

ДЕЙСТВИЕ МЕСТНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ И ИЗМЕНЕНИЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПОТЕНЦИАЛА ПРИ КОРРОЗИИ ЖЕЛЕЗА

И. Штерн и Н. Некрасов

Вместо мозаичной картины распределения потенциала по поверхности соприкосновения металла с жидкостью, мы измеряем какую-то среднюю величину, причем обычно неизвестны данные, которые позволяли бы рассчитать по этой средней величине потенциалы отдельных участков поверхности. Этим в значительной мере объясняется, что теория местных элементов до сих пор немного ушла вперед по сравнению с самой первой количественной обработкой ее, данной Эриксоном-Ауреном и Пальмером более 30 лет назад¹.

Все же можно считать достаточно твердо установленным экспериментально, что формула Эриксона-Аурена-Пальмера в основном правильна.

$$p = f \frac{x}{c} \pi - x,$$

здесь p — скорость растворения металла; x — электропроводность раствора; c — *Widerstandskapazität* („емкость сопротивлений“) локальных элементов — величина, аналогичная „емкости“ сосуда для определения электропроводности в обычной электрохимической методике; π — э. д. с. локального элемента; π_x — водородное перенапряжение на катоде локального элемента; f — коэффициент пропорциональности.

Однако сколько-нибудь конкретное приложение этой формулы к расчетам всегда наталкивалось на два серьезнейших затруднения: 1) неизвестность э. д. с. местного элемента, 2) неизвестность „емкости сопротивления“ („*Widerstandskapazität*“).

Первое затруднение обычно обходилось с помощью теоретического расчета э. д. с.; анодный скачок потенциала вычислялся просто по формуле Нернста*, а катодный — с учетом перенапряжения водорода на данном металле.

Последняя величина, как известно, может сильно меняться в зависимости от состояния поверхности металла и от силы поляризующего тока, и потому, а также по неопределенности анодного потенциала, такие расчеты э. д. с. очень шатки*.

Что касается „*Widerstandskapazität*“, то, насколько нам известно, вообще не делалось попыток как-либо рационально связать эту величину с тем или

* Иногда вводилась еще поправка на поляризацию анода — чисто эмпирически².

** Попытки измерять потенциал железной поверхности в разных точках одного и того же электрода^{3,4} дали довольно колеблющиеся результаты. При небольших концентрациях электролитов получают разности потенциалов приблизительно от 0,010 V до 0,100 V (по Вольтеру — до 0,175 V), что связано с глубиной погружения данного участка и со временем от начала коррозии. Вряд ли такие измерения могут уловить истинную разность потенциалов между полюсами локальных элементов. Для этой цели они слишком макроскопичны⁵.

иним представлением о механизме действия локальэлемента, и обычно „Widerstandskapazität“ (емкость сопротивлений) просто вычислялась из той же формулы Пальмера, если для какого-нибудь момента времени известна скорость растворения металла.

Эриксон-Аурен и Пальмер принимали, что эта величина не меняется заметным образом в течение всего процесса растворения. Такое утверждение хоть и вызывало возражения, но возражения эти не сопровождались попытками вывести зависимость „Widerstandskapazität“ от времени действия локальэлемента.

Величина „Widerstandskapazität“, как на это справедливо указывает Эккель⁶, непосредственно зависит от конфигурации электрического поля, возникающего между полюсами локальэлемента, оттого, как идут силовые линии между полюсами. Чтобы попытаться рассчитать конфигурацию поля, надо представить себе взаимное расположение и форму полюсов в локальэлементе, действующем на поверхности корродирующего металла.

Судя по тем моделям, с помощью которых различные авторы пробовали воспроизвести в увеличенном масштабе действие отдельного местного элемента,

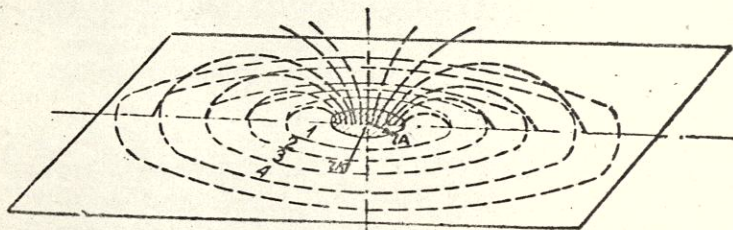


Рис. 1.

обычно рисуют себе местный элемент как два плоскостных — в идеале плоскопараллельных — электрода, расположенных друг против друга. Поле между такими полюсами, разумеется, однородно.

Вряд ли, однако, подобная модель соответствует реальному строению большинства локальэлементов, рассеянных по поверхности металла. В лучшем случае она соответствует только тем локальэлементам, полюсами которых являются участки, расположенные по двум противоположным склонам какой-нибудь трещины или выбоины на металлической поверхности. Но локальэлементы, устроенные таким образом, едва ли играют заметную роль в растворении металла и, особенно, при коррозии в неокислых растворах, так как подобная конфигурация особенно благоприятна для максимальной поляризации (затруднена диффузия), и потому катодный скачок потенциала быстро сравняется с анодным — элемент перестанет работать.

Нам кажется, что значительно более общей явится схема, учитывающая, что оба полюса местного элемента расположены на одной плоскости — на поверхности металла.

Для случая гладкой поверхности корродирующего металла идеальной схемой местного элемента явится построение, изображенное на рис. 1.

В центре — „активный“, растворяющийся участок металла, т. е. анодный полюс локальэлемента; вокруг него — неактивная зона, на поверхности которой происходит выделение водорода, т. е. катодный полюс.

Площадь активного участка (анода) весьма мала по сравнению с площадью катодной зоны*.

* Такое предположение вполне соответствует тому, что известно об активных участках металлов-катализаторов и, как увидим дальше, вытекает из экспериментальных данных о корродирующем металле.

