

Н. Д. ТОМАШОВ

СТЕПЕНЬ ТОРМОЖЕНИЯ АНОДНОГО ПРОЦЕССА — МЕРА ПАССИВНОСТИ МЕТАЛЛА

(Ответ на статью Г. В. Акимова)

На основании современной электрохимической теории коррозии металлов, развитие которой заложено в нашей стране и в значительной мере благодаря трудам Г. В. Акимова и его школы [1—5] считается, что три основных фактора обуславливают установление той или иной скорости электрохимического процесса коррозии: торможение анодного процесса, торможение катодного процесса и омическое сопротивление коррозионных электрохимических элементов.

Это важное положение, столь характерным образом отличающее электрохимический механизм растворения от чисто химического, сейчас хорошо известно и вполне доступно не только узким специалистам по коррозии, но, благодаря достаточной его популяризации в советской научно-технической литературе [1, 2, 5, 6, 7], также и самым широким кругам наших научных и инженерно-технических работников. При настоящем уровне знаний мы уже не можем удовлетвориться простой констатацией факта уменьшения скорости коррозионного процесса. Мы отличаем и должны отличать (ибо это имеет важное практическое значение для рациональной разработки наиболее эффективных мер противокоррозионной защиты) случаи уменьшения скорости коррозионного процесса через анодное торможение, катодное торможение или омическое сопротивление.

В целом ряде случаев, как, например, при легировании железа хромом, при добавлении окислителей ($K_2Cr_2O_7$, $NaNO_3$, $NaNO_2$) к водным растворам, в которых протекает коррозия железа, при наложении анодной поляризации на железный электрод наблюдается заметное (но далеко не всегда скачкообраз-

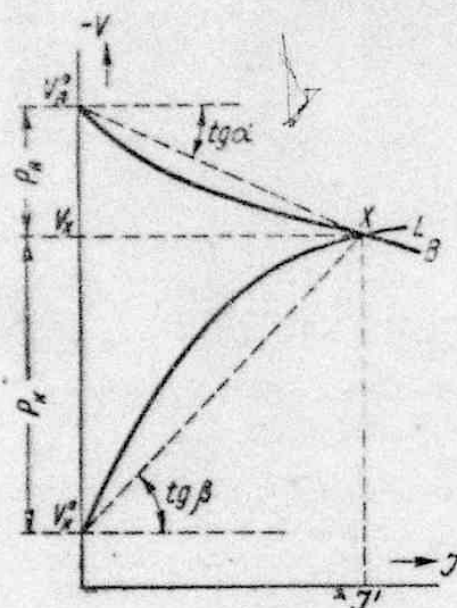
ное) снижение скорости коррозии, вызванное торможением анодного процесса. Во всех этих случаях характерным будет заметное облагораживание электрохимического потенциала коррозионной системы. Именно эти случаи возникновения повышенной устойчивости и принято рассматривать как торможение коррозии, связанное с установлением той или иной степени пассивного состояния.

На основе анализа известных случаев пассивности нами было предложено [8] наиболее рациональное, как нам кажется, определение пассивности: пассивность — это состояние повышенной устойчивости металла или сплава (в условиях, когда с термодинамической точки зрения они являются вполне реакционно-способными), вызванное торможением анодного процесса.

Едва ли можно согласиться с возражением относительно малой доступности этого определения пассивности для широких кругов научно-технических работников из-за трудности восприятия понятия об анодном контроле (анодном торможении) коррозионного процесса.

Степень торможения анодного процесса, как справедливо отмечает Г. В. Акимов, определяется величиной наклона анодной кривой или в общем случае наклоном прямой, соединяющей начальное значение потенциала анода V_A^0 с точкой пересечения поляризационных кривых x , т. е. величиной $tg \alpha$ (см. рисунок). Очевидно, что наклон только анодной кривой не может однозначно определить коррозионный ток, так как этот ток зависит также и от остальных двух факторов — торможения катодного процесса и омического сопротивления. Таким обра-

вом, конечно, можно предположить и такие случаи коррозии, когда выходное торможение увеличивается, а скорость коррозии возрастает, например, вследствие еще в большей степени уменьшающегося



Поларизационная диаграмма коррозии:

$tg \alpha$ — общая анодная поляризуемость (торможение анодного процесса), характеризующая степень пассивного состояния системы

катодного торможения. Однако такие случаи не входят в наше определение пассивности, которое подразумевает под пассивностью «состояние повышенной устойчивости, обусловленное торможением анодного процесса». Следовательно, против сделанного определения пассивности мы не видим обоснованных возражений.

