

К ТЕОРИИ АНОДНОГО ПАССИВИРОВАНИЯ И РАСТВОРЕНИЯ МЕТАЛЛОВ

Б. Н. Кабанов

Большое внимание к проблемам пассивности, активации и растворения металлов объясняется исключительно большой практической важностью этих проблем с точки зрения защиты металлов от коррозии, а также с точки зрения использования металлов в качестве электродов в химических источниках тока и в других электрохимических устройствах. Так, например, в аккумуляторах умеренная пассивация используется для ограничения разряда массы электрода в глубину, чтобы сохранить форму электрода, а в работе других химических источников тока пассивация бывает вредна, так как затрудняет применение их при низких температурах и больших плотностях тока.

Задачей этой статьи является подведение кратких итогов развития теории пассивности и анодного растворения металлов, изложение наших взглядов по этим вопросам и сообщение основных результатов работ, выполненных в нашей лаборатории за последние годы*.

Проблема пассивности и растворения металлов уже давно привлекает внимание русских ученых, начиная с М. В. Ломоносова и Ф. Гротгуса. Напомним также имя харьковского ученого Н. Н. Каиндера, современника Д. И. Менделеева, и Н. Н. Бекетова, который изучал растворение металлов в кислотах и один из первых указал на электрохимическую природу этого процесса. Он первый исследовал растворение магния в кислотах.

ПРИРОДА И ВОЗНИКНОВЕНИЕ ПАССИВИРУЮЩЕГО СЛОЯ

В проблеме пассивности в прошлом противопоставлялись две точки зрения: согласно первой пассивность обусловлена присутствием химически связанного кислорода на поверхности металла, согласно второй — пассивность связана с особым физическим состоянием металла. Последняя точка зрения развивалась Шенбейном, Гитторфом, Смитсом, В. Мюллером и в последние годы американским исследователем Улигом. Мы не будем подробно останавливаться на критике работ упомянутых ученых. Укажем только, что объяснение пассивности особым физическим состоянием металлов противоречит современной теории металлов и многочисленным фактам, указывающим на связь между пассивностью и химическим состоянием поверхности. Еще в 1928 г. критику теорий особого состояния или особой структуры дал Н. А. Изгарышев [1].

Большую роль в утверждении химической теории пассивности сыграли труды одного из пионеров в этой области В. А. Кистяковского. С 1901 г.

* В этих работах принимали участие Е. В. Барелко, Л. В. Ванюкова, А. И. Зак Д. И. Лейкис, В. В. Лосев и С. А. Розенцвейг.

он начал изучение электрохимического поведения легко пассивирующихся металлов — железа, хрома, алюминия и магния — металлов, имеющих большое значение для современной техники. В 1910 г. появилась книга В. А. Кистяковского [2], в которой были подведены первые итоги этим работам. В частности, Кистяковский пришел к важному выводу, что потенциал пассивного электрода связан с работой его, как кислородного электрода. Кистяковский полагал, что пассивирующие окисные пленки имеют аморфное строение, а при кристаллизации окисла пленка перестает защищать металл. Новые методы исследования поверхностных слоев в последнее время показали, однако, что пассивирующие пленки могут в действительности иметь и кристаллическую структуру. Однако основная мысль, на которой была построена гипотеза Кистяковского, оказалась правильной: пассивирующее действие окислов зависит от формы, в которой они находятся на поверхности металла. Убедительное доказательство в пользу химической теории пассивности дали исследования Г. В. Акимова и его сотрудников [3]. Эти авторы на весьма большом материале показали, что механическое удаление окислов с поверхности металлов определенных групп менделеевской системы вызывает значительный сдвиг потенциала без тока в отрицательную сторону. Такой сдвиг стационарного потенциала, как увидим ниже, обычно указывает на активацию металла.

В настоящее время можно считать установленным, что пассивация обусловлена изменением химического состояния поверхности металла. Одна из основных задач теории пассивности заключается, по нашему мнению, в выяснении природы, строения и путей возникновения этих поверхностных химических образований. Здесь имеются две крайние точки зрения. Весьма распространенным является представление, которое пропагандировалось В. Мюллером и вошло в некоторые учебники, что все виды анодной пассивации можно объяснить выпадением на поверхности металла соли или гидроокиси из пересыщенного раствора и образованием из этого осадка более или менее сплошного изолирующего слоя, обуславливающего пассивность. Такой слой может быть тонким, но он по этому представлению всегда является отдельной фазой.

Однако не всегда даже самыми тонкими оптическими методами удавалось обнаружить окисную пленку на поверхности пассивного металла. Повидимому, в связи с этим возникла вторая точка зрения, которая допускает возникновение пассивности в результате химической адсорбции кислорода на поверхности металлов.

Рассмотрение литературных данных [2, 4—7] и наши собственные исследования, изложенные ниже, заставили нас прийти к следующему выводу. Есть случаи, когда пассивность вызвана в основном образованием слоя, покрывающего металл и образующего отдельную фазу. В других случаях пассивность обусловлена химической адсорбцией кислорода или другого элемента или соединения. Наконец, в ряде случаев для понимания сложного явления пассивации надо учитывать оба фактора: пассивность создается при взаимодействии фазовых и адсорбционных слоев на поверхности металла. Рассмотрим этот вопрос подробнее и приведем в качестве примеров наиболее полно исследованные характерные случаи пассивации металлов. Прежде, однако, остановимся на методе измерения емкости электрода переменным током, оказавшимся весьма полезным при исследовании явлений пассивации.