Электрическое поле в такой системе ближе всего может быть уподоблено электрическому полю диполя, причем электрический момент диполя, естественно, определится абсолютным значением скачка потенциала на границе: металл (анодный участок) — раствор.

$$\mu = \sigma \cdot d = \frac{\varphi_{abc}}{4\pi},$$

где μ — величина, соответствующая электрическому моменту двойного слоя — „мощность“ двойного слоя $= \sigma \cdot d$; σ — плотность заряда в „гельмгольцевской“ части двойного слоя на анодном участке равная числу элементарных диполей на 1 см^2 ; d — средняя длина диполя Fe-ион — электрон, равная толщине двойного слоя; φ_{abc} — абсолютный скачок потенциала.

Отсюда, напряжение поля в каждой точке неактивной зоны вычислится по соответствующим формулам для поля диполя, а, следовательно, можно будет рассчитать и плотность поляризуемого тока как функцию расстояния от активного, растворяющегося участка.

В первый момент деятельности локальэлемента, покуда еще не сказалась поляризация, все точки неактивной зоны имеют одинаковый потенциал по отношению к активному участку, равный начальной э. д. с. локальэлемента φ_0 . (В дальнейшем э. д. с. локальэлемента в любой момент времени равна φ .)

Распределение напряжения поля по неактивной зоне локальэлемента будет в этом случае таким же, как распределение напряжения по эквипотенциальной поверхности поля двойного полюса, имеющей потенциал φ_0 .

Следовательно, имеем по формуле для поля двойного полюса:

$$\mu \frac{\cos \alpha}{r^2} = \varphi_0, \quad (1)$$

где μ — электрический момент диполя; r — расстояние от середины диполя до данной точки (скалярная величина радиус-вектора); α — угол между радиус-вектором, проведенным в данную точку поля, и осью диполя.

Из уравнения (1) следует, что

$$\cos \alpha = \frac{\varphi_0}{\mu} r^2 \quad \text{и} \quad \sin \alpha = \frac{\sqrt{\mu^2 - \varphi_0^2 r^4}}{\mu}. \quad (2)$$

Таким образом, напряжение поля в каждой точке катодной зоны локальэлемента определится из следующего уравнения:

$$\varepsilon = \frac{\mu}{r^3} \sqrt{4 \cos^2 \alpha + \sin^2 \alpha} = \frac{1}{r^3} \sqrt{3 \varphi_0^2 r^4 + \mu^2}. \quad (3)$$

Если 1-е слагаемое под корнем достаточно велико по сравнению с μ^2 , то ур-ние (3) упрощается;

$$\varepsilon = \sqrt{3} \frac{\varphi_0}{r}, \quad (3a)$$

т. е. напряжение поля в каждой точке катодной зоны локальэлемента обратно пропорционально расстоянию этой точки от центра активного участка.

Если, наоборот, μ^2 велико по сравнению с членом $3\varphi_0^2 r^4$, то из ур-ния (3) получаем:

$$\varepsilon = \frac{\mu}{r^3}, \quad (3b)$$

т. е. напряжение поля в каждой данной точке катодной зоны обратно пропорционально кубу расстояния от активного участка.

В конце деятельности локальэлемента, когда φ весьма близко к нулю, будет иметь место уравнение (3b) * в начальный период, — преимущественно, ур-ние 3а.

Ясно, что в промежуточные моменты функционирования локальэлемента зависимость напряжения поля от r будет иная — промежуточная — между $\varepsilon = k_1 \left(\frac{1}{r} \right)$ и $\varepsilon = k_2 \left(\frac{1}{r^3} \right)$.

Однако, в течение всего того периода деятельности каждого отдельного локальэлемента, когда этот элемент особенно существен для скорости корродирования всего металлического куска в целом, т. е. когда растворение на анодном участке идет быстро и, следовательно, φ — велико, несомненно приложимо ур-ние (3а).

Используя далее уравнение (3а), получаем выражение для плотности тока на катодном полюсе местного элемента:

$$i = \chi \varepsilon = \chi \sqrt{3} \frac{\varphi_0}{r}, \quad (4)$$

где χ — электропроводность раствора. Отсюда — сила тока как функция расстояния любой точки катодной зоны от центра будет:

$$I = \int_{r=r_A}^{r=r_K} i 2\pi r dr = 2\sqrt{3} \pi \chi \varphi_0 (r_K - r_A), \quad (5)$$

где r_A — радиус анодного участка (рис. 1), r_K — радиус катодной зоны, в пределах которой мы вычисляем силу тока.

(Интегрирование производим только по катодной площади.)

Таково уравнение, если принимать во внимание положение дел на одной лишь катодной поверхности. Но сила тока зависит также и от сопротивления слоя раствора, прилегающего к анодному участку. Ввиду малости радиуса этого участка считаем, что поле над ним однородно и тогда, следовательно, сила тока пропорциональна еще площади анодного участка, т. е. πr_A^2 :

$$I = 2\sqrt{3} \pi^2 \chi \varphi_0 (r_K - r_A) r_A^2. \quad (6)$$

В электрохимии при обычных вычислениях электропроводности всегда имеют в виду плоскопараллельные электроды равной площади (однородное поле) и потому не имеют нужды различать плотность тока на катоде и на аноде.

Имеют $i = \frac{dI}{dS}$, где S — площадь анода или катода.

В нашем случае необходимо различать плотность тока на аноде $i_A = \left(\frac{\partial I}{\partial S_A} \right)_{S_K}$

и плотность тока на катоде $i_K = \left(\frac{\partial I}{\partial S_K} \right)_{S_A}$. Принимая коэффициент пропорциональности $A = 1$, имеем из ур-ния (6):

$$i_A = 2\sqrt{3} \pi \chi \varphi_0 (r_K - r_A)$$

(при $r_K - r_A = \text{const}$)

* Так как неактивная зона тоже имеет двойной слой на своей поверхности, то, строго говоря, в вышеприведенных формулах μ не в точности равно мощности двойного слоя активной зоны, а является результирующей взаимодействия двойных слоев на обоих полюсах локальэлемента. Это обстоятельство необходимо учесть для случая φ , приближающегося к нулю: мощность двойных слоев на полюсах элемента при этом выравнивается, и ε стремится к нулю, так как μ в ур-нии (3b) само становится переменным и стремится к нулю.

