

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Н. Д. ТОМАШОВ

РАСЧЕТ СТЕПЕНИ ПАССИВНОСТИ КОРРОДИРУЮЩЕГО МЕТАЛЛА

(Представлено академиком С. И. Вольфовичем 28 XI 1952)

Явление пассивности металлов, впервые открытое М. В. Ломоносовым в 1743 г. (1), в дальнейшем служило объектом широких и разносторонних исследований как в нашей стране, так и за рубежом (2-7, 10, 12-15). Однако, несмотря на всю важность явления пассивности в процессах коррозии и защиты металлов, до последнего времени не предложено объективного количественного метода оценки пассивного состояния. Характерно, что даже определение самого понятия пассивность, при всей, казалось бы, очевидности этого термина, страдает большой неопределенностью и существенным отличием у различных авторов.

Неопределенность формулировок явления коррозионной пассивности зависит от того, что в настоящее время пассивность уже не является синонимом термина коррозионная устойчивость, как это вытекало бы из чисто филологических соображений, но применяется лишь к частному случаю коррозионной устойчивости вполне определенного вида. Отсутствие четких представлений о том, какие причины торможения коррозионного процесса следует считать ответственными за появление пассивности, порождает и неопределенность самого термина пассивность металлов.

На основании современной электрохимической теории коррозии металлов, развитие которой заложено в основном в нашей стране в значительной мере благодаря трудам Г. В. Акимова и его школы (6-12), считается, что три основных фактора ответственны за установление той или иной скорости электрохимического процесса коррозии: торможение анодного процесса, торможение катодного процесса и омическое сопротивление коррозионных электрохимических элементов.

При настоящем уровне знаний мы уже не можем удовлетвориться простой констатацией факта уменьшения скорости коррозионного процесса. Мы отличаем и должны отличать (ибо это имеет важное практическое значение для рациональной разработки наиболее эффективных мер противокоррозионной защиты) случаи уменьшения скорости коррозионного процесса через анодное торможение, катодное торможение или омическое сопротивление.

В ряде случаев, как, например, при легировании железа хромом, при увеличении концентрации окислителей в водных растворах (HNO_3 , NaNO_3 , NaNO_2 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и др.), в которых протекает коррозия железа, а также при наложении анодной поляризации на железный электрод наблюдается заметное, иногда достаточно резкое снижение скорости коррозии, вызванное торможением анодного процесса. Во всех этих случаях характерно заметное облагораживание электрохимического потенциала коррозионной системы. Именно эти случаи возникновения повышенной устойчивости и принято рассматривать как торможение коррозии, связанное с установлением той или иной степени пассивного состояния.

На основе анализа известных случаев пассивности нам кажется, что наиболее рациональным определением пассивного состояния будет следующее: пассивность — это состояние повышенной устойчивости металла или сплава (в условиях, когда с термодинамической точки зрения они являются вполне реакционноспособными), вызванное торможением анодного процесса.

Исходя из этого определения, очевидно, что далеко не всякая окисная пленка вызывает пассивное состояние. Возникновение пассивного состояния связано с возможностью образования нерастворимых продуктов

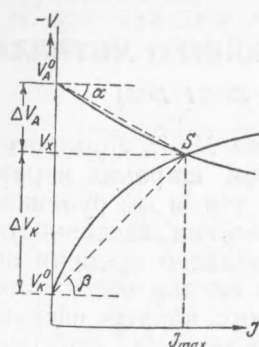


Рис. 1

коррозии — пленок непосредственно на анодных участках при протекании на них анодного процесса. Только такие защитные пленки будут избирательно тормозить анодный процесс и, следовательно, являться в полной мере пассивирующими пленками. Можно полагать, что в ряде случаев, помимо пленок, имеющих толщину во много десятков или сотен атомных слоев, торможение анодного процесса, т. е. появление пассивности, могут вызывать также и более тонкие, мономолекулярные адсорбционные защитные слои кислорода, окислителя или других веществ (возникновение так называемой адсорбционной пассивности) (12-16). На основании данного определения пассивности металлов воз-

можно провести количественный расчет степени пассивного состояния.

Под величиной торможения анодного процесса при данной плотности анодного тока (I') мы понимаем величину смещения потенциала в положительную сторону по сравнению с начальным потенциалом анодного процесса без наложения тока (ΔV_A , рис. 1). Степенью торможения анодного процесса (т. е. торможением на единицу увеличения плотности тока), тогда можно назвать среднюю анодную поляризуемость, т. е. отношение $\Delta V_A/I' = \text{tg } \alpha$, где угол α — наклон прямой, соединяющей начальное значение потенциала анода V_A^0 с точкой x , определяемой установившимся при коррозионном токе I' потенциалом анода V_x^* .