Наиболее прямыми методами определения толщины весьма тонких пассивирующих слоев являются оптический и емкостный методы. Однако оптический метод имеет те ограничения, что пригоден лишь при полной однородности пленки и не слишком малой ее толщине, а в случае неодно-

родной пленки дает представление лишь о ее средней толщине, не характеризуя ее наиболее тонкие места. Емкостный метод хотя и не полностью свободен от некоторых из этих ограничений и пригоден в основном для исследования лишь электроизолирующих пленок, однако обладает большей точностью, чем оптический, и больше характеризует тонкие части неоднородных изолирующих слоев. Значительные результаты емкостный метод дает в комбинации с методом заряжения поверхности и методом снятия поляризационных кривых.

Впервые метод измерения емкости для исследования поверхности электродов применяли в конце XIX в. Р. А. Колли и А. П. Соколов [8]. За последние 15 лет этот метод получил развитие в Физико-химическом институте им. Карпова [9] и в других местах. Этим методом, в частности, может быть измерена толщина двойного электрического слоя на поверхности электрода; толщина увеличивается при образовании на поверхности электроизолирующего слоя. В. В. Скорчеллетти [10] исследовал этим методом железо, хром и их сплавы в пассивном состоянии. Пересчет его данных дает значение толщины пассивирующего слоя на сталях и хроме в растворах азотной кислоты около $4 \text{ \AA}$, т. е. порядка толщины одного молекулярного слоя пассивирующего окисла. Надо оговориться, что при этом расчете делается предположение об относительно большом омическом сопротивлении пленки, которое должно быть больше ошибки измерения емкостного сопротивления пленки, т. е. удельное сопротивление вещества пленки должно быть больше 10^6 ом, что именно в данном случае не доказано. Однако, как полагают Б. В. Эршлер и Г. С. Тюриков [11], наблюдаемое уменьшение емкости двойного слоя в случае образования пленки из окисла, являющегося полупроводником, можно объяснить не величиной омического сопротивления пленки, а ограниченностью роста концентрации свободных электронов в полупроводнике, в результате которой электроны двойного слоя располагаются в полупроводнике диффузно, что приводит к увеличению эффективной толщины двойного слоя. Надо отметить, что более однозначные в этом отношении результаты дает применение метода измерения емкости к таким металлам, как алюминий и магний, окислы которых заведомо являются хорошими изоляторами.

В связи с работой над развитием теории свинцового аккумулятора нами производилось детальное изучение пассивации свинца в серной кислоте [12]. Снятие кривых заряжения и параллельное измерение емкости двойного слоя, которая в этом случае в первом приближении пропорциональна свободной поверхности металла, показали, что поверхность гладкого свинцового электрода во время анодной пассивации равномерно во времени покрывается изолирующим слоем кристалликов сульфата свинца. Это видно из изменения емкости во время анодной пассивации (кривая 1, рис. 1). Между прочим, этим было опровергнуто необоснованное предположение В. Мюллера о «росте пленки сернокислого свинца в толщину» после окончания роста «в ширину», лежащее в основе его во многом неправильной теории пассивации. Возрастание потенциала свинца при анодной поляризации постоянным током (кривая 2, рис. 1) объясняется не увеличением сопротивления в порах, что также является допущением теории В. Мюллера, а растущей поляризацией свинцового электрода, которую при одинаковой истинной плотности тока можно наблюдать как в порах слоя сульфата, так и на поверхности свинца, свободной от осадка [12]. При небольших поляризациях, именно в тех пределах потенциалов, в которых нормально работает свинцовый аккумулятор, эта поляризация является концентрационной, т. е. обусловлена пересыщением раствора сернокислым свинцом. Пассивации, связанной с адсорбцией кислорода,

при этих потенциалах на свинце не наблюдается. Таким образом, пассивация свинца в серной кислоте при небольших сдвигах потенциалов от равновесного является случаем покрытия металла изолирующей фазовой пленкой. Надо думать, что это объяснение (с такой же оговоркой о значениях потенциалов) можно применить и к случаю пассивации серебра в растворе хлорида, исследованному Л. Ю. Курцем [7].

Пассивация этого типа может происходить и при катодной поляризации некоторых электродов. Так, при катодной поляризации электрода из двуокиси свинца, находящегося в растворе серной кислоты, происходит реакция $\text{PbO}_2 \rightarrow \text{PbSO}_4$, приводящая к закрытию большей части поверхности изолирующим слоем сернокислого свинца. Сдвиг потенциала при этом наступает в результате увеличения плотности тока в порах слоя (при неизменной общей силе тока) и возникновения концентрационной поляризации в порах относительно сернокислого свинца (пересыщение) и серной кислоты (уменьшение концентрации в узких порах).

Наконец, к группе пассивирующих покрытий блокирующего и изолирующего типа в известном смысле можно отнести покрытие металлов плотной окисной пленкой на воздухе при повышенной температуре [13]. Однако процесс образования таких пассивирующих пленок не имеет прямого отношения к электрохимическим процессам*, поэтому мы на рассмотрении их не будем останавливаться и перейдем ко второму случаю.