и так как I обратно пропорционально r_A^2 , то

$$i_K = \sqrt{3\pi\kappa\varphi_0} r_A^2 \cdot \frac{1}{r_K}$$

(при $r_A^2 = \text{const}$).

Отсюда интегрированием получается обратно ур-ние (6):

$$I = \int_{r=0}^{r=r_A} i_A \cdot 2\pi r dr = \int_{r=r_A}^{r=r_K} i_K 2\pi r dr = 2\sqrt{3\pi\kappa\varphi_0} (r_K - r_A) r_A^2. \quad (6)$$

Соответственно с необходимостью явно выразить, что сила тока зависит от площадей обоих электродов, определится и размерность электропроводности:

$$\kappa = \omega^{-1} \text{CM}^{-3}; \lambda = \omega_l^{-1}.$$

Числовая величина удельной электропроводности κ при этом не изменится, так как объем цилиндрического столба жидкости прямо пропорционален его длине, если сечение цилиндра неизменно (1 см^2). Таким образом, в неоднородном электрическом поле электропроводность пропорциональна числу жидких „жгутов“ (или столбиков, с сечением каждого из них, равным 1 см^2), которые уложатся вдоль силовых линий между двумя данными электродами, и обратно пропорциональна их общему объему (т. е. средней длине), с учетом того, что „жгуты“ укладываются гуще там, где силовые линии гуще.

Если принять вариант уравнения (3b) $\varepsilon = \frac{\mu}{r^3}$, то $i = \frac{\kappa\mu}{r^3}$ (на катодной зоне) и

$$I = 2\pi\kappa\mu \int_{r=r_A}^{r=r_K} \frac{dr}{r^2} = 2\pi\kappa\mu \left(-\frac{1}{r_K} + \frac{1}{r_A} \right) = 2\pi\kappa\mu \left(\frac{r_K - r_A}{r_K \cdot r_A} \right); \quad (7)$$

или, выразив в явной форме, что I еще пропорционально πr_A^2 , имеем:

$$I = 2\pi^2\kappa\mu \frac{r_K - r_A}{r_K} r_A. \quad (7a)$$

Если r_K достаточно велико по сравнению с r_A , то

$$I = 2\pi^2\kappa\mu r_A^2, \quad (7b)$$

т. е. если φ — мало по сравнению с μ , то общая сила тока в местном элементе остается постоянной, независимо от того, узка или широка катодная зона вокруг активного участка, и всецело определяется площадью самого активного участка. Это и понятно: в условиях, когда напряжение поля спадает пропорционально кубу расстояния от активного участка, периферические части катодной зоны практически уже не принимают участия в циркуляции тока в местном элементе. Но если так, то эти периферические участки оказываются незащищенными от непрерывно идущей деполяризации (особенно в присутствии кислорода) и на них тотчас вновь появится потенциал, заметно отличающийся от потенциала анодного участка; φ вновь возрастает до заметной величины и вновь вступит в свои права ур-ние (3a) для напряжения поля и) — для силы тока.

Если учитывать электрохимическую поляризацию катодной зоны локальэлемента (средний период его деятельности), то получаем следующую картину.

Разность потенциалов между данной точкой катодной зоны местного элемента и анодным его участком выразится так:

$$\varphi = \frac{RT}{2F} \ln \frac{P_H}{P_{H_2}}, \quad (8)$$

где P_H — давление водорода, соответствующее потенциалу анодного участка (при данном рН в прилегающем к металлу слое раствора) и P_{H_2} — тоже для катодного (поляризуемого) участка.

Приближенно:

$$P'_{H_2} = P_0 + k_1 i - k_2 P_{O_2} \cdot i,$$

где P_{O_2} — пропорционально концентрации кислорода, растворенного в окружающей водной среде; P_0 — константа, определяемая потенциалом покоя („Ruhepotential“) катодной зоны локального элемента; k_2 — величина, зависящая от скорости диффузии кислорода к поверхности металла (следовательно, от перемешивания раствора и пр.) и от скорости реагирования кислорода с водородом на этой поверхности.

В известных пределах поляризации покуда нет, например, перемешивания раствора выделяющимися пузырьками и т. п., P_{O_2} и k_2 постоянны, P_0 при сколько-нибудь заметной поляризации много меньше $k_1 i$. Тогда $P'_{H_2} = k_1 i$. Отсюда:

$$\varphi = \frac{RT}{2F} \ln \frac{P_{H_2}}{k_1 i} = A - B \ln i. \quad (9)$$

Наконец, если в течение поляризации не происходит значительных изменений в диффузии и прочих деполяризующих процессах, то можно положить P'_{H_2} пропорциональным начальной плотности поляризующего тока в данной точке неактивной поверхности.

Вставляем выражение для i из ур-ния (4) в ур-ние (9) (причем соответственно сказанному φ_0 — начальная э. д. с. $\neq \varphi$). Получаем:

$$\varphi = A' + B \ln r. \quad (10)$$

Отсюда:

$$\frac{\partial \varphi}{\partial r} = B' \frac{1}{r}.$$

Вновь обращаясь к формулам для поля диполя имеем:

$$\frac{B'}{r} = \mu \frac{2 \cos \alpha}{r^3},$$

следовательно:

$$\cos \alpha = \frac{B' r^2}{2\mu} \quad \text{и} \quad \sin \alpha = \sqrt{1 - \frac{B'^2 r^4}{4\mu^2}} = \frac{1}{2\mu} \sqrt{4\mu^2 - B'^2 r^4}.$$

Отсюда, напряжение поля в каждой точке той части катодной зоны, которая испытала электрохимическую поляризацию, выразится соответственно ур-нию (3)

$$\epsilon_0 = \frac{\mu}{r^3} \sqrt{\frac{4B'^2 r^4}{4\mu^2} + \frac{4\mu^2 - B'^2 r^4}{4\mu^2}} = \frac{1}{2r^3} \sqrt{4\mu^2 + 3B'^2 r^4}, \quad (11)$$

т. е. опять-таки в зависимости от численных значений μ и r , а также B' , которое характеризует поляризацию, напряжение поля обратно пропорционально или кубу, или первой степени r .

