

АКТИВАЦИЯ АНОДНОГО ПРОЦЕССА НЕБОЛЬШИМИ КОЛИЧЕСТВАМИ КИСЛОРОДА

Р. Х. Бурштейн и В. И. Лукьянычева

По мнению большинства исследователей, железо при поглощении кислорода переходит в пассивное состояние [1]. Однако имеются экспериментальные факты, свидетельствующие о возможности некоторой активации железа кислородом.

В работах Р. Х. Бурштейн, Н. А. Шумиловой и К. А. Гольберга, а также Н. А. Шумиловой и Р. Х. Бурштейн [2] исследовано влияние кислорода, поглощенного из газовой фазы, на процесс анодного окисления железа в щелочи и показано, что на кривой, выражающей зависимость потенциала от количества пропущенного электричества, длина задержки при потенциале, соответствующем процессу образования двухвалентного железа, сначала возрастает по мере увеличения количества поглощенного кислорода, что указывает на активацию железа, а при дальнейшем росте количества кислорода уменьшается, что свидетельствует о пассивации железа. Максимум активности по этим данным соответствует поглощению $1,2 \cdot 10^{15}$ молекул O_2 на 1 см^2 истинной поверхности железного электрода*. Полная пассивация электрода, т. е. состояние, при котором уже не происходит образования двухвалентного железа, наступает при поглощении $4 \cdot 10^{15}$ молекул на 1 см^2 истинной поверхности. Полученные данные указывают на облегчение протекания анодного процесса при поглощении небольших количеств кислорода. Для того чтобы иметь более ясное представление о механизме указанных явлений, представляло интерес исследовать кинетику анодного окисления железа путем снятия поляризационных кривых, выражающих зависимость между потенциалом электрода и плотностью тока.

МЕТОДИКА

Прибор, в котором производились опыты, описан в [2]. Примененная методика представляет сочетание адсорбционно-вакуумного метода с электрохимическими. Железные пластинки, видимая поверхность которых равна 15 см^2 , трижды восстанавливались в водороде при 600°C и обезгаживались в вакууме при 800°C .

В опытах, где исследовалось влияние кислорода, поглощенного из газовой фазы, после обезгаживания железо приводилось в соприкосновение с определенным количеством кислорода. Так как адсорбция кислорода на железе практически необратима, то кислород, оставшийся в газовой фазе, можно было откачать, не изменяя количества его, поглощенного железом. Необратимость адсорбции кислорода была проверена следующим образом. После откачки кислорода окисная пленка восстанавливалась в водороде и определялось количество водорода, которое идет на ее восстановление. Опыты показали, что кислород, поглощенный железом при низком давлении и комнатной температуре, и водород, затраченный на восстановление образовавшейся окисной пленки, находятся в стехиометрических соотношениях.

После обезгаживания и поглощения кислорода прибор отпаивался от вакуумной установки, железо приводилось в соприкосновение с обезгаженным раствором NaOH , и исследовалось влияние поглощенного на железе кислорода на ход поляризационных

* Пользуясь случаем указать, что в работе Н. А. Шумиловой и Р. Х. Бурштейн [2] при печатании была допущена ошибка. На рис. 1 кривые 4 и 5 соответствуют поглощению кислорода в количестве не $1,24$ и $1,76 \cdot 10^{15}$, а $1,04$ и $1,26 \cdot 10^{15}$ молекул на 1 см^2 . Максимум активности, как это правильно изображено на рис. 2 той же работы, соответствует $1,2 \cdot 10^{15}$ молекул на 1 см^2 истинной поверхности (Р. Б.)

кривых и на выход электрохимического процесса*. Раствор NaOH готовился путем разложения амальгамы натрия в дважды перегнанной воде. Способ приготовления ампул с обезгаженным раствором описан в [2]. Железные электроды изготавливались из пластинок, полученных прокаткой спектрально чистого железа «Хильгер». Истинная поверхность этих электродов определялась по методу, описанному в одной из наших предыдущих работ [2], по количеству хемосорбированного кислорода. Истинная поверхность железных пластинок, примененных в наших опытах, была в 3,7 раза больше видимой.

