

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Н. А. ШУМИЛОВА и Р. Х. БУРШТЕЙН

ПАССИВАЦИЯ ЖЕЛЕЗА ГАЗООБРАЗНЫМ КИСЛОРОДОМ

(Представлено академиком А. Н. Фрумкинм 29 V 1948)

Еще Фарадеем было установлено, что пассивация металла объясняется образованием окисной пленки на поверхности. Согласно представлениям, развитым на основе этой теории рядом авторов ⁽¹⁾, растворение металла пропорционально доле поверхности, свободной от кислорода. Полная пассивация достигается при полном покрытии поверхности. Данные, полученные Б. В. Эршлером ⁽²⁾ для платинового электрода, свидетельствуют о том, что в этом случае существует экспоненциальная зависимость между скоростью растворения и степенью покрытия поверхности кислородом. В работах Эршлера кислород сажался на поверхности путем анодной поляризации электрода.

В предыдущей нашей работе ⁽³⁾ была впервые исследована зависимость между количеством кислорода, адсорбированным из газовой фазы, и выходом электрохимического процесса*.

В этой работе было показано, что пассивация процесса анодного окисления железа газообразным кислородом в растворе 1,2 N KOH достигается при посадке $4 \cdot 10^{15}$ молекул O_2 на 1 см^2 истинной поверхности. При посадке меньших количеств кислорода, $2 \cdot 10^{15}$ молекул/ см^2 , выход электрохимического процесса остается таким же, как для чистого железа. Таким образом, количество кислорода, соответствующее быстрой стадии адсорбции его на железе и которое соответствует пленке в 6 \AA при расчете на Fe_2O_3 , является недостаточным для анодной пассивации железа.

Наши результаты отличаются от данных Б. Н. Кабанова и Д. И. Лейкис ⁽⁴⁾, полученных при исследовании процесса пассивации железа при анодном его окислении в отсутствие газообразного кислорода. В этой работе было показано, что в разбавленных растворах (0,1 N KOH) процесс образования двухвалентного железа прекращается при пропускании количества электричества, соответствующего доле монослоя. Так как в этих условиях пропущенное количество электричества идет как на образование $Fe(OH)_2$, так и на образование пассивирующего окисла, то количество кислорода, которое вызывает пассивацию электрода, должно быть еще значительно меньше.

В связи с результатами, полученными в ⁽⁴⁾, представляло интерес выяснить, как происходит процесс анодной пассивации железа в разбавленных растворах при предварительном воздействии газообразного кислорода. Представляло интерес также выяснить влияние темпера-

* Выходом электрохимического процесса мы будем называть количество электричества, которое расходуется при анодной поляризации на процесс образования $Fe(OH)_2$ до момента прекращения его вследствие пассивации.

туры, при которой происходит процесс адсорбции и анодного окисления, на выход электрохимического процесса, так как из работ, проведенных по железному электроду щелочного аккумулятора, известно, что пассивация электрода при низких температурах наступает значительно быстрее, чем при более высокой температуре (5).

Методика наших опытов принципиально не отличалась от методики, примененной нами ранее. В этой работе были введены лишь некоторые усовершенствования, которые заключались в том, что обезгаживание железа производилось при температуре 800°C ; это достигалось тем, что часть прибора, в которой находилось железо, была сделана из кварца, соединенного при помощи переходных стекол с остальной частью прибора, сделанной из стекла. Для предохранения

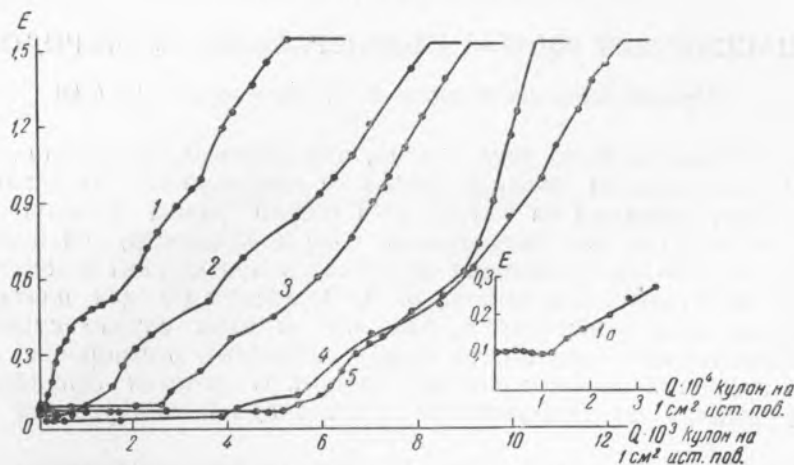


Рис. 1

от газа, который мог бы продиффундировать через кварц при высокой температуре из атмосферы, та часть прибора, в которой происходил нагрев железа, была снабжена рубашкой, которая откачивалась до высокого вакуума.

