

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПАССИВНОГО ЖЕЛЕЗА

Л. В. Ванюкова и Б. Н. Кабанов

Изучению различных свойств окисных пленок на железе посвящено большое число работ, в которых применялись различные методы исследования.

Кинетика адсорбции кислорода на железе изучалась рядом авторов. Было найдено, что адсорбция кислорода из газовой фазы на железе протекает в две стадии: вначале — с постоянной большой скоростью, далее, в определенный момент начинается резкое уменьшение скорости адсорбции кислорода. С повышением температуры толщина быстро образующейся окисной пленки возрастает.

Медленный, лимитированный диффузией процесс окисления ряда металлов, в том числе и железа, при различных температурах изучался Т. Н. Крыловой [1] при помощи оптического метода. Диффузия иона металлического железа сквозь окисную пленку была доказана экспериментально Пфейлем [2].

Электрохимическое поведение металлов, адсорбирующих кислород, было исследовано в ряде работ. Было показано, что адсорбция атомов кислорода оказывает влияние на строение двойного электрического слоя [3]. Далее в этих работах было найдено, что при слабой анодной поляризации таких металлов, как платина, медь, никель и золото, величина потенциала во многих случаях меняется непрерывно по мере адсорбции кислорода. На основании этого был сделан вывод, что энергия связи кислорода с поверхностью металла убывает непрерывно по мере заполнения поверхности или утолщения слоя. Кроме того, было установлено, что энергия связи кислорода с металлом в случае платины растет со временем и с увеличением потенциала, при котором производится окисление поверхности платины. Чем прочнее связь кислорода с платиной, тем больше энергия активации процесса катодного снятия кислорода с поверхности платины, что выражается в «гистерезисе» потенциала на кривых зарядки.

Явление замедленности адсорбции и десорбции может наблюдаться и в случае адсорбции ионов на металлах. Кривые перенапряжения водорода на ртути, снятые в подкисленном растворе иодистого калия от больших плотностей тока к малым, и обратно, расходятся при тех потенциалах, которые соответствуют началу адсорбции ионов иода, причем гистерезисная петля получается тем большая, чем быстрее снимаются кривые [4].

Изучению электрохимического поведения железа, покрытого сравнительно толстыми окисными пленками, до настоящего времени посвящено лишь небольшое число работ [5].

Настоящая работа в основном посвящена рассмотрению природы тех электрохимических процессов, которые протекают на пассивном железном электроде в щелочных растворах при анодной поляризации, и выяснению влияния ионов хлора на эти процессы. Полученные результаты были использованы нами при выяснении природы процесса активации железа ионами хлора [6].

МЕТОДИКА

В данной работе была использована электрохимическая методика. Главным образом применялся метод снятия кривых зарядки, т. е. кривых зависимости потенциала электрода от количества пропущенного электричества. Кроме того, снимались поляризационные кривые и были проведены измерения электрической емкости электрода постоянным и переменным током. Измерения емкости постоянным током проводились при плотности тока 10^{-7} — 10^{-5} А/см². При потенциалах, более отрицательных, чем потенциал обратимого водородного электрода, измерения проводились в атмосфере водорода, при более положительных потенциалах, чем водородный, — в воздушной атмосфере.

Величина емкости электрода, измеряемая при помощи переменного тока, определялась непосредственно из опыта при помощи мостика переменного тока с учетом сдвига фаз (частота от 500 до 20 000 пер./сек.). Перед измерением емкости постоянным и

переменным током электрод доводился до стационарного состояния продолжительной поляризацией при выбранном постоянном потенциале. Прибор для измерения емкости состоял из закрытого стеклянного сосуда, в котором помещался слабо платинированный электрод в форме полого цилиндра высотой в 10 мм и радиусом в 5 мм. По оси этого цилиндра помещался железный электрод в виде проволоки диаметром 0,8 мм. Поверхность электрода составляла 0,22 см². Электроды для поляризации исследуемого электрода и для измерения его потенциала помещались в особых сосудах, отделенных от основного стеклянными кранами. Амплитуда накладываемого переменного тока была равна 5 mV. При расчете емкости и эффективного сопротивления электрода из результатов опыта делалась поправка на сопротивление раствора.

Для измерения были выбраны щелочные растворы, так как в этих растворах железо легче пассивируется и окисные пленки на железе более устойчивы, нежели в кислых растворах. Употреблялись преимущественно 2N растворы едкого натра как в чистом виде, так и с добавлением хлористого натрия. Соль была очищена перекристаллизацией и прокаливанием в тигельной печи. Измерения проводились на спектрально чистом железе в приборе с малым объемом электролита, аналогичном описанному в [7]. После описанной там же предварительной обработки электрод помещался в атмосферу воздуха в электрическую печь при определенных температурах для получения пассивирующей пленки. В зависимости от температуры, электроды покрывались пленками либо $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (1 час при 150°, толщина пленки ~ 50 Å) либо $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (6 мин. при 300°, средняя толщина пленки 400 Å*, золотистое окрашивание первого цвета побежалости).

РЕЗУЛЬТАТЫ ОПЫТОВ

Как известно, на пассивном электроде при анодной поляризации электричество может расходоваться на заряджение ионного двойного слоя, на адсорбцию атомов и (начиная с обратимого потенциала кислорода) на выделение кислорода.

