

Н. Д. ДАНКОВ

К ТЕОРИИ ПАССИВНОСТИ И КОРРОЗИИ МЕТАЛЛОВ

Представлено академиком В. А. Кистяковским

На основании данных о структуре оксидных пленок на металлах, в частности на железе, высказывается утверждение о необходимости взведения коррективов в фильмовую теорию пассивности и коррозии, в части представлений о механизме возникновения оксидных пленок, о структуре последних и превращений их при развитии процессов коррозии и приводятся новые схемы, согласующиеся с новым опытным материалом.

В настоящее время, когда уже выясняется строение оксидных пленок на железе (а также и на других металлах) и научно-исследовательские работы в этой области представляют собой уже отчасти пройденный этап исследования, уместно сделать некоторые выводы, корректирующие современные теории пассивности и коррозии металлов. Это становится тем более желательным, что даже теперь существуют возражения против значимости оксидной пленки для явлений пассивирования [Коун и Тартар ⁽¹⁾].

Напомним, что еще в недавнем прошлом (1910—1920 гг.) после открытия В. Гитторфом своеобразного пассивного состояния хрома ⁽²⁾ большинство исследователей в этой области (сам В. Гитторф, М. Ле Блан, Р. Абегг, Фреденгаген, Д. И. Мюллер, И. Кенигсберг, Альварец и др.) не признавало фарадеевской пленочной гипотезы.

С самого начала в своих исследованиях стал на сторону пленочной гипотезы В. А. Кистяковский. В 1907—1910 гг. им были изучены потенциалы магния, алюминия, хрома, железа и других металлов в пассивном и активном состоянии ⁽³⁾. Своеобразные явления, наблюдаемые им для пассивного состояния магния, вновь открытые мотехимические и периодические явления при растворении в электролитах хрома, железа и магния, подмеченное впервые пассивирование хрома кислородом воздуха ⁽³⁾ автор объяснил поведением оксидных пленок на поверхности этих металлов.

В 1913 г. В. А. Кистяковский ⁽⁵⁾, повидимому, раньше других авторов высказал предположение о том, что поверхности металлов даже в обычных атмосферных условиях также покрыты пленками, отличными только от пассивирующих пленок по своему составу и строению.

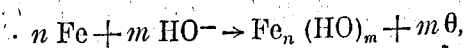
В 1916 г. ⁽⁶⁾ В. А. Кистяковским предложен вариант электрохимических теорий коррозии металлов, получивший впоследствии название фильмовой теории ⁽⁷⁾.

В большинстве современных теорий коррозии металлов (за исключением фильмохимического варианта), получивших распространение,

вопросам образования оксидных пленок, их превращения и разрушения во время процессов коррозии, а вместе с тем и их возобновления — не уделяется достаточного внимания. Лишь в последнее время поведение оксидных пленок в явлениях коррозии подверглось широкому обсуждению [Эванс ⁽⁸⁾, Вернон ⁽⁹⁾, Мюллер ⁽¹⁰⁾], что, по-видимому, было связано с новыми структурными данными о пленках.

В फिल्मовой теории коррозии металлов В. А. Кистяковского, в самом начале ее развития, оксидной пленки на поверхности металлов уделялось исключительное внимание. Это обстоятельство позволило В. А. Кистяковскому сделать ряд существенных заключений о поведении металлов в явлениях коррозии. В настоящее время в связи со структурными данными об оксидной пленке полезно рассмотреть некоторые положения теории В. А. Кистяковского с тем, чтобы выяснить пути дальнейшего ее развития.

Возникновение пассивирующей оксидной пленки на железе (а также на других металлах) при соприкосновении его с воздухом можно мыслить как гетерогенный химический процесс с весьма малой энергией активации. Отмеченный ранее ⁽⁴⁾ В. А. Кистяковским электрохимический механизм образования оксидной защитной пленки



основанный на возможности возникновения высоких потенциалов при соприкосновении с пылинками, не является обязательным ввиду того, что присутствие на поверхности металлов посторонних веществ (например, окислов; ржавчины), предполагаемое схемой В. А. Кистяковского, также необходимо для образования защитной пленки, что вытекает из наших опытов и опытов Нельсона ⁽¹²⁾, в которых окислению подвергались в вакууме конденсированные пленки железа, свободные от указанных примесей на поверхности. Кроме того, наличие воды, предполагаемое электрохимическим механизмом, также оказывается необязательным, так как оксидные пленки образовывались в некоторых наших опытах и в опытах Нельсона при освобождении воздуха (или кислорода) от воды.