Адсорбционные пассивирующие слои менее изучены, чем фазовые, из-за большей методической трудности их исследования. На развитие этого раздела теории пассивности большое влияние оказала теория электрохимической кинетики, развитая в последнее время А. Н. Фрумкиным и его учениками. В настоящее время уже можно привести ряд доказательств существования адсорбционной пассивности.

На магниевых и алюминиевых электродах в щелочных растворах мы измерили емкость двойного слоя, которая характеризует толщину окисной пленки**. Эти измерения, позволяющие приблизительно вычислить толщину слоя изолирующего окисла, находящегося на поверхности электрода, привели к довольно неожиданному результату. Оказалось, что толщина окисных слоев на поверхности этих электродов весьма мала. Более того, при большом изменении потенциала металлов, при котором они из полувосстановленного состояния переходят в совершенно пассивное, толщина

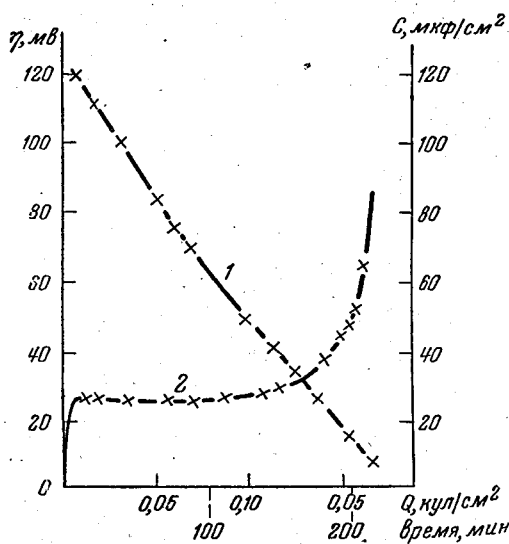


Рис. 1. Зависимость анодного перенапряжения η (кривая 2) и емкости двойного слоя C (в мкФ/см², кривая 1) от количества пропущенного электричества при анодной пассивности свинцового электрода в серной кислоте

* Надо, впрочем заметить, что Вагнер и Мотт [13] рассматривают процесс роста окисной пленки как процесс электрохимический.

** Измерения производились совместно с Е. В. Барелко и А. И. Зак.

слоя изменяется весьма мало. Так, например, емкость магния (рис. 2) в широком интервале потенциалов в 4 в изменяется от 12 мкф/см² при потенциале, при котором магний анодно растворяется (хотя и с большим перенапряжением), до 10 мкф/см² при потенциале, при котором магний пассивен и на нем выделяется кислород. Расчет толщины окисного слоя d может производиться по уравнению

$$d + \delta = \frac{Dk}{4\pi \cdot 9 \cdot 10^5 C},$$

где δ — толщина двойного электрического слоя в отсутствии пленки, равная эффективному радиусу ионов двойного слоя; D — диэлектрическая

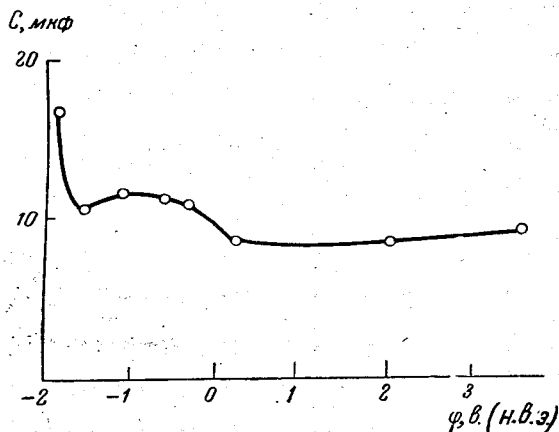


Рис. 2. Емкость двойного слоя на магниевом электроде в 2 н. растворе КОН в зависимости от потенциала электрода

постоянная, которая равна 5—10, k — отношение величины истинной поверхности к видимой, равное примерно 2—3, C — измеренная емкость в мкф на см² видимой поверхности. Расчет показывает, что при катодной поляризации и при стационарном потенциале, при котором магний ведет себя как полуактивный, эффективная толщина слоя окислов равна, по порядку величины, 10 Å, а переход к потенциалам на 3—4 в более положительным, при которых магниевый электрод совершенно пассивен и на нем выделяется кислород, приводит к увеличению эффективной толщины пленки всего на 20% этой величины.

Надо заметить, что действительная толщина пассивирующего слоя значительно меньше, чем эффективная, т. е. рассчитанная на всю истинную поверхность. Дело в том, что поверхность магния в растворе щелочи неоднородна, местами покрыта толстым слоем окисла, видимым на глаз. Из измерений емкости следует, что больше 75—80% поверхности не может быть покрыто толстой изолирующей пленкой окислов. Действительно, емкостью той части поверхности электрода, которая покрыта толстой изолирующей пленкой, можно пренебречь по сравнению с емкостью остальной части электрода. Если даже предположить, что эта остальная часть электрода имеет наибольшую возможную емкость — емкость неокисленной поверхности металла (т. е. 16—20 мкф/см² для отрицательно заряженной поверхности), то при средней емкости в 4 мкф/см², считая на истинную поверхность, величина неизолированной части поверхности электрода

