

В. А. ГОРЯЧКИН, Г. М. ФЛОРИАНОВИЧ,  
академик Я. М. КОЛОТЫРКИН

### К ВОПРОСУ О ПАССИВАЦИИ МЕТАЛЛОВ ОКИСЛИТЕЛЯМИ

Известно, что в водных растворах электролитов многие металлы и сплавы могут быть переведены из активного в пассивное состояние или путем их анодной поляризации плотностью тока, превосходящей некоторую критическую величину (электрохимическая пассивация), или введением в раствор в достаточном количестве подходящего окислителя (химическая пассивация). В обстоятельном исследовании электрохимического поведения в растворах серной кислоты было убедительно показано отсутствие принципиального различия между этими видами пассивации<sup>(1)</sup>. Было установлено, в частности, что параметры кинетической кривой, характеризующей зависимость стационарной скорости растворения металла от потенциала, в большинстве случаев не зависят от того, меняется ли потенциал за счет поляризации металла внешним током или за счет введения в раствор окислителя. Из этого был сделан вывод, что пассивирующее действие окислителей не обязательно должно быть связано с их непосредственным участием в образовании пассивирующего слоя и что в большинстве случаев оно может сводиться к увеличению суммарной скорости деполяризующих катодных реакций и тем самым к увеличению потенциала коррозии, который при благоприятных условиях достигает значений, лежащих положительнее критического потенциала пассивации металла.

Эти результаты дали основание предположить, что пассивации являются следствием адсорбционно-химического взаимодействия поверхностных атомов металла с молекулами (кислородом) воды, которое протекает независимо от катодного восстановления окислителя и начинает играть пассивирующую роль только при достижении определенного потенциала, зависящего, в первую очередь, от природы металла и рН раствора. В дальнейшем это предположение нашло прямое экспериментальное подтверждение<sup>(2)</sup>.

При исследовании электрохимического поведения хрома в растворах серной кислоты, содержавших добавки окислителей, нами было обнаружено, что изложенные представления применимы не всегда и что в некоторых случаях для объяснения пассивирующего действия окислителей приходится допустить их непосредственное участие в образовании пассивирующего слоя.

Сочетанием электрохимических с радиохимическим<sup>(3)</sup> и эллипсометрическим<sup>(4)</sup> методами в работе определялись скорости растворения хрома и состояние его поверхности в 0,1 N растворе серной кислоты, содержащем добавки перекиси водорода и других окислителей, при различных потенциалах. Исследованию подвергались образцы хрома вакуумной выплавки с видимой поверхностью 0,15 (радиохимические измерения) или 3,8 см<sup>2</sup> (эллипсометрические измерения). В радиохимических измерениях использовались образцы, предварительно подвергавшиеся облучению медленными нейтронами и содержавшие гамма-изотоп <sup>51</sup>Cr. Измерения проводились в потенциостатическом режиме. Для регулирования и поддержания потенциала использовался потенциостат П-5827. Для определения эллипсометрических параметров  $\Delta$  и  $\psi$  использовался эллипсометр, изготовленный в нашем институте. Радиохимические опыты проводились в

стеклянной ячейке, а эллипсометрические — в ячейке из фторпласта-4, с разделенными катодным и анодным пространствами. Электроды, предназначенные для радиотехнических измерений, предварительно травилась в 1,0 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и промывались бидистиллатом, а электроды для эллипсометрических измерений предварительно механически полировались порошком Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и промывались этиловым спиртом и бидистиллатом. Для приготовления растворов использовались реактивы (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) особой

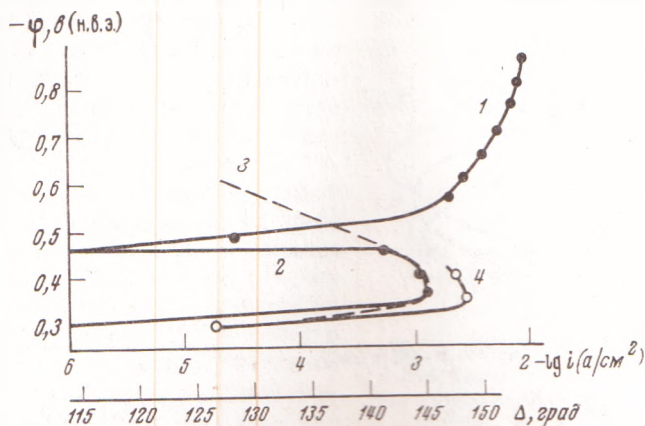


Рис. 1. Зависимость от потенциала катодного (1) и анодного (2) тока, скорости растворения (3) и эллипсометрического параметра  $\Delta$  (4) для хрома в 0,1 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

чистоты и дважды дистиллированная вода. Скорость растворения определялась по нарастанию радиоактивности раствора, которое регистрировалось непрерывно<sup>(5)</sup>. Все опыты проводились в атмосфере специально очищенного аргона.

Результаты электрохимических (кривые 1 и 2), радиохимических (3) и эллипсометрических (4) измерений в чистой кислоте (без добавок окислителей) приведены на рис. 1. Видно, что в этом случае, вследствие близости потенциалов коррозии и пассивации, анодная поляризационная кривая не характеризует истинную зависимость растворения хрома от потенциала в активном состоянии металла. Вместе с тем о такой зависимости можно надежно судить по результатам, полученным радиохимическим методом, использование которого позволило определить скорости растворения в широкой области потенциалов, лежащей как в области анодной, так и в области катодной поляризации. Эта зависимость характеризуется тафельской прямой с наклоном 100 мв. Увеличение наклона, вызванное пассивацией металлической поверхности, наблюдается только при потенциалах, лежащих положительнее 0,43 в\*. Начиная с этого значения, радиохимическая и анодная кривые совпадают и при потенциале -0,350 в проходят через пассивационный максимум. Существенно, что положительнее этого потенциала наблюдается снижение не только скорости растворения, но и эллипсометрического параметра  $\Delta$  (рис. 1, 4). Наличие такой корреляции свидетельствует о том, что изменение эллипсометрического параметра  $\Delta$  достаточно хорошо характеризует состояние поверхности металла в процессе пассивации и что, следовательно, кривую можно надежно использовать для определения потенциала пассивации.