С другой стороны, квантово-механическая картина химического взаимодействия поверхности металла с молекулами кислорода, описанная Де-Буром и Фервеем ⁽¹³⁾, предполагает весьма низкие значения для энергии активации этого процесса. Схема явления, предложенная В. А. Кистяковским, предполагает развитие процесса в субмикроскопических объемах (10^{-7} см), для которых едва ли существуют отличия между понятиями «электрохимическое» и «химическое». По-видимому, квантово-механическая картина химического взаимодействия кислорода с поверхностью металла имеет общие стороны со схемой В. А. Кистяковского, в которую требуется внести коррективы, согласующиеся с современными представлениями о фундаментальной роли сил обмена наряду с электростатическими.

Таким образом, надо полагать, что образование в атмосфере воздуха оксидных пленок на поверхности металлов есть процесс химический, не связанный с электрохимическим механизмом в узком смысле этого понятия.

Следует отметить, что защитные свойства оксидных пленок должны зависеть от связи окисла с основным металлом и от сплошности пленок. И то и другое в связи с механизмом явления окисления, описанным в предыдущей работе, обеспечивается химическим взаи-

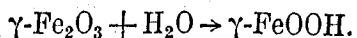
модействием металла и кислорода по путям, в которых преобладает кристаллической формы металла образующимися окислами и ориентационные отношения играют громадную роль.¹

Другой вывод, вносящий новое в теорию В. А. Кистяковского, касается структуры оксидной пленки. Несмотря на высокую степень дисперсности образующейся пленки $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ на железе (или $\varepsilon\text{-Al}_2\text{O}_3$ на алюминии и т. д.), все же нельзя считать ее аморфной;² размеры образующихся кристалликов могут варьировать между 15 Å и 30 Å. Здесь же следует отметить, что пассивирующая оксидная пленка представляет собой безводный окисел, что оказывается весьма важным для дальнейших рассуждений.

Из того факта, что оксидная пленка представляет собой агрегат кристаллитов, вытекает то положение, что необходимо дополнительное изменение схемы В. А. Кистяковского о превращениях защитной пленки при переходе железа из пассивного состояния в активное. Основное допущение о повреждении пленки при этом переходе может остаться без изменения, но причины, вызывающие изменения в пленке, должны быть пересмотрены.

Прежде всего, понятие о кристаллизации, как о причине появления трещин в оксидной пленке, могло бы быть заменено понятием о рекристаллизации, приводящей к увеличению размеров кристалликов. Фактором, вызывающим это явление, может быть присутствие воды, наличие которой, повидимому, обязательно для проявления коррозии. Подобную интерпретацию интересно сопоставить с явлением рекристаллизации порошков платины, наблюдаемым в нашей лаборатории А. А. Кочетковым. Если оставить после промывания осажденный (путем восстановления) порошок платины под чистой водой; то рентгенографически определенные размеры кристалликов платины очень быстро увеличиваются, тогда как высушенный порошок долго сохраняет первоначальную величину кристалликов.

Однако, более вероятным оказывается другой механизм превращения пленки в присутствии воды, а именно ее гидратация. Возможность этого явления вытекает из того обстоятельства, что данные структурного анализа, полученные в нашей предыдущей работе, свидетельствуют о присутствии на поверхности металла безводного окисла $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, т. е. такого окисла, который может гидратироваться по схеме:



Рентгенографический⁽¹⁴⁾ и электронографический⁽¹⁵⁾ анализ показывают, что именно такого типа гидраты и возникают при ржавлении железа на воздухе.

В свете данных, полученных в нашей лаборатории, и данных других авторов о структуре высокотемпературных окислов (до 200—300°) наблюдения Рагга⁽¹⁶⁾ по гидратации окислов, характеризующихся цветами побежалостей, подтверждают гидратационную точку зрения.

¹ См стр. 1239 в этом журнале.

² Выдвинутое В. А. Кистяковским (1909 г.) положение об аморфности оксидных пленок на металлах вполне соответствовало обычным тогда представлениям о структуре дисперсных систем. Даже для случая коллоидального золота представление об аморфности его частиц было поколеблено только после рентгенографического исследования Шеррера (1920 г.). Только теперь, после решения электронографическим путем вопроса о строении оксидных пленок на металлах — изменение наших взглядов на структуру оксидов оказалось совершенно необходимым.

