

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Д. В. КОКОУЛИНА и Б. Н. КАБАНОВ

ОБ ОТРИЦАТЕЛЬНОМ РАЗНОСТНОМ ЭФФЕКТЕ НА МАГНИИ

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 11 VII 1956)

Для анодного растворения магния в водных растворах солей характерно усиление выделения водорода с увеличением плотности анодного тока, которое в теории коррозии называется отрицательным разностным эффектом. Отрицательный разностный эффект наблюдается только для активных легко окисляющихся металлов: Mg, Al и др. (¹⁻⁴). Для Mg отрицательный эффект описан для растворов солей, положительный — для растворов HCl (⁵).

Имеются две гипотезы, объясняющие отрицательный разностный эффект. Первая полностью связывает усиление выделения водорода с усилением коррозии анода вследствие того, что при анодной поляризации разрушается окисная пленка, защищающая металл (^{1, 3, 4, 6-8}). Вторая гипотеза связывает выделение водорода только с тем, что при анодном процессе в раствор переходит металл частично в низшей валентности, например магний одновалентный, а вода окисляет его до обычной валентности, и водород выделяется в растворе. При этом считается, что саморастворения анода при поляризации практически не происходит (^{9, 10}). Имеющиеся для магниевых анодов экспериментальные данные: выделение водорода после выключения тока (⁹), прямая пропорциональность между скоростью выделения водорода и плотностью анодного тока (^{7, 8}), одинаковая скорость выделения водорода при пропускании непрерывного и коммутированного тока небольшой частоты (60 гц) (⁹), восстановление окислителей на магниевом аноде — могут быть объяснены, исходя из обеих точек зрения. В существовании восстановления раствора окислителя при втекании в него анолита, когда нет непосредственного контакта анода с раствором окислителя, более однозначно доказывающего некоторую стабильность иона Mg^{+} в растворе, можно было сомневаться, так как величина эффекта лежит на грани чувствительности методики. Таким образом, имевшийся до настоящего времени фактический материал не мог служить убедительным доказательством верности той или другой гипотезы. В связи с этим нами была поставлена данная работа.

При анодной поляризации, при плотностях тока, больших, чем ток саморастворения, но меньших, чем ток пассивации магния в данном растворе устойчивый потенциал магниевых анодов не зависит от плотности тока. Однако потенциал претерпевает изменения во времени, которые аналогичны изменениям потенциала алюминиевого электрода (¹). На рис. 1 показаны изменения потенциала во времени при изменении плотности тока. Устойчивые значения потенциала при обеих плотностях тока почти одинаковы, однако в первый момент после изменения плотности тока потенциал электрода оказывается иным, чем его устойчивое значение. Эти изменения, несомненно, свидетельствуют об изменении состояния поверхности электрода: сразу после уменьшения или выключения тока поверхность магния в течение нескольких секунд является более активной, чем в стационарном состоянии в этих условиях. Остается вопрос, влияет ли существенно это изменение состояния поверхности на суммарную скорость выделения водорода.

Нами измерялись потенциал магниевого электрода и скорость выделения водорода в растворе $MgSO_4$ при пропускании анодного тока импульсами прямоугольной формы, причем промежутки времени пропускания и перерыва тока были одинаковыми. Как видно из рис. 2, потенциал электрода претерпевает значительные колебания, амплитуда которых зависит от частоты следования импульсов, причем средние значения, около которых происходят колебания потенциала, лежат приблизительно на 0,15 в отрицательнее, чем устойчивый потенциал при поляризации непрерывным током той же силы.