Изложенная выше трактовка пассивности позволяет количественно сравнить степень пассивности двух металлов в данных условиях коррозии или изменение степени пассивности одного металла при изменении условий его коррозии по изменению величины $\text{tg } \alpha$. При условии постоянства других контролирующих факторов (катодного и омического) степень пассивного состояния будет однозначно определять и коррозионную устойчивость.

Для определения величины $\text{tg } \alpha$ и, следовательно, для количественного суждения о степени пассивного состояния необходимо знать поляризационную диаграмму коррозионной системы в данных условиях. Однако для случаев, когда омическое сопротивление коррозионного элемента может быть принято близким к нулю, можно предложить более упрощенное, приближенное суждение о степени пассивного состояния, исходя только из известного V_x . То, что омическое сопротивление при коррозии металлов и сплавов, даже в растворах со сравнительно небольшой электропроводностью, не оказывает заметного влияния на работу коррозионных микроэлементов, в настоящее время является достаточно обоснованным (10, 16).

Из приведенной поляризационной диаграммы коррозии на рис. 1 очевидно, что анодная поляризуемость: $\text{tg } \alpha = \Delta V_A/I'$ и катодная поляризуемость: $\text{tg } \beta = \Delta V_K/I'$. Из этих двух уравнений можем для анодной

* О построении поляризационных диаграмм коррозии и их значении в трактовке процессов коррозии см. (6, 7, 9-11).

поляризуемости также написать: $\operatorname{tg} \alpha = \frac{\Delta V_A}{\Delta V_K} \operatorname{tg} \beta$. Отсюда для тех случаев, когда изменение поляризуемости катода сравнительно невелико, т. е. когда с некоторым допущением можно предположить $\operatorname{tg} \beta$ постоянным, суждение об анодной поляризуемости ($\operatorname{tg} \alpha$) и в нашем понимании, следовательно, о степени пассивного состояния можно приближенно сделать по величине соотношения $\Delta V_A/\Delta V_K$.

Для ориентировочных расчетов можно предположить малую изменимость катодной поляризации по сравнению с анодной при переходе от одного металла к другому при постоянных условиях коррозии. В этом случае мы получаем быстрый и удобный метод (поскольку исключена необходимость количественного определения коррозионного тока) для качественного, относительного суждения о степени пассивного состояния различных металлов в данных условиях коррозии.

Для иллюстрации возможности подобной оценки пассивности определим соотношение анодного и катодного контроля, а следовательно, и степень пассивного состояния для некоторых случаев коррозии. Рассмотрим, например, случаи коррозии различных металлов в 0,5 N растворе NaCl в условиях свободной воздушной аэрации раствора, представляющие наиболее общий интерес.

Стационарные потенциалы коррозии неоднократно измерялись различными авторами. В табл. 1 приведены потенциалы коррозии некоторых металлов в 0,5 N NaCl, главным образом по данным Г. В. Акимова и Г. Б. Кларк (?¹²). Начальным потенциалом катодного процесса V_K^0 , считая этот процесс за ионизацию кислорода, можно принять потенциал равновесного кислородного электрода, который для нейтрального раствора (рН 7) и воздушной газовой среды (парциальное давление кислорода равно $1/3$ атмосферы) будет равен + 0,8 в. При коррозии с водородной деполяризацией за V_K^0 нужно принять равновесный потенциал водородного электрода при данном рН раствора. В случае проведения более точных расчетов необходимо взять V_K^0 для тех значений рН, которые устанавливаются в результате протекания коррозионного процесса для каждого металла.

В качестве потенциала анодного процесса V_A^0 мы принимаем равновесный потенциал рассматриваемого металла для устанавливающейся в данном растворе концентрации его собственных ионов. Концентрация ионов металла в растворе, а также и устанавливающаяся значенная рН раствора могут быть рассчитаны на основании констант равновесия соответствующих коррозионных реакций. Можно в первом приближении для вычисления V_A^0 задаться какой-то одной общей концентрацией ионов, например положить ее равной 0,001 N. Результаты подобных расчетов, проведенных для 11 различных металлов, даны в табл. 1.

Если расположить рассматриваемые металлы по степени уменьшения анодного контроля коррозионного процесса, то получим характерный ряд:



Этот ряд одновременно показывает уменьшение степени пассивного состояния металлов в выбранных условиях коррозии. Ряд пассивности не будет характеризовать общую коррозионную устойчивость, но только степень повышения коррозионной устойчивости, определяемой торможением анодного процесса, т. е. возникновением пассивного состояния.

