

Е. В. БАРЕЛКО и Б. Н. КАБАНОВ

ПАССИВАЦИЯ И АКТИВАЦИЯ МАГНИЯ В РАСТВОРЕ ЩЕЛОЧИ

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 28 IV 1953)

На основании опубликованных до настоящего времени работ можно считать доказанным факт существования пассивирующей окисной пленки на поверхности магния в нейтральных и щелочных растворах (1-3). Однако кинетика пассивации магния, природа пассивирующей пленки на нем, а также влияние последней на скорость электрохимических процессов до настоящего времени подробно не исследовались. Наиболее отчетливые и простые явления пассивации магния можно было ожидать для случая магния в растворах щелочей, которые поэтому были нами избраны в нашем исследовании.

В качестве исследуемого электрода использовался магниевый электрод, содержащий свыше 99,95% чистого металла (примеси Mn 0,03%, Fe 0,0075%, Al 0,004%). Раствор 2N КОН, в котором производились измерения, готовился растворением химически чистой гидроокиси калия в дважды дистиллированной воде. В работе производились поляризационные измерения, снимались кривые заряджения, определялась скорость выделения водорода по количеству выделяющегося газа и измерялась емкость двойного слоя при помощи переменного тока. Поляризационные кривые снимались в приборе, в котором можно было кварцевым скребком зачищать поверхность магния под раствором в атмосфере водорода. Быстрые изменения потенциала в процессе механической зачистки магния измерялись при помощи катодного осциллографа и короткопериодного катодного вольтметра (4).

На рис. 1 представлены результаты поляризационных измерений на зачищаемой и незачищаемой (окисленной при стоянии в растворе) поверхности магния. Из этого рисунка видно, что при зачистке поверхности водород выделяется при более положительном потенциале (участок ВГ кривой 3), чем на незачищаемой поверхности (кривая 1), тогда как потенциалы анодного процесса и стационарный потенциал сдвигаются при зачистке в отрицательную сторону (точки Д и Е, рис. 1). Потенциалы даны относительно водородного электрода в том же растворе (2N КОН).

На поверхности магния в растворах щелочей при обычных условиях имеется окисный слой, который сильно замедляет, но не останавливает

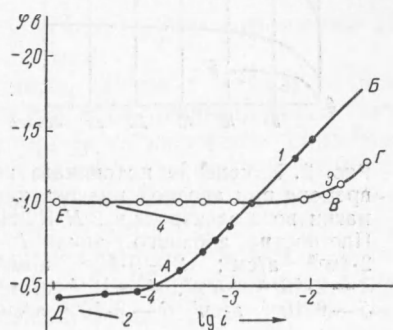


Рис. 1. Поляризационные кривые на магниевом электроде в 2N КОН. 1 и 2 — на незачищенном электроде, 3 и 4 — на зачищенном электроде

полностью электродные процессы — выделение водорода, окисление и растворение металла. Поляризация электрода при постоянной плотности тока вызывает медленное изменение потенциала, что свидетельствует о происходящем во времени изменении состояния поверхности. Последнее наблюдается особенно резко при анодной поляризации, при которой потенциал электрода в течение различных промежутков времени может смещаться в положительную сторону на вольты (рис. 2)*. Приведенный на рис. 1 прямой участок кривой 2 анодного процесса может быть получен в небольшом отрезке потенциалов и лишь при быстром измерении в связи с быстрой пассивацией электрода, происходящей уже при малых плотностях тока. Снятие окислов с поверхности

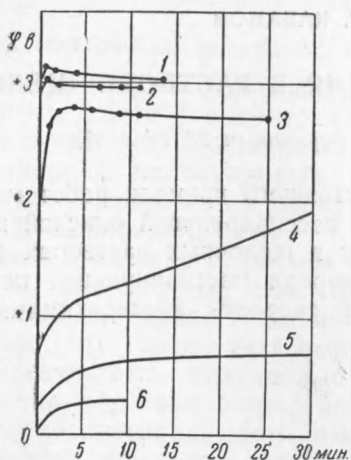


Рис. 2. Изменение потенциала во времени при анодной поляризации магниевого электрода в 2 N KOH. Плотности анодного тока: 1 — $2 \cdot 10^{-2}$ а/см²; 2 — $6 \cdot 10^{-3}$ а/см²; 3 — $2 \cdot 10^{-4}$ а/см²; 4 — 10^{-4} а/см²; 5 — $6 \cdot 10^{-5}$ а/см²; 6 — $3 \cdot 10^{-5}$ а/см²

