

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

И. Л. РОЗЕНФЕЛЬД и Т. И. ПАВЛУЦКАЯ

**НОВЫЙ ПРИНЦИП ИССЛЕДОВАНИЯ АТМОСФЕРНОЙ  
КОРРОЗИИ МЕТАЛЛОВ**

*(Представлено академиком А. Н. Фрумкинѣм 12 V 1953)*

В настоящее время можно считать установленным, что атмосферная коррозия является особым видом электрохимической коррозии. Она отличается от других видов электрохимической коррозии лишь тем, что коррозионные процессы развиваются в тонких пленках электролитов, возникающих на металлах вследствие адсорбции или конденсации влаги и последующего растворения в ней газов, паров, кислот, солей и пр.

Несмотря на это, электрохимические методы исследования, позволяющие раскрыть механизм процесса, поскольку он по своей природе является электрохимическим, до сих пор совершенно не применялись при изучении атмосферной коррозии.

Между тем, наличие на поверхности металла тонкой пленки электролита вносит специфические особенности в протекание электрохимических реакций, обуславливающих коррозионный процесс. Г. В. Акимов отмечает, что тонкая пленка электролита представляет слабое препятствие для диффузии кислорода воздуха к металлической поверхности. Это обеспечивает очень интенсивную кислородную деполяризацию катодных участков металла и приводит к тому, что процессы атмосферной коррозии представляют по преимуществу процессы с кислородной деполяризацией<sup>(1)</sup>.

Беспрепятственный доступ кислорода к поверхности металла, с другой стороны, увеличивает вероятность возникновения анодной пассивности<sup>(2)</sup>.

Из сказанного следует, что данные, полученные при исследовании кинетики электрохимических реакций на металлах, погруженных в электролит, нельзя переносить на процессы, протекающие в тонких пленках электролитов, т. е. на атмосферную коррозию. Поэтому установление основных закономерностей протекания электрохимических реакций в тонких пленках электролитов относится, по нашему мнению, к числу важнейших нерешенных задач в области теории атмосферной коррозии.

Разработанные в нашей лаборатории методы исследования электрохимического и коррозионного поведения металлов в тонких пленках электролитов восполняют, как нам кажется, существующий пробел в изучении атмосферной коррозии.

На рис. 1 представлены кривые катодной поляризации меди в 0,01 *N* растворе NaCl для различных толщин пленки электролита (от 70 до 165  $\mu$ ). Для сравнения приводится катодная поляризационная кривая, снятая на меди, погруженной полностью в электролит этого же состава. Из приведенных кривых видно, что с уменьшением толщины пленки увеличивается скорость катодного процесса, что, безусловно, связано

с более усиленным доступом кислорода к поверхности металла и ускорением процесса катодной деполяризации.

Предельный диффузионный ток по мере уменьшения толщины пленки сильно возрастает. При наличии на поверхности меди пленки электролита толщиной 70  $\mu$  медь становится весьма эффективным слабо поляризуемым катодом.

Если сравнить эффективные потенциалы двух медных катодов, из которых один погружен в электролит, а на другом находится пленка электролита толщиной в 70  $\mu$ , то разность потенциалов между ними при плотности тока, равной 250  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ , достигает величины 350—400 мВ.

Поляризация электрода с уменьшением толщины пленки электролита падает и на последнем участке кривой, что связано со все увеличива-

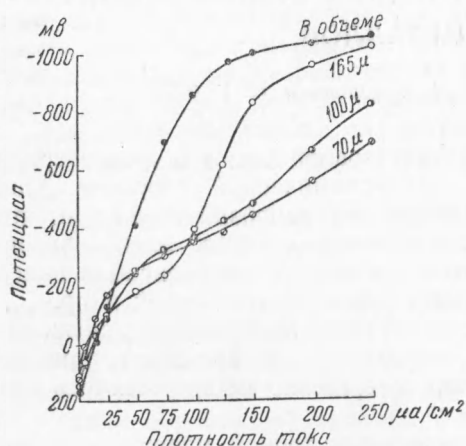


Рис. 1. Катодная поляризация меди в пленке 0,01 N раствора NaCl. Потенциалы — в милливольтгах по отношению к нормальному водородному электроду

