

ВВЕДЕНИЕ В ЭЛЕКТРОХИМИЮ ЗАЩИТНЫХ ПЛЕНОК

Г. В. Акимов (Москва)*

I

Защитные пленки на металлах с каждым годом получают все более и более широкое применение в самых разнообразных областях техники. С помощью защитных пленок решаются, например, столь важные вопросы, как противокоррозионная защита вооружения, боеприпасов, самолетов, многих промышленных сооружений. Однако наш обзор посвящен не всем, вообще, защитным пленкам. Мы остановимся на защитных пленках, возникающих из самого металла при действии на него воздуха или других газов или жидких сред. Мы еще больше ограничим нашу задачу тем, что будем рассматривать электрически плохо проводящие пленки. Характерным представителем этого рода пленок является пленка Al_2O_3 , точнее, пленка частично гидратированного окисла на алюминии. Естественная, т. е. образующаяся в воздухе при комнатной температуре, пленка на алюминии в зависимости от условий, материала и степени обработки поверхности имеет толщину порядка 50—500 Å. «Искусственные» пленки на алюминии, получаемые с помощью анодной обработки в хромовой, серной 3000—300 000 Å. На железе малопроводящая пленка получается при обработке в горячих растворах фосфатов; это — так называемое фосфатирование железа¹. Анодные пленки на алюминии представляют основу противокоррозионной защиты в авиации². Самолет, защищенный анодной обработкой в серной кислоте с последующим наполнением хроматом, может эксплуатироваться без всякой покраски многие месяцы. Фосфатные слои на деталях боеприпасов в минувшую войну позволяли эксплуатировать изделия в самых тяжелых боевых условиях. В первую мировую войну отсутствие надежных методов защиты заставляло изготавливать взрыватели снарядов из цветных металлов. Во вторую мировую войну основным материалом для этих изделий была фосфатированная сталь. Если бы всю мировую добычу меди пустить на изготовление взрывателей, то при гигантских масштабах последней войны ее все же нехватило бы на производство боеприпасов.

Эти примеры показывают также, сколь серьезен вопрос о защитных пленках; несомненно, стоит подвергнуть его всестороннему изучению.

II

До последнего времени вопрос о защитных пленках представлял обособленную линию в учении о коррозии металлов. Напомню в самых кратких чертах господствующий взгляд на природу коррозии металлов в электролите. При взаимодействии металла и раствора граница металл/раствор разделяется на анодные и катодные участки. Анодные участки подвергаются разрушению, а на катодных идут катодные реакции — выделение водорода или восстановление окислителя.

Катодными участками могут быть как многочисленные и разнообразные структурные компоненты металла или сплава, так и несовершенства решетки и, может быть, группы атомов металла, поскольку атомы поверхности металла не находятся в одном и том же физическом состоянии.

* Доклад на ноябрьской сессии 1946 г. Отделения химических наук АН СССР.

Особенно следует подчеркнуть то обстоятельство, что и катодные и анодные участки не представляют чего-то строго постоянного. Участок металла, работавший в качестве анода, через некоторое время, в силу изменившихся условий, может стать катодом и обратно. Таким образом, корродирующий металл представляет сложную многоэлектродную систему³.

Положим теперь, что на металле возникает плотная не проницаемая для ионов раствора пленка (рис. 1). Тогда все дело должно свестись к уменьшению эффективной площади металла. Когда пленка покроет весь металл, взаимодействие металла и раствора прекратится совсем. При таком подходе к защитной пленке как к инертной стенке, которая просто изолирует металл от раствора, следует, что электрохимические

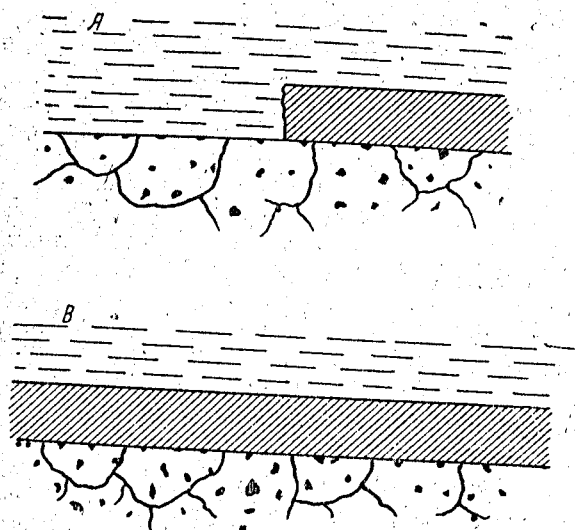


Рис. 1. Возникновение сплошной толстой пленки на металле:

А—пленка не покрывает всей поверхности, измеряется потенциал металла; В—пленка закрыла всю поверхность металла (потенциал не измеряется совсем).

свойства металла при возникновении на нем инертной непроницающей пленки не должны изменяться. Действительно, потенциал электрода не зависит от площади. Как видно из приведенной выше схемы, пленка не должна менять соотношений между анодными и катодными участками и, следовательно, с этой стороны нельзя ждать каких-либо осложняющих влияний. Таким образом, пока пленка не сплошная, должен измеряться начальный потенциал металла, а когда пленка закроет металл целиком, потенциал не должен измеряться совсем.