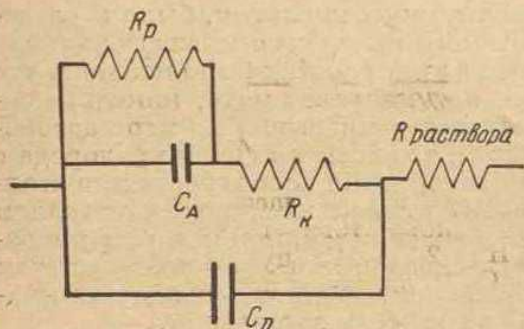


Рис. 1. Электрическая схема для электрода, на котором протекают три основных процесса: заряджение двойного слоя (C_D), адсорбция кислорода (C_A и R_K), выделение молекулярного кислорода и других (R_P)

адсорбции ионов гидроксидов, R_K равно кажущемуся сопротивлению электрода, характеризующему скорость этой электрохимической адсорбции**, R_P равно сопротивлению, характеризующему скорость выделения молекулярного кислорода и других медленных электрохимических процессов, сопровождающихся удалением кислорода или окислов с поверхности электрода, C_D равна емкости ионной части двойного слоя.

При потенциалах, лежащих ниже обратимого кислородного потенциала, сопротивление R_P оказывается весьма большим, и при быстрых измере-

Измерения, проведенные при помощи переменного и постоянного токов, как видно из дальнейшего, показывают, что кроме быстрого заряджения двойного слоя и выделения кислорода в случае пассивного железного электрода в щелочи электричество расходуется еще на два анодных процесса, протекающих с различной скоростью. В этих условиях в электрическом отношении поверхность электрода, погруженного в раствор, может быть представлена в виде электрической схемы (рис. 1) [8]. По этой схеме емкость C_A соответствует адсорбции кислорода или специфической

* Эти фазовые пленки на электродах из-за достаточной электропроводности окислов железа не дают заметного омического сопротивления.

** Вероятно, адсорбция кислорода заключается в электрохимической реакции гидроксидов с поверхностью железа [7] и является первой стадией процесса анодного выделения кислорода. Вторая, более медленная электрохимическая стадия, вероятно, определяет суммарную скорость процесса выделения кислорода и окисления железа [7]. Однако не исключена возможность, что для выделения кислорода или окисления железа адсорбция ионов гидроксидов является не первой стадией, а независимым процессом.

ниях соответствующий процесс можно не учитывать. При достаточно больших частотах сопротивлением емкости $1/\omega C_A$ можно пренебречь по сравнению с сопротивлением R_k ; таким образом при указанных условиях поведению нашего электрода должна соответствовать простая схема, состоящая из параллельно включенных емкости C_D и сопротивления R_k (не считая сопротивления раствора).

Емкость ионного двойного слоя

На рис. 2 представлена зависимость емкости* от частоты переменного тока для железного электрода, покрытого пленкой $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ толщиной 50 Å. Измерения проведены в 2N NaOH и 2N NaOH + 2N NaCl при потенциалах, лежащих между потенциалами водородного и кислородного электрода в том же растворе.

Из приведенных на рис. 2 кривых видно, что при частотах переменного тока от 10 000 до 20 000 пер./сек. величина емкости практически остается постоянной, в этом интервале частот электрод в электрическом отношении соответствует простой параллельной схеме, т. е. измеряется только емкость ионного двойного слоя C_D и параллельное ей сопротивление R_k , а адсорбционная емкость C_A не измеряется. При расчете на

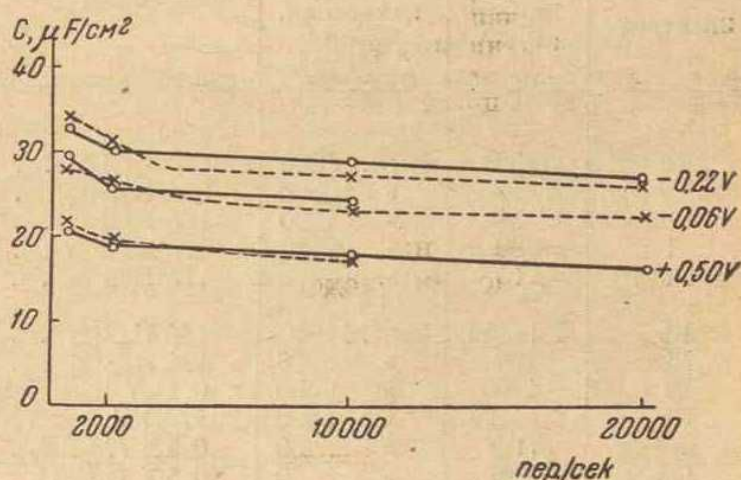


Рис. 2. Зависимость емкости от частоты переменного тока для железа, покрытого пленкой $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Раствор 2N NaOH + 2N NaCl (пунктир); раствор 2N NaOH (сплошная линия)

видимую поверхность электрода величина емкости C_D двойного слоя в 2N NaOH при $-0,2\text{ В}$ ** составляет $27\text{ }\mu\text{F}/\text{cm}^2$, а при $0,5\text{ В}$ — $17\text{ }\mu\text{F}/\text{cm}^2$.

По данным Б. Н. Кабанова и Д. И. Лейкис [7] для железа, поверхность которого была катодно восстановлена для возможно полного освобождения от окислов, емкость ионного двойного слоя при потенциале $-1,0\text{ В}$ в таком же растворе при 20 000 пер./сек. составляет приблизительно $85\text{ }\mu\text{F}/\text{cm}^2$ при расчете на видимую поверхность. Из сопоставления этих данных можно было бы заключить, что окисление поверхности железного электрода и сдвиг потенциала в положительную сторону на $0,8\text{—}1,5\text{ В}$ влекут за собой уменьшение емкости ионного двойного слоя в 3—5 раз.