Таким образом, уравнения (6) и (7) приложимы и для случая φ , меняющегося по мере удаления от активного центра. Следовательно, в уравнении (6) φ_0 может быть заменено φ (среднее).

„Widerstandskapazität“ для общего случая получает выражение:

$$2\sqrt{3}\pi^2 (r_K - r_A) r_A^2.$$

Чтобы иметь возможность приложить ур-ния (6) или (7) к конкретным расчетам скорости коррозии (которая, разумеется, пропорциональна силе тока

в местных элементах), необходимо знать величину φ для ур-ния (6), или μ для ур-ния (7). Так как, согласно сказанному выше, ур-ние (6) ближе соответствует ходу электрохимического процесса в местных элементах, то более актуальным является вопрос о вычислении φ из данных опыта. Для такого вычисления надо знать потенциалы анодных и катодных участков металлической поверхности в отдельности, а потенциометрические измерения дают лишь некий средний, „кажущийся“ потенциал всей металлической поверхности в целом.

Возникает, следовательно, вопрос, в какой связи находится этот „кажущийся“ потенциал всего металлического куска Φ с потенциалами отдельных его участков.

Вопрос этот разбирался В. Миллером⁸ для случая электрода, частично покрытого полупроводящей пленкой (например, оксидной пленкой). Ниже нами приводится аналогичный вывод для самого общего случая.

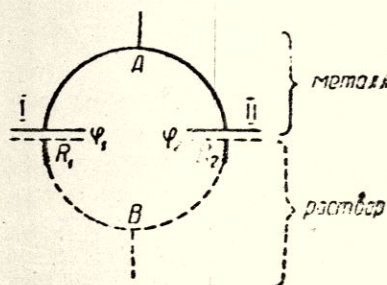


Рис. 2.

Примем, что на поверхности металла имеются лишь двоякого рода участки: активные (растворяющиеся) с потенциалом φ_1 и неактивные (с меньшей электролитической упругостью растворения металла) с потенциалом φ_2 . Тогда всю металлическую поверхность в целом можно изобразить схемой (рис. 2).

На схеме представлен лишь один локальный элемент (I — анод, II — катод). Ее, разумеется, можно распространить и на всю систему: корродирующий металл — раствор.

Полуцикл $I = A - II$ — „металлическая часть“ системы; линия с точкой А — замыкание полюсов локального элемента через металл;

аналогично линия, на которой находятся точка В, — замыкание локального элемента через раствор;

φ_1 — скачок потенциала в плоскости раздела металл-раствор на анодных участках;

φ_2 — то же на катодных участках;

R_1 — суммарное сопротивление на анодных участках корродирующей поверхности;

R_2 — то же на катодных (сюда включены как сопротивления раствора, соответствующие площади тех и других участков, так и другие сопротивления, например, сопротивление пленки, если она существует, и др.).

Если металл растворяется, то все его местные элементы, представляемые этой схемой, замкнуты; в системе текут токи, суммарная сила которых

равна $\frac{\varphi_1 + \varphi_2}{R_1 + R_2}$. С помощью компенсационной схемы и стандартного электрода

(или другим каким-либо путем), мы присоединяемся в точках А и В цикла и измеряем разность потенциалов между точками А и В. Эта разность потенциалов и есть кажущийся потенциал данного металлического куска (не забывая, что I и II фактически один металлический кусок, один электрод). Из простого применения правила Кирхгофа получаем:

$$\Phi = \varphi_1 - \frac{\varphi_1 + \varphi_2}{R_1 + R_2} R_1 = \varphi_2 - \frac{\varphi_1 + \varphi_2}{R_1 + R_2} R_2. \quad (12)$$

Если R_1 — велико, а R_2 — мало, то как из первой, так и из второй половины ур-ния (12) получаем $\Phi \simeq \varphi_2$ (пренебрегаем R_2 , как слагаемым в знаменателе).

Если R_2 — велико, то $\Phi \approx \varphi_1$.

Таким образом, видим, что потенциал отдельных участков тем больше скажется на общем потенциале всего куска, чем меньше сопротивление, соответствующее этим участкам. Сопротивление прилегающих слоев раствора, как и сопротивление каких-либо пленок и т. п., обратно пропорционально площади тех и других участков, т. е.

$$R_1 = \frac{1}{k_1 S_1}; \quad R_2 = \frac{1}{k_2 S_2},$$

где S_1 — суммарная площадь одних участков (например, анодных); S_2 — суммарная площадь других участков (например, катодных); k_1 и k_2 — величины, пропорциональные электропроводности.

Тогда имеем:

$$\Phi = \varphi_1 - \frac{\varphi_1 - \varphi_2}{k_1 S_1 + k_2 S_2} \cdot k_2 S_2 = \varphi_2 - \frac{\varphi_1 - \varphi_2}{k_1 S_1 + k_2 S_2} \cdot k_1 S_1. \quad (13)$$

Таким образом, кажущийся (эффективный) потенциал всего электрода тем ближе, например, к φ_1 , чем большая доля всей поверхности электрода занята участками, с потенциалом φ_1 (независимо от того, является ли φ_1 их потенциалом покоя, или получен ими вследствие электрохимической поляризации).

Электрохимическая характеристика корродирующего железа

При отсутствии заметной депполяризации общий потенциал железного куска будет вероятно, все более и более приближаться к потенциалу активных участков. Конечно, по мере такого выравнивания потенциала на поверхности железа будет замедляться и коррозия.

Экспериментальные данные показывают⁹, что в то время как в воздушно-равновесных растворах скорость коррозии достигает 10 мг на 1 дм² в 1 час, в растворах, где парциальное давление кислорода не превышает 0,1%, средняя скорость ржавления равна 0,02—0,03 мг на 1 дм² в 1 час. Последняя величина соответствует плотности тока, равной 1,0—1,5 · 10⁻⁷ А/см². Столь ничтожная величина суммарного тока, идущего во всех местных элементах, расположенных на 1 см² железной поверхности, дает основание предполагать, что измеряемый стационарный потенциал, которого достигает железо в азотной атмосфере (при pH = 7,5—8,0), мало отличается от среднего потенциала анодных (активных) полюсов местных элементов. Этот стационарный потенциал обычно лежит около -0,100 В. Эту цифру мы и примем за средний потенциал анодных полюсов локальных элементов.

