

Т. Т. ПОНОМАРЕНКО, А. И. ЦИНМАН, Л. С. ПАЛАТНИК

**О МЕХАНИЗМЕ «АНОМАЛЬНОГО» РАСТВОРЕНИЯ МЕТАЛЛОВ
ПРИ ИХ КАТОДНОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ В КИСЛОТАХ**

(Представлено академиком С. А. Векшинским 23 VI 1971)

Кинетика растворения металлов в не очень разбавленных растворах с постоянным составом описывается уравнением (¹)

$$i = \vec{i} - \bar{i} = k_1 \exp \frac{\beta(\varphi - \varphi_p) F}{RT} - k_2 \exp \frac{-\alpha(\varphi - \varphi_p) F}{RT}, \quad (1)$$

где i — плотность тока растворения металла, $\vec{i}$ и $\bar{i}$ — парциальные плотности токов прямой и обратной реакций, φ — потенциал, φ_p — равновесный потенциал, α и β — коэффициенты переноса прямой и обратной реакций, $\alpha + \beta = n$ — число электронов суммарной реакции.

При коррозии из-за протекания сопряженных катодных реакций устанавливается стационарный потенциал $\varphi_c > \varphi_p$ (¹). При сдвиге потенциала от стационарного к равновесному скорость растворения металла уменьшается, приближаясь к нулю (на этом основан широко применяемый на практике катодный метод защиты металлов от коррозии (³)).

Правильность уравнения (1) подтверждена на экспериментах.

Я. М. Колотыркин с сотрудниками впервые обнаружили, что в растворах кислот Cr (²), Fe (³), их сплавы и стали (³), Mn (⁴), марганцовистые стали (⁵), Ti (⁶) в области больших катодных поляризаций и особенно при повышенных температурах растворяются с «аномально» высокой скоростью. Для объяснения этого была выдвинута гипотеза о химическом механизме растворения по аналогии с (⁷), где исследовалось разложение амальгам щелочных металлов в щелочных растворах при стационарных потенциалах коррозии.

В исследованиях (²⁻⁷) измерялась средняя скорость растворения металла, а как будет показано ниже, «аномальное» растворение связано с некоторыми быстропотекающими локальными процессами.

Выяснение причины и механизма «аномального» растворения важно, поскольку оно ограничивает эффект катодной защиты, а также затрудняет подбор материала катода в анодной защите.

Важно отметить, что в условиях эксперимента (²⁻⁵), а также (⁷) поверхность электрода блокирована пузырьками электролитического водорода. Известно (^{8, 9}), что под пузырьком газа на поверхности поляризованного металла имеется пленка электролита. Можно показать, что из-за омического падения в этой пленке потенциал под пузырьком отличается от потенциала свободной поверхности. Так, согласно (¹⁰), при толщине пленки электролита $\sim 10^{-7}$ см, удельном сопротивлении электролита 10 ом·см, константе обмена $10^{-6} - 10^{-5}$ А/см² и величине таффелевского коэффициента 1 влияние внешней поляризации распространяется на глубину щели под пузырьком газа не более 0,01 см. Следовательно, часть поверхности, закрытой пузырьком, находится при потенциале коррозии, и мы имеем дело с эквипотенциальным электродом.

Для оценки скоростей растворения отдельных участков металлической пленки («локальных» скоростей растворения) был использован разработан-

ный нами фотометрический метод ⁽¹¹⁾. Опыты проводили в азириванных растворах кислот при комнатной температуре на пленках чистых металлов Fe, Cr, Ni, Al, Mn, Ti и сплавов переменного состава ⁽¹²⁾ Fe — Cr с толщиной до 0,2 мкм, конденсированных в вакууме. Было обнаружено, что в области катодных поляризаций локальные скорости растворения различаются между собой на Ni и Fe в 3—5 раз, на Cr — в десятки, а на Al — в сотни раз (рис. 1). Непосредственным наблюдением картины растворения в микроскоп установлено, что быстрее растворяются те участки поверхности, которые блокированы пузырьками газа. В этих опытах над горизонталь-