В отношении обсуждения проведенных нами количественных расчетов степени пассивного состояния необходимо сделать следующие разъяснения. Во-первых, следует отметить, что указание на необоснованность сделанных нами допущений (необходимых для проведения упрощенного количественного расчета) и, следовательно, сомнения в точности полученных цифр никак не могут быть положены в основу критики данного нами общего определения пассивности, независимо от проведенных количественных расчетов.

Мы согласны с тем, что сделанные нами количественные расчеты степени пассивности являются приближенными. Приближенность их вытекает из следующего. Поляризуемость анода и, следовательно, пассивируемость данной коррозионной системы, как выше указывалось, определяется крутизной наклона анодной кривой ($tg \alpha$).

Из приведенной поляризационной диаграммы коррозии очевидно, что анодная поляризуемость будет $tg \alpha = \frac{P_A}{j}$, а катодная — $tg \beta = \frac{P_K}{j}$.

Из этих двух уравнений можно для анодной поляризуемости написать также:

$$tg \alpha = \frac{P_A}{P_K} \cdot tg \beta.$$

Отсюда видно, что для случаев, когда изменение поляризуемости катода сравнительно невелико, т. е. когда с некоторым допущением можно предположить $tg \beta$ постоянным, судить об анодной поляризуемости $tg \alpha$, а следовательно, в нашем понимании, и о степени пассивного состояния, можно приближенно по величине соотношения $\frac{P_A}{P_K}$ или со-

отношения $\frac{P_A}{P_K + P_A}$ *.

По этой причине геометрические построения Г. В. Акимова (рис. 3 и 4 его статьи), относящиеся или к экстремальным случаям полного отсутствия катодной поляризуемости (рис. 3) или к заведомо сильным изменениям катодной поляризуемости, являются действительно такими случаями, к которым предложенный приближенный расчет пассивности, разумеется, уже будет неприменим.

Рассчитанные нами случаи, однако, никак не подходят под предельные схемы Г. В. Акимова. Известно, что при коррозии разбрасываемых металлов в растворе 0,5-н.

* В нашей статье [8] принято соотношение $\frac{P_A}{P_K + P_A}$. Однако более обоснованным следует считать рассмотрение величины $\frac{P_A}{P_K}$ см. [6].

NaCl катодная поляризация, наоборот, очень велика, и, как правило, заметно превышает анодную. Кроме того, можно полагать, что изменение анодной поляризуемости в данном случае превосходит изменение катодной поляризуемости. Таким образом, есть все основания для принятых допущений проведения приближенного количественного расчета степени пассивности и построения ряда пассивности металлов. Следует также прибавить, что предложенные Г. В. Акимовым построения рис. 3 и рис. 4 никак не противоречат принятому нами общему определению пассивности, в основу которого положено не смещение анодного потенциала, а торможение анодного процесса, т. е. именно анодная поляризуемость $\lg \alpha$.

Мы считаем, что в обсуждаемом Г. В. Акимовым примере повышение устойчивости алюминия при переносе его из раствора хлорида в раствор сульфата безусловно следует рассматривать как повышение пассивного состояния алюминия вследствие окисляющего действия кислорода и исключения разрушающих пассивность хлор-ионов. Обратное перенесение алюминия в раствор хлорида вызовет, вследствие действия активных хлор-ионов, некоторое разрушение окисной пленки и, следовательно, частичное депассивирование. Устойчивого сохранения пассивности в этих условиях (наличие Cl^-), естественно, не будет наблюдаться.

На вопрос Г. В. Акимова, можно ли трактовать уменьшение коррозии железа при разбавлении раствора соляной кислоты как установление хотя бы частичной пассивности, мы, не имея поляризационных кривых, сейчас не можем дать определенного ответа, так как в данном случае при разбавлении кислоты наряду с повышением анодной поляризуемости может иметь место гораздо более значительное повышение катодной поляризуемости. Однако близкий к предыдущему, но более обобщенный случай — уменьшение скорости коррозии железа в воздушно-аэрированных нейтральных растворах хлоридов при уменьшении

концентрации хлор-иона, — несомненно, должен относиться к повышенной степени пассивного состояния железа.

Г. В. Акимов правильно отмечает допущенную нами произвольность выбора концентрации ионов металла (0,001-н.). Мы уже указывали [8], что это сделано для упрощения и что расчет действительных значений концентрации собственных ионов можно при необходимости для каждого конкретного случая провести и достаточно строго. Однако можно показать, что уточнение величины реальной концентрации собственных ионов металлов (весьма желательное для строгости расчетов) все же не внесет очень заметных изменений в проведенные нами приближенные расчеты.