Прибор откачивался до $1 \cdot 10^{-6}$ мм, затем железо восстанавливалось водородом при 600°C и снова обезгаживалось при 800°C . После этого на железе адсорбировалось определенное количество кислорода, прибор отпаивался от установки и подводился ток анодной поляризации. Встряхиванием прибора ломалась ампула с обезгаженной жидкостью, имевшаяся в приборе, и измерялась зависимость между потенциалом и количеством пропущенного электричества. При исследовании влияния адсорбированного на железе кислорода на выход процесса анодного окисления в $0,1\text{ N}$ растворе при 20° были получены результаты, приведенные на рис. 1. Поляризация электрода производилась током $5,3 \cdot 10^{-7}$ А на 1 см^2 истинной поверхности. На рис. 1 на оси абсцисс отложено количество электричества, а на оси ординат — потенциал электрода. Кривая 1 соответствует анодной поляризации чистого железа, 2, 3, 4 и 5 — аналогичные кривые для железа, на поверхности которого адсорбировано, соответственно, $0,45 \cdot 10^{15}$, $0,85 \cdot 10^{15}$, $1,24 \cdot 10^{15}$ и $1,76 \cdot 10^{15}$ молекул на 1 см^2 истинной поверхности.

Начальная часть кривой 1 изображена на этом же рисунке в другом масштабе (1а) — здесь ход кривой виден более отчетливо.

Как видно из этих данных, количество электричества, которое идет на образование двухвалентного железа (первая задержка), в случае чистого железа равно $0,11 \cdot 10^{-3}$ кулон, что соответствует $0,1$ мо-

нослоя, считая 1 атом кислорода на 1 атом железа. При адсорбции, равной $1,7 \cdot 10^{15}$ молекул кислорода, выход электрического процесса соответствует $5,4 \cdot 10^{-3}$ кулон, или 5,4 слоя.

Зависимость между количеством адсорбированного кислорода и выходом электрохимического процесса изображена на рис. 2.

Из приведенных данных видно, что небольшие количества адсорбированного кислорода значительно увеличивают выхода электрохимического процесса (в 50 раз), и лишь при посадке, соответствующей $3,6 \cdot 10^{15}$ молекул на 1 см^2 , достигается полная пассивация.

В опытах, проведенных в растворах $1,2 \text{ N KOH}$, описанных ранее, $2 \cdot 10^{15}$ молекул кислорода не изменяют выхода электрохимического процесса. Имеется ли в крепких растворах активация железа подоб-

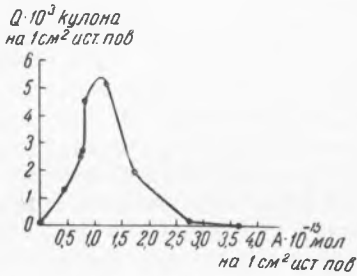


Рис. 2

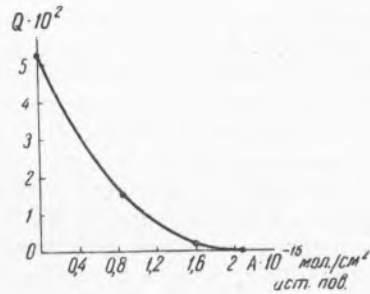


Рис. 3

но той, которая наблюдается в более слабых растворах, пока неизвестно, так как влияние меньших количеств адсорбированного кислорода в растворах большой концентрации еще не было исследовано. Для полной пассивации железного электрода требуется одно и то же количество кислорода, независимо от концентрации раствора.

Иначе протекает процесс анодного окисления железа при низких температурах. В этих опытах как адсорбция кислорода, так и процесс анодного окисления проводились при -15° в растворе 3 N KOH .

Результаты опытов при -15° приведены на рис. 3, где на оси абсцисс отложены количества предварительно адсорбированного кислорода, а на оси ординат — выход электрохимического процесса. Из этих данных видно, что по мере увеличения количества адсорбированного кислорода выход электрического процесса постепенно падает. При адсорбции, равной $0,86 \cdot 10^{15}$ молекул на 1 см^2 , выход электрохимического процесса уменьшается в 3,4 раза, и полная пассивация достигается при посадке $1,7 \cdot 10^{15}$ молекул на 1 см^2 .

