

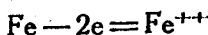
К ВОПРОСУ О ТЕМПЕРАТУРНОМ КОЭФФИЦИЕНТЕ ЭЛЕКТРОДНОГО ПОТЕНЦИАЛА ЖЕЛЕЗА

Л. В. Никитин

Лаборатория химии Ленинградского института точной механики и оптики

В нашем предыдущем сообщении [1] были приведены результаты механической деформации медных и серебряных образцов в разных условиях деформации. Изменение электродного потенциала образцов было объяснено в первую очередь изменениями их температуры при деформации. Это заключение было подтверждено изменением при деформации электродного потенциала меди в отрицательную сторону, а серебра — в положительную. Серебро представляет собой металл, имеющий, в отличие от многих других металлов, положительный температурный коэффициент электродного потенциала.

Произведенные испытания железного образца показали ряд интереснейших особенностей. Наиболее интересным является разное поведение железного электрода при механических его деформациях и в некоторых случаях изменение его потенциала в отрицательную, а в некоторых в положительную сторону, что и заставляет предполагать в ряде случаев существование электродных процессов, не отвечающих электрохимической реакции:



Приводим здесь основные результаты работы.

Испытания железных электродов были произведены в различных растворах: ZnSO_4 , FeSO_4 , $\text{ZnSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4$.

Железные электроды в 0.1 н. растворе ZnSO_4 обнаружили ожидаемые изменения — электродный потенциал (э. п.) при деформации образца делается более отрицательным. Отклонения зайчика гальванометра начинаются ранее достижения пределов пропорциональности. Заметные изменения угла наклона экстензометрической кривой начинаются при нагрузках от 2 до 5 кг/мм² выше тех, при которых замечается отклонение зайчика гальванометра.

Изменение э. п. довольно велико. Например, при деформации углеродистой стали с перлитной структурой, происходящей при максимальной нагрузке в 55 кг/мм² — при первой нагрузке изменение э. п. равно 16 мВ; при повторной нагрузке, так же как и для медных образцов, оно несколько больше, именно — 19 мВ. Максимальное изменение э. п., которое было наблюдаено для хорошо закаленной стали, равнялось 42 мВ.

Для ряда образцов нагрузки вызывали изменение потенциала в положительную сторону. Например образцы, обозначенные А и В, были испытаны в 0.1 н. растворе ZnSO_4 , где было обнаружено, что деформация вызывала изменение э. п. не в отрицательную, а в положительную сторону. При максимальной постоянной нагрузке в 50 кг/мм² было обнаружено максимальное изменение электродного потенциала в положительную сторону: для образца А в — 25.6 мВ (табл. 1), а для образца В, сильно наклепанного, — в 32 мВ.

Обращает на себя внимание, что в начале растяжений, в пределах упругой деформации, электродный потенциал делается более отрицательным. Эти изменения не особенно велики по сравнению с изменениями в положительную сто-

рону (1.4 mV) и не всегда наблюдаются. Они отвечают поглощению теплоты, т. е. охлаждению образца при растяжении до пределов пропорциональности.

ТАБЛИЦА 1

Результаты испытаний железного образца А

№№ наблюдений	Время в мин.	P кг/мм ²	$l - l_0$ см	ΔE mV	E mV
1		27	0.09	— 1.4	— 1.4
2		33	0.13	+11.4	10.0
3	7	50	0.50	+15.6	25.6
4	8	0	0.4	—15.6	10.0
5	18	0	0.4	— 5.0	5.0
6	28	0	0.4	— 1.6	3.4
7	38	0	0.4	— 0.4	3.0
8	48	0	0.4	— 0.1	2.9

Отметим, что точность наблюдения э. п. не велика — именно несколько mV, но указанные отклонения имеют весьма систематический характер; например при испытаниях семи образцов такие отклонения наблюдались для пяти испытаний.