РЕЗУЛЬТАТЫ ОПЫТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты, полученные при исследовании влияния поглощенного кислорода на ход поляризационных кривых в растворе 0,25 N NaOH, приведены на рис. 1. Из этих данных видно, что при увеличении количества поглощенного кислорода на поверхности чистого железа вначале наблюдается смещение анодных кривых в сторону более отрицательных потенциалов, что свидетельствует о его активации. При дальнейшем увеличении поглощенного кислорода кривые анодной поляризации смещаются в сторону более положительных потенциалов и происходит пассивация железного электрода. Как видно из рис. 1, сдвиг потенциала в отрицательную сторону при поглощении кислорода в количестве $0,9 \cdot 10^{15}$ молекул/см² истинной поверхности равен 25 мВ, что соответствует увеличению скорости анодного процесса в 7 раз ($b = 0,030V$). При поглощении $3,3 \cdot 10^{15}$ молекул на 1 см² истинной поверхности происходит сдвиг поляризационных кривых в положительную сторону на 200 мВ. На рис. 2 представлена зависимость между потенциалом при плотности тока $1 \cdot 10^{-7}$ А/см² истинной поверхности и количеством поглощенного кислорода (а). Из этих данных видно, что максимальное смещение потенциала в отрицательную сторону, вызванное кислородом, соответствует посадке $1,2 \cdot 10^{15}$ молекул на 1 см² истинной поверхности.

В другой серии опытов, проведенных в растворе 0,28 N NaOH, сдвиг поляризационных кривых в отрицательную сторону был несколько меньше. Максимальный сдвиг потенциала был равен 24 мВ, что соответствовало увеличению скорости анодного окисления железа в 3,5 раза ($b = 0,038V$). Меньшее влияние кислорода в этих опытах по сравнению с результатами, приведенными на рис. 1, связано, по-видимому, с тем, что в этой серии опытов электролит находился в ампулах в течение 2 мес., и при этом могло произойти извлечение из стекла некоторого количества кремневой кислоты.

Активация железа поглощенным кислородом видна также из рис. 3, где представлена зависимость между потенциалом и плотностью тока в растворе 0,75 N NaOH. В этом случае поглощение $0,6 \cdot 10^{15}$ молекул O₂ на 1 см² сдвигает потенциал электрода в отрицательную сторону на 35 мВ, что соответствует увеличению скорости анодного процесса в 5,2 раза.

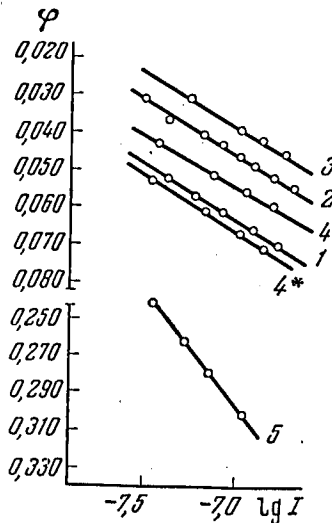


Рис. 1. Влияние поглощенного кислорода на ход поляризационных кривых. 1 — чистое железо; 2, 3, 4, 5 — железо, которое поглотило соответственно $0,6 \cdot 10^{15}$, $0,9 \cdot 10^{15}$, $2 \cdot 10^{15}$ и $3,3 \cdot 10^{15}$ молекул кислорода на 1 см² истинной поверхности

* Под выходом электрохимического процесса подразумевается количество электричества, которое расходуется при анодной поляризации на процесс образования Fe(OH)₂ до прекращения его вследствие пассивации железа.