Подсчеты среднего потенциала катодных (неактивных) участков

1. Если железный электрод, пассивировавшийся в щелочи, перенести в раствор Na₂SO₄, его начальный потенциал становится равным ~ +0,350 В.⁹ Этот потенциал, вероятно, совпадает с потенциалом неактивных участков, еще не подвергшихся катодной поляризации.

2. Измеряемый потенциал железного электрода, корродирующего в $\frac{N}{100}$ растворе Na₂SO₄ при непрерывном продувании воздуха, равен +0,40 В (для стационарного состояния⁹). Так как в этих условиях катодные зоны железа непрерывно депполяризуются (продуванием воздуха), а доля поверхности, па-

дающая на активные участки не велика (см. выше), то $+0,40$ V можно считать пределом (в водородную сторону) средних значений потенциала неактивных участков, подвергающихся непрерывной катодной поляризации.

Таким образом, средняя э. д. с. сила местных элементов φ_0 равна минимум $0,140$ V* в нейтральном растворе при непрерывном продувании воздуха со скоростью $75 \text{ см}^3/\text{мин}$.

В этих условиях за 1 час переходит в раствор, в среднем, $0,1 \text{ мг}$ на 1 см^2 (см. данные о скорости коррозии). Это соответствует суммарной силе тока во всех местных элементах, расположенных на 1 см поверхности железа:

$$I = \frac{2 \cdot 10^{-4} \cdot 10^5}{56 \cdot 3600} \text{ A} \approx 1 \cdot 10^{-4} \text{ A}.$$

Сравним эту величину с тем, что дает ур-ние (6). Для 1 см^2 $r = 0,564 \text{ см}$.
Для раствора Na_2SO_4 $\frac{N}{100}$

$$\chi = 1,03 \cdot 10^{-3} \frac{1}{\omega}; \quad \varphi = 0,140 \text{ V}.$$

При таких величинах r_A будет $0,2-0,21 \text{ см}$. Суммарная площадь активных участков, разбросанных на 1 см^2 поверхности железа, вычисляется отсюда $\sim 0,135 \text{ см}^2$, т. е. $13,5\%$ общей площади. Таков верхний предел величины площади, активных участков ($\varphi = 0,140 \text{ V}$ — минимальная величина)**.

Как видим, оба расчета (ориентировочные) дают одного порядка величину: $10-15\%$ как максимально возможную долю поверхности железа, занятую активными (растворяющимися) участками.

Интересно сравнить эту величину с данными, приведенными в работе Альмквиста и Блэк для железных катализаторов аммиачного синтеза¹⁰. Определяя минимальное количество кислорода, достаточное для отравления катализатора, они смогли вычислить, какой процент атомов железа является активным. Для самого слабого катализатора оказалось $0,04\%$. Чтобы иметь возможность сравнить эту цифру с коррозионными данными, надо перечислить ее на поверхность (авторы вычисляли по отношению ко всей массе катализатора). К сожалению, удельная поверхность железного катализатора не известна, и ее можно подсчитать только ориентировочно. По данным Р. Брилля¹¹, линейные размеры отдельных кристаллитов железа в слабоактивном аммиачном катализаторе равны 10^{-5} см . Удельная поверхность для такой дисперсности

$$\approx \frac{6 \cdot 10^5}{7,86} \text{ см}^2/\text{г} = 7,63 \cdot 10^4 \text{ см}^2/\text{г}$$

удельный вес $\text{Fe} = 7,86$; общая поверхность 1 см^3 при длине ребра отдельной частицы 10^{-5} см^2 равна $6 \cdot 10^5 \text{ см}^2$. Длина ребра элементарной ячейки в кристаллической решетке $\alpha\text{-Fe} = 2,86 \text{ \AA}$, значит площадь элементарной

* Ср. данные Уолкера³. При непосредственном измерении разности потенциалов между различными точками поверхности железа получаются величины, достаточно близкие к $0,140 \text{ V}$.

** Применение уравнения (6) к суммарному току влечет за собой некоторую ошибку, так как активные участки не сосредоточены, разумеется, в одном месте. Более детальный анализ показывает однако, что ошибка эта невелика; она тем меньше, чем больше r_K и r_A . При данных условиях эта погрешность отходит на второй план по сравнению со степенью приближенности других неизбежных допущений (вероятное преуменьшение φ и фактическое наличие деполаризации).

грани равна $8,4 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2$. Следовательно, в 1 г железа имеется „поверхностных“ атомов $\frac{7,63 \cdot 10^4}{8,4 \cdot 10^{-16}} = 0,91 \cdot 10^{20}$. Общее же число атомов в 1 г равно;

$$\frac{6 \cdot 10^{23}}{56} = 1,07 \cdot 10^{22}.$$

Отсюда, пересчитывая данные Альмквиста и Блэк на поверхность, получаем

$$\frac{1,07 \cdot 10^{22}}{0,91 \cdot 10^{20}} \cdot 0,04 = 4,7\%.$$

Итак, около 5% общей поверхности слабоактивного железного катализатора приходится на долю активных участков.

Как видим, величина того же порядка, что и вычисляемая на основании коррозионных данных.

Образование и исчезновение активных участков в процессе корродирования железа

Чем же отличаются активные растворяющиеся участки поверхности корродирующего железа от остальной поверхности? Можно было бы предположить, что это—атомы металла, обладающие несколько повышенным уровнем энергии, например, атомы, расположенные по ребрам и углам микрокристаллита. Однако, подсчет показывает, что например, даже при той дисперсности, которая имеется у железного катализатора (длина ребра кристалла 10^{-5} см), на долю реберных атомов приходится максимум 1,2% общей поверхности

(вдоль ребра расположено $\frac{10^{-5}}{2,86 \cdot 10^{-8}} = 3,5 \cdot 10^2$ атома); сумма площадей из 2 граней, по обоим скатам от ребра, для одного кристаллита равна $12 \cdot 3,5 \cdot 10^2 \cdot 2 \cdot 8,4 \cdot 10^{-16} = 7,06 \cdot 10^{-12} \text{ см}^2$.

