

ОРГАНИЗАЦИЯ ЛАБОРАТОРНОЙ РАБОТЫ И ОБМЕН МНЕНИЯМИ

Г. В. АКИМОВ

ПАССИВНОСТЬ МЕТАЛЛОВ И МЕРА ПАССИВНОСТИ

(Замечания к статье Н. Д. Томашова, «Заводская лаборатория», XVII, 10, 1207, 1951 г.)

I

Явление пассивности металлов, открытое нашим великим соотечественником М. В. Ломоносовым, является до сих пор предметом многочисленных исследований. Пассивность металлов широко используется в технике; применение нержавеющей сталей, например, целиком основано на их способности относительно легко переходить в пассивное состояние. Пассивность и пассивация — переход в пассивное состояние — явления сложные, многосторонние, и полностью их природа еще не раскрыта. Тем не менее многие явления пассивности в настоящее время изучены достаточно полно и некоторые существенные черты пассивного состояния можно считать прочно установленными.

Прежде всего следует отметить, что явления пассивности относятся к кругу явлений окисления, понимая окисление достаточно широко — как отнятие электрона. Только в окислительных условиях (химические окислители, электрохимическое, анодное окисление) металлы могут переходить в пассивное состояние, т. е. от состояния низкой химической стойкости (значительных скоростей коррозии) к состоянию весьма высокой химической стойкости (малых скоростей коррозии). Пожалуй, в наиболее яркой форме и притом в чистом, неосложненном другими явлениями виде проявляется наступление пассивного состояния при анодной поляризации некоторых металлов. На рис. 1 по-

казана анодная поляризационная кривая для железа в 0,1-н. серной кислоте. Мы видим, что вплоть до

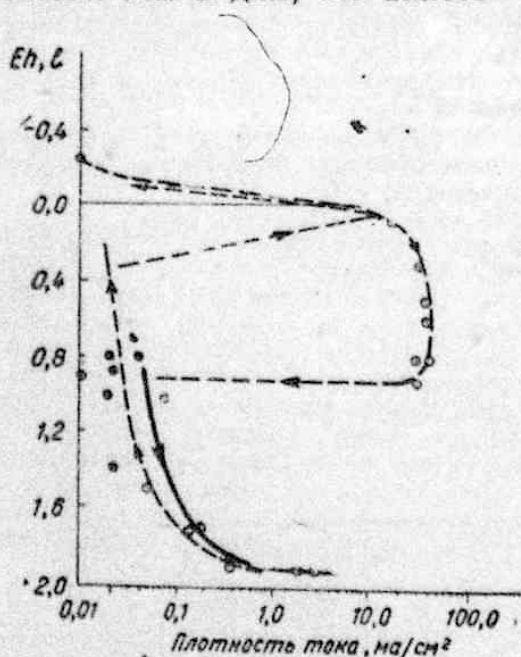


Рис. 1. Анодная поляризационная кривая для железа (стальная проволока) при пассивации в 0,1-н. H_2SO_4 при 18° (по данным Фреденгагена)

значения потенциала $+0,8$ в и соответственно плотности тока $40-50$ ма/см² идет обычное анодное растворение железа. Затем при достижении критических значений потенциала и плотности тока анодная кривая скачком поворачивает к весьма низким значениям плотности тока (и соответственно скорости анодного растворения). При дальнейшем изменении потенциала в положительную сторону соотношение между потенциалом и током определяется уже совсем другим отрез-

ком поляризационной кривой, расположенным гораздо ближе к оси ординат. Подобного же рода анодные поляризационные кривые получаются и для многих других металлов (Ni, Cr, Pd, Ta, Nb, Mo).