Оказывается, однако, что появление на металле защитной пленки во мно-

гих случаях резко изменяет в положительную сторону потенциал металла. Таким образом, дело, по видимому, обстоит гораздо сложнее и роль защитной пленки не может быть сведена просто к изоляции металла от внешней среды.

III

Рассмотрим подробнее экспериментальные данные об изменении электродных потенциалов при появлении защитных пленок на металлах.

И здесь классический пример дает алюминий. Из термодинамических данных получается значение для равновесного потенциала алюминия около $-1,36$ V. Наши измерения на алюминии, с которого удалена пленка механическим путем, дают близкую к этой величину $-1,22$ V, а при удалении пленки химическим путем (травление в $0,1$ N NaOH) получается величина $-1,37$ V. Таким образом, электродный потенциал на алюминии без пленки оказывается близким к равновесному теоретическому значению. Защитная пленка резко изменяет электродный потенциал алюминия. В растворе 3% NaCl получается значение около $-0,55$ V, в растворе $0,1$ N HCl $-0,48$ V. Таким образом, разница по сравнению с равновесным значением достигает огромной величины — около $0,8$ V.

Систематическое изучение влияния пленки на электродные потенциалы металлов было проведено Акимовым и Кларк⁴. Из этой работы приведем только одну диаграмму, изображенную на рис. 2, относящуюся

к раствору 3% NaCl. Здесь показана разница в значениях электродных потенциалов для металла с пленкой и без нее. Пленка всюду удалялась одинаковым образом с помощью непрерывной зачистки образца под раствором абразивом. Из этой диаграммы следует, что металлы А-группы периодической системы Д. И. Менделеева в значительно большей степени склопны к образованию электрохимически активных пленок, нежели металлы, относящиеся к В-группам.

Мы видим, что особенно большую разницу в значении потенциалов для металла, покрытого пленкой, и для металла без пленки обнаруживают алюминий, хром и ниобий. Магний пассивируется в щелочах и в 0,1 N NaOH разница достигает уже 350 mV. Интересно отметить, что очень большое утолщение пленки мало влияет на значение электродного потенциала. Было уже указано, что появление пленки на алюминии сопровождается сдвигом электродного потенциала на величину около 0,8 V; однако дальнейшее утолщение естественной пленки в десятки раз уже не вызывает заметного дальнейшего изменения потенциала алюминия.

Природа анионов раствора часто играет очень большую роль. На рис. 3 изображены кривые изменения во времени потенциала алюминия в 0,01 N растворах NaCl и Na₂SO₄, взятые из нашей последней работы с Е. Н. Палеолог.

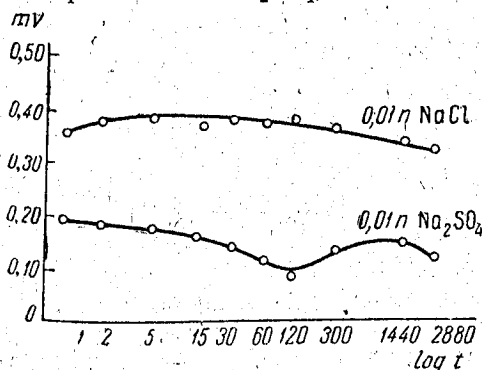


Рис. 3. Влияние характера аниона на электродный потенциал алюминия с естественной защитной пленкой.

что сначала идет интенсивное «облагораживание» потенциала, а затем потенциал снова понижается почти до начальных значений. Таким образом, пленка сначала становится более защитной, а затем она теряет это свойство.

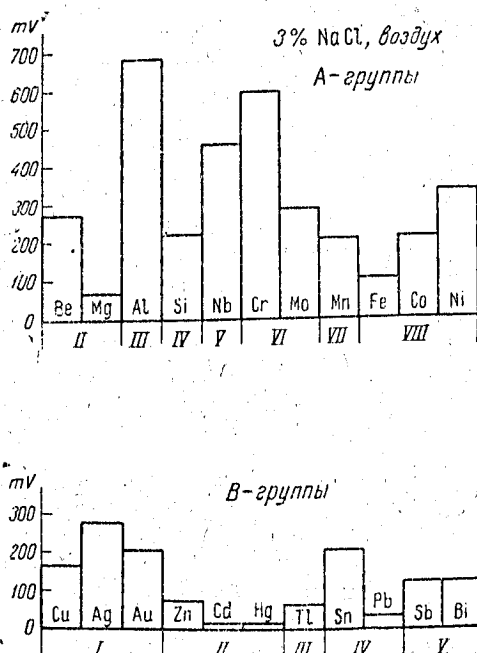


Рис. 2. Влияние пленки на электродный потенциал металлов. На оси ординат разница между потенциалом металла до зачистки и во время зачистки поверхности абразивом под раствором.

Мы видим, что в присутствии Cl⁻-ионов потенциал оказывается более отрицательным, чем в растворе, содержащем SO₄²⁻-ион. Подобного же рода картина получается и при других концентрациях.