составит не менее 25—20% всей поверхности. Однако магний не может иметь в щелочном растворе в условиях пассивации свободную металлическую поверхность. При помощи механической зачистки поверхности, а также сильной катодной поляризации магния мы показали, что магний со свободной поверхностью растворяется в щелочи (при пересчете скорости на тот же потенциал) в 10^6 — 10^{10} раз быстрее, чем пассивный*. Таким образом, часть поверхности пассивного магния закрыта изолирующей пленкой, эта часть невелика; но и остальная часть поверхности магния не свободна от кислорода. Если мы предположим, что толстой изолирующей пленкой покрыто, например, 50% поверхности, то из наших данных следует, что толщина окисного слоя на остальной поверхности равна приблизительно 5—7 Å, т. е. пассивирующая пленка складывается из одного слоя молекул окисла. В таком случае на пассивном магнии в щелочи, покрытом видимым слоем окислов, на большей части поверхности пассивирующий кислород адсорбирован в количестве, соответствующем одному слою атомов, а может быть, и в еще меньшем количестве.

Аналогичные результаты были получены и при измерении емкости алюминиевого электрода в крепких растворах щелочи, в которых алюминий обычно считается активным. В первый момент после очистки от окислов емкость его равнялась приблизительно 60 мкф/см², считая на видимую поверхность, а через 20 минут уже устанавливалась на величине около 15 мкф/см² и больше не изменялась (рис. 3). В это же время постепенно прекращается и изменение потенциала электрода во времени. При катодной поляризации в пределах плотностей тока до 0,6 а/см² емкость почти не изменяется, хотя в соответствующей области потенциалов происходят заметные изменения в степени пассивности алюминия. Так, в этой области наклон кривой перенапряжения водорода изменяется от 0,1 до 0,5 в, и само перенапряжение после быстрого изменения плотности тока медленно, в течение минут, изменяется на 0,1—0,2 в. При анодной поляризации током до 0,06 а/см², при которой электрод весьма сильно пассивируется, емкость уменьшается лишь в 2 раза. Из этого следует, во-первых, что на алюминии, находящемся в крепком растворе щелочи, имеется пассивирующая пленка в среднем толщиной в 7—10 Å, т. е. того же порядка толщины, что и на пассивном магнии. Во-вторых, значительное изменение степени пассивности при катодной поляризации вызывается, очевидно, весьма небольшим изменением средней толщины пленки, находящимся в пределах

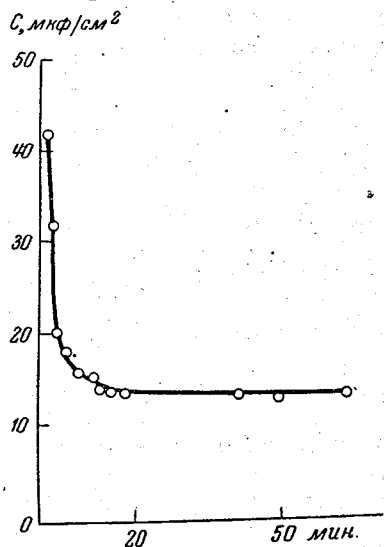


Рис. 3. Зависимость емкости двойного слоя на алюминиевом электроде в 2,6 н. КОН от времени после погружения электрода в раствор

* При сильной катодной поляризации, когда потенциал магниевого электрода приближается к равновесному, скорость саморастворения магния резко увеличивается из-за того, что перенапряжение анодного процесса растворения магния снижается более чем на 1 в. Магний при этих условиях растворяется в щелочи со скоростью, эквивалентной примерно 1 а/см² вместо 10^{-5} а/см² без катодной поляризации. Это иллюстрирует высокую степень пассивности магния, покрытого слоем окисла молекулярной толщины.

1—2 Å. Это возможно при незаполненном одноатомном слое кислорода. При весьма больших катодных плотностях тока происходит сильная активация алюминиевого электрода, снижающая перенапряжение анодного процесса растворения его более чем на 0,7 в и в результате увеличивающая скорость саморастворения алюминия в щелочи в тысячу раз [14].

Сравнение поведения алюминия при разных плотностях катодного тока показывает, что алюминий, имеющий на поверхности пассивирующий адсорбированный кислород в количестве, соответствующем приблизительно одному слою атомов или еще меньшем, действительно сильно и устойчиво запассивирован, хотя фазовой пленки в этих условиях на алюминии не образуется по причине хорошей растворимости окиси алюминия в крепкой щелочи. При большой анодной плотности тока количество адсорбированного кислорода увеличивается вдвое.

Мы не имеем возможности систематически рассмотреть много примеров анодной пассивации металлов в результате химической адсорбции кислорода и других элементов на поверхности, так как эти явления еще мало изучены. Упомянем только некоторые случаи.