Имеющиеся в настоящее время экспериментальные материалы позволяют заключить, что почти для всех металлов при подборе соответствующих условий можно наблюдать явление пассивации. Даже такой легко растворяющийся в азотной кислоте металл, как медь, может быть запассивирован в этой среде при низких температурах [1]. При анодной поляризации ряд условий облегчает наступление пассивного состояния, т. е. скачок на анодной кривой и появление пассивности происходят при более отрицательных значениях потенциала и более низких значениях плотности тока; так, важными факторами, облегчающими наступление пассивного состояния, являются понижение температуры, повышение (до некоторого предела) окислительно-восстановительного потенциала среды, тонкая обработка поверхности. Другие факторы, наоборот, могут затруднить наступление пассивности; сюда прежде всего относится присутствие в среде ионов активаторов: Cl^- -иона и ионов других галлоидов, SO_4^{2-} -иона и ряда других. Из приведенной диаграммы следует, что при обратном ходе (т. е. при уменьшении величины наложенного потенциала) низкие значения плотности тока сохраняются до более отрицательных значений ($+0,6$; $+0,4$ в), после чего ток сильно возрастает, а потом опять снижается по мере дальнейшего уменьшения анодной поляризации. Возникшее в результате анодной поляризации пассивное состояние поверхности металла обладает некоторой устойчивостью. Так, запассивированный металл обнаруживает повышенную химическую стойкость и повышенный электродный потенциал и после прекращения поляризации и извлечения пассивного электрода из раствора. Эта устойчивость пассивного состояния вообще может быть

очень различной; устойчивость зависит как от состава и структуры металла, так и от условий пассивации.

В приведенной выше диаграмме при наступлении пассивного состояния анодная кривая резко поворачивала влево и перескакивала на новую ветвь. Однако так бывает далеко не всегда. При пассивации железа в азотной кислоте (рис. 2)

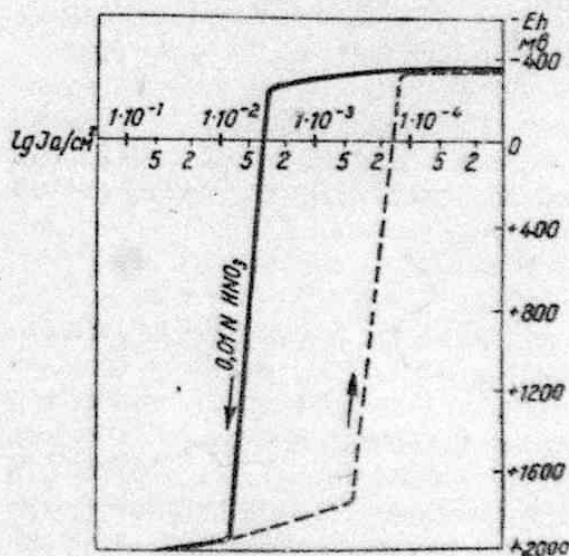


Рис. 2 Анодные поляризационные кривые для железа при пассивации в растворе азотной кислоты 20° (Акимов и Гурвич)

кривая скачком вниз переходит на ветвь кривой (область потенциалов $+1,7$; $+1,9$ в), отвечающей пассивному состоянию железа. На железе при этом начинает выделяться кислород [2].

II

Термин «пассивный» филологически значит просто «недеятельный». Можно применять в области коррозии термин «пассивность», широко относя его ко всем вообще случаям повышения химической стойкости металлов. Однако будет ли правильно такое использование термина «пассивность»? Нам кажется, что нет никакого смысла употреблять термин пассивность как простой синоним термина коррозионной стойкости. Несомненно нужно использовать термин пассивность для ограниченного и характерного круга явлений. Каков же этот круг

и каково, следовательно, должно быть определение пассивности? Прежде чем перейти к этому вопросу, разберем определение, предлагаемое Н. Д. Томашовым.

Н. Д. Томашов так определяет пассивность: «это состояние повышенной устойчивости металла или сплава (в условиях, когда с термодинамической точки зрения они являются вполне реакционноспособными), вызванное торможением анодного процесса». У этого определения то достоинство, что оно выделяет из общей массы случаев повышения коррозионной стойкости случаи, связанные с торможением анодного процесса. Действительно, наиболее характерные явления пассивности — это анодная пассивность и пассивность, приобретенная металлами в некоторых сильных окислителях. Классическим примером здесь является железо в крепкой азотной кислоте; М. В. Ломоносов открыл явления пассивности именно при изучении действия азотной кислоты на металлы. Понятно, что анодная пассивность по самому существу своему связана с торможением анодного процесса. Современные данные о так называемой химической пассивности (пассивация в сильных окислителях) говорят за то, что и здесь процесс пассивации, может быть в существе своем сведен к анодной пассивации, т. е. опять к некоторым явлениям, связанным с резким замедлением анодных реакций [3]. Однако всякое ли торможение анодного процесса вызывает пассивное состояние? Нам кажется, на это нужно ответить отрицательно. Мы уже видели выше, что для анодной пассивности характерным является скачкообразный переход из активного в некоторое другое состояние, не только резко отличающееся по своей химической стойкости, но и обладающее некоторой устойчивостью. Эти же черты свойственны и наиболее характерным «классическим» случаям так называемой химической пассивности (железо в азотной кислоте). Между тем многочисленны такие случаи, когда никакого перехода в новое состояние