На рис. 4 показано влияние концентрации аниона на электродный потенциал алюминия.

Кривые изменения электродного потенциала во времени часто отражают весьма сложную судьбу защитной пленки. Так, на рис. 5 показано изменение потенциала сплава алюминия с 1,5% марганца. Мы видим,

Как же объяснить это совершенно ясное, устойчивое влияние защитной пленки на электродный потенциал металла? Если потенциал все же можно измерить при наличии на металле не слишком тонкой малопроводящей пленки, то каков бы ни был механизм изменения потенциала, следует принять, что пленка не представляет сплошной изолирующей стенки, а является гораздо более сложной организацией на поверхности металла. И прежде всего пленка не может быть сплошной.

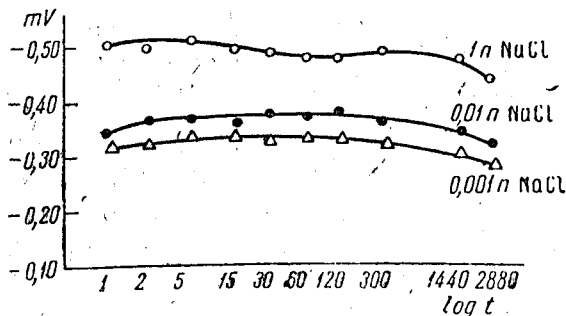


Рис. 4. Влияние концентрации аниона на электродный потенциал алюминия с естественной защитной пленкой.

Во-вторых, пленка будет отражать в известной мере несовершенство металла. Сама пленка не может быть идеально однородной—она будет обладать довольно сложной структурой как микро-, так и субмикроскопических масштабов.

На фотографиях 1 и 2 изображены поперечные сечения анодной пленки на алюминии, сфотографированные с помощью электронного микроскопа.

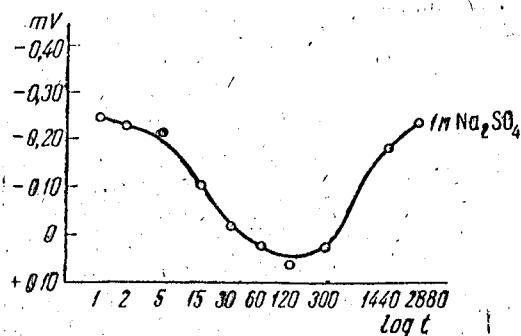


Рис. 5. Изменение электродного потенциала во времени для сплава алюминия с 1,5% Mn (АМЦ) в растворе $1n$ Na_2SO_4 .

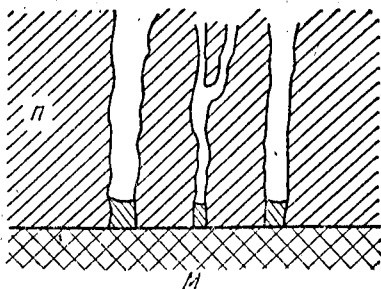


Рис. 6. Схема, поясняющая «запечатывание» пор тонким слоем окисла.

Ясно видна неоднородная структура защитной пленки и некоторая ориентация пор, нормальная к поверхности металла⁵.

Таким образом, в пленке могут возникнуть многочисленные трещины, поры, искажения и недостроенные участки решетки. Сама пленка может представлять конгломерат весьма мелких кристалликов. Однако как бы ни была сложна действительная структура пленки, если только пленка достаточно долгое время находилась в воздухе и пришла к устойчивому равновесному состоянию, концы пор, соприкасающиеся с металлом, должны быть «запечатаны» возникшим окислом (рис. 6). Мы, следовательно, должны исходить из представления хотя и не о идеальной, но все же сплошной пленке. Последняя становится несплошной только после дей-

ствия на нее воды или, вообще, раствора. Понятно, что при этом трещины и поры в пленке и другие слабые места смогут сыграть свою роль. При действии раствора скорее будет уничтожена «закупорка» поры и металл обнажится в этом именно месте, нежели произойдет разъедание сравнительно толстого сплошного участка пленки. Каков именно механизм воздействия раствора на материал пленки в порах и трещинах, мы еще не знаем.

Представляет ли этот процесс нечто аналогичное пептизации коллоидов или действительное растворение дефектных участков в пространственной решетке, играет ли тут некоторую роль расклинивающее действие раствора — все это вопросы, которые еще надлежит решить в будущем. Пока мы можем только высказывать предположения и догадки. Одно лишь несомненно — раствор всасывается в поры пленки и разрушает участки защитной пленки у окончания этих пор. Таким образом, возникают участки, которые могут играть роль анодных участков. Однако если бы дело ограничивалось только этим, то мы могли бы измерять потенциал металла, несущего пленку, но он был бы близок к потенциалу металла без пленки. На самом же деле, как мы видели, при возникновении пленки на металле происходит более или менее сильный сдвиг потенциала в положительную сторону.

IV

Рассмотрим теперь два взгляда относительно возможных причин, определяющих сдвиг потенциала в положительную сторону при появлении защитной пленки на металле.

