

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Н. Д. ТОМАШОВ, Г. П. СИНЕЛЬЩИКОВА и М. А. ВЕДЕНЕЕВА

**АНОДНЫЕ И КАТОДНЫЕ ПОЛЯРИЗАЦИОННЫЕ КРИВЫЕ
ДЛЯ ЖЕЛЕЗА И МЕДИ В РАСТВОРАХ СУЛЬФАТА
С ДОБАВКАМИ ОКИСЛИТЕЛЕЙ**

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 9 VI 1948)

В последнее время уделяется, и вполне заслуженно, большое внимание исследованию и анализу поляризационных кривых в целях изучения механизма коррозии различных металлов и сплавов в тех или иных практически интересных условиях. Можно указать на ряд советских работ, особенно это относится к исследованиям, выполненным в школах А. Н. Фрумкина и Г. В. Акимова, в которых этот метод позволил установить новые закономерности в области изучения коррозии металлов.

Здесь мы излагаем некоторые полученные нами результаты по исследованию поляризационных кривых для меди и железа. Эти исследования, поставленные нами с целью выяснения механизма коррозии медистых сталей, позволили, кроме того, сделать некоторые наблюдения над электродными процессами на железном и медном электродах, представляющие самостоятельный интерес.

Опыты проводились в растворах 0,5 и 0,01*N* NaCl и Na₂SO₄, а также в 0,01*N* растворе Na₂SO₄ с добавками перекиси водорода 0,005; 0,01; 0,1 и 0,5*N* (по окислительному эквиваленту, равному 17) и добавками бихромата калия 0,01; 0,02 и 0,2*N* (принимая окислительный эквивалент K₂Cr₂O₇ равным 49).

Снятие поляризационных кривых производилось на обычной потенциометрической установке. Потенциалы измерялись (и даны во всех диаграммах) по отношению к 1*N* каломельному электроду; его потенциал по отношению к нормальному водородному равен +0,288 V. Катодная кривая снималась только для меди (электролитическая медь), анодная для железа (железо армко). Регистрирующий замер потенциала производился после 10-минутной выдержки электрода при каждой плотности тока.

Образцы армировались в стеклянный держатель, как это указано в одной из наших работ (1), так что они могли быть вновь перешлифованы для проведения повторных опытов поляризации. После шлифовки на тонкой наждачной бархатной бумаге образцы тщательно промывались водой и высушивались сначала фильтровальной бумагой, а затем выдерживались в эксикаторе (над CaCl₂) в течение около 2 час. Рабочая поверхность образцов 2 см².

На рис. 1 приведены анодные поляризационные кривые для железа в растворах Na₂SO₄ и NaCl. Анодная кривая для прямого хода показывает интересную аномалию, еще не отмеченную в литературе по коррозии: с увеличением плотности анодного тока потенциал

анода разблагораживается (т. е. изменяется в катодную сторону!). Обратный ход кривой или повторная анодная поляризация дают обычную для анодной кривой зависимость потенциала от плотности тока.

Такой ход кривых указывает, что:

1) Блестящая поверхность железа после указанной выше подготовки оказывается пассивной (защитная пленка).

2) Пассивная пленка на железе разрушается при анодной поляризации в растворах, содержащих хлор-ион или сульфат-ион.

Такой аномальный ход анодных кривых позволяет предполагать, что для железа в указанных условиях коррозии должен наблюдаться отрицательный дифференц-эффект⁽¹⁾, т. е. увеличение скорости саморастворения при увеличении анодного тока.

Характерные анодные поляризационные кривые (для Fe) получились в растворе сульфата (0,01 N) при добавке в него окислителей: перекиси водорода и бихромата калия. Очень малая добавка перекиси водорода не пассивирует железа, скорее даже несколько его активирует