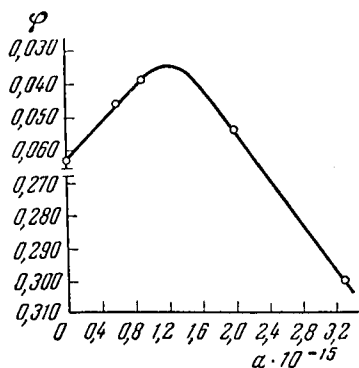


Рис. 2

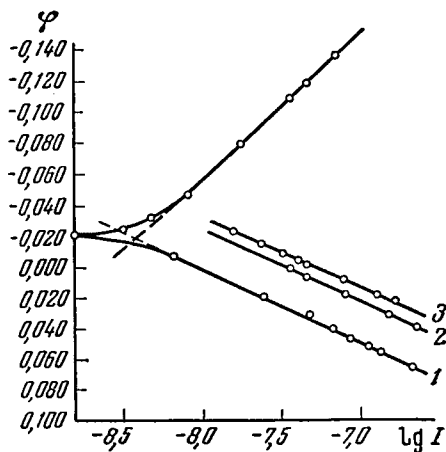


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость между потенциалом и количеством поглощенного кислорода при плотности тока $1 \cdot 10^{-7}$ А/см²

Рис. 3 Влияние поглощенного кислорода на ход поляризационных кривых в растворе 0,75 N NaOH. Кривые 1 и 4 относятся к чистому железу, а кривые 2 и 3 — к железу, которое поглотило кислорода соответственно $0,2 \cdot 10^{15}$ и $0,6 \cdot 10^{15}$ молекул на 1 см² истинной поверхности

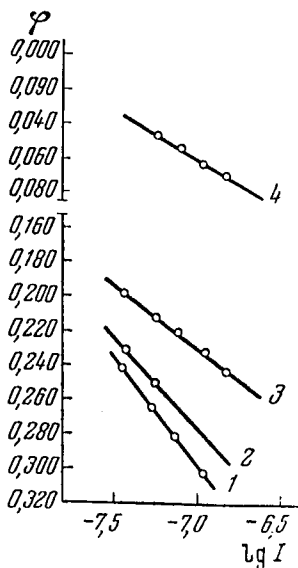


Рис. 4

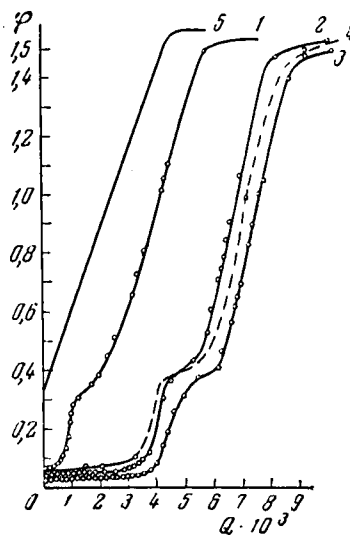


Рис. 5

Рис. 4. Смещение со временем поляризационных кривых в растворе 0,25 N NaOH, поглотивших $3,2 \cdot 10^{15}$ молекул O_2 на 1 см² истинной поверхности. На кривых 1, 2, 3, 4 представлена зависимость между потенциалом и плотностью тока через 5, 40, 130 и 280 мин. после начала опыта

Рис. 5. Зависимость потенциала от количества прошедшего электричества. Кривая 1 — чистое железо; кривые 2, 3, 4, 5 относятся к железу, которое поглотило соответственно $0,6 \cdot 10^{15}$; $0,9 \cdot 10^{15}$; $2 \cdot 10^{15}$ и $3,3 \cdot 10^{15}$ молекул кислорода на 1 см² истинной поверхности.