При адсорбции на металле в растворе некоторого количества кислорода часть кислородных атомов может перейти в ионное состояние, результатом чего является возникновение некоторого двойного слоя на металле. Этот двойной слой вызовет сдвиг потенциала в положительную сторону и, следовательно, равносителен некоторому обогащению поверхности металла.

На рис. 7 схематически показаны интересующие нас двойные слои. Случай 0 относится к границе металл-вакуум. Здесь внешней является обкладка из электронов. В растворе для электроотрицательных металлов дело изменяется (случай I). Ионы металла гидратируются и переходят в раствор. Эти ионы удерживаются у поверхности металла избыточными электронами, оставшимися в металле. Электроны, как известно, не гидратируются и не могут перейти в раствор. Если на металле адсорбируются атомы кислорода, они могут перейти в ионное состояние. При этом возникает новый двойной слой, внешнюю обкладку которого будут составлять ионы кислорода, а внутреннюю ионы металла (случай II). Этот слой отодвинет электроны проводимости на некоторое расстояние от поверхности металла.

Впервые мысль о возможности подобного рода механизма была высказана А. Н. Фрумкиным в 1927 г. на Второй конференции по физико-химическим вопросам⁶. Тогда Фрумкин говорил: «грубым образом такой пленки (речь идет о пленке, играющей роль простой стенки) может служить слой лака, нанесенный на металл. Возможно, что этот случай очень часто встречается в действительности; однако с точки зрения теории большой интерес представляет другой случай, когда задержка в растворении связана с образованием тонкого, быть может, мономолекулярного слоя, в котором имеется, например, неблагоприятное распределение потенциала. Так, очевидно, что в случае положительно заряженного металла адсорбционный процесс, который приведет к появлению горба на кривой распределения потенциала, явится задержкой для процесса растворения металла и будет его пассивировать».

Через много лет эта идея была удачно развита Эршлером⁷ при исследовании пассивности платины. Эршлеру удалось экспериментально по-

казать, что адсорбция кислорода на анодно растворяющейся платине резко уменьшает скорость растворения даже тогда, когда число осевших на металл атомов кислорода значительно меньше, чем это необходимо для создания мономолекулярного слоя.

Если мы имеем настоящую защитную пленку, то как будто бы здесь не может иметь места подобного рода электростатическая пассивация поверхности металла. Однако нетрудно видеть, что нижнюю сторону пленки, прилегающую к металлу, можно рассматривать как адсорбционный слой со всеми вытекающими отсюда последствиями. Только в этом случае адсорбционный слой будет прикрыт механически прочным слоем самой пленки, что должно увеличить устойчивость адсорбционного слоя. Это — один возможный механизм действия пленки на потенциал.

Однако к вопросу можно подойти еще и с другой стороны. Если пленка неоднородна и в растворе на ней образуются обнаженные места, то можно

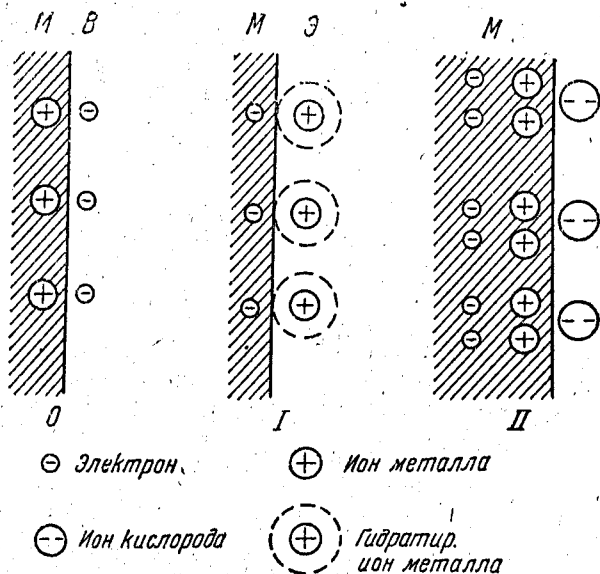


Рис. 7. Двойные слои на металле:

О—на границе металл—вакуум; Г—на границе металл—раствор; II—на границе металл—кислород.

представить себе, что какие-то места пленки могут играть роль катодных участков. Тогда пленку можно рассматривать как обычную микрогальваническую систему и, исследуя динамику этой системы, можно попытаться установить механизм сдвига потенциала.

До войны В. Мюллер⁸ в Австрии в течение ряда лет пытался построить теорию этого рода. Однако эту попытку нельзя признать удачной. Мюллер не мог выяснить, какие же условия необходимы для того, чтобы участок пленки мог работать как катод. Далее, крупнейшей ошибкой Мюллера было то, что он принимал во внимание только омические сопротивления системы, совершенно игнорируя поляризацию. Наконец, вся теория Мюллера носила слишком отвлеченный умозрительный характер. Мюллер не смог экспериментально доказать на пленке наличие электрохимически активных мест.