В частично опубликованной уже работе Д. И. Лейкис и автора [15] было показано, что железо, поверхность которого предварительно освобождена от кислорода, в разбавленном растворе щелочи при кратковременном пропускании анодного тока достаточной плотности становится пассивным, причем количество электричества, потребное для заметной пассивации, эквивалентно количеству кислорода, которое не может образовать даже одного полного монослоя окиси. Здесь следует добавить, что аналогично железу, используемому, как известно, в электроде щелочного аккумулятора, ведет себя второй компонент отрицательного электрода щелочного аккумулятора — кадмий. С. А. Розенцвейг, Е. Л. Штрум и др. (см. статью в настоящем сборнике) показали, что в разбавленном растворе щелочи кадмий тоже пассивируется при прохождении количества электричества, соответствующего приблизительно одному молекулярному слою окислов. Упомянем также о работе Б. В. Эршлера [16], в которой он показал, что скорость анодного растворения платины в соляной кислоте уменьшается в экспоненциальной зависимости от количества кислорода, адсорбированного на поверхности металла при неполном заполнении поверхности атомами кислорода. Например, адсорбция кислорода в количестве, достаточном для покрытия лишь 6% поверхности металла, уменьшает скорость растворения в 4 раза. Таким образом, сильное замедление анодной реакции происходит при адсорбции на платине кислорода в количестве, значительно меньшем того, которое соответствует одному заполненному монослою. Такое действие пассиватора никак нельзя объяснить механической блокировкой или изоляцией поверхности. Предполагается, что оно связано с изменением контактного потенциала платины при окислении ее поверхности или с изменением химических свойств поверхности.

Таким образом, мы привели примеры двух крайних типов пассивации — типа, при котором явление заключается в образовании простого блокирующего или изолирующего слоя соли или окисла, имеющего характер фазы, и типа адсорбционного, при котором пассивирующий слой может состоять из 1—2 молекулярных слоев окисла и даже из отдельных атомов пассиватора, не образующих сплошного слоя на поверхности. Теперь я кратко остановлюсь на значении третьего случая, являющегося комбинацией первых двух. В качестве примера можно привести явление анодной пассивации железа в горячей концентрированной щелочи, исследованное В. В. Лосевым и автором. Повидимому, пассивирующий окисел в этом случае находится в равновесии с растворенным в щелочи трехвалентным же-

лезом, причем заметная пассивация железа, обнаруживаемая по сдвигу потенциала при перемешивании раствора, наступает уже тогда, когда фазовая пассивирующая пленка не может образовываться, так как в растворе у электрода еще не достигается произведение растворимости даже наименее растворимого из известных окислов — Fe_3O_4 . Таким образом, в этом случае имеется налицо адсорбционная пассивность. С другой стороны, при соответствующих условиях на таком электроде образуется толстый видимый слой Fe_3O_4 , плотный и хорошо пристающий к металлу, однако мало мешающий течению основного анодного процесса растворения железа. Такой слой только лишь в два раза уменьшает величину плотности тока, которая необходима для быстрой пассивации железа в отсутствие этого видимого слоя. В этом случае пассивацию нельзя объяснить только механическим блокированием поверхности, как это сделал при изучении процесса воронения А. В. Самарцев [17], хотя на поверхности металлов и образуется прочно пристающий слой окисла. Образование последнего влияет на пассивацию свободной поверхности, повидимому, лишь постольку, поскольку увеличивает плотность тока на ней.

Значительно большую роль изолирующее действие фазового осадка окислов играет в случае анодирования алюминия, детально изученного Н. Д. Томашовым и М. Н. Тюкиной [18]. Поскольку эти работы опубликованы, мы лишь сошлемся на них и заметим только, что возможность утолщения мономолекулярных пассивирующих окисных слоев при анодировании связана с наложением на эти слои большого поля, возникновением ионных двойных слоев и проникинанием электролита в поры пленки. Роль адсорбционных процессов в этом случае, возможно, обнаруживается в действии хроматного наполнителя.

Нет сомнения, что дальнейшее изучение сложных случаев пассивации умножит число примеров взаимосвязи между блокирующим или изолирующим и адсорбционным действием пассиваторов.

Кончая обсуждение явления пассивности, коснемся путей возникновения пассивирующего слоя. Можно указать два основных пути. Первый, наиболее известный — адсорбция или выпадение вещества, осуществляющего пассивность, из раствора без электрохимического изменения вещества в самом акте пассивации, например, адсорбция на металле газообразного кислорода, выпадение изолирующего слоя соли из пересыщенного раствора на поверхности металла. Этому может предшествовать переход ионов пассивирующегося металла в раствор в результате электрохимической реакции. Второй путь — электрохимическое образование на электроде пассивирующего вещества без предварительного перехода его в раствор. Этим путем, например, происходит анодная адсорбция кислорода из воды на платине в слабокислом растворе, так же пассивируется железо в разбавленных растворах щелочи. При соответствующих условиях такой пассивирующий окисел может медленно растворяться, если возможна, хотя бы и замедленная, химическая реакция между растворенным веществом (например кислотой или щелочью) и окислом. При таком растворении металл активизируется. Таким путем, по данным А. И. Зака, протекает также образование окисной пленки при анодном окислении алюминия в щелочи.

Сюда же формально можно отнести образование слоя PbO_2 на свинцовом аноде при окислении растворенного PbSO_4 , электролитическое покрытие металлов металлами. На поверхности металла не может накопиться пассивирующего вещества больше, чем необходимо для практически полной остановки процесса окисления этого металла. Этим объясняется малая толщина слоев хорошо пассивирующих веществ на поверхности металлов.

Например, если образующееся на электроде совершенно нерастворимое* вещество не проводит тока, оно сможет образовать слой толщиной лишь в 1—2 молекулы.