Вся поверхность отдельного кристаллита равна $6 \cdot 10^{-10} \text{ см}^2$.

Таким образом, площадь активных участков вряд ли ограничивается плоскостями, приходящимися на долю ребер микрокристаллитов. Эта площадь больше*.

После работ Эванса¹⁵ и Кистяковского¹⁶, с одной стороны, и Фрейндлих, Пачеке и Цохера¹⁷, а также Тронштада¹⁸,— с другой, вряд ли можно сомневаться, что почти вся поверхность железа, побывавшего в соприкосновении с воздухом (тем более так или иначе пассивированного), покрыта тончайшей оксидной пленкой.

Ряд работ В. Мюллера¹⁹ над характером спадания начальной силы тока при слабой анодной поляризации железа тоже приводит к убеждению, что почти вся поверхность железа покрыта особой защитной пленкой. Такая пленка если и исчезает, то разве лишь при обработке железа сильно-кислыми растворами (Тронштад, 1. с.); в нейтральных же растворах Na_2SO_4 она, по-

* Разумеется, роль кристаллического строения поверхности металла и вообще всего рельефа поверхности коррозии—далеко не мала. Рельеф поверхности может ставить различные микроучастки поверхности в очень неодинаковые условия аэрации. Далее известно, например, что кислород проникает внутрь стали (при окислении ее при высоких температурах), преимущественно, вдоль границ отдельных кристаллитов¹². Питш¹³,¹⁴ придает весьма большое значение в процессе корродирования отдельным микроучасткам кристаллической структуры металла, аналогично „активным центрам“ в процессах гетерогенного катализа.

видимому, не удаляется сполна даже при катодной поляризации (см. дискуссию между В. Мюллером и Тронштадтом²⁰. Наконец, ср. давнишние работы Габера²¹ и его школы, приводящие ряд данных в пользу теории оксидной пленки).

Наблюдения Эванса (I. c.) над высаживанием меди из раствора $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ на железо и над иодным протравлением железа демонстрируют, что эта пленка имеет поры, трещины или, по крайней мере, утонченные места.

Все это делает весьма вероятным, что анодными участками на поверхности железа являются как раз те места, которые не покрыты оксидной пленкой; они-то и занимают в каждый данный момент 10—20% всей поверхности железа, корродирующего в нейтральной среде.

Вероятно, те трещины и поры в защитной пленке, которые обнажают поверхность металла, все время меняют свои очертания и границы: затягиваются в одних местах и появляются в других, так как коррозия в нещелочных растворах не ограничивается 10—20% поверхности металла. Для непрерывного изменения границ трещин, несомненно, имеет большое значение деятельность самих локальных элементов, неравномерность диффузии кислорода к различным микроучасткам поверхности железа*. Эта неравномерность может возникнуть из-за рельефа поверхности железа, который тоже непрерывно меняется с ходом коррозии. Весьма вероятно, что разрастанию трещин и появлению их в новых местах способствует катодная поляризация оксидной пленки, происходящая благодаря самому процессу ржавления. Наблюдения Тронштада^{23, 20} над оптическими свойствами поверхности железа в растворе Na_2SO_4 , хотя и не дают возможности с уверенностью заключить о разрушении оксидной пленки катодной поляризацией, все же указывают, что она как-то деструктурируется такой поляризацией: утончается или подвергается оводнению. Таким образом, коррозия, так сказать, сама поддерживает себя, оголяя новые и новые места на поверхности металла. Но одновременно с этим идет и обратный процесс — „зарастание“ трещин и отверстий в пленке — и в этом процессе главные роли играют кислород и OH — ионы.

Кислород играет при коррозии в высшей степени двойственную роль: с одной стороны, действует как деполяризатор, с другой, как пассиватор металлического железа, отравляет активные растворяющиеся участки (повидимому, сначала адсорбируясь ими). Пассивирующее влияние кислорода проявляется с первых же минут погружения железа в раствор. Это видно, например, из кривых — „потенциал—время“, приведенных в настоящей работе. Стоит сравнить скорости начального сдвига потенциала в водородную сторону в растворах Na_2CO_3 в воздушной и азотной атмосфере. Более медленное изменение потенциала в воздушной среде говорит о том, что при достаточном количестве кислорода в растворе с процессом катодной поляризации с самых первых минут усиленно конкурирует процесс, стремящийся сдвинуть потенциал в область положительных значений. Различие в скоростях изменения потенциала в нейтральных растворах в воздушной и азотной атмосфере менее ясно выражено, но все же заметно. На потенциометрических кривых, снятых в растворах щелочей (рис. 3), непосредственно видно, как едва начавшийся процесс выделения водорода тотчас преодолевается другим процессом, тормозящим функционирование активных участков и сдвигающий измеряемый потенциал в кислородную сторону. (См. также кривые у Н. Штерн, Ц. Гулянской и Н. Некрасова⁹.)

Стационарные величины потенциала в очень слабощелочных растворах связаны с pH (следовательно, и с концентрацией OH — ионов) приблизительно

* Тот факт, что неравномерность подвода кислорода может вызывать коррозию, уже давно установлен работами Эванса²² и др.

таким же логарифмическим соотношением, как для газового электрода, но с обратным знаком, т. е. при увеличении концентрации OH^- ионов в 10 раз стационарный потенциал становится положительнее приблизительно на 0,06 V, вместо того чтобы сдвинуться в отрицательную сторону; и чем больше концентрация OH^- ионов, тем этот сдвиг в положительную сторону становится резче:

Так например, в азотной атмосфере имеем: стационарный потенциал железа в растворе $\text{Na}_2\text{SO}_4 \frac{N}{100}$ ($\text{pH} \approx 8,0$) $\epsilon_1 = 0,100$ V; в растворе $[\text{Na}_2\text{CO}_3 \frac{N}{100}]$ ($\text{pH} = 9,3$) $\epsilon_2 = 0,020$ V; $\epsilon_1 - \epsilon_2 = 0,080$ V, по соотношению же концентраций H^+ — ионов 0,06 (9,3 — 8,0) = 0,078 V, т. е. приблизительно равно $\epsilon_1 - \epsilon_2$.