Попробуем прежде всего разобраться в вопросе об инертных и катодных участках на защитной пленке. Если пленка из плохо проводящего материала имеет достаточно большую толщину, то, конечно, через нее не могут проходить ни электроны, ни ионы, и такой участок пленки будет играть роль инертной стенки, изолирующей металл от раствора.

Однако если в каком-то месте пленка достаточно тонка (порядка десятков ангстрем), то через такую пленку могут проходить электроны или за счет так называемого туннельного эффекта или за счет эффекта Ричардсона⁹. В то же время пленка оказывается практически совсем не проницаемой для ионов. Тогда такой участок пленки может стать катодом; на нем пойдет катодный процесс, так как для прохождения последнего требуется только подвод электронов от металла к раствору. Этот участок, понятно, будет обладать собственным значением перенапряжения для данного катодного процесса; например восстановления кислорода с образованием ионов гидроксидов. Потенциал на катодном участке пленки будет определяться окислительно-восстановительным потенциалом среды и скоростью протекающей реакции. Таким образом, на защитной пленке, вообще, должны существовать все три рода участков: инертные — толстые участки пленки, катодные — достаточно тонкие участки пленки (это, вероятно, «нераспечатанные» поры и трещины) и раскрытые поры с обнаженным металлом — анодные участки. Понятно, что катодные и анодные участки будут находиться в электрохимическом взаимодействии, как и в обычных микрогальванических коррозионных системах. Как раз эта область была подвергнута в нашей лаборатории за последние годы детальному изучению и получила значительное развитие. Поэтому мы можем здесь воспользоваться готовым решением вопроса.

Потенциал и ток, а следовательно и скорость коррозии, будут определяться значениями начальных потенциалов на микроэлектродах, их поляризационными характеристиками, соотношением площадей и омическими сопротивлениями. Наиболее выражаются с помощью так называемой поляризационной диаграммы (рис. 8). Здесь по оси абсцисс отложен логарифм силы тока, а по оси ординат — потенциал.

Пусть картина до возникновения пленки определяется поляризационными кривыми с индексом 1. Омическое сопротивление пусть отвечает разности потенциалов $1-1$; тогда коррозионный ток, как обычно, будет J_1 , а общий измеряемый потенциал ($E_{изм.1}$) будет лежать ближе к E_{A1} (поскольку анодная поляризация меньше, чем катодная, как это изображено на схеме). Если теперь возникает защитная пленка, то характер диаграммы резко изменится. Понятно, что при построении диаграммы мы должны принимать во внимание только электрохимически активные участки. Инертные изолирующие участки будут только уменьшать истинную активную поверхность, что на диаграмме будет, в сущности, проявляться только в изменении масштаба. Анодная ветвь (E_{A2}) резко повернется вниз вследствие весьма сильного уменьшения анодной площади, так как теперь анодами будут только некоторые раскрытые поры в пленке. Наоборот, катодные ветви могут и растянуться (E_{K2} или E'_{K2}), так как теперь отношение катодной площади к анодной может быть значительно больше. Начальное значение потенциала катода может вообще сместиться и вверх и вниз. Видно, однако, из схемы, что при достаточной малости пор коррозионный ток (J_2 или J'_2) сильно снижается, а общий измеряемый потенциал ($E_{изм.2}$) смещается к положительным значениям. Этот механизм

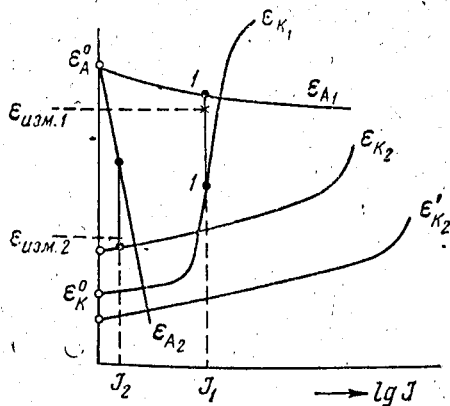


Рис. 8. Поляризационная диаграмма, поясняющая явление сдвига электродного потенциала в положительную сторону при возникновении защитной пленки на металле

влияния защитной пленки на электродный потенциал металла, в отличие от электростатического, можно назвать **э л е к т р о д и н а м и ч е с к и м**.

Конечно, один механизм не исключает другого и помимо случаев, где преобладает один из механизмов, вполне возможны случаи, когда имеется налицо комбинация обоих механизмов. Тогда, быть может, катодные участки создаются на основе электростатического механизма, а общая картина определяется динамикой микрогальванической системы.

