

ХИМИЯ

Г. В. АКИМОВ, член-корреспондент Академии Наук СССР

**СТРУКТУРНАЯ НЕОДНОРОДНОСТЬ МЕТАЛЛА И СКОРОСТЬ
КОРРОЗИИ С ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕПОЛЯРИЗАЦИЕЙ**

1. Известно, что структурная неоднородность металла мало влияет на скорость коррозии в условиях окислительной деполяризации. Примеси в цинке (Fe, Cu, Sb, Sn и др.), создающие на поверхности металла участки со значительно меньшим перенапряжением водорода, чем на самом цинке, сильно ускоряют процесс коррозии цинка в растворах кислот HCl и H₂SO₄, который идет с выделением водорода, т. е. с водородной деполяризацией⁽¹⁾. Однако в азотной кислоте, как показали Сир⁽²⁾ и Буше⁽³⁾, чистый цинк растворяется даже несколько скорее, чем загрязненный.

Тамман и Неуберт⁽⁴⁾ установили, что скорость коррозии чистого и загрязненного цинка в растворе пересульфата примерно одинакова. Ричардсон⁽⁵⁾ показал, что чугун, корродирующий значительно быстрее железа в неокисляющей кислоте, в азотной кислоте растворяется, наоборот, медленнее, чем сравнительно чистое железо. В нейтральных растворах в присутствии кислорода воздуха роль загрязнений если и сказывается, то в значительно меньшей степени, чем в случае коррозии в кислотах, когда процесс идет с водородной деполяризацией.

Эти экспериментальные данные создали представление о том, что коррозионные процессы в окислительных условиях нельзя объяснить на основе теории микроэлементов и что процессы коррозии сводятся здесь к чисто химическим реакциям между металлом и действующим реагентом, а скорость их целиком зависит от скорости диффузии действующего реагента (окислителя) к поверхности металл—раствор.

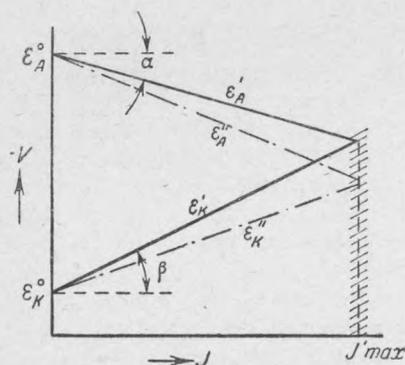
В настоящей работе мы хотим показать, что и в области коррозионных процессов с окислительной деполяризацией можно объяснить наблюдаемые факты при помощи теории микроэлементов, если только принять во внимание некоторые осложнения, которые вносит наличие окислительной деполяризации.

2. Отметим, прежде всего, что в присутствии большого количества окислителя общий процесс коррозии может определяться (ограничиваться) не скоростью катодных реакций, как это большей частью имеет место в случаях коррозии с водородной деполяризацией, а в значительной мере скоростью анодных реакций. Иными словами, в окислительной среде мы можем иметь процессы с анодным контролем, а не с катодным.

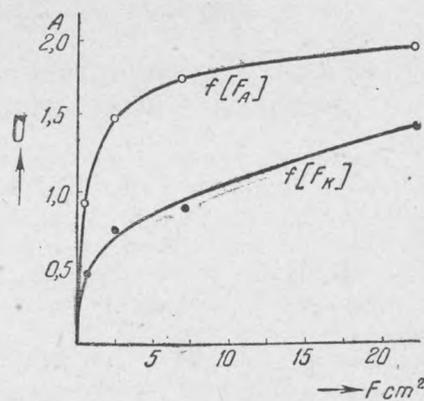
Будем исходить из известных поляризационных диаграмм Эванса—Хора—Мерса⁽⁶⁾. Тогда, в случае смешанного контроля, получим следующую схематическую диаграмму (фиг. 1). Полагая, что электропровод-

ность раствора достаточно высока, максимальный ток микроэлемента будет соответствовать точке пересечения кривых поляризации анода (ε'_A) и катода (ε'_K), т. е. I'_{\max} . Положим теперь, что мы увеличиваем количество загрязнений в металле, т. е. площадь катодной фазы (F_K), конечно при соответственном уменьшении площади анодной фазы (F_A), так как, понятно, общая площадь металла $F = F_A + F_K$.

Тогда кривые поляризации изменят свой наклон—кривая ε_K пойдет более полого в соответствии с уменьшением катодной поляризации, а кривая ε_A пойдет более круто за счет усиления анодной поляризации. Новый ход кривых изображен схематически на диаграмме ε'_A и ε''_K . Точка пересечения, конечно, может и не соответствовать точно прежнему значению I'_{\max} , но если мы принимаем примерно равный смешанный контроль ($\operatorname{tg} \alpha \approx \operatorname{tg} \beta$), то изменение катодной поляризации может соответствовать эквивалентному изменению анодной поляризации. Следовательно макси-



Фиг. 1.



Фиг. 2.

мальная сила тока микроэлемента в этом случае не может измениться сколь-нибудь значительно, и увеличение количества электроположительных примесей в металле, т. е. площади катодных участков, может и не повлиять на работу микроэлементов, т. е. на скорость коррозии. Вероятно, этот случай имеет место для коррозии цинка в растворе HNO_3 высокой концентрации. Как показали опыты И. Л. Розенфельда в нашей лаборатории, модель $\text{Zn}_{\text{анод}}$ — нержавеющая сталь 18/8_{катод} в 5 N растворе HNO_3 обнаруживает смешанный контроль; увеличение как площади анода, так и площади катода повышает силу тока в системе (фиг. 2)*.