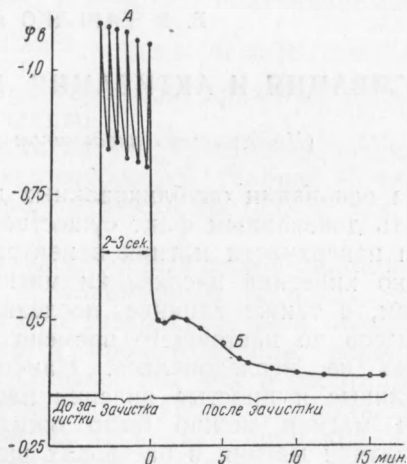


Рис. 3. Зависимость потенциала магниевого электрода от времени после зачистки поверхности в отсутствие тока. Зигзаги показывают схематически колебания потенциала во время зачистки

магния снижает величину перенапряжения анодного процесса. Так, при механической зачистке это снижение достигает 0,7 в (отрезок кривой 4, рис. 1). Это явление наблюдается особенно четко только в первый момент зачистки, затем, несмотря на продолжающуюся зачистку, снижение анодного перенапряжения несколько уменьшается. При плотностях анодного тока больше $2 \cdot 10^{-4}$ а/см² анодная кривая, несмотря на зачистку, резко загибается в сторону положительных потенциалов. Следовательно, при больших плотностях анодного тока скорость зачистки оказывается меньше скорости пассивации магния.

Измерения саморастворения магния в процессе зачистки по скорости выделения водорода показали, что на зачищенном магнии при стационарном потенциале (−1,0 в) скорость анодного процесса достигает 10^{-2} а/см². На незачищенном электроде при том же потенциале скорость анодного процесса была бы равна 10^{-8} — 10^{-9} а/см²**.

Еще более сильное снижение величины анодного перенапряжения имело место при поляризации магниевого электрода большими плотностями катодного тока (от 3 а/см²), когда наблюдалось многократное

* Горизонтальные участки на верхних кривых рис. 2 соответствуют потенциалам выделения кислорода на магнии, которое происходит со значительным перенапряжением.

** В этом расчете применена экстраполяция, причем коэффициент наклона анодной кривой принят равным 0,15 в.

увеличение тока саморастворения магния, аналогичное наблюдавшемуся в таких же условиях на алюминиевом электроде (5). Например, при катодном токе, равном 10 а/см², саморастворение магния достигало 0,7 а/см². При этом анодное перенапряжение магния снижается более чем на 1,5 в по сравнению с условиями стационарного состояния и, например, более чем на 4 в по сравнению с условиями анодного выделения кислорода на магнии при плотностях тока порядка $2 \cdot 10^{-4}$ а/см². При анодной поляризации указанной величины магний растворяется весьма медленно. Пассивирующая пленка, которая обуславливает такое высокое анодное перенапряжение, не имеет значительного омического сопротивления. Действительно, измерение при помощи переменного тока (частота 20000 гц) показало, что сопротивление пленки при анодной поляризации имеет величину меньше 2 ом/см². Таким образом, даже при самой большой из примененных нами плотностей анодного тока омическое падение потенциала в пленке меньше 40 мв при поляризации электрода, равной нескольким вольтам. Мы попытались оценить количество кислорода на поверхности, приводящего к пассивации магниевого электрода. Как наиболее простой в экспериментальном отношении случай рассмотрим изменение потенциала без тока.

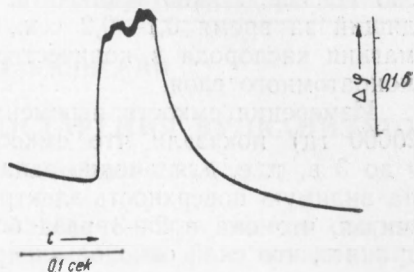


Рис. 4. Осциллографическая запись изменения потенциала магниевого электрода во время зачистки