V

До настоящего времени наши сведения о защитных пленках на металлах относились преимущественно к их толщине и составу¹⁰. Оптические методы и метод электрохимического восстановления позволяют довольно точно измерить толщину пленки. Методы рентгенографии и электронографии в комбинации с разнообразными химико-аналитическими методами представляют возможность во многих случаях однозначно судить о кри-

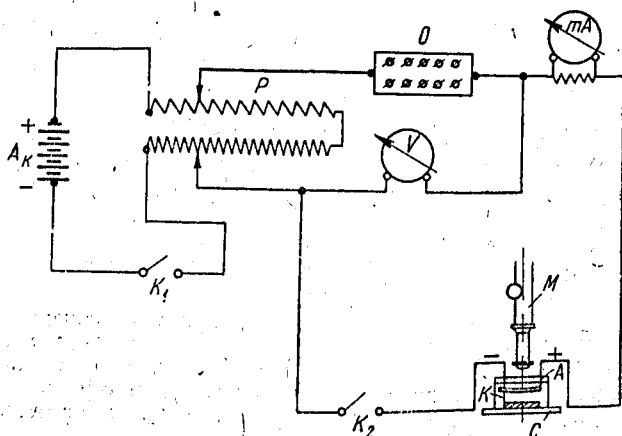


Рис. 9. Экспериментальная установка для обнаружения активных участков на защитной пленке

сталлографической структуре и составе пленки. Пока еще немногочисленные попытки микроскопического исследования пленок с помощью обычного микроскопа и, в последнее время, — с помощью электронного микроскопа увеличили наши сведения о строении пленок и открыли некоторые интересные детали. Но все же интерпретация получаемых микрофотографий очень трудна. Надо добавить, что на этом пути стоят довольно большие методические трудности.

Однако при разборе роли пленки в коррозионных процессах наиболее важным является вопрос об электрохимическом строении пленки. В работе с Е. Н. Палеолог мы попытались экспериментально изучить электрохимическую структуру защитной пленки и обнаружить все три рода участков на пленке¹¹. Если бы мы могли установить на пленке анодные, катодные и инертные участки, то тем самым наша задача была бы решена. Методика состояла в следующем: образец металла, несущий пленку, помещался в ванночку (рис. 9). В электролитах, содержащих катодный или анодный индикатор (в отдельных опытах), образец подвергался катодной или, соответственно, анодной поляризации. При этом поверхность пленки все время наблюдалась под микроскопом при увеличении в 50—150 раз.

Первым объектом исследования служил алюминий с защитной пленкой, полученной при обычном действии воздуха (естественная пленка), или алюминий с пленкой, искусственно утолщенной при помощи анодной обработки в серной кислоте. В ряде предварительных опытов удалось



Фото 1. Строение защитной пленки на анодированном алюминии ($\times 35000$)

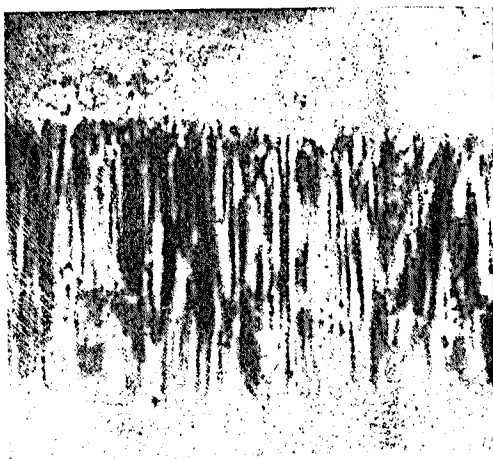


Фото 2. Строение защитной пленки на анодированном алюминии ($\times 25000$)

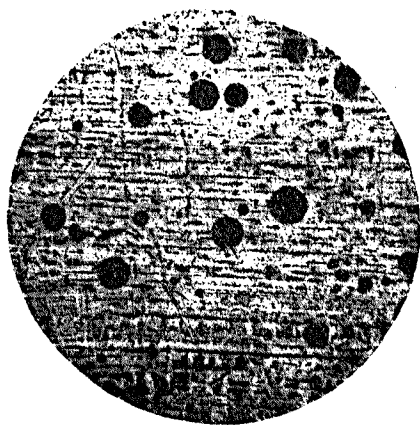


Фото 3. Активные участки на алюминии с анодной защитной пленкой толщиной 3 μ

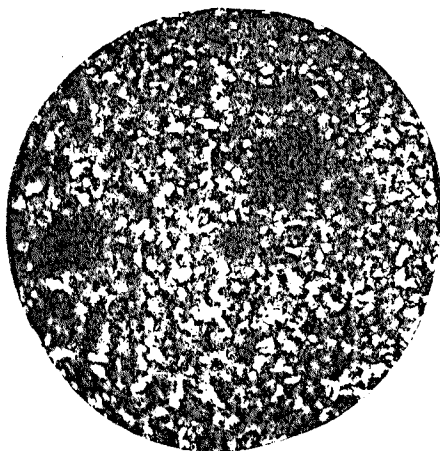


Фото 4. Анодные (на репродукции светлые) и катодные (на репродукции темные) участки на фосфатированном железе

подобрать подходящий электролит для выявления катодных участков (раствор $1\text{ N CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) и условия катодной поляризации ($D_K = 7\text{ mA/cm}^2$; $t = 6\text{ мин.}$). Таким образом, катодным индикатором в этих опытах служили двухвалентные ионы меди. При этом электрохимически активные участки (и анодные, и катодные) представлялись под микроскопом в виде красновато-желтых блестящих точек или маленьких холмиков — выделений меди. Вся остальная часть образца, не претерпевшая в ходе опытов изменений, представляет электрохимически инертную поверхность. Метод, следовательно, позволяет прежде всего отделить электрохимически активные участки от инертных. На микрофотографии (фото 3) представлена характерная картина. Мы видим, что только малая часть поверхности алюминия с защитной пленкой электрохимически активна. Вообще чем тоньше пленка, тем больше электрохимически активных мест.