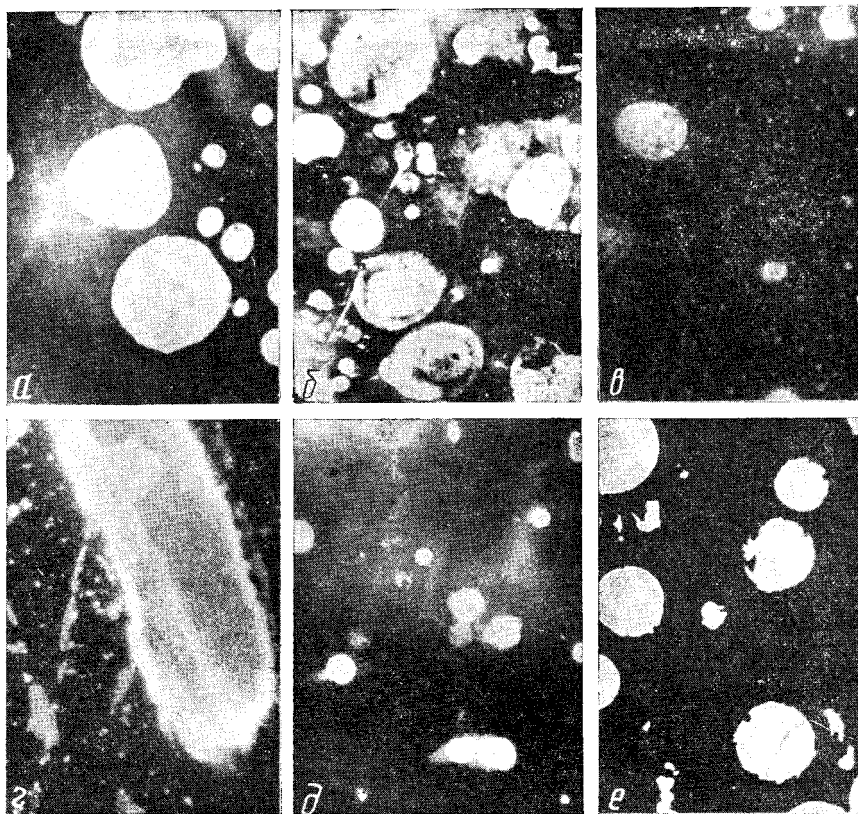


Рис. 1. Микрофотографии металлических пленок после катодной поляризации в растворах кислот: а — Mn, 1 N H₂SO₄, —3 в (здесь и ниже потенциалы даны по н.к.э.), 250 ×; б — Cr, 1 N H₂SO₄, —1 в, 60 ×; в — Fe, 5% HNO₃, —1 в, 60 ×; г — Fe, 1 N H₂SO₄, —1 в (след мигрирующего пузырька водорода), 60 ×; д — Ni, 1 N H₂SO₄, —1 в, 60 ×; е — Al, 1 N H₂SO₄, —2,5 в, 60 ×

расположенным электродом на расстоянии, меньшем диаметре пузырька помещали плоскую стеклянную пластинку, что позволяло просматривать как свободную, так и блокированную пузырьками поверхность.

Явление неравномерного растравливания воспроизводимо, на него мало влияют такие изменения в методике, как разделение анодного и катодного пространств, продувка раствора азотом. Оно наблюдается на слоях металлов, конденсированных на подложку, подогретую до различных температур, а также на подложку различной физико-химической природы: стекло, кварц, слюду, подслой золота на стекле. Увеличение местного растворения можно вызвать в любой точке катоднополяризованной поверхности, если заставить пузырек газа мигрировать по электроду — по пути следования пузырька наблюдаются каналы усиленного растворения (рис. 1г). Более

быстрое растворение наблюдается и под искусственно посаженными на катод пузырьками водорода, воздуха и азота. На никеле удалось наблюдать неравномерное растворение также и в области перепассивации: под пузырьками кислорода металлы растворяются медленнее, чем на свободной от них поверхности.

Блокировка поверхности катода пузырьками газа приводит к увеличению его скорости растворения независимо от того, находится стационарный потенциал коррозии в активной или пассивной области. В последнем случае электродный потенциал под пузырьком газа на разных этапах его

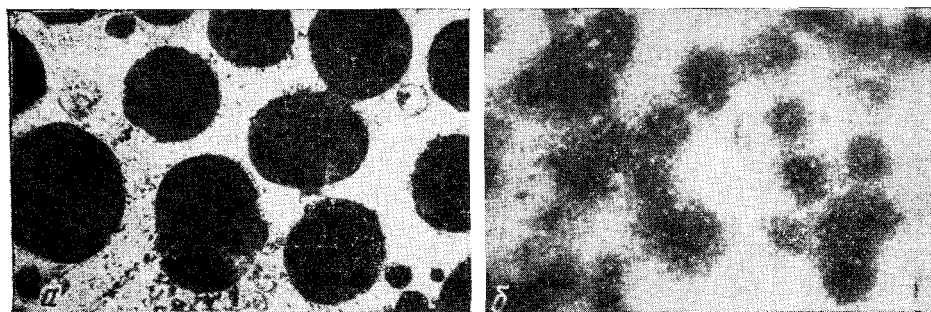


Рис. 2. Микрофотографии металлических пленок после коррозии в растворах кислот: а — Mn, 1 N H_2SO_4 , 60 $\times$; б — Fe, 5% HNO_3 , 60 $\times$

формирования и отрыва принимает различные значения, лежащие в области активного или пассивного состояний.