не происходит. Мы переносим алюминий из раствора хлорида в раствор сульфата и отмечаем некоторое повышение коррозионной стойкости; исследование показывает, что при этом имеет место и усиление анодной поляризации (торможение анодного процесса) [4]. Но разве это проявление пассивного состояния? Мы извлекаем алюминий из раствора сульфата и не можем отметить никаких существенных изменений поверхности; мы переносим этот кусочек алюминия обратно в раствор хлорида и получаем то же, что было и раньше.

Железо корродирует в растворе HCl при $pH=3$; разбавляем кислоту до $pH=5$ и получаем уменьшение скорости коррозии в 4—5 раз при одновременном торможении анодного процесса. Разве здесь наблюдается явление пассивности? Подобных примеров можно привести множество. Таким образом, нам кажется определение Н. Д. Томашова слишком широко, и более правильно сузить определение пассивности, включив в группу явлений пассивности лишь случаи, обладающие в полной степени чертами, свойственными классическим примерам и прежде всего случаям анодной пассивности.

Нет никакого сомнения в том, что здесь идет речь не о каком-то «естественном» применении термина, а о его целесообразном использовании. Поэтому это прежде всего вопрос условия.

Серьезным недостатком определения Н. Д. Томашова является непопулярность определения. Техническая и научная терминология должна предназначаться для широких кругов. Нельзя рассчитывать только на узкий круг высококвалифицированных специалистов. Термины «пассивность», «пассивное состояние», «пассивация» настолько широко распространены, что определения их должны быть понятны многим. Ведь с этими терминами сталкивается и химик, и гальваностег, и лакокрасочник, и коррозионист, и металлург, и ряд других специалистов. Нужно, чтобы опре-

деление пассивности было более доступным. Ведь представление о торможении анодного процесса требует уже и знания поляризационной диаграммы, т. е. значительных сведений по теории коррозии. В ряде специальных коррозионных терминов без этого не обойдешься. Но, повторяю, в вопросе о таком широко применяемом термине, как «пассивность», нужна большая доступность.

Следует добавить, что использование определения Н. Д. Томашова наталкивается еще и на следующие трудности. Чтобы правильно применить термины «пассивность», по Н. Д. Томашову нужно знать механизм каждого коррозионного процесса. Но для многих явлений мы не можем так просто установить, имеется ли здесь, и в какой степени, торможение анодного процесса. Как раз эта характеристика часто не поддается прямому измерению.

Рассмотрим теперь предлагаемый Н. Д. Томашовым способ количественной характеристики пассивного состояния. Заметим, что такая количественная характеристика была бы очень важна. Н. Д. Томашов предлагает степень торможения процесса коррозии анодным процессом считать мерой пассивности и выражать следующим образом:

$$\frac{P_a}{P_a + P_k} \cdot 100\%,$$

где P_a — изменение потенциала анода за счет анодной поляризации, P_k — изменение потенциала катода за счет катодной поляризации.

Нам кажется, что употребление этого выражения как меры пассивности неправильно. Лучше всего это показать на примере рис. 3. Здесь катодная поляризация очень слаба и катодная кривая идет практически горизонтально. Этот случай как раз характерен для многих энергичных окислительных сред и, таким образом, практически интересен. Мы видим, что изображенные на диаграмме случаи 1, 2, 3 отвечают совершенно разной коррозионной стойкости металла. Для I_1 металл корродирует очень быстро, а для I_3 металл практиче-

ски совершенно стоек. Между тем степень пассивности по Н. Д. Томашову будет, очевидно, одна и близка к 100%. Пользуясь этим выражением, можно прийти к еще более абсурдным случаям, когда коррозионная стойкость металла

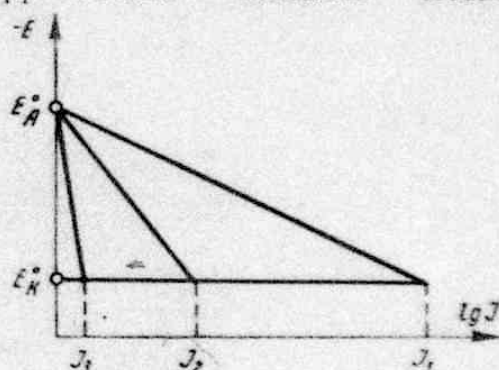


Рис. 3. Схематическая поляризационная диаграмма при пассивации металла в энергичном окислителе (например железо в азотной кислоте)