Второй стационарный потенциал в растворе $\text{NaHCO}_3 \frac{N}{100}$:

$$\epsilon'_2 = +0,040 \text{ V.}$$

Стационарный потенциал в растворе $\text{Na}_2\text{CO}_3 \frac{N}{100}$ ($\text{pH} = 9,7$):

$$\epsilon_3 = +0,080 \text{ V;}$$

$$\epsilon_3 - \epsilon'_2 = 0,040 \text{ V}$$

$$0,06 (9,7 - 9,3) = 0,024 \text{ V}$$

и, наконец, стационарный потенциал в $\frac{N}{100}$ едкой щелочи сдвинут в область положительных значений уже гораздо больше, чем это следовало бы по логарифмической формуле.

В воздушной среде, примерно, та же картина; разность стационарных потенциалов при $\text{pH} = 8,0$ (раствор Na_2SO_4) и $\text{pH} = 9,3$ ($\text{NaHCO}_3 \frac{N}{100}$) соответствует формуле;

$$\frac{RT}{F} \ln \frac{\text{pH}_1}{\text{pH}_2}$$

{фактически $\epsilon_1 - \epsilon_2 = 0,078$ V, вычисленное $\Delta \epsilon_{\text{pH}} = 0,077$ V, но уже

при переходе к $\text{pH} = 9,7$ (Na_2CO_3) разность стационарных потенциалов становится велика, $\epsilon_1 - \epsilon_2 = 0,140$ V, в то время как $\Delta \epsilon_{\text{pH}} = 0,023$ V.

(Ясно, что железный электрод не играет роль „оксидного“ электрода, подобно PbO_2 , Pt и др., потенциалы которых отвечают изменениям (OH) , по формуле Нернста.)

Очевидно, OH^- — ионы, соответственно вышесказанному, непосредственно влияют на величину площади, приходящейся на долю активных (соответственно неактивных) участков поверхности железа. Уменьшение площади первых и, следовательно, увеличение вторых и ведет, согласно ур-нию (12), к сдвигу потенциала в положительную сторону по мере увеличения OH^- .

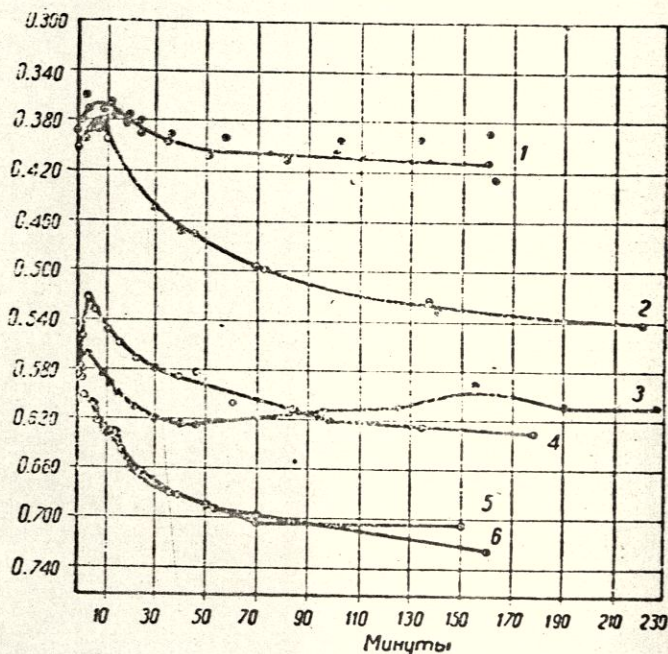


Рис. 3. Ход электрохимического потенциала железа в щелочных растворах в воздушной и азотной атмосфере. $t^\circ = 25^\circ \text{C}$.

- | | | |
|---|---------------------|-----------------------|
| 1. $\text{NaOH} \frac{N}{100} + \text{Na}_2\text{SO}_4 \frac{N}{100}$ | $\text{pH} = 11,70$ | } Азотная атмосфера |
| 2. $\text{KOH} \frac{N}{100}$ | $\text{pH} = 12,75$ | |
| 3. } $\text{NaOH} \frac{N}{100} + \text{Na}_2\text{SO}_4 \frac{N}{100}$ | $\text{pH} = 11,70$ | } Воздушная атмосфера |
| 4. } $\text{KOH} \frac{N}{100}$ | $\text{pH} = 12,75$ | |

Таким образом, потенциал железного электрода всегда складывается в результате двух конкурирующих процессов: самополяризация и самопассивирование. Только в области сильноокислых растворов, начиная с pH около 3,0 и ниже, оксидная пленка, повидимому, в значительной мере теряет свое значение (растворяется, утоньшается), и потенциал Fe электрода начинает зависеть от концентрации H^+ — ионов так, как полагается водородному электроду (с увеличением концентрации H^+ — ионов потенциал положительнее ²⁴).

Подобные же соотношения можно, конечно, ожидать и у других металлов. Действительно, судя по наблюдениям Таммана ²⁵ и В. Мюллера и Конопницкого ²⁶, электрохимическое поведение Cr, Al, отчасти Pb, в основном (самопассивирование и сдвиг потенциала в связи с этим) аналогично поведению железа, хотя имеет индивидуальные особенности.

От таких металлов, как Zn, Cu, Ag, которые сравнительно легко функционируют, как обратимые металлические электроды, железо, повидимому, отличается большей устойчивостью своей защитной пленки. От типичноиндифферентных металлов, вроде Pt, железо резко отличается своей несравненно большей электролитической упругостью растворения на непокрытых защитной пленкой местах.

Наряду со всеми этими фактами, серьезного внимания заслуживает уже упоминавшиеся наблюдения Бодфорса, показавшего, что даже при тщательном удалении кислорода из раствора и при непрерывном обновлении поверхности железа оно никак не отзывается на изменения концентрации Fe^{++} — ионов, а функционирует исключительно как газовый или оксидный электрод (отзывается на изменения pH, растворы — кислые или нейтральные). Такие факты заставляют предполагать, что или оксидная пленка образуется в не слишком кислых растворах мгновенно *, или что помимо наличия пленки железо имеет еще своеобразные особенности в своих электрохимических свойствах: „инактивность“, неспособность „по-Нернстовски“ взаимодействовать со своими ионами, даже при обнаженной металлической поверхности.