Это уменьшение емкости при окислении можно было бы объяснить следующим образом. Пленка на железе имеет достаточно большую электропроводность***, чтобы двойной слой не располагался полностью по обе стороны пленки (при толщине пленки в 50 Å расположение зарядов двойного слоя по обе стороны пленки привело бы к уменьшению емкости примерно в 10 раз, а при толщине в 400 Å — в 80 раз), но из-за малой концентрации электронов в полупроводнике обкладка двойного слоя,

* Емкость рассчитана для эквивалентной схемы с параллельной емкостью и сопротивлением за вычетом сопротивления раствора.

** Все значения потенциалов отнесены к нормальному водородному электроду.

*** Удельная электропроводность кристаллического Fe_2O_3 имеет величину порядка $1\text{ }\Omega^{-1}/\text{см}$.

лежащая в окисле, оказывается диффузной, и емкость двойного слоя соответственно уменьшенной [9].

Это объяснение в данном случае основывается на предположении, согласно которому большая величина емкости при катодной поляризации ($85 \mu\text{F}/\text{см}^2$) означает, что истинная поверхность железного электрода велика, превышает видимую в 4–5 раз. Однако для объяснения большой величины емкости на железе при катодной поляризации можно не делать такого предположения, а допустить, что эта емкость в значительной мере обусловлена протеканием при этих потенциалах сравнительно быстрых процессов адсорбции водорода или гидроксила*.

Таблица 1

Электрод	Емкость $\mu\text{F}/\text{см}^2$	Метод измерения, частота в герцах	Раствор	Литературные ссылки
Pb	23	Емк. 4000	1N KCl	[11]
Pb	17	» 10000	8N H_2SO_4	[19]
Cd	21	» 1000	1N KCl	[12]
Tl	30	» 2000	1N KCl	[12]
Pt	19	Адс. и кри- вые зарядж.	1N HCl	[7]
Pt	55; ~40	Емк. 15000	1N H_2SO_4	[16]
Pt	30	» 6750	1N H_2SO_4	[7]
Pt	120	» 6000	0,16N H_2SO_4 + 2N Na_2SO_4	[10]
Pt	(91)	» 6000	1N HCl + 2N NaCl	[10]
Ag	(18)	» 50	0,5N Na_2SO_4	[13]
Cu	(20)	» 50	0,5N Na_2SO_4	[13]
Sn	(23)	» 50	0,5N Na_2SO_4	[13]
Au	70	Зарядж.	1N H_2SO_4	[20]
Fe	(43) → 14	Емк. 1500	1M $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$ + 0,1M KCl	[5]
Сплав Вуда (тв.)	20	» 50	1N KCl	[17]
Сплав Вуда (ж.)	15	» 50	1N KCl	[17]
Hg (тв.)	18	» 50	50% K_2CO_3	[21]
Hg (ж.)	18	» 50	50% K_2CO_3	[21]
Pt	33	» 3000	2N Na_2SO_4 + 0,16N NaOH	[10]
Pt	35	» 6000	2N Na_2SO_4 + 1N NaOH	[10]
Pt	22	» 6750	1N NaOH и 0,05N NaOH + 1N Na_2SO_4	[7]
Ni	23—(30)	» 1000	1N KOH	[9]
Fe	85	» 20 000	2N NaOH	[7]

В таком случае можно полагать, что, например, при потенциалах более отрицательных, чем потенциал нормального водородного электрода, емкость двойного слоя на окисленной при нагревании на воздухе поверхности железа ($27\text{—}24 \mu\text{F}/\text{см}^2$) соответствует нормальному двойному слою на отрицательно заряженной поверхности электрода, а поверхность увеличена против истинной лишь в 1,5–2 раза. Действительно, из-за адсорбции кислорода заряд окисленной поверхности железа, так же как и пластины в щелочном растворе [3], при потенциалах от $-0,2$ до $+0,5 \text{ V}$ может быть отрицательным.

* Действительно, при уменьшении частоты емкость при $-1,0 \text{ V}$ сильно увеличивается. Возможно, что при 20 000 пер./сек. еще не достигается полная независимость емкости от частоты; следовательно, атомная адсорбция заметна и при этой частоте. Так как соответствующая емкость весьма невелика, то можно предположить, что адсорбция при этом успевает происходить лишь на активных местах поверхности, составляющих небольшую часть всей поверхности.

Рассмотрение результатов наиболее точных измерений емкости двойного слоя твердых металлов показывает, что емкость в нейтральных и кислых растворах при отрицательных зарядах поверхности в отсутствие каких-либо пленок равна $18\text{--}30 \text{ } \mu\text{F}/\text{см}^2$, считая на видимую поверхность (табл. 1). В тех условиях, когда окисная пленка на металле состоит из полупроводника, емкость, как правило, даже при весьма сильной анодной поляризации не снижается более, чем в два раза по сравнению с емкостью нормального двойного слоя на отрицательно заряженной поверхности, равной $18\text{--}30 \text{ } \mu\text{F}/\text{см}^2$ (табл. 2). Такую величину снижения