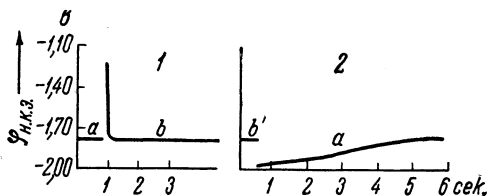


Рис. 1. Изменение потенциала магниевого анода во времени при изменении плотности тока: 1 — при увеличении с 7 до 67 ma/cm^2 , 2 — при уменьшении с 67 до 7 ma/cm^2 . Участки *a* и *a'* соответствуют потенциалу при плотности тока 7 ma/cm^2 ; участки *b* и *b'* — при 67 ma/cm^2 . Раствор $MgSO_4$ (1 н)

При импульсном токе анод активируется во время пропускания импульса, а при перерыве тока происходит его пассивирование. При большой частоте импульсного тока поверхность не будет успевать полностью пассивироваться во время перерыва тока и полностью активироваться во время пропускания тока; при этом саморастворение, вообще говоря, не должно быть равным саморастворению при непрерывном пропускании тока*. Поэтому, если причиной отрицательного разностного эффекта является саморастворение анода, то скорость выделения водорода при импульсном токе должна отличаться от скорости выделения при постоянном токе той же силы. Если причиной выделения водорода является химическая реакция окисления иона Mg^+ водой, то скорость выделения водорода будет определяться только количеством Mg^+ , образовавшимся в единицу времени, пропорциональным плотности пропускаемого тока, независимо от наличия перерывов тока и от изменения состояния поверхности.

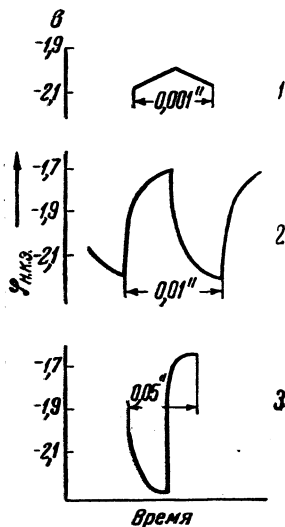


Рис. 2. Изменение потенциала в процессе поляризации Mg импульсным током: 1—1000 имп/сек; 2 — 100 имп/сек; 3 — 20 имп/сек. Раствор $MgSO_4$ (1 н). Плотность тока в импульсе 51,3 ma/cm^2

Как видно из рис. 3, скорости выделения водорода в растворе $MgSO_4$ оказываются равными при непрерывном и импульсном пропускании тока, не зависят от частоты следования импульсов и концентрации раствора, а зависят только от плотности пропускаемого тока. Хотя при непрерывном токе вся кривая отвечает почти постоянному потенциалу $\sim -1,75$ в н.к.э., а при импульсном токе разной частоты отвечает колеблющемуся потенциалу с различными средними значениями от $-1,9$ до $-2,0$ в н.к.э., скорости в обоих случаях оказываются равными, т. е. скорость выделения водорода на аноде не зависит от потенциала.

Мы обнаружили также выделение водорода на магнии, когда измеренный потенциал анода был на 0,4—0,6 в положитель-

* Для сравнения скоростей нужно сравнивать количество водорода, выделившегося при непрерывном пропускании тока за определенный промежуток времени, с количеством водорода, выделившегося при прерывистом пропускании тока за двойной промежуток времени. Скорости саморастворения могут быть равными при непрерывном и импульсном пропускании тока только в том случае, если в первые моменты пропускания тока в импульсе выделение водорода оказывается столь же замедленным, как ускоренным в первые моменты перерыва тока, так что эти процессы взаимно уравновешивают друг друга; однако, такое уравновешивание, которое сохраняется в широком интервале плотностей анодного тока и частот импульсного тока, мало вероятно.

нее равновесного водородного (раствор MgSO_4 (2 н) с добавкой K_2CrO_4 (0,5М) при плотностях анодного тока 20—30 мА/см^2). Сопротивление электрода, измеренное переменным током, составляет в этих условиях $\sim 1 \text{ ом/см}^2$ и не должно давать значительных искажений измеряемого электродного потенциала. Этот результат согласуется с предположением о переходе в раствор одновалентного магния, однако, учитывая большую неоднородность поверхности, факт выделения водорода при потенциалах положительнее равновесного нельзя считать вполне доказанным.