Хорошо согласующиеся между собой результаты радиохимических и эллипсометрических измерений показывают, что в исследованных усло-

\* Отклонение от тафельской зависимости наблюдается также при потенциалах отрицательнее -0,6 в, где, как отмечалось<sup>(6)</sup>, скорость не зависит от потенциала. Приведенные тафельские прямые нанесены поэтому с соответствующей поправкой (за вычетом из измеренных скоростей растворения скорости растворения в области независимости от потенциала).

виях перекись водорода оказывает сильное влияние на кинетику растворения хрома. Из рис. 2 видно, что повышение концентрации  $H_2O_2$  ( $C_{H_2O_2}$ ) в растворе сопровождается заметным увеличением скорости растворения металла (при постоянном потенциале) в активном состоянии и может вызывать, кроме того, значительное смещение потенциала пассивации  $\varphi_{пас}$  в сторону отрицательных значений. Как видно из рис. 3, первый из этих эффектов количественно характеризуется в логарифмических координа-

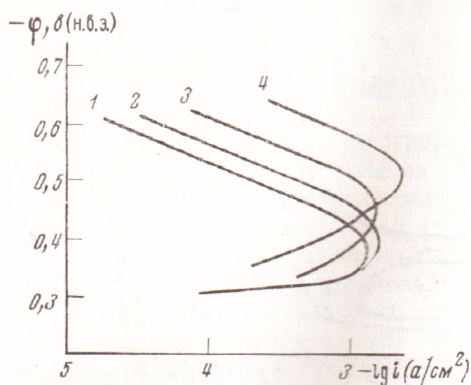


Рис. 2

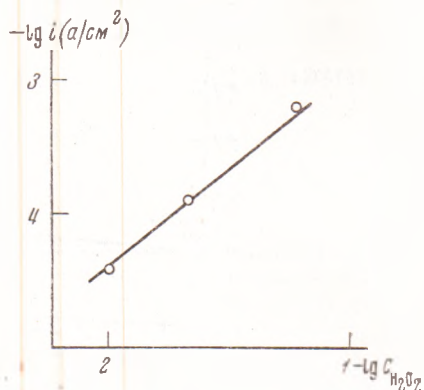


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость скорости растворения Cr от потенциала в  $0,1 N H_2SO_4$  без добавок (1) и в присутствии  $H_2O_2$  в концентрациях  $0,01 M$  (2),  $0,02 M$  (3) и  $0,05 M$  (4)

Рис. 3. Зависимость скорости растворения Cr в  $0,1 N H_2SO_4$  с добавками  $H_2O_2$  при потенциале  $-0,6$  в (н.в.э.) от концентрации  $H_2O_2$

тах прямой с наклоном  $\partial \lg i / \partial \lg C_{H_2O_2} = 1,60$ . Это означает, что кинетика растворения хрома в рассматриваемых условиях соответствует уравнению  $i = KC^{1,6} e^{(\alpha F/RT)\varphi}$ , где  $F$ ,  $R$  и  $T$  имеют обычные значения,  $\alpha$  — коэффициент переноса,  $K$  — постоянная.

Что касается эффекта, то из рис. 4 видно, что при содержании  $H_2O_2$  выше некоторого критического, зависимость между  $\varphi_{пас}$  и  $C_{H_2O_2}$  характеризуется полулогарифмической прямой с наклоном  $\partial \varphi_{пас} / \partial \lg C_{H_2O_2} = -0,200$  в. Это означает, что повышение концентрации  $H_2O_2$  в 10 раз вызывает почти такое же увеличение пассивирующей способности раствора, как и повышение его pH на 4 единицы. Из рис. 4 видно также, что такие окислители, как  $Fe^{3+}$  и  $Se^{4+}$  не оказывают влияния на потенциал пассивации, что находится в хорошем согласии с прежними выводами (1).

Эффект смещения потенциала пассивации хрома под действием  $H_2O_2$  не может быть связан с изменением pH приэлектродного слоя за счет катодной реакции. Специальными опытами в растворе  $0,1 N H_2SO_4 + 4 \cdot 10^{-2} M H_2O_2$  на вращающемся дисковом хромовом электроде (радиоактивный хром, электроосажденный на стали) было показано, что в этом растворе потенциалы пассивации хрома в отсутствие вращения и при скорости вращения диска 4000 об/мин совпадают.

Судя по характеру влияния  $H_2O_2$  на кинетику растворения хрома, этот окислитель по своему действию является многофункциональным. Во-первых, из литературы известно, что он легко восстанавливается по электрохимическому механизму



и, следовательно, может функционировать в качестве обычного деполяризатора в процессе коррозии. Во-вторых, установленное в данной работе влияние добавки  $H_2O_2$  на  $\varphi_{пас}$  хрома показывает, что этот окислитель как бы усиливает пассивирующую способность водного раствора и, следовательно, является эффективным пассиватором. Это свидетельствует, по-ви-

