптического поглощения при приложении электрического поля.

ваемому в физике полупроводников. В области BB (рис. 1) э.п. принимает отрицательное значение (что соответствует отрицательному сдвигу потенциала); таким образом, поле в окисле начинает расти. Точка B соответствует потенциалу пассивации, при котором плотность тока достигает максимального значения. Область $B\Gamma$ — область пассивации — простирается от потенциала $-0,94$ до $-0,45$ в, в этом диапазоне потенциалов резко возрастает величина э.п. Согласно выводу работы (1), рост э.п. соответствует росту скачка потенциала в окисле. Таким образом, хотя адсорбция кислорода, по-видимому O^- , началась примерно при потенциале $-1,0$ в,

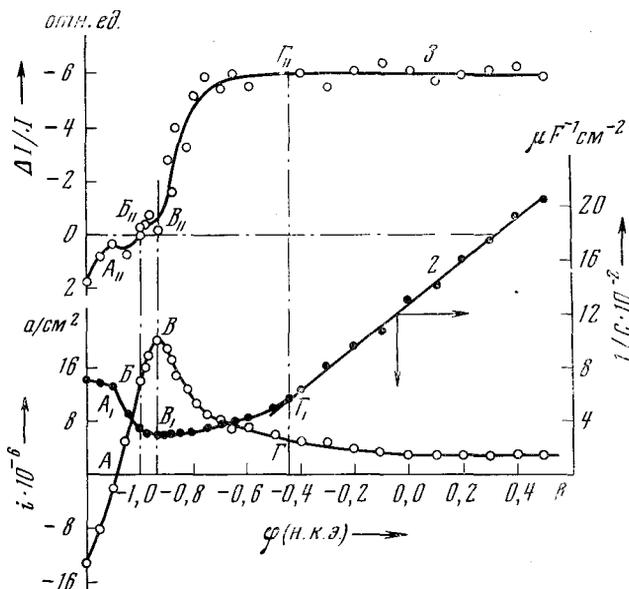


Рис. 1. Зависимость тока (1), величины обратной емкости (2) и э.п. (3) от потенциала титанового электрода в 5 N КОН

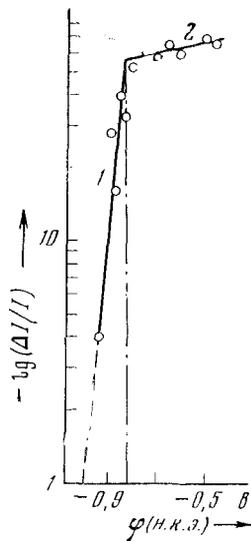


Рис. 2. Зависимость э.п. от потенциала титанового электрода в 5 N КОН

только начиная с потенциала $-0,94$ в скорость адсорбции стала столь большой, что степень локализации потенциала в окисле резко увеличилась. Из рис. 1 видно, что поле в окисле возрастает примерно в 15 раз при сдвиге потенциала от B до Γ . При потенциалах, положительнее точки Γ , э.п. и, следовательно, поле в окисле остается постоянным. На рис. 1 показаны кривые изменения величины обратной емкости ($1/c$) от потенциала. Следует отметить тот факт, что эта зависимость спрямляется при потенциалах, положительнее Γ , что согласно теории, развитой для роста анодных пленок (6), отвечает линейному росту толщины пленки окисла.

При потенциалах, отрицательнее Γ , кривая зависимость $1/c - \phi$ проходит через минимум и величина $1/c$ в меньшей степени зависит от потенциала электрода. Это, по-видимому, указывает на то (6), что заметный рост окисла начинается лишь с потенциала полной пассивации (точка Γ). В области пассивации происходит только заряджение окисла, обеспечиваемое увеличением степени заполнения поверхности кислородом. Эта точка зрения вполне согласуется с ростом э.п. в этой области потенциалов. Сопоставление зависимостей $1/c - \phi$ и э.п. $- \phi$ в области потенциалов, положительнее Γ , указывает на то, что рост пленки окисла происходит при постоянной величине поля в окисле таким образом, что приращение падения потенциала в окисле при сдвиге в положительную сторону полностью компенсируется приращением толщины окисла.