Следует отметить, что при посадке на поверхность железа кислорода в количестве, превышающем то, которое обеспечивает активацию железа, наблюдается смещение поляризационных кривых, выражающих зависимость между потенциалом и плотностью тока, со временем в отрицательную сторону. Результаты этих опытов видны из рис. 4, где показано смещение со временем поляризационных кривых, снятых в растворе $0,25\text{ N NaOH}$ на электроде, поглотившем $3,2 \cdot 10^{15}$ молекул O_2 на 1 см^2 истинной поверхности. Смещение потенциала в отрицательную сторону видно также из рис. 1, где кривая 4 через 40 мин. сместилась в положение 4*. Процесс самоактивации железа в щелочи аналогичен процессу активации железа в кислых растворах, но протекает чрезвычайно медленно. Однако при самоактивации железа в щелочи после поглощения из газовой фазы кислорода не происходит полного снятия окисной пленки, а на его поверхности, как было показано для порошкового железа в работе А. Н. Шурмовской и Р. Х. Бурштейн [3], остается кислород в количестве примерно $2 \cdot 10^{15}$ молекул на 1 см^2 , влияющий на саморастворение и перенапряжение водорода на железе.

Активация электрода небольшими количествами поглощенного кислорода и пассивация при поглощении больших количеств исследовалась нами также путем измерения зависимости между потенциалом (φ) и количеством прошедшего электричества (Q). Результаты опытов, которые были проведены в $0,25$ и $0,75\text{ N NaOH}$ при плотности тока $1,4 \cdot 10^{-7}\text{ А/см}^2$, представлены на рис. 5 и 6. Из рис. 5 видно, что в растворе $0,25\text{ N NaOH}$ при наличии на поверхности железа кислорода в количестве $0,9 \cdot 10^{15}\text{ молекул/см}^2$ выход электрохимического процесса увеличивается в 7,3 раза по сравнению с выходом электрохимического процесса на чистом железе. В растворе $0,75\text{ N NaOH}$ (рис. 6) выход электрохимического процесса на железе, поглотившем $0,6 \cdot 10^{15}\text{ молекул } O_2/\text{см}^2$ (кривая 2), увеличивается в 2,4 раза по сравнению с чистым железом (кривая 1).

Последние результаты находятся в согласии с данными Н. А. Шумиловой и Р. Х. Бурштейн. Выход электрохимического процесса при поглощении небольших количеств кислорода увеличивается, а при поглощении количеств кислорода, больших $1,2 \cdot 10^{15}\text{ молекул/см}^2$, уменьшается. Результаты, выражающие зависимость между количеством кислорода a , поглощенного железом, и выходом электрохимического процесса в растворе $0,25\text{ N NaOH}$, изображены на рис. 7. Для сравнения активирующего действия кислорода в растворах разной концентрации возьмем опыты, в которых количество кислорода равно $0,6 \cdot 10^{15}\text{ молекул/см}^2$. Если учесть, что в растворе $0,1\text{ N NaOH}$ выход электрохимического процесса в этих условиях увеличивается в 17 раз [2], а в растворе $0,25$ и $0,75\text{ N}$ — соответственно 5,9 и 2,4 раза, то из этих данных следует, что активирующее действие кислорода Q_1/Q_0 на выход электрохимического процесса, как видно из рис. 8, приблизительно обратно пропорционально концентрации щелочи (c) (Q_1 — выход электрохимического процесса на железе, содержащем $0,6 \cdot 10^{15}\text{ молекул } O_2/\text{см}^2$ истинной поверхности, а Q_0 — выход электрохимического процесса на чистом железе). Скорость анодного процесса при тех же количествах кислорода в растворах $0,25$ и $0,75\text{ N}$ меняется соответственно в 4 и 5,2 раза,

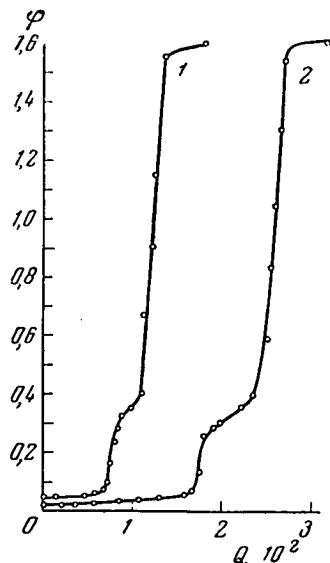


Рис. 6. Зависимость потенциала от количества прошедшего электричества. Кривая 1 — чистое железо; кривая 2 — железо, которое поглотив $0,6 \cdot 10^{15}$ молекул на 1 см^2 истинной поверхности.