Таблица 2

Емкость двойного слоя на окисленной и неокисленной поверхности электродов

Мет.	Раствор	Частота при изм. емк.	Не окисл. поверх.		Окисленная поверхность.		Литер. ссылки	Примечание
			потенц. н. в. э.	емк. в $\mu\text{F}/\text{см}^2$	потенц. н. в. э.	емк. в $\mu\text{F}/\text{см}^2$		
Pt	1N NaOH	6750	0,0—0,1	25	0,7—0,9	60	[7]	После сильной анодной поляризации
Pt	0,16N NaOH + + 2N Na ₂ SO ₄	3000	0,0—0,1	35	0,7—1,0	30—38	[10]	
Ni	1N KOH	500	0,0	(30)	0,8	9	[9]	
Ni	1N KOH	500	—0,2	(20)	0,6—0,0	10—12	[9]	
Pt	0,16N H ₂ SO ₄ + + 2N Na ₂ SO ₄	6000	0,4—0,7	10—15	0,9—1,0	20—25	[10]	
Pt	1N HCl	3375	0,5—0,9	37—12	1,0	15	[7]	
Fe	1M K ₂ CrO ₄ + + 0,1M KCl	1500	—	—	—0,12	15	[5]	
Cr	1M K ₂ CrO ₄ + + 0,1M KCl		—	—	—0,06—+0,2	16—10	[5]	
Fe	HNO ₃ уд в. 1,39	5000	—	—	0,96	55	[14]	
Fe	HNO ₃ уд в. 1,43	—	—	—	1,274	45	[22]	
Fe	и дымящ. FeSO ₄	—	—	∞	—	60—120	[22]	
Fe	H ₂ SO ₄ конц. Na ₂ SO ₄	—	—	—	—	12	[22]	
		—	—	∞→100	(окисл. в плам.)	13	[22]	

емкости, вероятно, можно объяснить химической адсорбцией анионов, которые, соединяясь с металлом, образуют плотный непроводящий слой, или поверхностной гидратацией окиси данного металла. Как известно, гидроокиси металлов, например, железной группы, значительно менее электропроводны, чем безводные окиси. При заполнении поверхности монослоем такого окисла емкость двойного слоя должна снизиться в три раза, если считать, что толщина непроводящего слоя равна диаметру атома, а диэлектрическая постоянная слоя такая же, как и у нормального двойного слоя.

При наличии несплошности слоя или при увеличении диэлектрической постоянной снижение емкости должно быть, конечно, меньше. Такое объяснение представляется нам более обоснованным, чем введение гипотезы о диффузном строении электронной обкладки двойного слоя в полупроводниках.

Быстрый анодный процесс окисления поверхности железа

Измерения при помощи переменного тока (20 000 пер./сек.) показали, что при потенциале 0,5 В не зависящее от частоты кажущееся сопротивление процесса окисления поверхности железа равно 11,7 Ω (при емкости, равной около 140 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$). В соответствии со схемой рис. 1, при данных условиях, эта величина должна быть равна сопротивлению R_k , соответствующему единственно возможному в данных условиях относительно быстрому процессу — адсорбции атомов кислорода, или, точнее, специфической адсорбции ионов гидроксила на поверхности окисной пленки.

Из следующего расчета видно, что величиной проводимости $1/R_p$ можно пренебречь по сравнению с проводимостью емкости C_A (рис. 1). Величина R_p может быть вычислена из силы тока и наклона логарифмических кривых перенапряжения медленных процессов окисления железа из соотношения

$$R_p = \frac{\partial \eta}{\partial i} = \frac{\partial \left(a + \frac{b}{2,3} \ln i \right)}{\partial i} = \frac{b}{2,3i}.$$

Если принять $b = 0,2\text{В}$, а $i = 3 \cdot 10^{-7} \text{ А/см}^2$ (при 0,5В, рис. 5), то $\frac{1}{R_p} = 3 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1}$, тогда как $\frac{\omega C_A}{10^6} > 2 \Omega^{-1}$.

Кроме того, как было указано ранее, при больших частотах сопротивлением $1/\omega C_A$ можно пренебречь. Следовательно, при данных условиях в электрическом отношении электрод может быть представлен через простую схему — параллельно включенные емкость C_D и сопротивление R_k .

Определим величину тока обмена, характеризующую скорость процесса адсорбции и десорбции. Так как в отсутствие переменного и постоянного токов каждый данный потенциал электрода в течение промежутка времени, сравнимого с периодом нашего переменного тока, оставался практически неизменным (иначе говоря, сила постоянного тока, необходимого для поддержания данного потенциала, мала по сравнению с амплитудой силы переменного тока), то это означало, что среднее значение потенциала соответствовало равновесному состоянию электрода относительно процесса специфической адсорбции гидроксила; при измерениях амплитуда потенциала переменного тока не превышала 5 мВ, а при столь малых отклонениях потенциала от равновесного значения зависимость перенапряжения от силы тока должна быть линейной. При этих условиях для вычисления тока обмена процесса адсорбции и десорбции кислорода на железном электроде можно применить [8] уравнение

$$i_0 = \frac{RT}{nF} \left(\frac{\partial i}{\partial \phi} \right)_0,$$

где $\left(\frac{\partial i}{\partial \phi} \right)_0 = \frac{1}{R_k}$, а i_0 — ток обмена. Следовательно, ток обмена (адсорбции и десорбции) кислорода на железном электроде в 2N растворе щелочи при потенциале 0,5 В равен $0,025/11,7 = 2 \cdot 10^{-3} \text{ А/см}^2$ (считаем, что $n = 1$, т. е. замедленной стадией процесса является одноэлектронный переход). При других потенциалах получают другие значения тока обмена.