На рис. 2 приведена зависимость логарифма э.п. от потенциала электрода на участке $B\Gamma$. Как следует из рисунка, зависимость представляет

собой две экспоненты с разными показателями степени. Уравнения, описывающие эти экспоненциальные зависимости, могут быть найдены графически. Тогда зависимость э.п. от потенциала, отрицательнее точки перегиба, можно выразить как

$$\lg(\Delta I/I)_1 = k_1\varphi - 1 \quad \text{или} \quad (\Delta I/I)_1 = \exp(k_1'\varphi - 1), \quad (1)$$

а ту же зависимость положительнее точки перегиба

$$\lg(\Delta I/I)_2 = k_2\varphi + B \quad \text{или} \quad (\Delta I/I)_2 = \exp(k_2'\varphi + B), \quad (2)$$

где k_1 и k_2 , определяемые из кривой рис. 2, угловые коэффициенты, а B — ордината точки перегиба.

Совместно решая уравнения (1), (2) и (4) (1), получим

$$\varphi_{s(1)} = k^{-1} \exp(k_1'\varphi - 1) = A_1 \exp(k_1'\varphi), \quad (3)$$

$$\varphi_{s(2)} = k^{-1} \exp(k_2'\varphi + B) = A_2 \exp(k_2'\varphi), \quad (4)$$

где φ_s — скачок потенциала в пленке окисла.

Таким образом, пользуясь уравнениями (3) или (4), можно вычислить * приращение потенциала (φ_s) во всей области $B\Gamma$, в зависимости от того, где относительно точки перегиба ($\varphi = -0,83\text{в}$) ** расположен потенциал, при котором рассчитывается φ_s .

При помощи формул (3) и (4) было подсчитано, во сколько раз возрастает φ_s при сдвиге потенциала от $-0,9$ до $-0,85\text{в}$ и от $-0,06$ до $-0,55\text{в}$. При этом отсчет потенциала φ производился от потенциала инверсии (B) ($-1, 0\text{в}$), значения k_1 и k_2 были приняты равными 32 и 0,26 соответственно. Оказалось, что при сдвиге потенциала в обоих случаях на 0,05в, в первом случае φ_s возрос в 4,9 раза, а во втором — лишь в 1,1 раза.

Используя эти данные, можно примерно определить поле, соответствующее ($\varphi_{п.п}$) точке Γ , и таким образом определить условия роста пассивной пленки при потенциалах положительнее Γ . Действительно, приращение потенциала в области пассивации может, по-видимому, локализоваться только в пленке окисла, увеличивая тем самым φ_s ***. Поскольку при потенциале $-0,55\text{в}$ поле в пленке окисла E_s увеличивалось лишь в 1,1 раза по сравнению с потенциалом $-0,6\text{в}$, можно сказать, что φ_s при $\varphi = -0,55\text{в}$ равно примерно 0,5в и так как φ_s при $\varphi = -0,55\text{в}$ практически равно φ_s при $\varphi = -0,45$ (Γ) и поле в окисле будет определяться этой величиной падения потенциала. Приняв толщину окисла равной 70 \AA (6) **** в точке Γ , напряженность поля получается равной $\approx 7 \cdot 10^5$ в/см. Такая величина поля находится в хорошем соответствии с выводами теорий, описывающими рост анодных пленок (6).

Независимость E_s от потенциала электрода однозначно показывает, что стационарный ток в пассивной области расходуется на поддержание толщины пленки, уменьшающейся, очевидно, из-за химического растворения.

Институт физической химии
Академии наук СССР
Москва

Поступило
22 VI 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Г. Акимов, Н. Л. Розенфельд, *Защита металлов*, 6, 6, 460 (1970).
² И. Г. Мургулеску, О. Радовичи, С. Чиолак, Тр. III Международн. конгресса по коррозии металлов, М., 1968, стр. 440. ³ Ф. Ф. Файзуллин, Д. А. Байтало, *Защита металлов*, 4, 1, 11 (1968). ⁴ В. Н. Дудин, Я. М. Колотыркин, *Защита металлов*, 5, 4, 388 (1969). ⁵ И. Е. Брыксин, О. А. Петрий и др., *Электрохимия*, 5, 4, 482 (1969). ⁶ Л. Юнг, *Анодные оксидные пленки*, Л., 1967, стр. 66.

* Естественно, с точностью до нормирующих множителей.

** Потенциал 0,83 является точкой перегиба и для кривой $i - \varphi$. Графический анализ показывает, что при потенциалах, отрицательнее $\varphi = -0,83$ в, $\varphi \sim i^{-1}$, в области более положительных потенциалов $\varphi \sim -\lg i$.

*** Так как уменьшение анодного тока от потенциала указывает на уменьшение φ_n .

**** Толщина пленки, вычисленная при помощи импедансных измерений, составляет 66 \AA , при $\epsilon = 100$, коэффициенте шероховатости, равном 3.