АКТИВАЦИЯ И АНОДНОЕ РАСТВОРЕНИЕ МЕТАЛЛОВ

Для дальнейшего развития теории пассивации, активации и растворения металлов весьма целесообразно применять к этим процессам законы химической кинетики. Это положение мы проиллюстрируем на нескольких примерах, хотя надо здесь же оговориться, что в этой области электрохимии пока сделано еще немного. Отметим, что в теории коррозии классический метод поляризационных кривых применяется Г. В. Акимовым и его сотрудниками при трактовке работы местных элементов. А. Н. Фрумкин и другие используют электрохимическую кинетику при объяснении механизма растворения металлов в кислотах**.

Изолирующий или электропроводный блокирующий пассивирующий слой полностью прекращает данную электрохимическую реакцию на всей закрытой части поверхности электрода. Лишь в порах может происходить реакция в том случае, если она не приводит к пассивации поверхности металла на дне пор. Например, при большой плотности тока в порах может происходить концентрационная поляризация и возникать перенапряжение, в результате которых начинают образовываться другие, растворимые или электропроводные продукты. Такие реакции в порах сравнительно легко поддаются исследованию [12].

Представляют интерес кинетика и механизм реакций, протекающих на электроде, на поверхности которого образовался несплошной адсорбционный слой пассивирующего соединения. В этом случае скорость анодного процесса при пассивации может уменьшаться в различное число раз в зависимости от продолжительности и условий течения процесса, может и полностью останавливаться. Кроме того, пассивация такого типа может изменять механизм одной и той же электрохимической реакции, а также изменять предел окисления, до которого протекает анодный процесс на данном металле. Примером замедления анодной реакции при адсорбционной пассивации может служить упомянутое выше замедление растворения платины в соляной кислоте при адсорбции на платине кислорода [16]. Предполагается, что причина такого влияния заключается в изменении потенциала нулевого заряда платины и соответствующего изменения (при данном потенциале) заряда двойного слоя, электрическое поле которого и определяет скорость электрохимического процесса.

Вследствие изменения строения электрического поля двойного слоя, повидимому, происходит обнаруженное С. А. Розенцвейг и автором явление, заключающееся в том, что выделение водорода резко замедляется при увеличении степени пассивности железного электрода [19]. В связи с этим следует упомянуть о двух работах Р. Х. Бурштейн, М. Д. Суровой и Н. А. Шумиловой [20]. Они экспериментально установили связь между изменением контактного потенциала железа и степени его пассивности при адсорбции на железе газообразного кислорода. Большие количества кислорода (т. е. несколько монослоев) обуславливают пассивность железа

* Совершенно нерастворимым в этом случае мы называем такое вещество, растворимость которого меньше 10^{-9} — 10^{-11} м/л.

** Речь идет о сопряженных реакциях, подробно изученных в последние годы А. Н. Фрумкиным, Я. М. Колотырским, Я. В. Дурдиным, А. И. Шутиным и др. В дальнейшем, касаясь проблемы анодного растворения металлов, мы не будем затрагивать достаточно ясного вопроса о сопряженных реакциях.

после погружения его в раствор. Соответственно этому изменяется контактный потенциал, железо становится более положительным, что и является, вероятно, причиной пассивности. При малом количестве кислорода на железе, при условии посадки его из газовой фазы и при не слишком низкой температуре контактный потенциал изменяется в противоположную сторону, что объясняется «подползанием» атомов кислорода под верхний слой атомов железа. Это явление можно сопоставить с тем, что слабо окисленное в газе железо после погружения в раствор оказывается даже более активным, чем совсем не окисленное железо.

Наконец, еще одним примером адсорбционного замедления электрохимических процессов может служить действие ингибиторов на растворение металлов, на котором мы не будем останавливаться, так как этому вопросу посвящена статья З. А. Иофа, помещенная в этих же Трудах.

Как мы уже упоминали, пассивация может изменять предел окисления, до которого протекает анодный процесс. Например, активный железный электрод в горячей концентрированной щелочи анодно окисляется с образованием ионов двувалентного железа FeO_2^{2-} , тогда как в результате умеренной пассивации повышается потенциал анодного процесса и он может протекать уже до более высокой степени окисления железа, например до иона трехвалентного железа $\text{Fe}_2\text{O}_4^{-2}$. Еще более полная пассивация железа, однако, замедляет эту реакцию, после чего при дальнейшем пропускании анодного тока еще поднимается потенциал электрода и может происходить образование иона шестивалентного железа FeO_4^{-2} и выделение кислорода.

