

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Н. Д. ТОМАШОВ

**ВЛИЯНИЕ РАСПОЛОЖЕНИЯ И ДИСПЕРСНОСТИ ЛОКАЛЬНЫХ
КАТОДОВ НА СКОРОСТЬ КОРРОЗИИ ПРИ КИСЛОРОДНОЙ
ДЕПОЛЯРИЗАЦИИ**

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 22 IV 1940)

В ряде работ (^{1, 3, 4}) было показано, что сила тока локальной пары, работающей в условиях кислородной деполяризации, непрерывно возрастает с увеличением площади катода. На этом основании, казалось, естественно было бы предположить, что и скорость коррозии реального металлического сплава в подобных же условиях (например в нейтральных электролитах) также будет связана прямой пропорциональностью с общей площадью катодных включений, лежащих на поверхности сплава. Однако для случаев кислородной (и вообще окислительной) деполяризации эта зависимость выражена весьма слабо или даже вовсе не наблюдается. Известно, что в подобных условиях сталь и чугун имеют приблизительно одинаковую скорость коррозии (^{5, 6}). Также известно, что добавка платиновой соли почти не влияет на скорость растворения железа в азотной кислоте (⁷) или меди в растворе персульфата.

Такое расхождение между данными о влиянии площади катодов на силу локального тока, полученными из опытов с моделями локальных элементов, и фактическим влиянием микрокатодов сплава на скорость коррозии (при кислородной деполяризации) может быть объяснено с двух точек зрения:

1. Согласно детально разобранному акад. А. Н. Фрумкиным положению и взглядам, изложенным в работе Вагнера и Трауда (¹⁰), при растворении металлов наряду с процессами, протекающими локально на катодных и анодных участках, должны в большей или меньшей степени иметь место и процессы, происходящие не дифференцированно. В этом случае катодная и анодная реакции не ограничены определенными участками, но могут протекать в любой точке на поверхности металла. Можно полагать, что в условиях окислительной деполяризации процессы, протекающие по второй схеме, т. е. недифференцированно, будут получать преимущественное развитие перед процессами, проходящими по первой схеме, и, таким образом, ускоряющее влияние локальных катодов на коррозию станет мало заметным.

2. Однако и в условиях преимущественного протекания процессов коррозии дифференцированно (на локальных катодах и анодах) малое ускоряющее влияние катодных включений на коррозию может быть достаточно

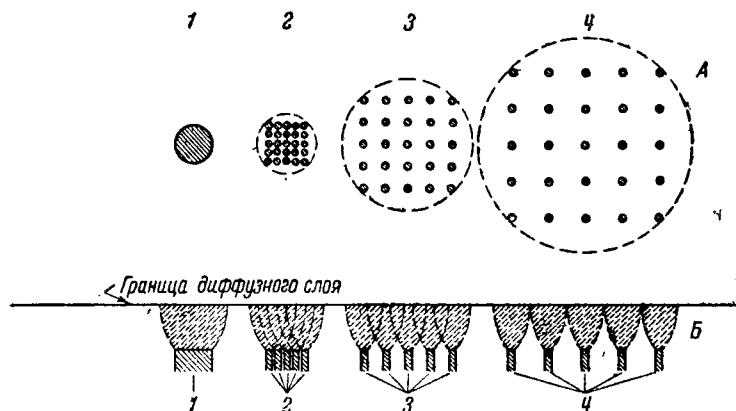
убедительно обосновано из рассмотрения механизма протекания диффузии деполаризатора (например кислорода) к локальным катодам.

Представим себе четыре катодные поверхности (1, 2, 3 и 4 на фиг. 1, А). Общие площади каждого катода равны друг другу, но их расположение различно. В то время как катод 1 имеет вид одного сплошного круга, катоды 2, 3 и 4 состоят из многих мелких кружков, расположенных сначала непосредственно касаясь друг друга (у катода 2), а затем все более и более разбросанно (у катодов 3 и 4).

На основании изложенных нами ранее взглядов (см. предыдущую статью) о влиянии «краевого эффекта» на работу катода, можно утверждать, что катоды 2, 3 и 4 будут работать более эффективно по сравнению с катодом 1, как имеющие большие периметры при одинаковых площадях.

Однако катоды 2, 3 и 4 также не будут одинаково эффективны в своей работе, несмотря на то, что и суммарные площади и периметры их равны.

На фиг. 1, Б штриховкой выделены объемы электролита, принимающие основное участие в диффузии кислорода.



Фиг. 1. Различные случаи в дисперсности и расположении катода (А) и схема объемов электролита, принимающих основное участие в диффузии кислорода (Б).

Можно с очевидностью заключить, что общий диффузионный столб (его среднее сечение) при переходе от катода 1 к катоду 4, т. е. при переходе к катоду со все большим разномом его отдельных составляющих, будет все время увеличиваться, а следовательно, эффективность катода возрастать до тех пор, пока диффузионные токи, направленные к отдельным элементарным катодикам, уже не будут оказывать влияния друг на друга.