Мы согласны, что несколько необычно то, что, исходя из приведенного ряда пассивности, магний имеет более высокую степень пассивности, чем никель. Однако, если степень пассивности отождествлять не со значением абсолютной устойчивости, а с величиной повышения устойчивости от анодного торможения, то в этом случае в большей степени пассивности магния не будет ничего несообразного. В этом же ряду магний имеет также и большую степень пассивности, чем более устойчивая медь, хотя едва ли кто-либо из коррозионистов будет сомневаться в том, что устойчивость меди объясняется не ее высокой пассивностью, а в первую очередь ее высокой термодинамической устойчивостью. В данном случае высокая степень пассивности магния указывает только на то, что если бы он не имел высокой пассивируемости (высокой анодной поляризуемости), то коррозия магния в десятки или сотни раз была бы более высокой, чем это наблюдается на опыте в данных условиях.

Г. В. Акимов в основу определения пассивности кладет скачкообразное изменение коррозионной устойчивости. Однако уже простейшие известные факты противоречат этому. Действительно, железо в азотной кислоте с увеличением ее концентрации достаточно резко перехо-

дит в пассивное состояние. Но в водных растворах бихромата, нитрата или нитрита калия, являющихся, как известно, также пассиваторами, то же железо, при увеличении концентрации этих солей переходит в пассивное состояние постепенно. Мы уже объяснили причину этого явления в одной из своих последних работ [6]. Таким образом, можно заключить, что существуют не только крайние степени активного или полностью пассивного состояния, но и все промежуточные случаи частичной пассивности. Скачкообразное возникновение повышенной устойчивости является только частным случаем установления пассивного состояния.

Нам кажется, что связывать пассивность с действием только «энергичных» окислителей, как это делает в своем определении Г. В. Акимов, не совсем правильно. Понятие энергичности окислителя в статье Г. В. Акимова дано несколько неопределенно. Под энергичностью окислителя обычно принято подразумевать величину окислительно-восстановительного потенциала. Однако много таких случаев, когда очень сильные окислители (напри-

мер персульфат аммония, перманганат калия) не вызывают пассивирования железа или пассивируют его слабее, чем менее энергичные окислители (например, хромат-ион или растворенный в электролите кислород). Более того, можно полагать, что в случае наиболее склонных к пассивированию металлов (например, для алюминия) даже простая вода, не содержащая кислорода и окислителей, может вызывать частичную пассивность активированного металла.

В результате проведенного обсуждения мы еще более убежденно считаем, что предложенное нами определение пассивности металлов наиболее глубоко вскрывает смысл пассивного состояния, хорошо согласуется с более рациональной трактовкой явления пассивности и, кроме того, позволяет провести приближенный или, при условии построения поляризационных диаграмм коррозии, также и более точный количественный расчет пассивности. Мы полагаем, что подобное определение пассивности может служить правильной ориентацией для дальнейших научных исследований в этой области.

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. В. Акимов, Теория и методы исследования коррозии металлов, изд. АН СССР (1945).
2. Г. В. Акимов, Основы учения о коррозии и защите металлов, Металлургия (1946).
3. Г. В. Акимов, В. П. Батраков, Г. Б. Кларк, З. А. Вруцевич, И. Л. Розенфельд, Е. Н. Палеолог, А. И. Голубев, Исследования в области электрохимического и коррозионного поведения металлов и сплавов, Оборонгиз (1950).
4. Г. В. Акимов и Н. Д. Томашов, Журнал физической химии, 8, 623 (1936); 10, 43 (1937); 12, 414 (1938).
5. Н. Д. Томашов, Коррозия металлов с кислородной деполяризацией, Изд. АН СССР (1947).
6. Н. Д. Томашов, Теория коррозии металлов, Металлургия (1952).
7. Н. Д. Томашов, Доклады АН СССР, 9, 791 (1946).
8. Н. Д. Томашов, Заводская лаборатория, XVII, 10, 1207 (1951).

ОТ РЕДАКЦИИ

Вопросы по определению пассивности металла и мере пассивности всесторонне освещены с различных точек зрения, которые можно считать дискуссионными.

Заканчивая на этом обсуждение вопроса, редакция рассчитывает, что в дальнейших научных исследованиях будут учтены материалы дискуссии между проф. Н. Д. Томашовым и чл.-корр. АН СССР Г. В. Акимовым.