Если представить себе систему с полностью анодным контролем, что скорее всего можно ожидать, если, например, площадь анодных участков мала в сравнении с площадью катодов, т. е. $F_A \ll F_K$, а количество окислителя в растворе велико, то дальнейшее увеличение катодной площади может даже уменьшить скорость коррозии, как это следует из диаграммы на фиг. 3. Наши рассуждения принципиально несколько не изменятся, если мы примем во внимание некоторое определенное значение общего сопротивления микроэлемента η , следовательно, I_{\max} будем относить не к точке пересечения, а, не доходя этой точки, к некоторому значению $\varepsilon_K - \varepsilon_A$.

3. Если коррозионная система в окислительных условиях пассивируется, т. е. при достаточно большой плотности микротока наступает полная поляризация системы, то, понятно, увеличение катодной площади

* В 2N HNO_3 кривые изменения силы тока этой пары в зависимости от F_K и F_A приблизительно совпадают.

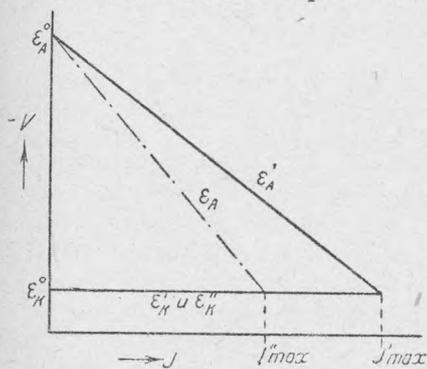
до таких пределов, когда I достигает критической величины, может также привести к полному прекращению коррозии в связи с наступлением пассивного состояния.

4. Другой причиной малого влияния количества примесей в металле на скорость коррозии может быть различный характер катодных участков в случаях коррозии с окислительной и водородной деполяризацией. Примеси в металле, создающие катодные участки при коррозии металла в кислоте, могут и не быть катодами (или не единственными катодами) в окислительных условиях.

Бреннерт (?) предполагает, что обычные примеси в железе, играющие роль катодов и сильно ускоряющие процесс коррозии железа в кислотах, вовсе не являются единственными катодами в случае коррозии железа в нейтральных растворах в присутствии кислорода. В этом случае можно с большим основанием предполагать, что катодной поверхностью является

большая часть защитной окисной пленки на железе (за исключением анодных «слабых» участков — пор).

Таким образом, катодные участки в случае коррозии железа с водородной и кислородной деполяризацией могут быть вовсе не идентичными. Тогда увеличение количества примесей в железе,



Фиг. 3.



Фиг. 4.

сильно повышающее скорость коррозии в кислотах, может почти не сказываться на скорости коррозии в нейтральных растворах в присутствии кислорода воздуха.

5. Томашов предполагает, что причиной малого влияния количества примесей на скорость коррозии с кислородной деполяризацией может быть использование путей диффузии кислорода уже при сравнительно малом количестве примесей.

На фиг. 4 а и б схематически изображено пересечение путей диффузии при увеличении количества примесей. Понятно, что в этом случае увеличение числа катодов не должно влиять на скорость коррозии, так как все возможности усвоения поступающего в систему кислорода нацело используются уже при малом количестве катодных участков.

6. Наконец, немалую роль должны играть в случаях коррозии с окислительной деполяризацией также и вторичные процессы, т. е. взаимодействие между первичными анодными и катодными продуктами, часто связанные с образованием защитных пленок. Эти процессы могут иногда определять общую скорость коррозионного процесса и до известной степени снижать влияние количества катодных участков на поверхности металл—раствор.

7. Таким образом, малое влияние количества катодных примесей в металле на скорость коррозии с окислительной деполяризацией может быть объяснено на основе теории микроэлементов, принимая во внимание: 1) возможность смешанного анодно-катодного контроля процесса или чисто анодного контроля; 2) пассивирование при достижении критической плотности тока микроэлементов; 3) возможность разного характера катодных участков при коррозии с водородной и окислительной деполяризацией;

4) использование путей диффузии окислителя уже при малом количестве катодных участков; 5) влияние вторичных процессов и защитных пленок.

Лаборатория физики металлов
Всесоюзного института авиационных
материалов

Поступило
23 IV 1940

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ D e-l a-R i v e, Ann. de Chim. et de Phys., 43, 425 (1930); T h i e l, ZS. f. Electrochem., 33, 370 (1927); V o n d r a ě k u. I z á k-K r i z k o, Rev. Trav. Chim., 44, 376 (1925). ² C y r, Trans. Am. Electrochem. Soc., 52, 351 (1927). ³ B o u c h e t, C. R., 200, 1535 (1935). ⁴ T a m m a n n u. N e u b e r t, ZS. Anorg. Chem., 201, 242 (1931). ⁵ R i c h a r d s o n, Trans. Electrochem. Soc., 38, 285 (1920). ⁶ E v a n s, Journ. of Franklin Inst., 208, 45 (1929); E v a n s and H o a r, Proc. Roy. Soc., A, 137, 359 (1932); Э в а н с и Х о р, Механизм коррозии металлов, Сб. «Электрохим. теория корр. мет.», стр. 140 (1938); B r o w n a. M e a r s, Trans. Am. Electrochem. Soc., 74, 495 (1938). ⁷ B r e n n e r t, Korros. Metallsch., 252 (1939).