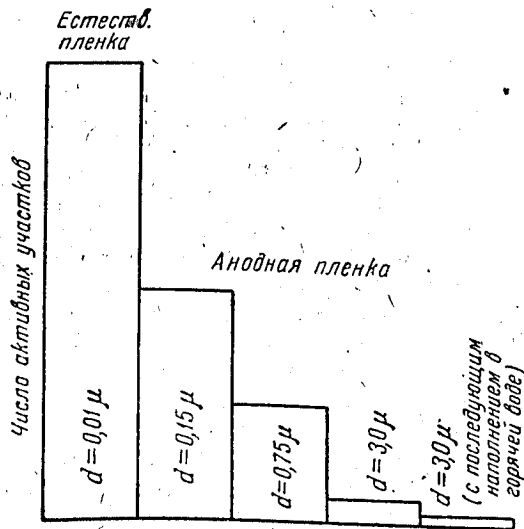


Рис. 10. Зависимость числа активных участков на алюминии от толщины защитной пленки

На рис. 10 показана зависимость числа активных мест от характера пленки на алюминии. В ряде серий опытов мы изучили влияние состава металла, состава раствора и условий на характер выделения меди на пленке. Следует сразу же оговориться, что метод позволяет только

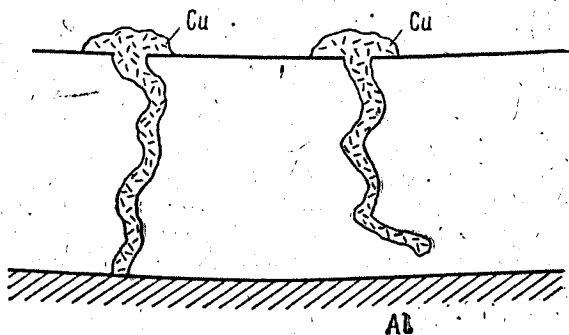


Рис. 11. Схема, поясняющая возникновение медного холмика на активном участке

фиксировать активный участок, но не дает возможности точно устанавливать его величину (площадь).

Как показано на рис. 11, холмик медного осадка может находиться на поре очень малого диаметра, так что видимый диаметр медного холмика сильно отличается от истинного диаметра поры. На этом же рисунке показано, что медный осадок может выпасть и в пору и на достаточно тонком участке пленки (на катодном участке) и поэтому метод выделяет активные

участки на инертном поле, не разделяя активные участки на анодные и катодные. Чтобы решить эту задачу, надо подобрать анодный индикатор и провести опыты с анодной поляризацией. Пока нам не удалось добиться этого в применении к алюминию. Мы решили поэтому испробовать наш метод на другом объекте. Особенно подходящим нам казалось фосфатированное железо. Здесь пленка — то же малопроводящая, напоминающая пленку на алюминии. В отношении катодного индикатора можно было использовать тот же самый медный индикатор. Гораздо более просто в случае фосфатированного железа обстоит дело с анодным индикатором. Можно было надеяться получить хорошие результаты с известным индикатором на ионы железа — красной кровяной солью (образование турбулевого сини). Опыты проводились следующим образом: в ванночке под микроскопом в растворе [$1\% \text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ — 20 см^3 , $1 \text{ N Na}_2\text{SO}_4$ — 172 см^3 , $0,1 \text{ N NaCl}$ — 8 см^3] производится слабая анодная поляризация ($D_A = 0,04 \text{ mA/см}^2$; $t = 6 \text{ мин.}$). Это

дает возможность обнаружить анодные участки в виде темносиних бугорков. После этого электролит заменяется раствором 1 N CuSO_4 и проводится катодная поляризация ($D = 7 \text{ mA/см}^2$; $t = 6 \text{ мин.}$). Появляются многочисленные блестящие выделения меди на катодных участках. Типичная картина представлена на фото 4. Мы видим, что анодные и катодные участки не совпадают. Более того, около анодных участков, вообще, плотность катодных участков понижена. Анодных участков на фосфатированном железе гораздо меньше, чем катодных участков.

Некоторые предварительные опыты были проведены с нержавеющей сталью. Здесь оказалось, что число активных мест весьма велико.