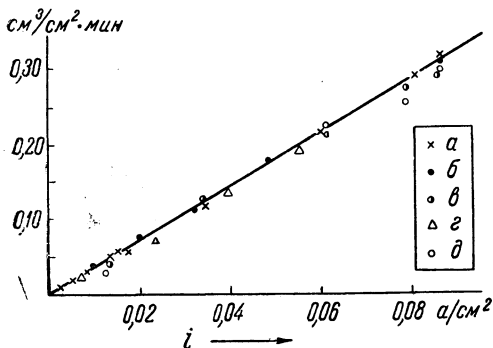


Рис. 3. Скорость выделения водорода в растворах MgSO_4 в зависимости от анодной плотности тока. Поляризация непрерывным пропусканием тока: а—1 н раствор; б—0,1 н раствор. Поляризация импульсным пропусканием тока: в—1 н раствор, г—0,1 н раствор (10000 имп/сек), д—1 н раствор (6 имп/сек)

Эти два экспериментальных факта: независимость скорости выделения водорода от наличия переывов тока и от потенциала электрода не могут быть объяснены электрохимическим процессом саморастворения на аноде, а служат подтверждением предположения, что элементарным электрохимическим актом при анодном растворении магния является одноэлектронный переход с образованием ионов Mg^+ .

Нами измерена скорость выделения водорода при анодной поляризации магния в ряде растворов. Результаты этих измерений представлены на рис. 4. В растворах NH_4Cl и HCl с увеличением плотности тока вначале наблюдается уменьшение скорости выделения водорода (положительный разностный эффект), при дальнейшем увеличении плотности тока наблюдается минимум скорости, затем наступает обращение разностного эффекта: из положительного он превращается в отрицательный, причем величины скорости выделения водорода близки к величинам, наблюдаемым в нейтральных растворах.

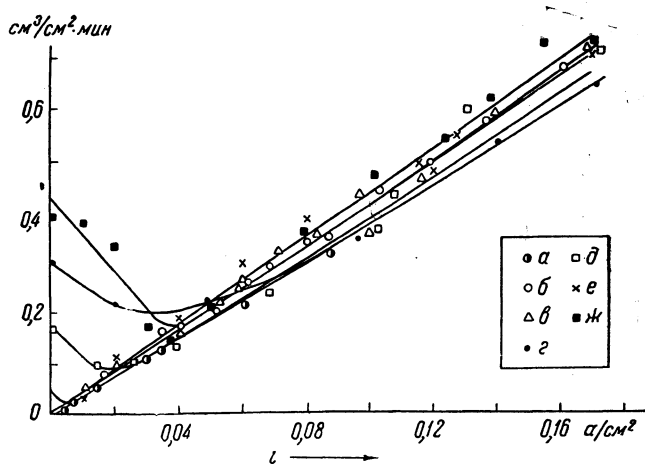


Рис. 4. Скорость выделения водорода на Mg аноде в зависимости от плотности тока: а—1 н MgSO_4 ; б—4,6 н MgCl_2 ; в—5 н CaCl_2 ; г—1 н NH_4Cl ; д—0,5 н NH_4Cl ; е—0,039 н HCl ; ж—0,117 н HCl

На основании наших опытных данных мы полагаем, что выделение водорода на магниевом аноде обусловлено обеими причинами: 1) реакцией химического окисления иона Mg^+ водой, скорость которой V_1 пропорциональна скорости растворения магния и не зависит от потенциала электрода, концентрации и состава раствора, и 2) реакцией саморастворения анода, скорость которой V_2 зависит от потенциала электрода, состояния поверхности и состава раствора. Суммарная скорость выделения водорода, если пренебречь изменением состояния поверхности, выразится уравнением:

$$V = V_1 + V_2 = \frac{6,95i(2-n_i)}{n_i} + V_0 \exp\left(\frac{-\alpha_1 \Delta\varphi F}{RT}\right), \quad (1)$$

где V_0 — скорость выделения водорода без тока, α_1 — коэффициент, характеризующий катодный процесс выделения водорода на Mg при данном состоянии поверхности, $\Delta\varphi$ — сдвиг потенциала от стационарного при анодной поляризации, i — плотность пропускаемого анодного тока в а/см², n_i — эффективная валентность растворяющего магния, 6,95 — переводной коэффициент для выражения скорости выделения водорода в см³/см²·мин.