Первый случай реализуется, по крайней мере, на Ni, Fe, Mn, и на сплавах Fe — Cr. Действительно, коррозионные потенциалы этих металлов в разбавленных аэрируемых растворах HNO_3 и H_2SO_4 лежат в области активного растворения и со временем самопассивации не происходит, а при катодной поляризации максимальная скорость растворения под пузырьком соответствует моменту блокировки. При этом факторы, повышающие скорость коррозии (переход от серной кислоты к азотной, повышение концентрации этих кислот, увеличение содержания хрома в сплавах Fe — Cr и т. д.), увеличивают также и скорость растворения заблокированных участков. Однако при самопроизвольном растворении этих металлов скорость коррозии в тонкой пленке электролита под пузырьком газа, как показали прямые наблюдения, меньше скорости коррозии остальной поверхности (рис. 2), поэтому для сквозного растворения заблокированного участка катоднополяризационного электрода требуется больше времени, чем для растворения такого же слоя металла, находящегося при стационарном потенциале коррозии.

При катодной поляризации сквозному растворению на отдельных участках подвергаются даже относительно толстые металлические пленки (несколько микро), хотя время, необходимое для этого, значительно превышает время жизни газового пузырька. Возможность такой перфорации объясняется тем, что на этих участках постоянно идут процессы формирования и отрыва пузырьков (установлено микроскопическими наблюдениями). Как полагает Б. Н. Кабанов⁽¹³⁾, после отрыва пузырька на поверхности металла остается зародыш газообразной фазы, поэтому рост следующего пузырька происходит на том же месте.

Если принять, что пузырьки блокируют 30—50% поверхности катода, то вклад, вносимый в общий баланс весовых потерь за счет растворения под пузырьками, в случае Ni и Fe достигает, по крайней мере, 70%, а в случае Al ~ 90%. Это согласуется с тем, что при увеличении pH весовые потери Fe-катода так же, как и скорость коррозии Fe, уменьшаются, в то

время как скорость его анодного растворения увеличивается (³). По мере сдвига потенциала в отрицательную сторону достигается своего рода «насыщение» поверхности по пузырькам газа и весовые потери катода при дальнейшей катодной поляризации меняются мало. Но это нельзя трактовать как независимость скорости растворения металла от потенциала, ибо электрод неэквипотенциален.

Неэквипотенциальность электрода особенно четко проявляется в случае катодной поляризации меди. Известно, что медные катоды в 1 N азрируемой H_2SO_4 разрушаются (¹⁴). Наблюдения в микроскоп картины растворения катоднополяризованных пленок меди ($-0,7$ в по н.к.э.), а также длительная поляризация массивных образцов показали, что в деаэрированной кислоте электроды разрушению не подвергаются, в то время как в азрируемой кислоте на разных участках поверхности одновременно протекают два противоположных процесса — ионизация металла и обратное осаждение понов меди из раствора. Металлическая медь обнаружена также и на контрольных платиновых катодах. По-видимому, такие же процессы протекают на свинцовом катоде, приводя к образованию на его поверхности губчатого металлического осадка (¹⁵).

Таким образом, блокировка поверхности электрода пузырьками газа приводит к локальному изменению электродного потенциала и как следствие этого к изменению средней скорости растворения. К такому неэквипотенциальному электроду уравнение (4) неприменимо.

Северодонецкий филиал
Государственного института азотной промышленности

Поступило
25 XII 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ A. N. Frumkin, Zs. Phys. Chem., **160**, 116 (1932); А. Н. Фрумкин, В. С. Багоцкий и др., Кинетика электродных процессов, М., 1952. ² В. М. Княжева, Кандидатская диссертация, М., 1958. ³ Я. М. Колотыркин, Г. М. Флорианович, Защита металлов, **1**, 7 (1965); Г. М. Флорианович, Я. М. Колотыркин, Л. А. Соколова, Тр. III Международн. конгресса по коррозии металлов, **2**, М., 1966, стр. 190. ⁴ Я. М. Колотыркин, Т. Р. Агладзе, Защита металлов, **3**, 413 (1968). ⁵ В. М. Княжева, Я. М. Колотыркин, А. А. Кружковская, Защита металлов, **6**, 265 (1970). ⁶ Я. М. Колотыркин, В. А. Струнkin, Защита металлов, **6**, 511 (1970). ⁷ В. Н. Коршунов, З. А. Иофа, ДАН, **141**, 143 (1961); А. Н. Фрумкин, В. Н. Коршунов, З. А. Иофа, ДАН, **141**, 413 (1961). ⁸ Б. Кабанов, Н. Иванченко, Изв. АН СССР, ОМН, № 5, 757 (1936). ⁹ Б. Н. Кабанов, Д. И. Лейкис и др., ДАН, **144**, 1085 (1961). ¹⁰ А. Н. Фрумкин, ЖФХ, **23**, № 12, 1477 (1949). ¹¹ Л. С. Палатник, Т. Т. Поньмаренко, В. С. Кузуб, Зав. лаб., № 8, 973 (1970). ¹² С. А. Векшинский, Новый метод металлографического исследования сплавов, М., 1944. ¹³ Б. Н. Кабанов, Электрохимия металлов и адсорбция, «Наука», 1966. ¹⁴ R. Otsuka, M. Uda, Corrosion Science, **9**, № 9, 703 (1969). ¹⁵ H. W. Salzberg, J. Electrochem. Soc., **100**, 146, 588 (1953).