

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. Я. ШАТАЛОВ

**О ВЛИЯНИИ pH НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ
МЕТАЛЛОВ И ИХ КОРРОЗИОННУЮ СТОЙКОСТЬ**

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 16 VII 1952)

В обширной литературе о необратимых потенциалах и коррозии металлов известна лишь одна работа Г. В. Акимова и И. Л. Розенфельда (1), в которой данные относительно влияния концентрации водородных ионов были подвергнуты систематическому разбору. Концентрация водородных ионов является наиболее существенным фактором электрохимического и коррозионного поведения металлов. Это проявляется в характерных особенностях кривых потенциал — pH и коррозия — pH у каждого металла. Вместе с тем, форма кривых $E - pH$ и $K - pH$ зависит от присутствия посторонних ионов, как это было найдено, в частности, на примере меди и свинца (2). С целью систематического изучения влияния pH на электродный потенциал и коррозию металлов, мы приняли во внимание роль коррозионно-активных посторонних ионов, преимущественно хлор-ионов. Нами были проведены измерения электродных потенциалов 12 металлов: Ag и Cu; Mg, Zr и Cd; Al; Pb и Sn; Bi; Mo и W; Mn в растворах с различным pH и концентрацией хлор-ионов. Добавка последних составляла 0,001; 0,01; 0,1 и 1,0 N. В качестве буферных растворов использовались смеси Бриттона (3), охватывающие интервал в 10 единиц pH при употреблении одних и тех же анионов. В круг измерений были включены, кроме того, незабуференные растворы типа $NaX + HX$, $NaX + NaOH$, где $X = Cl^-$; SO_4^{2-} ; NO_3^- , с постоянной общей концентрацией анионов. Одновременно были произведены прямым весовым или объемным методом коррозионные испытания.

Результаты электрохимических измерений и определений коррозионных потерь представлены на рис. 1.

Применяя различные добавки хлор-ионов, мы получали для каждого металла несколько кривых $E - pH$, образующих область необратимых потенциалов. Ее границами служат кривые $E - pH$ для максимального и минимального содержания хлор-ионов. На рис. 1 области необратимых потенциалов заштрихованы. Положение области необратимых потенциалов и самая ее форма для каждого металла индивидуальны, но тем не менее удается наметить пять характерных типов таких областей. Опытом подобной классификации является рис. 2.

В простейшем случае у Mo и W область необратимых потенциалов представляет узкую полосу, обладающую в среднем наклоном 0,035—0,045 в на единицу pH. Хлор-ионы оказывают лишь небольшое и нерегулярное воздействие на потенциалы молибдена и вольфрама в буферном растворе. Сходное поведение наблюдалось у висмута, хотя в нейтральной области на всех его кривых $E - pH$ неизменно появлялся

горизонтальный порог. В кислых и щелочных растворах потенциалы Вi-электрода были также связаны простым отношением с рН. Дальнейшее развитие того же самого типа области необратимых потенциа-