Таким образом, впервые удалось с помощью электрохимических методов непосред-

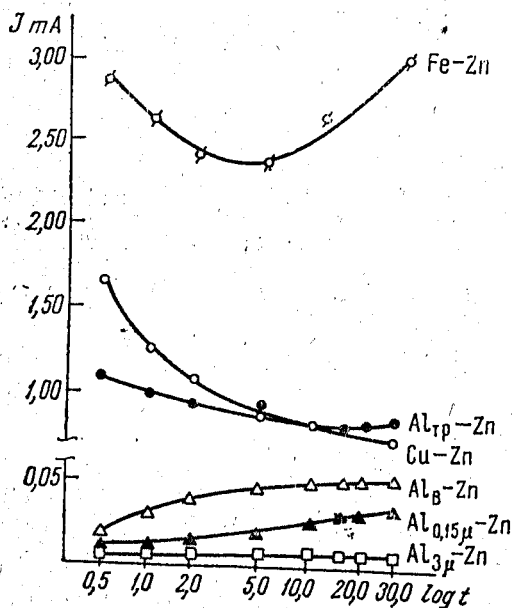


Рис. 12. Сила тока в парах типа Al — Zn с разной толщиной пленки на алюминии и в парах Fe — Zn, Cu — Zn (по оси абсцисс — время (минуты) в логарифмическом масштабе)

ственно подтвердить наличие всех трех родов участков, существование которых предполагалось раньше, и установить их распределение на поверхности защитной пленки. Тем самым теория микрогальванических элементов распространяется и на металлы с непроводящими защитными пленками.

Интересно, что согласно нашим опытам¹² и для анодированного алюминия и для фосфатированного железа большую часть поверхности занимает инертная пленка. Прекрасным подтверждением этого факта служит исследование электрохимических пар типа Fe — Zn, Cu — Zn, Al — Zn в буферированном растворе NaCl при $\text{pH} \approx 5,2$. При этом алюминиевый катод изучался в разном состоянии — травленный без пленки, с естественной воздушной пленкой и с анодной пленкой толщиной 0,15 и 3 μ . Результаты этих опытов показаны на рис. 12. Мы видим, что кривая для травленного алюминия (без пленки) лежит близко к кривой для пары Cu — Zn. Таким образом, перенапряжение для алюминия без пленки в этих условиях близко к перенапряжению на

меди. Для алюминиевых катодов с пленками получается сила тока в 20—40 раз меньше. Это есть прямое подтверждение того факта, что большая часть поверхности алюминия занята инертной пленкой.

VI

Выше было дано лишь первое и еще весьма приближенное представление о новой главе коррозионной науки — об электрохимии защитных пленок. Здесь перед нами — еще почти совсем нетронутая область. Ближайшие задачи, ждущие своего разрешения, это: 1) раскрытие механизма возникновения анодных участков, т. е. обнажение пор в пленке при действии жидкой среды; 2) решение вопроса о возможных механизмах сдвига потенциала в положительную сторону. Здесь намечается интересная методика — одновременное измерение толщины пленки оптическими методами и снятие электрохимических характеристик; 3) определение перенапряжения на пленках для важнейших катодных реакций коррозионных процессов; 4) дальнейшее исследование реальной электрохимической структуры пленок и развитие метода индикаторов.

Я думаю, что пока нет нужды указывать на более сложные случаи, когда пленка является в заметной степени проводящей или когда сама пленка обладает электродным потенциалом.

В этой новой области нельзя двигаться слишком далеко в одном направлении. Как в неизведанном лесу, приходится прорубать много тропинок и обследовать местность, прежде чем будет проложена широкая дорога.

Однако мне кажется, что уже теперь можно говорить о включении идеи защитной пленки, выдвинутой Михаилом Фарадеем более ста лет тому назад, в общую электрохимическую теорию коррозии металлов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Macchia, La protezione fosfatica dei Metalli ferrosi, 1938; Eisenstein, Hartmann, статья в книге Krönke, Masing, Der Korrosionsschutz metallischer Werkstoffe und ihrer Legierungen, Bd. III, 1940, S. 345; Акимов, Ульянов, ДАН, 1945, 49, 512.
2. Janny, Anodic Oxidation of Aluminium and its Alloys, 1940; Röhrig, Lux, статья в книге Krönke, Masing, Der Korrosionsschutz metallischer Werkstoffe und ihrer Legierungen, Bd. III, 1940, S. 500; Акимов Томашов, Тюкина, ЖОХ, 1942, 12, 433, 568; Томашов, Тюкина, Изв. АН СССР. ОХН, 1944, 526; ЖПХ, 1945, 18, 149.
3. Г. В. Акимов, Теория и методы исследования коррозии металлов, изд. АН СССР, 1945, гл. II и III.
4. Г. Б. Кларк, Г. В. Акимов, ДАН, 1940, 30, 798.
5. J. D. Edwards, F. Kellers, Metals Technology, 1944, II, 1710.
6. А. Н. Фрумкин, Труды II, Физ.-хим. конференции, 1928, стр. 217.
7. Б. В. Эршлер, ЖФХ, 1944, 18, 131; Труды II конференции по коррозии металлов, 1943, 2, 52; ДАН, 1942, 3, 258, 262.
8. В. Мюллер, см., например, в сборнике Электрохимическая теория коррозии, 1938, стр. 151.
9. Mott, Trans. Faraday Soc., 1939, 35, 1579; 1940, 36, 472.
10. U. Evans, Metallic corrosion, Passivity and Protection, 1946, Chapt. II.
11. Г. В. Акимов, Е. Н. Палеолог, ДАН, 1946, 51, 291.
12. Е. Н. Палеолог, Г. В. Акимов, ДАН, 1946, 51, 609.