Уравнение ⁽¹⁾ приближенно описывает количественные соотношения, наблюдающиеся при выделении водорода на магниевом аноде. Первый член возрастает, а второй убывает с увеличением плотности анодного тока*. Поэтому на кривой (V , i) должен наблюдаться минимум, наличие которого указывает на изменение знака разностного эффекта с положительного на отрицательный. В нейтральных растворах, где саморастворение мало и минимум должен приходиться на десятые доли ма/см², при всех исследованных плотностях тока наблюдается только увеличение скорости выделения водорода, а в кислых растворах — оба эффекта.

Выделение водорода при плотностях тока, значительно больших, чем плотность тока саморастворения в каждом растворе, практически обусловлено одной причиной: реакцией окисления водой иона Mg⁺ (или радикала MgOH), образующегося при анодной поляризации магния. Однако при определенных условиях увеличение выделения водорода частично вызывается анодной активацией металла, если таковая в данном растворе возможна. Обращение разностного эффекта происходит благодаря наложению реакции саморастворения Mg и реакции окисления иона Mg⁺.

Выражаем благодарность акад. А. Н. Фрумкину за ценные советы.

Институт физической химии
Академии наук СССР

Поступило
11 VII 1956

Примечание при корректуре. Во время печатания нашей работы опубликована статья Гринблатта ⁽¹¹⁾ по механизму анодного растворения Mg в растворе NaCl. Ее результаты согласуются с нашими выводами.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. Д. Томашов, В. Н. Модестова, Тр. Инст. физ. хим. АН СССР, в. V. Исследования по коррозии металлов, 4, 75 (1955). ² M. A. Streicher, Trans. Electrochem. Soc., 93, 285 (1948). ³ M. F. Straumanis, Y. N. Wang, J. Electrochem. Soc., 102, 304 (1955). ⁴ В. О. Крениг, В. Н. Успенская, Тр. 1 Конфер. по коррозии металлов, М.—Л., 1935, стр. 482. ⁵ В. Roald, W. Beck, J. Electrochem. Soc., 98, 277 (1951). ⁶ Е. В. Барелко, Диссертация, М., 1950. ⁷ Г. И. Ильченко, Диссертация, М., 1955. ⁸ Н. Д. Томашов, В. С. Комиссарова, М. А. Тимонова, Тр. Инст. физ. хим. АН СССР, в. V. Исследования по коррозии металлов, 4, 172 (1955). ⁹ R. L. Petty, A. W. Davidson, J. Kleinberg, J. Am. Chem. Soc., 76, 363 (1954); M. D. Rausch, W. E. McEwen, J. Kleinberg, J. Am. Chem. Soc., 76, 3622 (1954). ¹⁰ B. D. Laughlin, J. Kleinberg, A. W. Davidson, J. Am. Chem. Soc., 78, 559 (1956); E. Rajola, A. W. Davidson, J. Am. Chem. Soc., 78, 556 (1956). ¹¹ J. H. Greenblatt, J. Electrochem. Soc., 103, 539 (1956).

* Убывает при условии увеличения $\Delta\varphi$. При неизменном состоянии поверхности $\Delta\varphi$ должно было бы увеличиваться по уравнению $i = \frac{V_0}{6,95} \exp\left(\frac{\beta\Delta\varphi F}{RT}\right)$. В действительности из-за активации поверхности, начиная с некоторой плотности тока, $\Delta\varphi$ не растет; следовательно, второй член остается неизменным или даже растет, поскольку активация приводит к снижению перенапряжения водорода.