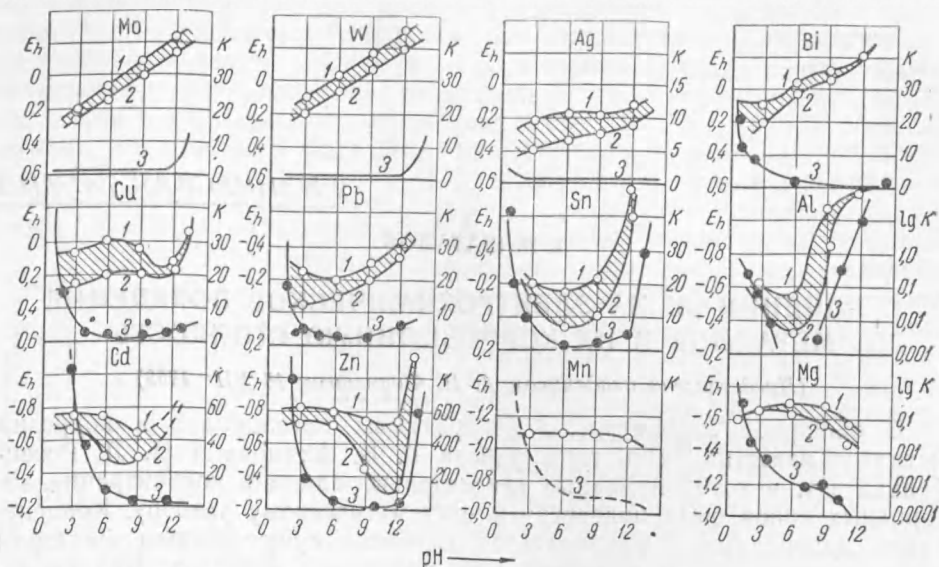


Рис. 1. Область необратимых электродных потенциалов металлов и кривые коррозии. Кружками обозначены электродные потенциалы. Кривые 1 относятся к 1,0 N, 2 — к 0,01 N по хлор-иону растворам. 3 — кривые коррозии, выраженной повсюду, кроме Al, Mg и Mn, в мг/дм² в день. Коррозионная стойкость Ag приведена по данным (4); кривая коррозии Cu — согласно (5); для Zn — согласно (6); для Mg — согласно (7). Коррозия Mg выражена в см³H₂/см² в час, коррозия Al — в мг/дм² в час. Для Mn показан ориентировочный ход кривой коррозии по измерениям силы тока пары Mn — Pt

лов мы находим у серебра. Судя по большому различию между растворимостью AgCl и Ag₂O, можно думать, что потенциалы Ag-электрода будут независимы от рН вплоть до наиболее крепких щелочных растворов. В таком случае область необратимых потенциалов серебра расположится между двумя прямыми, параллельными оси абсцисс; в действительности поведение серебра в буферных растворах хлоридов иное. По мере повышения рН происходит разблагораживание потенциалов серебра еще задолго до того, когда теоретически возможен переход от Ag/Cl'-электрода к Ag/OH'-электроду. Вследствие этого зависимость потенциалов серебра от рН приближалась к линейной, особенно при малом содержании хлоридов. При высокой концентрации хлоридов кривые $E - pH$ серебра обнаруживают большое сходство с подобными кривыми Вi-электрода.

По сравнению с этим Cu отличается сложной формой области необратимых потенциалов, поскольку сами кривые $E - pH$, ее образующие, складываются из 5 ветвей. Это свидетельствует об одновременном

влиянии нескольких потенциал-определяющих факторов, к числу которых принадлежит образование труднорастворимых или комплексных соединений, влияние защитных пленок и т. д.

Форму области необратимых потенциалов, отнесенную к III и IV типу в нейтральных и щелочных растворах, определяют одни и те же факторы. В нейтральных средах проявляется защитное действие окисной пленки, выраженное тем сильнее, чем ниже концентрация хлор-ионов. Разблагораживание в щелочных растворах является результатом амфотерных свойств гидроокиси у этих металлов. В кислых растворах Zn и Cd существенно отличаются от Al, Sn и Pb тем, что потенциалы первых сохраняют постоянные значения в довольно широкой области pH, тогда как у вторых наблюдается постепенное облагораживание.

К V типу отнесены Mg и Mn — металлы, отличающиеся высокими отрицательными значениями потенциала и тем, что последние сравнительно мало зависят от концентрации хлор-ионов и даже от pH. Некоторое облагораживание можно было заметить только в крайних кислых и щелочных растворах.

Классификация кривых коррозия — pH не отличается от таковой Г. В. Акимов и И. Л. Розенфельда. Однако для Mo и W пришлось ввести новый тип кривых, характеризующихся подъемом в щелочных средах, когда $\text{pH} > 13$. В этом они противоположны Ag и Bi, обладающими более высокой коррозией при отрицательных pH. На всем остальном протяжении шкалы pH все 4 металла вполне устойчивы. Что касается до влияния хлор-ионов, то в случае кривых K — pH оно обычно не принимало таких четко выраженных форм, как для кривых E — pH. В этом отношении представляет интерес пример Al: ветви его кривых K — pH, сближаясь между собой, свидетельствуют о вполне закономерном сужении границ полной коррозионной стойкости по мере того, как возрастает концентрация хлор-ионов в растворе.

Между поведением электродных потенциалов металлов и их коррозионной стойкостью нельзя установить простого соответствия. В результате этого один и тот же металл очень часто обладает разными типами кривых потенциал — pH и коррозия — pH.

Поступило
7 VII 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Г. В. Акимов, И. Л. Розенфельд, Сборн. Исследования в области электрохимического и коррозионного поведения металлов и сплавов, 1950, стр. 201.
² А. Я. Шаталов, Тр. ВГУ, 23, 75, 81 (1952). ³ Х. Бриттон, Водородные ионы, 1936. ⁴ Н. Н. Uhlig, The Corrosion, Handbook, N. Y., 1948, стр. 318.
⁵ Г. В. Акимов, И. Л. Розенфельд, ЖФХ, 14, 1485 (1940). ⁶ В. Е. Roetheli, G. L. Cox, W. B. Littreal, Metals and Alloys, 3, 73 (1932). ⁷ Г. В. Акимов, А. И. Глухова, ДАН, 49, 197 (1945).