На рис. 3 приведены результаты, полученные при измерении емкости постоянным током (плотностью $10^{-7} — 10^{-5} \text{ А/см}^2$) для железных электродов, покрытых пленками $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ разной толщины. По оси ординат отложены значения емкости в $\mu\text{F}/\text{см}^2$, по оси абсцисс — потенциалы электрода в вольтах. Из этих кривых видно, что при пропускании попеременно в катодном и анодном направлении постоянного тока плотностью, на несколько

порядков меньшей, чем плотность тока обмена адсорбированного на железе кислорода, т. е. при таких условиях, при которых на электроде успевает устанавливаться равновесная адсорбция кислорода, значение емкости железного электрода при потенциале — 0,2V равно $50 \mu\text{F}/\text{cm}^2$, при 0,5 V — $140 \mu\text{F}/\text{cm}^2$, т. е. величинам, заметно превышающим величины, найденные при измерении переменным током высокой частоты, а при потенциале — 0,7 V достигает $400 \mu\text{F}/\text{cm}^2$.*

Сопоставление вышеприведенных данных показывает, что емкость железного электрода, покрытого окисной пленкой, измеренная постоянным током при потенциалах — 0,2 и 0,5V, частично обусловлена емкостью ионного двойного слоя C_D , вторая часть C_A обусловлена специфической адсорбцией ионов гидроксила или атомов кислорода на окислах. При переходе от потенциала — 0,2V к большим или меньшим значениям потенциалов соотношение в величинах емкости, обусловленной ионным или атомным слоями, меняется в пользу увеличения доли емкости, связанной с адсорбцией атомов. Таким образом в отличие от платины, на которой емкость в щелочных растворах велика во всем обычном интервале потенциалов, на железе емкость имеет хорошо выраженный минимум.

Малую величину емкости C_A в области минимума можно объяснить тем, что C_A здесь в основном соответствует специфической адсорбции не атомов, а ионов или диполей, близких по строению к образованиям, имеющим ионную связь. Такая форма связи может быть обусловлена состоянием наибольшей упорядоченности строения поверхностного окисла при этом потенциале.

По мере возрастания потенциала емкость C_A растет, так как адсорбция по типу все более приближается к атомной. При таких, более положительных потенциалах надо представлять себе образование поверхностных окислов, соответствующих валентности железа, большей трех.

Медленный анодный процесс окисления железа

Для того чтобы расширить представления о природе явлений, протекающих при анодной поляризации пассивного железа, следует рассмотреть возможность протекания не только мгновенного процесса заряжения двойного слоя и быстрого процесса окисления (адсорбции ионов гидроксила на поверхности), но также и медленного, но более глубокого процесса окис-

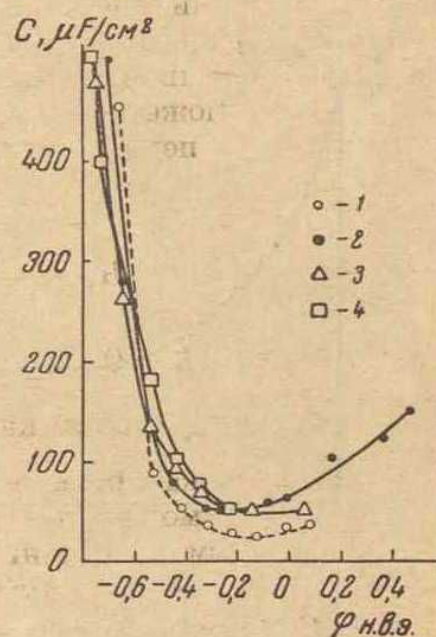


Рис. 3. Зависимость измеренной постоянным током емкости электрода от потенциала. Окисление: 1—6 мин. при 300°C ($2N \text{ NaOH} + 2N \text{ NaCl}$); 2—6 мин. при 300°C; 3—1,5 мин. при 208°C; 4—30 мин. при 280°C ($2N \text{ NaOH}$)

* На активном железном электроде при еще несколько более отрицательных потенциалах по данным Д. И. Лейкис емкость равна $1500 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ [7]. Частично такая емкость может быть обусловлена адсорбцией водорода. Однако в основном она связана с адсорбцией гидроксила; в данном растворе окисление железа с образованием фазового окисла начинается при потенциале — 0,9 V, а адсорбция кислорода — еще раньше.

В минимуме емкости, при потенциале — 0,2V, экстраполяция на малую частоту значений, полученных с учетом сдвига фаз (рис. 2), дает приблизительно такой же результат, что и измерение постоянным током (рис. 3); это подтверждает правильность полученного значения емкости.

сления железа. Рассмотрим поведение железного электрода в растворе щелочи при неизменном потенциале.

Если мы повысим потенциал электрода, например, до 0,25 В, а затем будем поддерживать его постоянным, то для этого (рис. 4) необходимо вначале довольно быстро уменьшать силу тока до определенного значения. После этого потенциал сохраняет свою величину при пропускании тока небольшой (порядка 10^{-8} — 10^{-6} А/см²) практически постоянной плотности. При потенциалах ниже потенциала равновесного кислородного электрода этот ток может идти только на окисление железа.