Полученные результаты позволяют сделать ряд выводов, представляющих интерес для понимания процесса пассивации железа.

В работе (3) для объяснения того факта, что адсорбция кислорода в количествах, соответствующих $2 \cdot 10^{15}$ молекул на 1 см^2 , не влияет на выход электрохимического процесса, было высказано предположение, что окисная пленка снимается с поверхности благодаря одновременно протекающему процессу саморастворения железа. На основании данных, приведенных в настоящей работе, это предположение следует считать неправильным. Действительно, пассивация железа в отсутствие кислорода в растворе $0,1 \text{ N KOH}$ наступает при пропускании количества электричества, равного $0,11 \cdot 10^3$ кул/см². Количество железа, которое могло бы при этом раствориться, не может превышать $3 \cdot 10^{14}$ атомов железа. Таким образом, окисная пленка, соответствующая $2 \cdot 10^{15}$ молекул на 1 см^2 , в этих условиях безусловно не могла бы раствориться.

Объяснение различного характера пассивации железа газообразным кислородом и пассивации при анодном окислении следует, повидимому, искать в различном механизме обоих процессов.

В работе Р. Х. Бурштейн и С. Д. Суrowой⁽⁶⁾, в которой исследовалось влияние адсорбированного на железе кислорода на контактную разность потенциалов, было показано, что небольшие количества адсорбированного на железе кислорода уменьшают работу выхода электрона. После адсорбции некоторого количества кислорода работа выхода начинает возрастать. Эти опыты были сделаны при 100°. Для объяснения уменьшения работы выхода в присутствии адсорбированного кислорода было высказано предположение о подползании кислорода под верхний слой металла. При низких температурах (—100°) небольшие количества адсорбированного кислорода увеличивают работу выхода. Хотя данные, приведенные в работе Р. Х. Бурштейн и С. Д. Суrowой, были получены в несколько других температурных условиях, чем в нашей работе, однако если предположить, что переход адсорбированного кислорода из состояния, в котором он уменьшает работу выхода, в состояние, в котором он увеличивает работу выхода, лежит между +20° и —15°, то полученные результаты позволяют установить связь между влиянием адсорбированного кислорода на пассивацию и на работу выхода электрона в том смысле, что пассивирующее действие оказывает находящийся на поверхности кислород, если он повышает работу выхода электрона. Уменьшение работы выхода, повидимому, приводит к увеличению выхода электрохимического процесса. Предположение это, однако, нуждается еще в дополнительной проверке и уточнении.

В литературе, посвященной теории пассивности, обычно принималось, что пассивация металлов не зависит от способа посадки кислорода, в частности, от того, производится ли пассивация металла газообразным кислородом или кислородом, посаженным в процессе анодного окисления.

Приведенные выше данные свидетельствуют о том, что механизм пассивации железа газообразным кислородом отличен от механизма пассивации железа при анодном окислении. Действительно, пассивация процесса анодного окисления железа в некоторых случаях (разбавленная щелочь) достигается при адсорбции кислорода в количествах, соответствующих долям монослоя, в то время как пассивация газообразным кислородом наступает при адсорбции, соответствующей нескольким слоям. Небольшие же количества адсорбированного кислорода значительно активируют поверхность. Причина этого различия связана, быть может, с тем, что кислород, адсорбированный из газовой фазы, по своим свойствам отличен от кислорода, адсорбированного на поверхности при анодной поляризации. В последнем случае адсорбция кислорода, возможно, приводит к увеличению работы выхода электрона. В дальнейшем следует по возможности сблизить температурные условия поляризационных опытов и опытов, в которых исследовалось изменение работы выхода.

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

Поступило
25 V 1948

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Ю. Эванс, Коррозия металлов, 1941. ² Б. В. Эршлер, ЖФХ, 18, 131 (1944).
³ Р. Х. Бурштейн, Н. А. Шумилова и К. А. Гольберг, ЖФХ, 20, 789 (1946).
⁴ Б. Н. Кабанов и Д. И. Лейкис, ДАН, 58, 1635 (1947). ⁵ Е. Е. Калмыкова и С. Д. Левина, ЖФХ, 21, 325 (1947). ⁶ Р. Х. Бурштейн и С. Д. Суrowа, ДАН, 61, № 1 (1948).