Медь и цинк достаточно устойчивы в данных условиях, но эта устойчивость определяется другими причинами (термодинамической устойчивостью, торможением катодного процесса). Магний, наоборот, несмотря на высокую степень пассивности, большую, чем, у железа

и никеля, все же достаточно быстро корродирует вследствие его большой химической активности. Заметная степень пассивности магния

Таблица 1

Равновесные (для 0,001 *N* концентрации собственных ионов) V_A° и стационарные V_x потенциалы некоторых металлов (по отношению к нормальному водородному электроду) и соотношение анодного и катодного контроля $\Delta V_A/\Delta V_K$ при коррозии указанных металлов в растворе 0,5 *N* NaCl

Металлы	V_A°	V_x	$V_x - V_A^\circ$	$V_K^\circ - V_x$	$\Delta V_A/\Delta V_K$
Mg	-2,398	-1,401	0,997	2,20	0,45
Be	-1,758	-0,764	0,994	1,56	0,63
Al	-1,757	-0,571	1,186	1,37	0,86
Mn	-1,108	-1,00	0,108	1,80	0,66
Zn	-0,818	-0,782	0,036	1,58	0,023
Cr	-0,797	-0,169	0,688	0,91	0,76
Fe	-0,498	-0,30	0,198	1,10	0,19
Co	-0,338	-0,144	0,194	0,94	0,21
Ni	-0,308	-0,067	0,301	0,81	0,37
Mo	-0,26	+0,10	0,36	0,69	0,52
Cu	+0,282	+0,058	-0,224*	0,74	-0,36*

* Для Cu потенциал коррозии более отрицателен, чем равновесный потенциал этого металла для 0,001 *N* концентрации собственных ионов. Это с несомненностью показывает, что истинная концентрация собственных ионов для меди при коррозии в растворе, вследствие весьма малой растворимости получаемых продуктов коррозии, должна быть взята гораздо меньше, чем 0,001 *N*. Более точный расчет концентрации собственных ионов подобных металлов при коррозии вполне возможен. Упрощая, можно принять полное отсутствие анодной поляризации для меди, т. е. положить степень анодного контроля при коррозии меди в NaCl близкой нулю.

указывает на то, что если бы магний в данных условиях не был пассивен, он должен был бы корродировать в десятки раз быстрее.

Предложенное определение пассивности хорошо согласуется с наиболее рациональной трактовкой явления пассивности (в области электрохимической коррозии металлов) и позволяет провести приближенный, а при условии построения диаграмм коррозии также и более точный количественный расчет степени пассивности. Мы полагаем, что подобное определение пассивности может служить правильной ориентацией для дальнейших научных исследований в этой области

Институт физической химии
Академии наук СССР

Поступило
20 XI 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ М. В. Ломоносов, Собр. соч., 1, изд. АН СССР, 1950. ² В. А. Кистяковский, Электрохимия, 1, 1912; 2, 1910. ³ Н. А. Изгарышев, Электрохимия и ее техническое применение, 1931. ⁴ Ю. Р. Эванс, Коррозия, пассивность и защита металлов, 1941. ⁵ Н. Н. Uhlig, Corrosion Handbook, N. Y., 1948. ⁶ Г. В. Акимов, В. П. Батраков и др., Исследования в области электрохимического и коррозионного поведения металлов и сплавов, 1950. ⁷ Г. В. Акимов, Теория и методы исследования коррозии металлов, изд. АН СССР, 1945. ⁸ Г. В. Акимов, Н. Д. Томашов, ЖФХ, 8, 623 (1936); 10, 43 (1937); 12, 414 (1938). ⁹ Н. Д. Томашов, Коррозия металлов с кислородной депольризацией, изд. АН СССР, 1947. ¹⁰ Н. Д. Томашов, Теория коррозии металлов, 1952. ¹¹ Н. Д. Томашов, ДАН, 52, 791 (1946). ¹² Г. В. Акимов, Г. Б. Кларк, Изв. АН СССР, ОХН, № 1, 3 (1941). ¹³ В. Н. Кабанов, Д. И. Лейкис, ДАН, 53, 1685 (1947). ¹⁴ Л. Ванюкова, Б. Н. Кабанов, ДАН, 59, 5, 9, 17 (1947). ¹⁵ Б. В. Эршлер, Тр. 2-й конф. по коррозии металлов, изд. АН СССР, 2, 1943, стр. 52. ¹⁶ В. Г. Левич, А. Н. Фрумкин, ЖФХ, 15, 748 (1941).