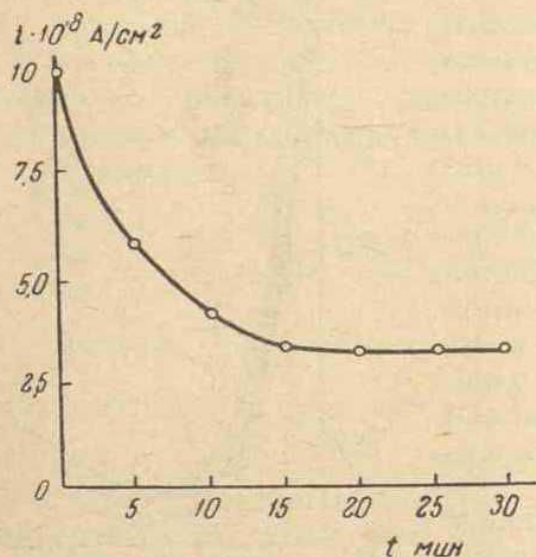


Рис. 4. Уменьшение тока во времени при постоянном потенциале электрода. γ -Fe₂O₃. Раствор 0,5N NaOH

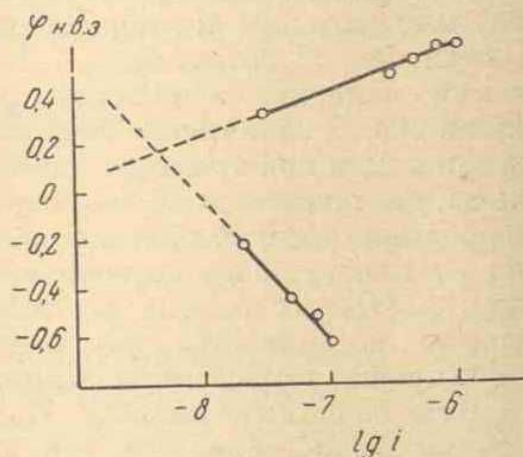


Рис. 5. Зависимость потенциала от логарифма плотности тока, соответствующего процессам объемного окисления и восстановления пассивного железа в 2N NaOH

Зависимость потенциала, соответствующего этому медленному процессу анодного окисления железа, от логарифма плотности тока представлена на рис. 5. Там же дана поляризационная кривая катодного восстановления железа, также предварительно окисленного при нагревании на воздухе.

Если при анодной поляризации прервать ток, то потенциал электрода медленно сдвигается в отрицательную сторону. Ток, необходимый для поддержания постоянного значения потенциала, расходуется, очевидно, на сохранение постоянной концентрации (точнее, активности) кислорода на поверхности электрода.

Куда же уходит кислород с поверхности железа при медленном анодном процессе при потенциалах, при которых практически выделения молекулярного кислорода еще нет? Опыты показали, что кислород, поглощенный при анодной поляризации, может быть полностью снят при катодной поляризации (рис. 6); следовательно, можно думать, что образующиеся окислы не переходят в раствор*. Уменьшение активности кислорода на поверхности электрода можно рассматривать как результат медленной реакции между железом и кислородом в объеме металла вблизи его поверхности или в объеме самого окисного слоя. Если бы скорость медленного процесса ограничивалась скоростью химического процесса, то скорость процесса возрастала бы в 10 раз при увеличении потенциала на 29 мВ. В действительности на рис. 5 видно, что коэффициент наклона поляризационной кривой медленного процесса равен не 0,029, а 0,2 В. Повидимому,

* Гидроокись железа, образующая отдельную фазу, в данном растворе не может восстанавливаться при потенциале 0 В.

медленный процесс является электрохимическим процессом окисления железа, требующим значительной энергии активации, причем окисление это может идти не только через пленку, но и через дефекты в окисной пленке, или окисление происходит в результате медленного увеличения прочности связи кислорода с железом.

Суммируя вышеприведенные данные, можно сказать, что при анодной поляризации окисленного на воздухе железа, кроме заряжения ионной части двойного слоя, происходит сравнительно быстрый процесс электрохимической адсорбции кислорода. Потенциал электрода при медленном его изменении принимает различные значения, близкие к равновесным относительно данной поверхностной концентрации кислорода, адсорбированного на электроде. Непрерывность изменения потенциала с поляризацией показывает, что концентрация кислорода на поверхности также изменяется непрерывно, а не в стехиометрическом соотношении с железом. Адсорбционная емкость железа имеет минимум при потенциале $-0,2$ В.

Наряду с быстрым процессом окисления, который заключается в адсорбции гидроксильных ионов, имеется еще и медленный процесс более глубокого окисления железа. Равновесный потенциал пассивного железного электрода по отношению к этому медленному процессу окисления и восстановления железа равен приблизительно $0,15$ В, т. е. около $0,98$ В против $1N$ щелочного водородного электрода.

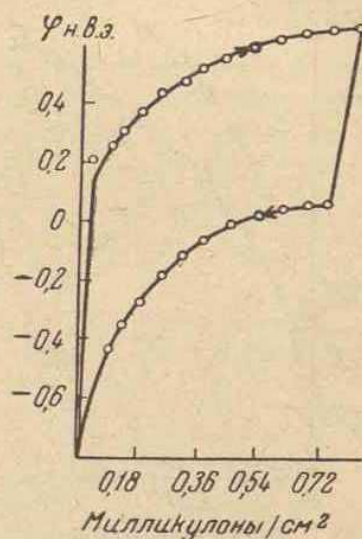


Рис. 6. Анодная и катодная поляризация окисленного железа ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Плотность тока $2,5 \cdot 10^{-6}$ А/см². Раствор $2N$ NaOH

Влияние хлора на окисление железа

Для выяснения влияния ионов хлора на процесс быстрой адсорбции кислорода следует сопоставить результаты, представленные на рис. 2 и 3. Из рассмотрения рис. 2 видно, что величины емкости двойного слоя железа, полученные при различных частотах переменного тока в области потенциалов от $-0,2$ до $+0,5$ В, практически одинаковы в щелочных растворах с ионами хлора и без ионов хлора. Следовательно, адсорбция ионов хлора не вызывает образования на окисленной поверхности железа пленки, не проводящей ток.