На рис. 3 показано изменение потенциала магния в момент зачистки его поверхности и после ее прекращения*. Сдвиг стационарного потенциала при зачистке в отрицательную сторону объясняется снижением перенапряжения анодного процесса (6). Как видно из этой кривой, уже во время периодических перерывов процесса зачистки потенциал резко изменяется на 0,2—0,3 в от своего наиболее отрицательного значения в положительную сторону, т. е. за активацией, наблюдавшейся в момент зачистки, следует быстрая пассивация электрода. Кривая на рис. 4 представляет собой осциллограмму, изображающую экспоненциальное изменение потенциала со временем после прекращения зачистки. Средняя скорость изменения потенциала в начальной стадии по абсолютной величине обычно достигает 0,2 в в 0,1 сек. Как указывалось выше, скорость выделения водорода на зачищаемой поверхности магния без тока равна 10^{-2} а/см²; она, очевидно, равна скорости анодного процесса в отсутствие тока. Зачистка производилась в этих опытах 5 раз в секунду. Если даже предположить, что анодный процесс заключается в основном в образовании пассивирующего слоя на магнии, а на долю процесса растворения (образования $Mg(OH)_2$ в растворе) идет относительно малое количество электричества, и принять при этом, что истинная поверхность зачищаемого магния лишь в несколько раз (примерно в 6 раз) больше видимой**, то можно оценить наибольшее количество электричества, которое может идти на образование заметного пассивирующего слоя в течение 0,2 сек. на 1 см² истинной поверхности***:

$$Q = \frac{10^{-2} \cdot 0,2}{6} = 3,3 \cdot 10^{-4} \text{ кул/см}^2.$$

* Изменения потенциала, соответствующие участку кривой А, записывались, а соответствующие участку В измерялись визуально при помощи короткопериодного катодного вольтметра.

** Поверхность увеличена как за счет неровностей лезвия скребка, так и за счет образования стружки в момент зачистки; последнее дает увеличение поверхности в 2 раза.

*** Количеством электричества, идущим на зарядку двойного слоя, в этом случае можно пренебречь.

Это максимальное количество электричества эквивалентно количеству кислорода, равному

$$\frac{3,3 \cdot 10^{-4} \cdot 6,02 \cdot 10^{23}}{2 \cdot 96500} = 1 \cdot 10^{15} \text{ атомов.}$$

Можно принять, что в состав одного слоя адсорбированных атомов кислорода при полном закрытии поверхности магния входит $1,5 \cdot 10^{15}$ атомов на 1 см^2 . Таким образом, учитывая, что вычисленное из опыта количество кислорода является максимальным, а в действительности оно меньше, можно заключить, что сдвиг потенциала на 0,2 в, происходящий за время 0,1—0,2 сек., вызывается адсорбцией на поверхности магния кислорода в количестве меньшем, чем нужно для образования монослоя.

Измерения емкости переменным током с учетом сдвига фаз (при 20000 гц) показали, что емкость двойного слоя при потенциалах от 0 до 3 в, т. е. для анодно запассивированного электрода, рассчитанная на видимую поверхность электрода, равна 10 мкФ/см^2 , или на истинную, считая, что она в 2—3 раза больше, чем видимая, $3—5 \text{ мкФ/см}^2$. Если принять, что слой окислов внедряется между обкладками двойного слоя и представить последний как конденсатор, то можно оценить среднюю толщину d этого слоя:

$$d = \frac{D}{4\pi C} \frac{(18-C)}{18} = \frac{8}{4 \cdot 3,14 \cdot 4 \cdot 9 \cdot 10^5} \cdot \frac{14}{18} = 14 \cdot 10^{-8} \text{ см,}$$

где C — емкость конденсатора; D — диэлектрическую постоянную окисной пленки между пластинами — примем равной 8; емкость двойного электрического слоя на металлической поверхности, соответствующую эффективному радиусу иона, — примем равной 18 мкФ/см^2 .

Постоянно образующийся на электроде рыхлый фазовый слой окислов, повидимому, не оказывает пассивирующего действия и также не создает большого омического сопротивления.

Институт физической химии
Академии наук СССР

Поступило
3 III 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. А. Кистяковский, Электрохимические реакции и электродные потенциалы, СПб, 1910. ² Г. Б. Кларк, Г. В. Акимов, Тр. 2-й конфер. по коррозии металлов, 2, М.—Л., 1943, стр. 33; ДАН, 30, 718 (1941). ³ Г. В. Акимов, И. Л. Розенфельд, ДАН, 44, 211 (1944). ⁴ Е. В. Барелко, А. И. Зак, Б. Н. Кабанов, Тр. Ин-та физ. хим. АН СССР, в. 1, Новые методы физ.-хим. исследования поверхностных явлений, изд. АН СССР, 1950, стр. 113. ⁵ Б. Н. Кабанов, А. И. Зак, ДАН, 72, 531 (1950). ⁶ А. Н. Фрумкин, Тр. 2-й конфер. по коррозии металлов, 1, 1940, стр. 3.