будет резко возрастать (переход от I_1 к I_2), а степень пассивности по Н. Д. Томашову уменьшаться (рис. 4). Основная ошибка

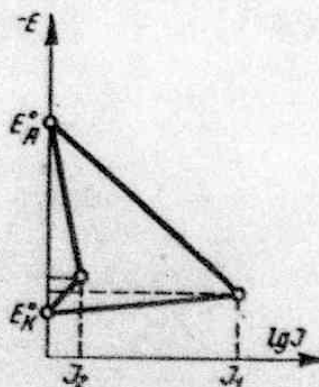


Рис. 4. Поляризационная диаграмма, поясняющая, что при одинаковом сдвиге потенциала анода может быть совершенно различное значение силы коррозионного тока

Н. Д. Томашова, нам кажется, состоит в том, что он неправильно считает смещение потенциала при поляризации как меру поляризуемости. На самом деле поляризуемость анода или катода и, следовательно, степень торможения электродного процесса определяется крутизной соответственной поляризационной кривой [3], т. е. отноше-

нием $\frac{V}{\Delta I}$. Нетрудно видеть, хотя бы из того же рис. 3, что при одном и том же смещении потенциала за счет поляризации (в данном случае анодной) крутизна анодной кривой может быть совершенно разной и совершенно разным получается значение I , а именно это-то и характеризует торможение процесса. Следует сказать еще несколько слов о таблице, в которой Н. Д. Томашов делает попытку рассчитать степень пассивности для разных металлов.

Поскольку показатель пассивности, предложенный Н. Д. Томашовым, ошибочен, построение этой таблицы, т. е. приближенное вычисление показателя, не может дать требуемых результатов, даже если исходные данные безупречны. Однако следует указать еще на две ошибки. Н. Д. Томашов вычисляет равновесные для 0,001-н. концентрации собственных ионов электродные потенциалы и считает их исходным значением потенциала анодных участков в 0,5-н. растворе NaCl.

Отметим прежде всего совершенно произвольную величину концентрации 0,001-н. — с равным правом можно было выбрать 0,01-н. или 0,000001-н. Между тем от этого зависит результат вычислений. Но кроме того, для многих металлов в растворе 0,5-н. NaCl характерны электродные потенциалы второго рода, и концентрации собственных ионов, близкие к 0,001-н. в этом растворе просто невозможны (медь, свинец и др.).

Обратим внимание еще на следующие несообразности, которые

получаются в результате вычислений (табличные данные). Магний, как известно, корродирующий в растворе хлористого натрия с большой скоростью (с выделением водорода), оказывается по степени пассивности (31%) выше никеля (27%), который в этих условиях практически совсем не корродирует! Нам кажется, что подобного рода количественные показатели способны только запутать вопрос и не могут принести никакой пользы.

Таким образом, попытку Н. Д. Томашова установить количественную меру пассивности следует признать неудачной.

III

Как же определить пассивность? Из всего сказанного выше следует, что в настоящее время дать не слишком громоздкое и вместе с тем точное определение не так просто. Нам кажется, что можно предложить такое определение, не очень короткое, но включающее все наиболее типичные черты пассивного состояния.

Пассивность — высокая коррозионная стойкость металла, скачкообразно возникающая при анодной поляризации или при действии энергичных окислительных сред и характеризующаяся некоторой степенью устойчивости и часто повышенным электродным потенциалом.

Мерой пассивности может быть только относительное повышение коррозионной стойкости металла (или, соответственно, уменьшение силы коррозионного тока на поляризационной диаграмме) при наступлении пассивного состояния.

ЛИТЕРАТУРА

1. Хеджес, Защитные пленки на металлах (1934).
2. Гурвич и Акимов, Известия АН СССР, Отделение химических наук, № 6, 565 (1950).
3. Г. В. Акимов, Теория и методы исследования коррозии металлов, Изд. АН СССР (1945).
4. Г. В. Акимов и Е. Н. Палеолог, Электрохимическое поведение алюминия в растворах с различными анионами. Исследования по коррозии металлов. I. Труды Института физической химии Академии наук СССР, 22 (1951).