т. е. скорость анодного процесса с ростом концентрации несколько возрастает. Таким образом, в растворе 0,25 *N* NaOH увеличение скорости анодного процесса, вызванного поглощенным кислородом, несколько меньше изменения выхода электрохимического процесса, в то время как в растворе 0,75 *N* скорость анодного процесса возрастает сильнее, чем выход электрохимического процесса.

Весь комплекс данных по влиянию кислорода, поглощенного из газовой фазы, на протекание электрохимических процессов в растворах щелочи приводит к выводу, что действие этого кислорода сохраняется, несмотря на значительное растворение железа, достигающее десятков атомных слоев. Это указывает, что при анодном окислении происходит частичное снятие кислорода, посаженного из газовой фазы. Однако активирующее действие посаженного кислорода с увеличением числа снятых

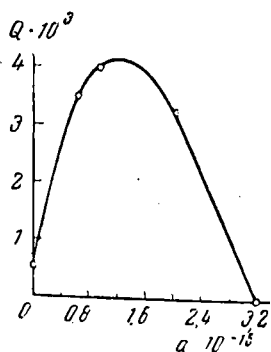


Рис. 7

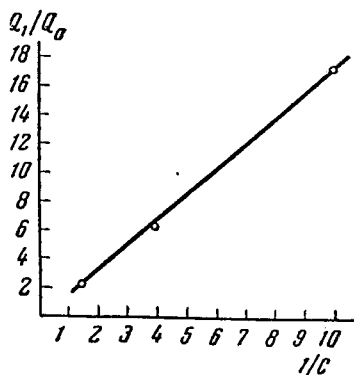


Рис. 8

Рис. 7. Зависимость между количеством кислорода, поглощенного железом, O_2 и выходом электрохимического процесса в растворе 0,25 *N* NaOH

Рис. 8. Зависимость активирующего действия от концентрации NaOH

слоев железа, подвергнутого окислению, постепенно уменьшается: этим и объясняется более слабая активация, которая наблюдается при более высоких концентрациях щелочи, так как увеличение концентрации щелочи приводит к увеличению выхода электрохимического процесса, т. е. к увеличению числа слоев, снимаемых при анодной поляризации.

Следует отметить, что существующие теории пассивности металлов, основанные, как на объяснении этого явления кроющей окисной пленкой [4], так и те, которые объясняют пассивацию металлов небольшими количествами кислорода, соответствующим долям монослоя [5], не учитывают всего многообразия явлений, наблюдаемых при взаимодействиях металлов с кислородом. На основе этих теорий нельзя объяснить активирующее действие кислорода, поглощенного из газовой фазы, на электрохимические процессы.

Вопрос о механизме пассивации железа кислородом в растворах электролитов тесно связан с механизмом первичной стадии окисления металла. На основе работ, проведенных нами с целью изучения механизма пассивации железа кислородом методом контактной разности потенциалов, можно установить связь между работой выхода электрона и электрохимическим поведением электрода.

В работах [6], в которых исследовалось влияние поглощенного на железе кислорода на контактную разность потенциалов, показано, что небольшие количества поглощенного кислорода уменьшают работу выхода электрона из железа. После поглощения некоторого количества кислорода работа выхода начинает возрастать. Эти опыты были выполнены термо-

электронным методом, причем железный анод излучением катода нагревался до 100°C , что несколько затрудняло сопоставление результатов, полученных при измерении контактной разности потенциалов с данными электрохимических измерений, проводившихся при 20°C . Это сопоставление можно, однако, признать справедливым в связи с аналогичными результатами, полученными позднее Антес и Хакерманом [7], при исследовании влияния поглощенного кислорода на работу выхода электрона из железа конденсаторным методом при комнатной температуре.

