

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Н. Д. ТОМАШОВ и Т. В. МАТВЕЕВА

**ВЛИЯНИЕ КАТОДНОГО ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА
НА ПРЕДЕЛЬНЫЙ ДИФфуЗИОННЫЙ ТОК КИСЛОРОДНОЙ
ДЕПОЛЯРИЗАЦИИ**

(Представлено академиком А. Н. Фрумкин^{ым} 24 II 1953)

В большинстве практических случаев электрохимической коррозии два основных катодных процесса деполяризации связывают образующиеся в металле за счет протекания анодного процесса избыточные электроны и обеспечивают, таким образом, устойчивое продолжение коррозии. Это катодные реакции разряда и выделения водорода и ионизации кислорода.

По современным воззрениям эти два катодных деполяризационных процесса протекают независимыми параллельными ступенями (¹⁻³) и связаны друг с другом только общим для обоих процессов электрохимическим потенциалом, устанавливающимся на корродирующей поверхности.

Однако в практических условиях коррозии в ряде случаев может наблюдаться вторичная связь между водородной и кислородной деполяризацией. Например, ранее нами было показано (⁴), что при коррозии дуралюмина, погруженного в 0,5 *N* раствор хлористого натрия, всякий раз при увеличении скорости кислородной деполяризации приблизительно во столько же раз возрастала и скорость водородной деполяризации.

Это явление было объяснено нами отрицательным разностным эффектом. Как известно, отрицательный разностный эффект, т. е. увеличение скорости саморастворения металла с ростом внешней анодной поляризации, был установлен для дуралюмина Г. В. Акимовым еще в 1931 г. (⁵). Однако в нашем случае анодная поляризация происходила не за счет внешнего тока, но вследствие роста тока местных микропар в результате возрастания эффективности работы микрокатодов с увеличением скорости подвода к ним деполяризатора — кислорода.

Можно, однако, предполагать влияние водородной деполяризации на кислородную, например, на величину предельного диффузионного тока по кислороду и в более общих случаях. Это может происходить по двум причинам.

1. Увеличение скорости водородной деполяризации и в связи с этим большая интенсивность выделения водорода в виде пузырьков должно уменьшать толщину диффузионного слоя жидкости около поверхности металла вследствие добавочного перемешивания. Благодаря этому предельный диффузионный ток кислородной деполяризации будет также увеличиваться.

2. Наличие пузырьков водорода на поверхности металла может уменьшать диффузионные возможности для кислорода или вследствие уменьшения сечения электролита (если водородный пузырек является некоторым препятствием для диффузии кислорода), или вследствие

уноса кислорода от поверхности катода отрывающимися водородными пузырьками (если кислород может относительно легко попасть в водородный пузырек).

Нам представлялось интересным и практически важным экспериментально проверить преобладание первого или второго факторов, т. е. установить: влияет ли увеличение скорости водородной деполяризации в сторону увеличения или снижения предельного диффузионного тока кислородной деполяризации. Опыты проводились путем измерения количества выделившегося водорода и поглощенного кислорода при катодной поляризации гладкого платинового электрода. Разрешение задачи осложнялось тем, что, как нами было выяснено, при этом наблюдалось большое пересыщение раствора водородом*. С целью обойти это препятствие измерения количества выделившегося водорода и поглощенного кислорода производились многократно до установления равновесия.

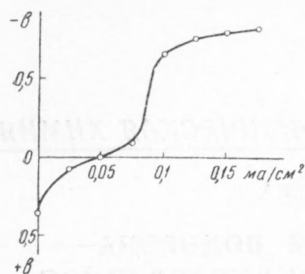


Рис. 1. Зависимость потенциала платины от плотности катодного тока

Электролитом во всех опытах настоящей работы служил 0,5 N раствор хлористого натрия, слабо забуферированный смесью карбоната и бикарбоната натрия из расчета установления в растворе 0,005 M NaHCO_3 и 0,005 M Na_2CO_3 . Полученный раствор имел значение pH около 9,2. Измерение показало, что значение pH этого раствора не изменялось сколько-нибудь заметным образом в течение опыта.

Опыты проводились в атмосфере чистого кислорода при давлении, равном 760 мм рт. ст. Температура термостата поддерживалась при 25° с точностью 0,02°. В качестве катода служила платиновая пластинка размером $14 \times 14 \times 0,1$ мм с общей поверхностью около 4 см². Площадь зеркала раствора в приборе равнялась 20 см². При взятых соотношениях площади образца и зеркала раствора, по нашим данным (4), а также данным Кросс и др. (8), прохождение кислорода из газовой фазы в спокойный электролит не оказывает заметного торможения на процесс катодной деполяризации кислородом. Количество водорода, выделившееся в процессе водородной деполяризации, определялось по уменьшению объема газовой фазы после выжигания его на раскаленной от внешнего источника тока платиновой спирали. Количество кислорода, поглощенное в процессе кислородной деполяризации, определялось по разности между общим изменением объема и количеством выделившегося водорода.