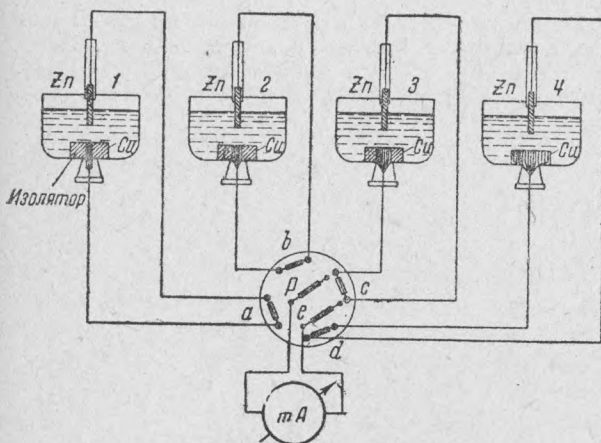
В соответствии со схемой фиг. 1 нами были приготовлены 4 медных катода равной работающей площади ($19,4 \text{ мм}^2$) и испытана эффективность их работы в одинаковых условиях в спокойном растворе 3%-ного NaCl в паре с цинковым анодом постоянной величины и формы. Схема опыта ясна из фиг. 2. Основные результаты этого опыта, приведенные на фиг. 3, показывают:

1. Сила тока значительно увеличивается при увеличении общей габаритной поверхности катода*, несмотря на одну и ту же работающую поверхность катода.

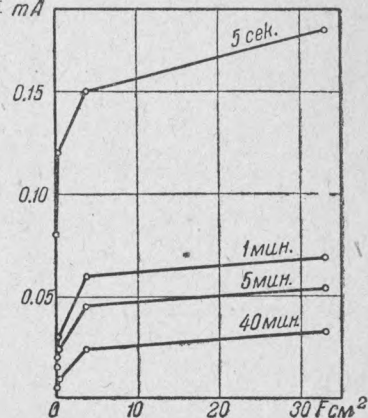
* Под общей габаритной поверхностью катода мы разумеем ту поверхность, на которую распределены элементарные катодики. Например, для катодов 2, 3 и 4 такой поверхностью мы считаем круг, образованный наименьшей, описывающей все элементарные катодики, окружностью.

2. Для пары 2, у которой отдельные составляющие катода расположены еще достаточно близко друг к другу, устанавливающаяся сила тока приблизительно в столько же раз больше силы тока пары 1, во сколько габаритная поверхность катода пары 2 больше поверхности катода 1. Это указывает на то, что в диффузии к катоду 2 практически принимает участие весь объем электролита, приходящийся на габаритную поверхность катода.

Эксперименты, проведенные нами с этими же катодами в других условиях: 3%-ный раствор NaCl при перемешивании с различной интенсивностью; при добавлении окислителей; в растворах HCl; с измерениями и выравниваниями mA



Фиг. 2. Схема опыта по исследованию катодов, построенных согласно фиг. 1.



Фиг. 3. Изменение силы тока в локальных парах Cu|3% NaCl|Zn с увеличением габаритной площади катода при одной и той же работающей поверхности катода.

сопротивлений всех четырех пар и т. д., показали вполне четко, что эффективность работы катода, кроме его работающей площади, в значительной мере будет определяться дисперсностью и разносом катодной поверхности и толщиной диффузионного слоя.

Переходя к рассмотрению микрокатодов, функционирующих на поверхности реального металла, можно на основании полученных результатов заключить:

1. При достаточной дисперсности катодных включений и достаточно частом их распределении по поверхности металла диффузионный столб электролита к таким локальным катодам будет определяться всей габаритной поверхностью корродирующего металла, т. е. в этом случае микрокатоды будут давать общий локальный ток такой величины, как если бы они занимали всю поверхность корродирующего металла, хотя в действительности их реальная работающая поверхность может быть значительно меньше габаритной поверхности металла*.

* Для объяснения наблюдаемого Тедтом⁽⁸⁾ факта, что скорость коррозии железного образца почти точно удваивается при контактировании его с равной ему поверхностью меди, Бреннерт⁽⁹⁾ полагает, что надо считать суммарную поверхность микрокатодов точно равной поверхности всего образца (аноды — поверхность железа в микропорах). Нам кажется это мнение мало обоснованным, так как трудно представить, что общая катодная поверхность точно равна общей корродирующей поверхности. Факт, наблюдаемый Тедтом, полностью объясняется изложенным выше механизмом, даже в случае если истинная работающая поверхность катодов значительно меньше или значительно больше габаритной поверхности корродирующего металла.

2. Если полагать, что катодные поверхности* находятся в металле в достаточно тонком распределении по всей поверхности металла для того, чтобы ассимилировать весь диффундирующий на данную поверхность металла кислород, то понятно, что дальнейшее увеличение площади микрокатодов, например, дальнейшее увеличение катодных примесей, уже не будет усиливать скорости коррозии в сколько-нибудь заметной степени.

Коллоидно-электрохимический институт
Академии Наук СССР

Поступило
22 IV 1940

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ U. R. Evans, L. C. Bannister a. S. C. Britton, Proc. Roy. Soc., (A), **131**, 367 (1931). ² А. Н. Фрумкин, Доклад на совещании по локальному элементу, КЭИН (1940). ³ Г. В. Акимов, Вестник науки и техники, № 2, (1932). ⁴ R. H. Brown a. R. B. Mears, Trans. Electroch. Soc., **74**, 495 (1938). ⁵ Hatfield, Korr. u. Metallsch., **14**, 186 (1938). ⁶ Heyn u. Bauer, Mitt. Mat. Prüf. Amt., **28**, 62 (1910). ⁷ W. D. Richardson, Trans. Electroch. Soc., **38**, 265 (1920). ⁸ T ö d t, ZS. Elektroch., **34**, 586 (1928). ⁹ S. Brenner t, Korr. u. Metallsch., **15**, 252 (1939). ¹⁰ C. Wagner u. W. Traud, ZS. Elektroch. **44**, 391 (1938).

* В образовании катодных участков, естественно, могут принимать участие не только структурные включения, но и катоды, образованные за счет наличия не сплошных оксидных пленок и других возможных факторов возникновения электрохимической гетерогенности.