Измерения постоянным током, наоборот, показывают, что при потенциалах, менее отрицательных $-0,6$ В, введение в раствор ионов хлора в два раза уменьшает общую величину емкости поверхностного слоя. Действительно, как это следует из рис. 3, вблизи потенциала $-0,2$ В емкость двойного слоя в растворе щелочи составляет $50 \mu\text{F}/\text{см}^2$, а при введении в раствор ионов хлора снижается до $25 \mu\text{F}/\text{см}^2$ и становится равной значению, полученному при измерении переменным током.

Эти результаты позволяют заключить, что в присутствии ионов хлора в интервале потенциалов от $-0,5$ до $0,1$ В совсем не обнаруживается быстрой (т. е. протекающей за секунды) адсорбции и десорбции атомов кислорода. Следовательно, ионы хлора, адсорбированные на окисленной поверхности железа, замедляют процесс электрохимической адсорбции кислорода и его снятия, и сами при этих потенциалах адсорбируются и десорбируются тоже весьма медленно.

Торможение поверхностного анодного окисления металла под влиянием ионов хлора впервые наблюдалось Б. В. Эршлером на платине [15]. Была высказана гипотеза, согласно которой затруднение адсорбции кислорода

в присутствии ионов хлора может вызываться причиной, аналогичной той, которая обуславливает снижение перенапряжения водорода ионами хлора [4]. Возможно, что и в случае окисленного железа появление отрицательно

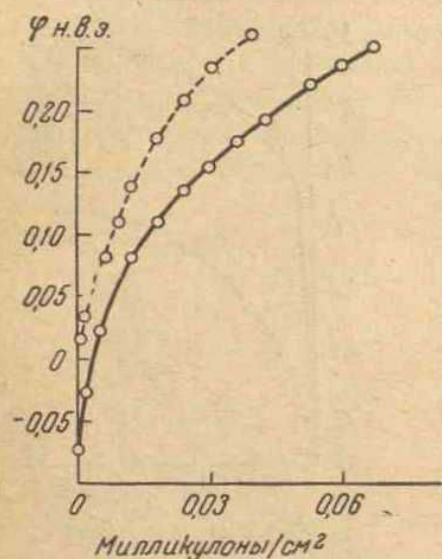


Рис. 7. Анодные кривые заряжения железа, покрытого пленкой $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Плотность тока 10^{-7} А/см². Растворы 0,5N NaOH + 2N NaCl (пунктир), 2N NaOH (сплошная линия)

заряженных ионов хлора на поверхности, происходящее вследствие специфической адсорбции, сопровождается электростатическим вытеснением тех частиц (например, ионов гидроксила), которые являются источником адсорбирующихся атомов кислорода. Но главной причиной уменьшения адсорбируемости ионов гидроксила является изменение химической природы поверхности при адсорбции ионов хлора. Надо заметить, что при более отрицательных потенциалах, чем указанные выше, емкость, измеренная при помощи постоянного тока как в присутствии ионов хлора, так и без них, имеет большую величину, быстро возрастающую при приближении к равновесным потенциалам систем $\text{Fe}(\text{OH})_2/\text{Fe}(\text{OH})_3$ и $\text{Fe}/\text{Fe}(\text{OH})_2$ (рис. 3). При этих условиях ион хлора уже не замедляет, а ускоряет адсорбционный процесс.

С целью выяснения влияния ионов хлора на медленный процесс анодного окисления железа были сняты кривые заряжения в присутствии ионов хлора при плотности тока 10^{-7} А/см² (рис. 7). Пунктирная кривая относится к раствору щелочи, в который был добавлен хлористый натрий. Сплошная кривая снята в чистом растворе щелочи. Из этого рисунка видно, что при введении в раствор щелочи ионов хлора кривая заряжения идет вдвое круче

по сравнению с кривой для раствора, содержащего чистую щелочь. Таким образом в присутствии ионов хлора наряду с замедлением процесса адсорбции кислорода имеет место также замедление процесса глубокого окисления железа. Таким образом было показано, что ионы хлора кроме уже известного активирующего влияния на железо в щелочных растворах, рассмотренного нами в предыдущей работе [6], оказывают пассивирующее влияние на железо, замедляя адсорбцию кислорода и анодный процесс окисления железа. (Этот вывод имеет значение для теории коррозии.)

Мы показали (рис. 8), что ионы хлора в крепкой щелочи не влияют на перенапряжение выделения молекулярного кислорода на железе.

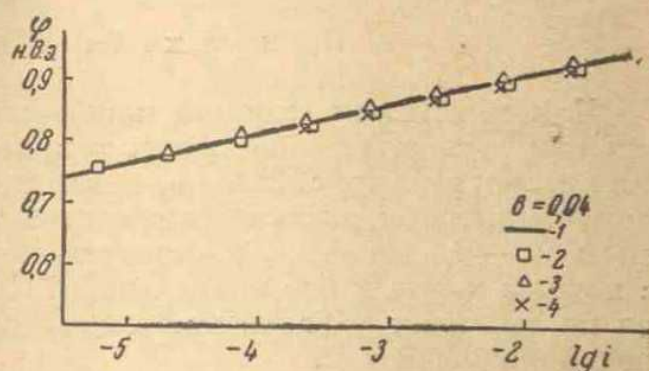


Рис. 8. Поляризационная кривая выделения кислорода в присутствии и в отсутствие ионов хлора. 1 — 2N NaOH; 2 — 2N NaOH + 0,5N NaCl; 3 — 2N NaOH + 2 N NaCl, 4 — 2N NaOH + 6N NaCl

ВЫВОДЫ

1. Анодное окисление пассивного железа в растворах щелочей представляет сложный процесс, состоящий из сравнительно быстрого процесса электрохимической адсорбции кислорода и медленного процесса глубокого окисления железа.