Для выяснения такого необычного поведения железного электрода в испытуемую ячейку введен третий железный электрод, при помощи которого испытуемый электрод был поляризован катодно. Для того чтобы уменьшить шансы выделения цинка на железе, электролит подкислен (к 15 мл электролита непосредственно в ячейку добавлено 3 мл 3 н. серной кислоты).

Поляризация произведена при помощи одного элемента Лекланше (1.45 V), подключенного к добавочному (—) и испытуемому электроду накоротко в течение 10 мин. После такой поляризации изменения потенциала происходили в противоположную сторону, причем, конечно, точность определения потенциалов после такой поляризации сильно понижена. После этого отмеченные „обращения“ потенциала в пределах упругой деформации, с одной стороны, и с другой — выше ее, не были замечены. За пределами пропорциональности хорошо выражены отклонения в сторону отрицательных значений э. п.

Последующая анодная поляризация в этом растворе первоначального состояния не вызвала. Электрод при нагрузках, отвечающих пластической деформации, также делается более отрицательным. Попытки добиться в хромовой смеси первоначального состояния испытуемого образца, отвечающего сдвигу потенциала в положительную сторону, окончились неудачно.

В растворах $K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4$ при таких концентрациях и соотношениях между ними, которые лежат в области, обеспечивающей возможность периодических явлений, производимая деформация в принятой постановке опыта не могла быть замечена по изменениям э. п. Колебания э. п. в этом случае были записаны осциллографически при помощи регистрирующего гальванометра. Полученные осциллограммы показывают, что в употребляемых растворах на ритм периодических явлений деформация вплоть до разрыва не оказывала заметного влияния. Применение же растворов, обеспечивающих отсутствие периодических явлений, в виду наличия чисто мотехимических явлений, не давало возможности произвести соответствующие наблюдения.*

* Упомянем здесь о качественных опытах по действию динамических нагрузок в виде падающих с некоторой высоты стальных шариков на железный электрод, имеющий форму балки прямоугольного сечения. Подробное рассмотрение этих опытов не входит в предмет настоящего сообщения. Отметим только, что при катодной поляризации электрода удары по нему стального шарика вызывают резкое изменение потенциала сначала в отрицательную сторону от начального э. п., после чего потенциал электрода колеблется, причем частота этих колебаний не отвечает частоте собственных колебаний балки.

В ряде случаев наблюдалось своеобразное пассивирование. Например при испытании одного из железных образцов в растворе железного купороса, при растяжении до предела пропорциональности, потенциал сделался отрицательнее начального значения ($\epsilon_0 = 0$), на 8 mV, т. е. э. д. с. ячейки оказалась равной 8 mV.

При дальнейшем растяжении э. п. внезапно упал до 0 и дальнейшего изменения потенциала не наблюдалось. После разгрузки образца потенциал постепенно, в течение 33 мин., принял значение только на 2 mV отрицательнее начального и далее изменялся уже очень медленно.

Последующая деформация повторила наблюденную картину изменения э. п., но уже при меньшей нагрузке: в первом опыте достижение равной нулю э. д. с. произошло при нагрузке 52 кг/мм², второй же раз при 48 кг/мм², третий — при 45 кг/мм².

Исходя из изложенных здесь опытов, можно сделать заключение, представляющее, как нам кажется, значительный интерес.

Как указано выше, согласно данным, приведенным в первом сообщении [1], изменения электродного потенциала металла при его деформации путем растяжения обусловлены в первую очередь влиянием температуры на э. п. деформируемого образца. Отсюда вытекает, что для железного электрода возможны такие его состояния, при которых температурный коэффициент электродного потенциала может иметь как отрицательные, так и положительные значения.

Выводы

Изучение э. п. железа при его механической деформации приводит к выводу, что потенциал электрода меняется, главным образом, от изменения температуры деформируемого образца, в одних условиях делается более положительным, в других — более отрицательным (при одном и том же характере механической деформации). Отсюда можно заключить о вторичных принципиально отличных электродных процессах, определяющих потенциал железного электрода.

ЛИТЕРАТУРА

[1] ЖОХ, 9, 795 (1939).

Поступило в Редакцию
3 июля 1940 г.