Что пассивирование может изменять механизм электрохимической реакции, было показано при помощи анализа кривых анодного перенапряжения железного электрода и сопоставления их с кривыми зарядки [15, 21]. При анодной поляризации железа в не очень концентрированных растворах щелочи, если электрод не был предварительно пассивным, протекает активный процесс анодного растворения железа с последующим выпадением рыхлого осадка гидрата закиси. Процесс этот идет хотя и с перенапряжением, но с таким небольшим, что он используется на практике в щелочных аккумуляторах. Скорость i_A этого процесса $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2$, как показали опыты, зависит от концентрации щелочи и потенциала электрода ϕ следующим образом:

$$i_A = kF [\text{OH}^-]^2 e^{\frac{2\phi F}{RT}},$$

где F — число Фарадея, k — коэффициент, зависящий от величины равновесного потенциала железа. Анализ этого уравнения и теоретические соображения дают основания полагать, что в элементарном акте, определяющем скорость всего процесса, участвует один гидроксил и один электрон [15]. Можно полагать, что этим актом является вторая стадия — электрохимический разряд гидроксила с образованием поверхностного химического соединения двувалентного железа*. Дальнейшая стадия — химическая, протекает быстро и заключается в растворении этого поверхностного соединения в щелочи **. При образовании на поверхности железа

* Первой стадией является разряд гидроксила на железе. Зависимость скорости электрохимического процесса от механизма элементарного акта видна на следующем примере: процесс анодного растворения железа в 2 н. щелочи, происходящий через разряд OH^- , идет в миллионы раз быстрее, чем процесс прямого анодного растворения катионов железа в кислом растворе [15].

** В концентрированных горячих растворах щелочи гидроокись при не слишком больших концентрациях не выпадает, в разбавленных — выпадает гидроокись железа.

пассивирующего слоя кислорода эта реакция полностью прекращается и железо уже не растворяется. Анализ кинетики этого процесса показал, что процесс пассивации железа имеет общую начальную стадию с процессом образования гидрата закиси.

Совсем иначе дело обстоит в присутствии ионов хлора [21]. В этом случае анодное растворение железа не прекращается полностью при пассивации железного электрода кислородом, а лишь идет по другому закону при более высоких потенциалах. В присутствии ионов хлора реакция уже не ускоряется, а замедляется с увеличением концентрации щелочи, зато ускоряется с увеличением концентрации ионов хлора. Возможно, что

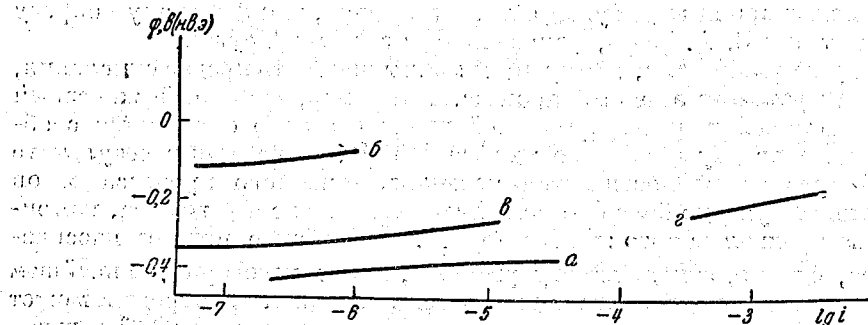


Рис. 4. Зависимость потенциала анодного растворения железа от плотности тока:

в 0,05 н. NaOH + 2 н. NaCl (а); в 0,5 н. NaOH + 2 н. NaCl (б); в 0,5 н. NaOH + 6 н. NaCl (в) и в 1 н. HCl (г)

в этой реакции принимает участие ион хлора, как при растворении платины в соляной кислоте [16], или, может быть, непосредственно переходит в раствор катион железа, а не анион, содержащий в своем составе железо. Действительно, опыт показал [21], что скорость этой реакции при равных потенциалах и при определенных концентрациях хлорида и щелочи по порядку величины равна измеренной В. А. Кузнецовым и З. А. Иофа [22] скорости анодного растворения железа в соляной кислоте (рис. 4).

Таким образом, разработка кинетики электрохимических процессов на железном электроде показала, что при небольшом изменении состава раствора изменяется механизм течения одной и той же реакции, в данном случае реакции анодного растворения железа в щелочном растворе с последующим выпадением гидрата закиси железа.

Другим примером применения законов химической кинетики для решения вопросов, связанных с проблемами пассивности и растворения металлов, может служить использование зависимости скорости пассивации от потенциала электрода и концентрации раствора для выяснения механизма пассивации железа в щелочах.

В крепких щелочах степень пассивности электрода оказывается связанной с абсолютной величиной концентрации ионов трехвалентного железа Fe_2O_4^- в растворе, а не определяется однозначно величиной окислительно-восстановительного потенциала раствора, характеризующегося отношением концентраций $\text{Fe}_2\text{O}_4^-/\text{FeO}_2^{2-}$. В данном случае (в крепких растворах щелочи) произведение концентраций двухвалентного и трехвалентного железа при достаточно малых плотностях тока в момент пассивации значительно меньше произведения растворимости наименее растворимого окисла Fe_3O_4 ; это указывает на то, что механизм пассивационного

замедления процесса в этом случае адсорбционный. Представление о равновесии между раствором трехвалентного железа и пассивирующим поверхностным соединением согласуется с фактом активации железа под растворяющим действием концентрированных растворов щелочей.

Аналогичное представление объясняет зависимость скорости пассивации железа в щелочи, при одной и той же плотности анодного тока, от концентрации щелочи.

В заключение коснемся перспектив научной работы в области теории пассивности и активации металлов.