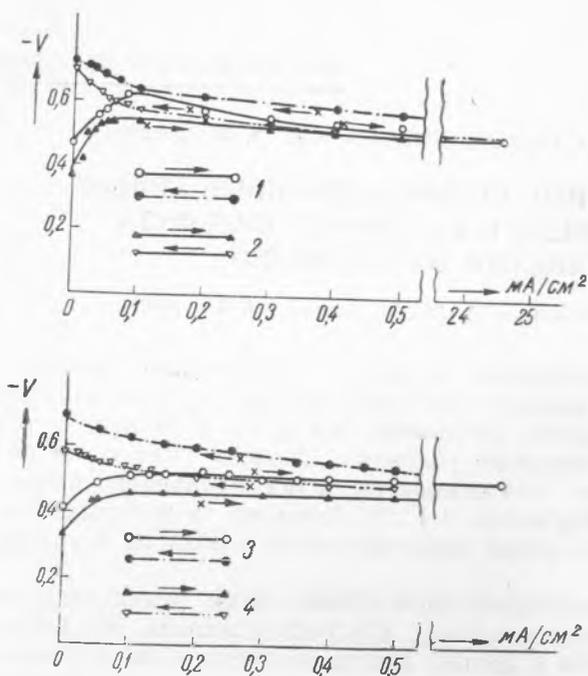


Рис. 1. Кривые анодной поляризации железа в растворах NaCl и Na_2SO_4 . 1 — 0,5 N Na_2SO_4 ; 2 — 0,01 N Na_2SO_4 ; 3 — 0,5 N NaCl ; 4 — 0,01 N NaCl .

вирует (очевидно, благодаря развитию коррозионного процесса). Так например, при добавке 0,005 N начальный и конечный потенциалы железа несколько более отрицательны (рис. 2).

Кривая, в общем, имеет еще такой же вид, что и без добавки перекиси водорода. Так же имеется аномальное изменение потенциала при прямом ходе кривой, указывающее на разрушение пассивной пленки при анодной поляризации. Аналогичную кривую дают и более значительные добавки перекиси водорода (0,01 и 0,1 N). Однако при добавке H_2O_2 до 0,01 N начальный потенциал железа уже положительнее, чем начальный потенциал железа без добавки перекиси водорода, а при добавке H_2O_2 до 0,1 N уже не наблюдается подъема кривой при обратном ходе, что указывает на некоторое пассивирование по мере уменьшения анодного тока.

При достаточно большой добавке перекиси водорода (0,5 N) начальный потенциал железа уже сильно положительнее (около нуля по каломельному электроду, или $+0,288$ V по водородному). Увеличение анодного тока при этом не вызывает заметной активации электрода. Это указывает на то, что при достаточном увеличении содержания окислителя (если концентрация разрушающих пассивность анионов невелика) железо пассивируется и может работать устойчиво-пассивным анодом.

На анодную кривую в 0,01 N Na_2SO_4 (для Fe) добавки хромата влияют аналогично перекиси водорода, однако пассивирующее воз-

действие оказывается более эффективным, чем у перекиси водорода (рис. 3). Самая малая добавка хромата (0,01 N) дает еще небольшой начальный участок аномального вида анодной кривой, но уже большие добавки вызывают сильное пассивирование железа, устойчивое при анодной поляризации.

Катодные кривые*, снятые на меди, показали четкий порог предельного диффузионного тока (вертикальный ход кривых в средней части), причем, как и следует ожидать, предельный диффузионный ток, оказывается, имеет величину, пропорциональную количеству добавленного окислителя. Первая добавка H_2O_2 в количестве 0,005 N дает увеличение предельного диффузионного тока по сравнению с воздушно-аэрированным раствором приблизительно в 5 раз. Эта величина вполне соответствует увеличению эквивалентной концентрации окислителя в растворе, которая для воздушно-аэрируемых растворов равна (за счет растворенного кислорода) около 0,001 N.

Исследование катодных поляризационных кривых показало, что добавление перекиси водорода, так же как и увеличение скорости подвода кислорода⁽¹⁾ к катоду, увеличивает эффективность работы катода, т. е. перекись водорода является хорошим катодным деполаризатором, аналогичным по своему действию кислороду воздуха (при равных эквивалентных концентрациях).

При использовании в качестве окислителя хромата катодные кривые (для Cu) несколько неожиданным образом оказались почти независимыми от добавок $K_2Cr_2O_7$. Вид поляризационных кривых показывает, что в исследованных условиях (обследованная область потенциалов, Cu-катод) бихромат не является катодным деполаризатором и, следовательно, не будет стимулировать эффективность работы локального катода.

Таким образом, бихромат как окислитель по своему коррозионному действию не аналогичен кислороду или перекиси водорода. На анодный процесс (Fe) бихромат оказывает сильное пассивирующее действие, в то время как на деполаризацию катода (Cu), в отличие от H_2O_2 или O_2 , не оказывает заметного стимулирующего воздействия. Повидимому, это определяется высоким перенапряжением процесса катодного восстановления хромата в данных условиях, так как из известной величины окислительного потенциала иона хромата (+0,56 V для нейтрального раствора) нельзя было предположить отсутствие