Впрочем, по данным того же Бодфорса и некоторых других авторов, металлы, например Sb, проявляют такую же индифферентность по отношению к своим собственным ионам.

Возможно, что к этой же категории явлений относятся и факты, излагаемые Эрбахером ²⁸.

Резюме

1. Разобрана наиболее вероятная схема локальэлемента с концентрическим расположением полюсов. На основании этого дано выражение для емкости сопротивления („Widerstandskapazität“) равное $2\sqrt{3}\pi^2(r_K - r_A)r_A^2$.

2. Разобрано, как складывается общий (измеряемый) потенциал всего электрода из потенциала его отдельных участков, и выводы применены к анализу изменений электрохимического потенциала железа в процессе корродирования.

3. Произведен расчет доли поверхности железа, занятой активными — растворяющимися — участками; произведено ее сравнение с площадью активных участков, которая может быть рассчитана из каталитических данных. Эта доля $\approx \frac{1}{10}$ всей поверхности.

4. Констатируется, что ход коррозии с самого ее начала определяется конкуренцией двух процессов: электрохимической деятельности локальэлемента

¹ Чему, видимо, противоречат например наблюдения Е. Мюллера и Яницкого ²⁷.

и пассивирования анодных полюсов этих элементов. В связи с этим подчеркнута двойственная роль кислорода в ходе коррозии.

Москва, Физико-техническая лаборатория
Всесоюзного теплотехнического
института им. Ф. Дзержинского

Поступило в Редакцию
19 апреля 1934 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. T. Ericson — Aurén u. W. Palmaer, Z. physik. Chem. A 39, 1, 1901; 45, 182, 1903; M. Centnerschwer, Z. physik. Chem. A 92, 563, 1918; M. Centnerschwer u. M. Straumanis, Z. physik. Chem., A 118, 415, 431, 1925; 128, 369, 1927; A. Thiel u. J. Eckell, Z. Elektroch. 33, 370, 1927; Korros. u. Metallsch. 4, 121, 1928; E. Liebreich, Korros. u. Metallsch. Beiheft, 1, 20, 1929; M. Straumanis, Z. physik. Chem. A 147, 174, 1930; 148, 351, 1930; A. Thiel, Z. physik. Chem. A 151, 103, 1930; A. Thiel, u. E. Erust, Korros. u. Metallsch. 6, 97, 1930; W. Gertler u. B. Blumenthal, Z. physik. Chem. 152, 197, 1931; J. Eckell, Z. Elektrochemie, 38, 13, 1932.
2. M. Centnerschwer u. M. Straumanis, Z. physik. Chem. 128, 369, 1928.
3. Walker, I. Am. Chem. Soc. 29, 1258, 1907.
4. U. R. Evans, L. C. Bannister a. S. C. Britton, Proc. Roy. Soc. A 131, 355 1931.
5. A. Thiel, Z. physik. Chem. A 151, 103, 1930.
6. J. Eckell, Z. Elektroch. 38, 14, 1932.
7. Tödt, Z. physik. Chem., 148, 434, 1930.
8. W. I. Müller, Monatshefte für Chemie 52, 53, 1929.
9. И. Штерн, Ц. Гулянская и Н. Некрасов, Журнал физич. химии т. V, вып. 6, 1934.
10. J. A. Almgust a. Black, J. Am. Chem. Soc., 48, 2814, 1926; 48, 2820, 1926.
11. R. Brill, Z. Elektroch. 33, 669, 1932.
12. J. E. Stead, J. Iron-Steel Inst. 103, 271, 1921.
13. E. Pietsch u. E. Josephy, Z. Elektroch. 37, 823, 1931; Z. physik. Chem. A. 157, 363, 1931.
14. M. Straumanis, Korros. u. Metallsch. 9, 1, 1933.
15. U. R. Evans Nature 118, 51, 1926; J. Chem. Soc., 1019, 1927; 2651, 1929; Trans. Farad. Soc., 28, 813, 1932.
16. W. Kistiakowsky, Z. Elektroch. 31, 625, 1925. В. А. Кистяковский и И. В. Кротов, Изв. Акад. наук. физ.-мат. отд. 715, 1930.
17. H. Freundlich, G. Patschek u. H. Zocher, Z. physik. Chem. A. 128, 321, 1927; 130, 209, 1927.
18. L. Tronstad, Z. physik. Chem. 142, 241, 1929.
19. W. I. Müller, Sitzungsberichte Akad. Wissensch. Wien. 136, 51, 1929; W. I. Müller u. K. Konopicky, Monatsch. Chem. 52, 463, 1929; W. I. Müller u. K. Konopicky, Sitzungsberichte Akad. Wissensch. Wien, 136, 711, 1927; W. I. Müller u. W. Macha, Monatsh. Chem. 52, 474, 1929.
20. W. I. Müller u. L. Tronstad, Z. physik. Chem. A 161, 147, 154, 158, 1932.
21. F. Haber u. F. Goldschmidt, Z. Elektroch. 12, 63, 1906; F. Haber u. W. Beitland, Z. Elektroch. 13, 309, 1907; P. Krassa, Z. Elektroch. 15, 481, 490, 1909.
22. U. R. Evans, J. Inst. Met. 30, 261, 1923; Aston, Trans. Am. Elektrochem. Soc. 29, 449, 1916. U. R. Evans, L. C. Bannister a. S. C. Britton l. c.
23. L. Tronstad, Z. physik. Chem. A 158, 369, 1932.
24. E. Liebreich, Z. physik. Chem. A 161, 97, 1932.
25. Tamman u. Soffer, Z. anorg. Chem. 127, 264, 1923.
26. W. I. Müller u. K. Konopicky, Monatsch. Chem. 52, 463, 1929.
27. E. Müller u. J. Janicky, Z. physik. Chem. A 160, 245, 1932.
28. O. Erbacher, Z. physik. Chem. A 163, 196, 1933.