В его опытах металл, нагретый на воздухе до образования цветов побежалости, погружался в водопроводную воду, после чего наблюдалась коррозия. На неокисленных местах выделялась ржавчина, согласно общепринятой электрохимической схеме, но цвета побежалости при этом постепенно исчезали, что по мнению Рагга являлось результатом гидратации. Подобного рода явление отмечается Раггом и для случая хранения железа (с естественной пленкой) во влажном воздухе, когда вместо невидимой пленки оксида возникает рыхлый слой желтого гидрата. Как видно из предыдущей нашей работы,¹ при комнатной температуре и в области температур до 250° на воздухе образуется один и тот же окисел $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Поэтому сходство явлений для двух описанных случаев коррозии, наблюдаемое Раггом, оказывается здесь закономерным.

Однако подмеченное В. А. Кистяковским и в дальнейшем подтвержденное в его совместной с И. В. Кротовым работе⁽¹⁷⁾ явление распространения ржавчины от «центров» коррозии позволило В. А. Кистяковскому сделать правильное заключение о кристаллизационном характере процесса разрушения оксидной пленки. В настоящее время более вероятно, что процесс определяется не кристаллизацией первоначальной аморфной оксидной пленки, а кристаллизацией $\gamma\text{-FeOOH}$, сопровождающей гидратацию исходной $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Как известно, в обширном ряду явлений скорость гетерогенных превращений на границе двух твердых тел определяется наличием новой фазы в контакте с исходной. Так например, окись никеля при восстановлении ее водородом может очень долго оставаться без изменения и только первая порция металлического никеля, появляющегося в известный момент, вызывает быстрое превращение окиси в металл⁽¹⁸⁾. Точно так же очень старое наблюдение выветривания кристаллов квасцов с образованием безводных кристаллов соли говорит о значении начального момента выветривания, которое развивается очень быстро после появления первых порций безводной соли, тогда как до этого кристалл может оставаться ненарушенным неопределенно долгое время. Замечательно то, что раз возникший процесс выветривания в определенной точке кристалла распространяется только от этой точки, как от центра. Эти явления вначале объясняли каталитическим влиянием вновь образующейся фазы. Однако М. Фольмер⁽¹⁹⁾ довольно удачно сопоставил развитие явления превращения на границе двух фаз с явлением образования зародыша кристаллизации. При этом химические процессы превращения одной фазы в другую обуславливаются предварительным образованием хотя бы ничтожно малого кристаллика новой фазы; на поверхности его возможно — определяемое уже только химическими факторами — выделение вещества новой фазы при превращении. Не останавливаясь на этом подробно, отметим, что в цитированной работе М. Фольмера имеются детальные соображения по этому вопросу, так же как и многочисленные примеры, аналогичные приведенным. Следует добавить, что в применении к коррозионным процессам подобную точку зрения поддерживал Х. Кассель⁽²⁰⁾.

Мы полагаем, что в явлениях возникновения ржавчины, фактор образования кристаллического зародыша предполагаемого $\gamma\text{-FeOOH}$ на поверхности $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ имеет первостепенное значение. При этом, надо думать, дальнейшее развитие процесса (длительное ржавление)

¹ См. стр. 1225 в этом журнале.

в условиях влажной атмосферы предполагает возможность чисто химических взаимодействий в системе $\text{Fe} - \text{H}_2\text{O} - \text{O}_2$.

Нам кажется, что необязательность электрохимического механизма явления распространения ржавчины в условиях атмосферы средней влажности, заставляет критически подойти к всеобщности электрохимического механизма атмосферной коррозии.

Взгляд на атмосферную коррозию как на явление исключительно электрохимического порядка весьма распространен среди коррозионистов; однако для этого нет прочных оснований. Кроме вышеуказанного обстоятельства—необязательности электрохимического механизма—имеются и другие весьма серьезные причины для критического рассмотрения вопроса. Повидимому исследованием электрохимических процессов в тонких слоях жидкости специально не занимались и поэтому, предполагая электрохимический механизм атмосферной коррозии, нельзя опереться на опытный материал, а приходится основываться на гипотезах, механически переносящих объемное явление в область поверхностных явлений. С другой стороны, имеется много оснований для того, чтобы ожидать весьма своеобразного поведения электролита на поверхности твердого тела. Как известно из работ В. В. Дерягина⁽²¹⁾, поверхностный слой жидкости даже при сравнительно больших толщинах (порядка 0.1μ) обладает некоторой упругостью, что связано с явлением ориентации молекул, т. е. с некоторой «кристаллизацией» жидкости в поверхностном слое.

Если же взять те случаи атмосферной коррозии, когда упругость паров воды далека от насыщения, то затруднения станут еще более серьезными, так как поверхностный слой молекул воды не может быть значительно более толстым, чем одномолекулярная пленка; при таких условиях перемещение ионов на поверхности представляет собой явление мало вероятное⁽²²⁾, так как при этом каждый ион лежит в потенциальной яме, что ни в коей мере не будет отвечать условиям движения ионов в жидком электролите.