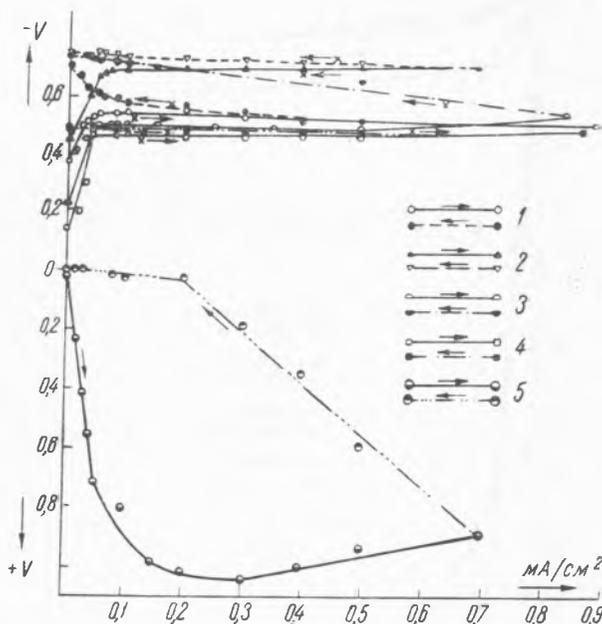


Рис. 2. Кривые анодной поляризации железа в 0,01 N растворе $Na_2SO_4 + H_2O_2$. 1 — 0,01N Na_2SO_4 ; 2 — 0,01N $Na_2SO_4 + 0,005N H_2O_2$; 3 — 0,01N $Na_2SO_4 + 0,01N H_2O_2$; 4 — 0,01N $Na_2SO_4 + 0,1N H_2O_2$; 5 — 0,01N $Na_2SO_4 + 0,5N H_2O_2$.

* Они здесь не приводятся за недостатком места.

восстановления бихромата на катоде. Высокую активность хромата как анодного пассиватора, повидимому, надо связать с адсорбцией хромата на металле, в данном случае на железе.

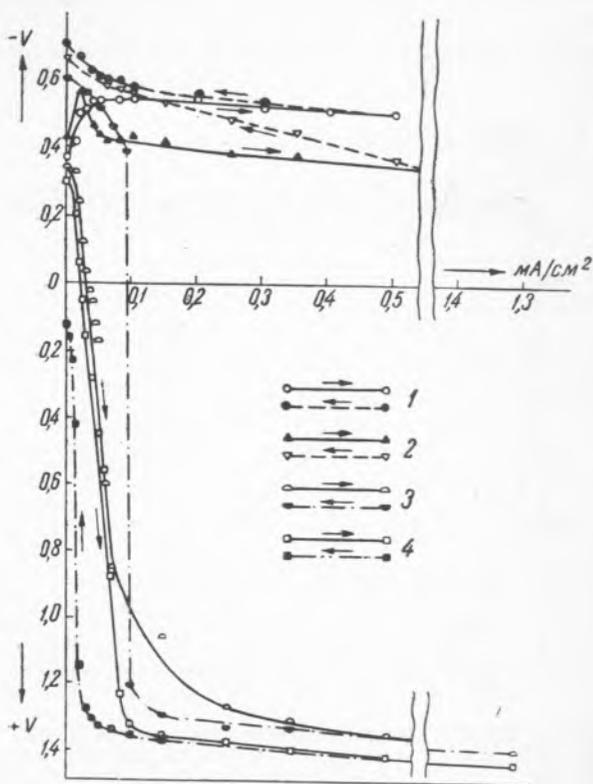


Рис. 3. Кривые анодной поляризации железа в растворах $0,01 N Na_2SO_4 + K_2Cr_2O_7$. 1 — $0,01 N Na_2SO_4$; 2 — $0,01 N Na_2SO_4 + 0,01 N K_2Cr_2O_7$; 3 — $0,01 N Na_2SO_4 + 0,02 N K_2Cr_2O_7$; 4 — $0,01 N Na_2SO_4 + 0,2 N K_2Cr_2O_7$

скорости подвода окислителя (или при увеличении площади катода) локальный ток пары Fe—Cu будет возрастать вследствие уменьшения поляризации катода, затем при достижении некоторой, определенной для данных условий опыта, плотности тока, вследствие наступления явления анодной пассивности эффективность работы пары будет резко снижаться.

Лаборатория коррозии
Московского института стали
им. И. В. Сталина

Поступило
4 V 1948

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Н. Д. Томашов, Коррозия металлов с кислородной деполаризацией, изд. АН СССР, 1947. ² R. Кремманн и R. Мюллер, Elektromotorische Kräfte, Elektrolyse und Polarisation, Leipzig, 1931.