Как видно из рис. 1, на котором представлена зависимость потенциала платинового электрода (данного относительно нормального водородного электрода) от плотности катодного тока в указанных выше условиях, при плотности катодного тока около 0,08 ма/см² достигается значение предельного диффузионного тока по кислороду. При этом водородная деполяризация еще полностью отсутствует (3), так как платино-

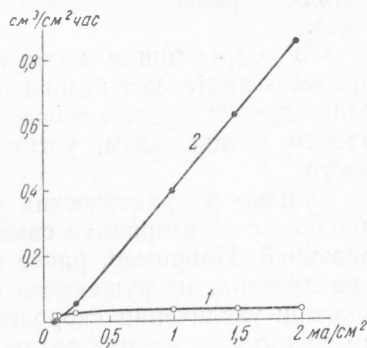


Рис. 2. Кислородная и водородная деполяризация при катодной деполяризации платины токами различной плотности. 1 — предельный диффузионный ток по кислороду, 2 — скорость водородной деполяризации

* На значительное пересыщение раствора водородом как в кислых, так, особенно, в щелочных растворах при катодной поляризации гладкого железа и никеля, указывается в работе И. Платоновой и С. Левиной (6), а при электродах из платины и палладия — в работе Кнорра и др. (7).

вый электрод имеет значение потенциала около $-0,3$ в, т. е. не превосходит в отрицательную сторону значения равновесного потенциала водорода в данном растворе (равного в этих условиях $-0,53$ в).

В табл. 1 приведены полученные из большого числа опытов величины предельного диффузионного тока по кислороду, т. е. максимальные ско-

Таблица 1

	Плотность тока в ма/см ²					
	0,084	0,1	0,25	1,0	1,5	2
Скорость водородной деполаризации. см ³ Н ₂ /см ² . час при 25° и 760 мм:						
Опытная	0	0,01	0,07	0,41	0,66	0,91
Расчетная*	0	0,008	0,064	0,396	0,62	0,852
Предельный диффузионный ток по кислороду см ³ О ₂ /см ² . час при 25° и 760 мм	0,019	0,019	0,025	0,03	0,03	0,03

* Рассчитана по току минус кислородная деполаризация.

рости кислородной деполаризации, и скорости водородной деполаризации для гладкого платинового электрода в указанных выше условиях для плотностей катодного тока от 0,084 ма/см² до 2 ма/см².

На рис. 2 приведена зависимость предельного диффузионного тока (кривая 1) и скорости водородной деполаризации (кривая 2) от плотности катодного тока для гладкого платинового электрода в тех же условиях. На рис. 3 дана кривая 1 рис. 2 в увеличенном по оси ординат масштабе. Необходимо отметить, что очень медленное выделение пузырьков водорода начиналось при плотности тока около 0,17 ма/см².

Таким образом, основное влияние водородной деполаризации на предельный диффузионный ток для кислорода (максимальную скорость кислородной деполаризации) заключается в уменьшении толщины диффузионного слоя выделяющимися пузырьками водорода. Однако это воздействие не очень велико и сказывается заметным образом при небольших скоростях выделения газообразного водорода. Дальнейшее повышение интенсивности водородной деполаризации уже не изменяет заметным образом скорости кислородной деполаризации.

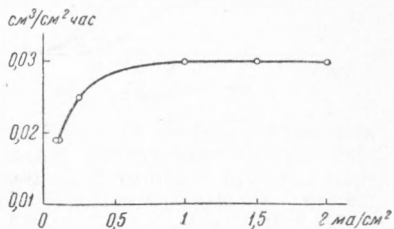


Рис. 3. Зависимость скорости кислородной деполаризации от плотности тока при катодной поляризации платины

Поступило
21 II 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Н. Фрумкин, Я. Колотыркин, ЖФХ, 15, 346 (1944). ² Н. Д. Томашов, Журн. общ. хим., 12, 585 (1942). ³ Н. Д. Томашов, Коррозия металлов с кислородной деполаризацией, Изд. АН СССР, 1947. ⁴ Н. Д. Томашов, Т. В. Матвеева, ЖФХ, 24, 1281 (1950). ⁵ Г. В. Акимов, Тр. ЦАГИ, в. 70 (1931). ⁶ И. Платонова, С. Левина, ЖФХ, 21, 331 (1947). ⁷ L. Kandler, C. A. Knorr, C. Schwitzer, Zs. phys. Chem. (A), 180, 281 (1937). ⁸ G. H. Damon, R. C. Cross, Ind. Eng. Chem., 28, 231 (1936).