Дальнейшее развитие теории пассивности и коррозии, повидимому, должно учесть последнее обстоятельство, как очень важный момент для выяснения истинного механизма ряда случаев атмосферной коррозии, где, может быть, электрохимические явления (преимущественно в случае очень толстых капиллярных слоев воды на поверхности) переплетаются с чисто химическими явлениями (преимущественно в случае низких упругостей пара в атмосфере). Следует отметить, что в одной из работ, проведенных по предложению В. А. Кистяковского, было показано, что электрохимический эффект в явлениях атмосферной коррозии—при условии отсутствия атмосферных осадков—совершенно отсутствует⁽²³⁾.

Вышеприведенные соображения не могут быть отнесены к случаям пассивирования железа (и других металлов) в водной среде, так как имеющиеся электронографические данные⁽²⁴⁾ о строении пассивирующей пленки, возникшей в растворах хромокалиевой соли подлежат проверке в условиях, исключающих изменения в составе окисла при воздействии вакуума и электронной бомбардировки. Как известно, гидратированные окислы железа $\gamma\text{-FeOOH}$ и $\sigma\text{-FeOOH}$ весьма легко подвергаются разложению на воду и соответствующий окисел. Поэтому при электронографическом исследовании пассивирующей пленки необходимо создать специальные условия, обеспечивающие сохранение состава и структуры объекта.

Заклучение

В настоящей работе сделана попытка анализа современных точек зрения на явление пассивности и атмосферной коррозии с учетом структурных данных об оксидной пленке, возникающей на железе.

При обсуждении вопросов, затронутых в настоящей статье, большой интерес и внимание оказал В. А. Кистяковский.

Коллоидно-электрохимический институт.
Академия Наук СССР.

Поступило
4. X. 1938.

ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Cone W. a. Tartar H., J. Am. Chem. Soc., 59, 937, 1937.
- ² Hittorf W., Zeit. Phys. Chem., 34, 386, 1900.
- ³ Кистяковский В. А., Электрохимические реакции и электродные потенциалы некоторых металлов, 1—177, 1910.
- ⁴ Kistiakowsky W., Z. Elektrochem., 525, 1925.
- ⁵ Kistiakowsky W., Nernst-Festschrift, Aufl. Knapp, 1913, S. 219.
- ⁶ Кистяковский В. А., «Электрохимия», Петроград, 1916, 387 и сл.
- ⁷ Сообщение о научно-технических работах в республике, вып. 24, 193—216, 1928.
- ⁸ Evans U., Korros. u. Metallsch., 249, 1931.
- ⁹ Vernon W., Chem. a. Ind., 56, 751, 1937.
- ¹⁰ Müller W., Korros. u. Metallsch., 12, 144, 1937.
- ¹¹ Сборник статей «Электрохимическая теория коррозии», 151.
- ¹² Nelson H., J. Chem. Phys., 5, 252, 1937.
- ¹³ Verwey E., a. De-Boer J., Rec. Trav. chim. d. Pays-Bas, 55, 675, 1936.
- ¹⁴ Drexler F., Korros. u. Metallsch., 3, 1930.
- ¹⁵ Gates, Trans. Farad. Soc., 29, 817, 1932.
- ¹⁶ Ragg M., Vom Rost u. Eisenschutz, Altes u. Neues, Berlin, 1928; Ходжес Э., Защитные пленки на металлах, 182.
- ¹⁷ Кистяковский В. А. и Кротов И. В., Известия АН, 715, 1930.
- ¹⁸ Benton A. a. Emmett P., J. Amer. Chem. Soc., 46, 2723, 1924.
- ¹⁹ Volmer M., Zeit. Elektrochem., 35, 555, 1929.
- ²⁰ Cassel H., Korros. u. Metallsch., 115, 1932.
- ²¹ Дорягин Б. В., Свойства тонких слоев и их роль в дисперсных системах, ВСНТО, 1937.
- ²² Hunt, Trans. Electrochem. Soc., 65, 1934.
- ²³ Кротов И. В., Соловьев А. В. и Иванов Г. Г., Труды первой Конференции по коррозии металлов, 525.
- ²⁴ Jitaka J., Miyaka S. a. Jimori T., Nature, 139, 156, 1937.

P. D. DANKOV. ON THE THEORY OF PASSIVITY AND THE CORROSION OF METALS

SUMMARY

In this work an attempt was made to analyze the modern points of view on the phenomenon of passivity and atmospheric corrosion, taking in account structural data on the oxide film which forms on iron (and other metals).