Задачей в этой области, по нашему мнению, является дальнейшее выяснение механизма конкретных процессов пассивации важнейших в практическом отношении металлов; изучение сложных фазовых пленок и выяснение характера взаимодействия пассивирующего влияния фазовых и адсорбционных пленок; изучение механизма роста незащищающих окисных пленок на металлах в растворах; построение количественной теории пассивации и активации металлов в растворах. Надо подчеркнуть, что в теории пассивации успеху во многих случаях способствует методически разносторонний подход к решению вопросов. Измерение емкости двойного слоя, определение зависимости скорости процесса от концентрации, потенциала, перемешивания раствора, времени, изучение адсорбционных влияний — все эти и другие методы дают результаты, сопоставление которых позволяет выяснить механизм иногда весьма сложных процессов.

ВЫВОДЫ

1. Пассивация может иметь адсорбционный характер и пассиватор может покрывать поверхность металла частично или полностью. Пассивация может иметь также и фазовый характер; в последнем случае поверхность пассивного металла с большей или меньшей сплошностью закрывается изолирующим или электропроводным экранирующим слоем, представляющим собой отдельную фазу. Возможно совместное существование обоих видов пассивирующих слоев.

2. Адсорбционная пассивация, изменяя строение электрического поля на поверхности металла, может сильно изменять потенциал, при котором протекает данный электрохимический процесс, и адсорбцию участвующих ионов и приводить в связи с этим к образованию новых продуктов процесса. Может изменяться и механизм прежнего процесса.

3. Применение разнообразных методов исследования параметров пассивирующего слоя и изучение кинетики электрохимических процессов в зависимости от степени пассивации и других факторов весьма плодотворны при исследовании пассивности и растворения металлов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. А. Изгарышев. Сб. «Электрические и электрохимические свойства металлов». Вторая конференция по физико-химическим вопросам, Л., 1928 (Сообщения о научно-технических работах в республике, 24), стр. 179.
2. В. А. Кистяковский. Электрохимические реакции и электродные потенциалы некоторых металлов (Дисс.), Спб., 1910; Тр. Первой всесоюзной конференции по коррозии металлов, Л., 1935, стр. 9.
3. Г. Б. Кларк и Г. В. Акимов. Тр. Второй всесоюзной конференции по коррозии металлов, т. 2, М.—Л., Изд. АН СССР, 1943, стр. 33.
4. А. Н. Фрумкин. Тр. Второй всесоюзной конференции по коррозии металлов, т. 1, М.—Л., Изд. АН СССР 1940, стр. 5.
5. Г. В. Акимов и В. П. Батраков. ДАН СССР, 45, 124 (1944).
6. В. Мюллер. Сб. «Электрохимическая теория коррозии» (под ред. Г. В. Акимова), ОНТИ, 1938, стр. 151.

7. Л. Ю. Курц. К вопросу об анодной пассивности металлов. Л., 1936.
8. Р. А. Колли. ЖРФХО, Физ. отд., 10, 177 (1878); А. П. Соколов. ЖФРХО, Физ. отд., 19, 191 (1887).
9. М. А. Проскурнин. Сб. «Современные физико-химические методы химического анализа» (под ред. С. А. Щукарева), Химтеоретиздат, 1935, стр. 75—81; А. Н. Фрумкин и А. И. Шлыгин. Изв. АН СССР, сер. хим., 773 (1936); Б. В. Эршлер и М. А. Проскурнин. ЖФХ, 8, 689 (1936); Б. Н. Кабанов и Р. В. Юдкевич. ЖФХ, 13, 813 (1939); Б. В. Эршлер. ЖФХ, 22, 683 (1948).
10. В. В. Скорчеллетти. Тр. Второй всесоюзной конференции по коррозии металлов. т. 1, М.—Л., Изд. АН СССР, 1940, стр. 61.
11. Б. В. Эршлер и Г. С. Тюриков. ЖФХ, 22, 1390 (1948).
12. Б. Н. Кабанов. Тр. Второй всесоюзной конференции по коррозии металлов, т. 2, М.—Л., Изд. АН СССР, 1943, стр. 67; ДАН СССР, 31, 338, 582 (1941).
13. В. И. Архаров. Окисление металлов. Металлургиздат, 1945; П. Д. Данков. Изв. АН СССР, Отд. хим. наук, 137 (1946); Mott. Trans. Far. Soc., 53, 429 (1947).
14. Б. Н. Кабанов и А. И. Зак. ДАН СССР, 72, 553 (1950).
15. Б. Н. Кабанов и Д. И. Лейкис. ДАН СССР, 58, 1685 (1947).
16. Б. В. Эршлер. ЖФХ, 18, 131 (1944).
17. А. В. Самарцев. Оксидные покрытия на металлах. Изд. АН СССР, 1944.
18. Н. Д. Томашов и М. Н. Тюкина. ЖОХ, 12, 433 (1942); Изв. АН СССР, Отд. Хим. наук, 325 (1944).
19. С. А. Розенцвейг и Б. Н. Кабанов. ЖФХ, 22, 513 (1948).
20. Р. Х. Бурштейн и М. Д. Сурова. ДАН СССР, 61, 75 (1948); Н. А. Шумилова и Р. Х. Бурштейн. ДАН СССР, 61, 475 (1948); см. также Р. Х. Бурштейн, М. Д. Сурова и И. А. Зайденман, ЖФХ, 24, 214 (1950).
21. Л. В. Ванюкова и Б. Н. Кабанов. ДАН СССР, 59, 917 (1948).
22. В. А. Кузнецов и З. А. Иофа, ЖФХ. 21, 201 (1947).

Институт физической химии
АН СССР