2. Найдено, что емкость двойного слоя электродов из железа, окисленного нагреванием на воздухе, измеренная при 20 000 пер./сек., примерно в четыре раза меньше емкости металла, свободного от окислов. Это объяснено меньшей скоростью адсорбционных процессов на окисленном железе.

3. Экспериментальные данные показывают, что адсорбирующиеся ионы хлора в щелочных растворах оказывают замедляющее действие как на быстро идущий процесс адсорбции и десорбции кислорода, так и на медленно идущий процесс глубокого окисления железа. Адсорбция ионов хлора происходит тоже весьма медленно. На скорость выделения кислорода на железе в крепкой щелочи ионы хлора не влияют.

Академия наук СССР
Институт физической химии
Москва

Поступила
21.VII.1953

ЛИТЕРАТУРА

1. Т. Н. Крылова, Изв. АН СССР, ОТН, № 10, 189, 1938.
2. Pfeil, Journ. Iron a. Steel Inst., 119, 501, 1929.
3. А. Н. Фрумкин, А. И. Шлыгин, Изв. АН СССР, серия химич. 773, 1936.
А. Н. Фрумкин, Журн. физ. химии, 14, 1200, 1940. Б. В. Эршлер, Г. А. Деборин, А. Н. Фрумкин, Изв. АН СССР, серия химич., 1065, 1937. Г. А. Деборин, Б. В. Эршлер, Журн. физ. химии, 14, 708, 1940.
А. Н. Фрумкин, Адсорбция и окислительные процессы, Баховские чтения, IV, 1951. Ц. И. Залкинд и Б. В. Эршлер, Журн. физ. химии, 25, 565, 1951. Р. Х. Бурштейн, Н. А. Шумилова, К. А. Гольберт, Журн. физ. химии, 20, 789, 1946. I. Langmuir, Journ. Amer. Chem. Soc., 39, 1380, 1918.
4. З. А. Иофа, Б. Н. Кабанов, Е. М. Кучинский и Ф. Г. Чистяков, Журн. физ. химии, 13, 1106, 1939. Я. М. Колотыркин и Л. И. Медведева, Журн. физ. химии, 25, 1355, 1951.
5. В. В. Скорчелетти, А. И. Шултин. Коррозия и борьба с ней, 4, 114, 1938. Б. П. Артамонов, А. И. Шултин, Труды 2-й конференции по коррозии металлов, т. II, 86, 1943. Г. В. Акимов, Л. Я. Гурвич, Изв. АН СССР, ОХН, 5, 457, 1950. Franck u. Weil. Zs. Elektroch., 56, 814, 1952.
6. Л. В. Ванюкова, Б. Н. Кабанов, ДАН, 59, 917, 1948.
7. Б. Н. Кабанов, Д. И. Лейкис, Журн. физ. химии, 20, 995, 1946; ДАН, 58, 1685, 1947. Д. И. Лейкис, Диссертация, ИФХ, АН СССР, 1948.
8. П. И. Долин, Б. В. Эршлер, Журн. физ. химии, 14, 886, 1940. Б. В. Эршлер, Журн. физ. химии, 22, 683, 1948.
9. А. А. Раков, Т. И. Борисова, Б. В. Эршлер, Журн. физ. химии, 22, 1390, 1948. С. А. Розенцвейг, Б. Н. Кабанов, Журн. физ. химии, 22, 513, 1948.
10. К. И. Розенталь, П. И. Долин и Б. В. Эршлер, Журн. физ. химии, 19, 601, 1945.
11. Т. И. Борисова, Б. В. Эршлер, и А. Н. Фрумкин, Журн. физ. химии, 22, 925, 1948.
12. Т. И. Борисова и Б. В. Эршлер, Журн. физ. химии, 24, 337, 1950.
13. М. А. Лошкарев, А. К. Кривцов и А. А. Крюкова, Журн. физ. химии, 23, 221, 1949.
14. Vetter, Zs. Elektroch., 55, 274, 1951.
15. Б. В. Эршлер, Труды 2-й конференции по коррозии металлов, т. II, стр. 52, М. 1943; Журн. физ. химии, 18, 131, 1944.
16. Wicke u. Weblus, Zs. Elektroch., 56, 169, 1952; Eucken u. Weblus, Zs. Elektroch., 55, 114, 1951.
17. С. В. Карпачев, Н. Ф. Ладыгин, В. Зыков, Журн. физ. химии, 17, 75, 1943.
18. А. В. Городецкая и М. А. Проскурнин, Журн. физ. химии, 13, 813, 1939.
19. Б. Н. Кабанов, Труды 2-й конференции по коррозии металлов, т. II, М., 1943.
20. Г. А. Деборин и Б. В. Эршлер, Журн. физ. химии, 14, 708, 1940.
21. А. В. Городецкая и М. А. Проскурнин, Журн. физ. химии, 12, 412, 1938.
22. Gordon u. Clark, Zs. Elektroch., 12, 769, 1906.