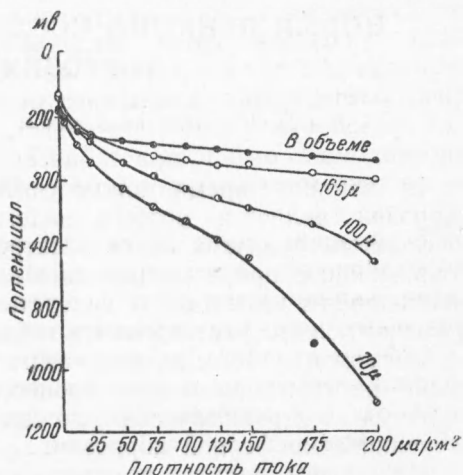


Рис. 2. Анодная поляризация меди в пленке 0,01 N раствора NaCl. Потенциалы — в милливольтгах по отношению к нормальному водородному электроду

ющейся скоростью кислородной деполяризации катода вследствие усиленного подвода кислорода к катоду. Предельная толщина пленки, при которой исчезает разница в катодном поведении меди в пленках электролита и в объеме для 0,01 и 0,1 N NaCl, равна 300—350  $\mu$  \*.

Из полученного экспериментального материала можно, таким образом, заключить, что в условиях атмосферной коррозии, т. е. когда на поверхности металла имеются весьма тонкие пленки электролитов, медь будет работать в качестве катода более эффективно, чем в объеме электролита.

Анодное поведение меди под тонкими пленками электролитов (0,01 N NaCl) может быть охарактеризовано кривыми анодной поляризации, представленными на рис. 2. Для сопоставления приводится кривая анодной поляризации, полученная для меди при полном ее погружении в электролит такого же состава.

Из представленных кривых видно, что анодный процесс сильно тормозится с уменьшением толщины пленки электролита на металле; скорость анодного процесса резко падает. При толщине пленки, равной 70  $\mu$ , медь становится сильно поляризуемым анодом, и требуются незначительные плотности тока, чтобы сдвинуть ее потенциал до значения 1 в.

\* Н. Д. Томашов, изучая зависимость локального тока коррозионной пары от толщины слоя электролита над катодом, пришел к выводу, что конвекционная передача кислорода сказывается начиная с толщины 0,7 мм.

Следовательно, в тонких пленках электролита медь подвергается анодной пассивации значительно легче, чем в объеме электролита. Выяснение механизма этого явления требует дальнейшего исследования.

Если сравнить эффективный потенциал медного анода, погруженного в электролит, с потенциалом анода под пленкой электролита, то разность потенциалов при плотности тока, равной  $250 \text{ } \mu\text{а/см}^2$ , достигает 750—800 мв. Анодное перенапряжение меди в тонких пленках электролита значительно выше, чем в объеме электролита, что, как уже отмечалось, связано с более благоприятными условиями наступления пассивности в связи с усиленным подводом кислорода к поверхности металла.

Таким образом, рассмотренные выше специфические особенности протекания электрохимических реакций в тонких пленках электролитов получили впервые экспериментальное подтверждение.

Однако было бы ошибочно думать, что закономерности, установленные выше, являются единственными, характеризующими электрохимическое и коррозионное поведение металлов в условиях атмосферной коррозии. Для некоторых металлов уменьшение толщины пленки электролита приводит к эффектам, прямо противоположным тем, которые разобраны выше. Последнее, несомненно, указывает на то, что характер протекания коррозионных процессов в тонких пленках электролитов связан не только с изменением доступа кислорода к поверхности металла.

Результаты исследования приводят нас к мысли о возможности существования нового вида коррозионных элементов со значительной разностью потенциалов, обусловленной различной степенью покрытия отдельных участков поверхности металла электролитом (по толщине).

При этом следует сразу оговорить, что хотя работа подобных коррозионных элементов и связана часто с различной скоростью доступа кислорода к металлической поверхности, их нельзя отождествлять с парами дифференциальной аэрации.

Поступило  
21 IV 1953

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Г. В. Акимов, Теория и методы исследования коррозии металлов, изд. АН СССР, 1945, стр. 150. <sup>2</sup> Н. Д. Томашов, Сборн. Атмосферная коррозия металлов, 1951, стр. 10.