Для объяснения наблюдаемого уменьшения работы выхода в присутствии поглощенного кислорода в работах Р. Х. Бурштейн, М. Д. Суrowой и И. А. Зайдемана [6] было высказано предположение о подползании кислорода под верхний слой металла, приводящем к образованию двойного электрического слоя, повернутого положительной обкладкой наружу.

Приведенные данные позволяют установить связь между влиянием поглощенного кислорода на пассивность металла и на работу выхода электрона.

Отличие действия кислорода, посаженного на железо из газовой фазы, от действия кислорода, посаженного при анодном окислении, связано, по-видимому, с тем, что в последнем случае поверхностные окислы гидратированы, что препятствует подползанию кислорода под верхний слой атомов железа.

Выражаем благодарность акад. А. Н. Фрумкину за интерес к этой работе.

ВЫВОДЫ

Путем сочетания адсорбционно-вакуумного и электрохимических методов исследовано влияние определенных количеств кислорода, поглощенных железом, на скорость анодного окисления и выход электрохимического процесса в 0,25 и 0,75 *N* растворах NaOH. Показано, что по мере увеличения количества поглощенного железом кислорода до $1,2 \cdot 10^{15}$ молекул/см² истинной поверхности скорость анодного окисления и выход электрохимического процесса увеличиваются. При дальнейшем увеличении количества кислорода скорость анодного окисления и выход электрохимического процесса уменьшаются. При наличии $3,5 \cdot 10^{15}$ молекул/см² происходит сильная пассивация. По мере пребывания такого железа в щелочи происходит самоактивация. Полученные результаты сопоставлены с данными по влиянию кислорода, поглощенного железом, на работу выхода электрона.

Академии наук СССР
Институт физической химии
Москва

Поступила
28.VI.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. Evans, Metallic corrosion, passivity and protection, 1946; В. А. Кистяковский, Электрохимия, 1946; I. Langmuir, Journ. Amer. Chem. Soc., 39, 1380, 1918; Б. Н. Кабанов, Д. И. Лейкис, Журн. физ. химии, 20, 9, 1946; Vonhoff, Zs. Elektroch., 59, 594, 1955.
2. Р. Х. Бурштейн, Н. А. Шумилова, К. А. Гольберг, Журн. физ. химии, 20, 789, 1946; Н. А. Шумилова и Р. Х. Бурштейн, ДАН, 61, 475, 1948.
3. З. Н. Шурмовская и Р. Х. Бурштейн, Журн. прикл. химии, 30, № 7, 1957.
4. Evans, Metallic corrosion, passivity and protection, 1946.
5. Б. В. Эршлер, Труды II конф. по коррозии металлов, 1943; Б. Н. Кабанов, Д. И. Лейкис, Журн. физ. химии, 20, 9, 1946; ДАН, 58, 8, 1947.
6. Р. Х. Бурштейн, М. Д. Суrowа, И. А. Зайдеман, Журн. физ. химии, 24, 214, 1950; Р. Х. Бурштейн, М. Д. Суrowа, ДАН, 61, 75, 1948.
7. Antes a. Hackerman, Journ. Appl. Phys., 22, 1395, 1951.

THE ACTIVATION OF THE ANODIC PROCESS BY SMALL AMOUNTS
OF OXYGEN*R. Kh. Burshtein and V. I. Lukyanicheva**(Moscow)*

S u m m a r y

By a combination of vacuum-adsorption and electrochemical methods the effect of given amounts of iron sorbed oxygen on the rate of anodic oxydation and on the efficiency of the electrochemical process has been studied in 0.25*N* and 0.75*N* NaOH solutions. It has been shown that as the amount of the oxygen increases to 1.2×10^{15} molecules/cm² of true surface, there is an increase in the anodic oxidation rate and in current efficiency. On further increase in oxygen the oxidation rate and efficiency decrease. Strong passivation sets in at 3.5×10^{15} molecules/cm². Keeping such iron in the alkaline solution leads to its gradual auto-activation. The results obtained have been compared with data on the effect of the iron sorbed oxygen on the work of emission of an electron.
