

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

И. Л. РОЗЕНФЕЛЬД и К. А. ЖИГАЛОВА

**О СКОРОСТИ КИСЛОРОДНОЙ ДЕПОЛЯРИЗАЦИИ
ПРИ АТМОСФЕРНОЙ КОРРОЗИИ МЕТАЛЛОВ**

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 10 VI 1954)

Установление механизма переноса кислорода через тонкие слои электролитов (до 0,03 см) имеет принципиальное значение для развития теории атмосферной коррозии; последнее особенно важно для процессов коррозии, протекающих при периодическом смачивании и высыхании металлических поверхностей, а также при определении роли относительной влажности воздуха в процессах коррозии. Если принять, как это все считают, толщину диффузионного слоя для неразмешиваемых электролитов с естественной конвекцией равной 0,05—0,1 см (¹, ²), то следует заключить, что при атмосферной коррозии кислород переносится к поверхности металла по чисто диффузионному механизму. Конвекционный перенос кислорода через тонкие слои электролитов считается поэтому невозможным и не принимается во внимание при рассмотрении атмосферной коррозии.

При чисто диффузионном механизме переноса кислорода скорость кислородной деполяризации должна находиться в прямой зависимости от толщины пленки электролита над металлом, при наличии же конвекционного переноса кислорода (т. е. если допустить, что тонкие слои электролита могут размешиваться) можно в определенных условиях атмосферной коррозии ожидать значительных эффектов в увеличении скорости кислородной деполяризации.

Очевидно, исследуя процесс восстановления кислорода на катоде, покрытом тонкой пленкой электролита, при различных упругостях водяного пара над ним, можно по изменению толщины пленки электролита и скорости восстановления кислорода определить, имеется ли конвекционный перенос кислорода.

На рис. 1 представлены кривые зависимости потенциала медного катода в пленке 0,1 *N* NaCl (исходная толщина 160 μ) при различных относительных влажностях воздуха над раствором от количества пропущенного электричества. Для сравнения приводится кривая, снятая в объеме электролита. Поляризация электродов осуществлялась двумя постоянными плотностями тока (50 и 140 μ а/см²), которые были выбраны на поляризационной кривой ($\varphi - i$) с таким расчетом, чтобы в одном случае скорость катодного процесса определялась преимущественно ионизацией кислорода (рис. 1 А), а во втором — диффузией кислорода (рис. 1 Б).

Представленные кривые указывают на то, что процесс восстановления кислорода на медном катоде в тонких пленках электролита с уменьшением относительной влажности воздуха над электролитом сильно облегчается. Поляризационные кривые по мере уменьшения относительной влажности воздуха сдвигаются в область более положительных потенциалов. При влажности 66% скорость процесса настолько возрастает, что медь становится, при выбранных нами плотностях тока, совершенно

неполяризуемым катодом. При одном и том же количестве пропущенного электричества потенциал медного катода приобретает по мере увеличения относительной влажности воздуха все более отрицательные значения. Разница в значениях потенциалов становится более значительной, когда скорость катодного процесса определяется диффузией кислорода (ср. рис. 1 А и 1 Б). Обращает на себя внимание значительная разница в значениях потенциалов медного катода, поляризуемого в объеме электролита, по сравнению с электродом, поляризуемым в тонкой пленке ($\Delta \varphi = 325$ мв).

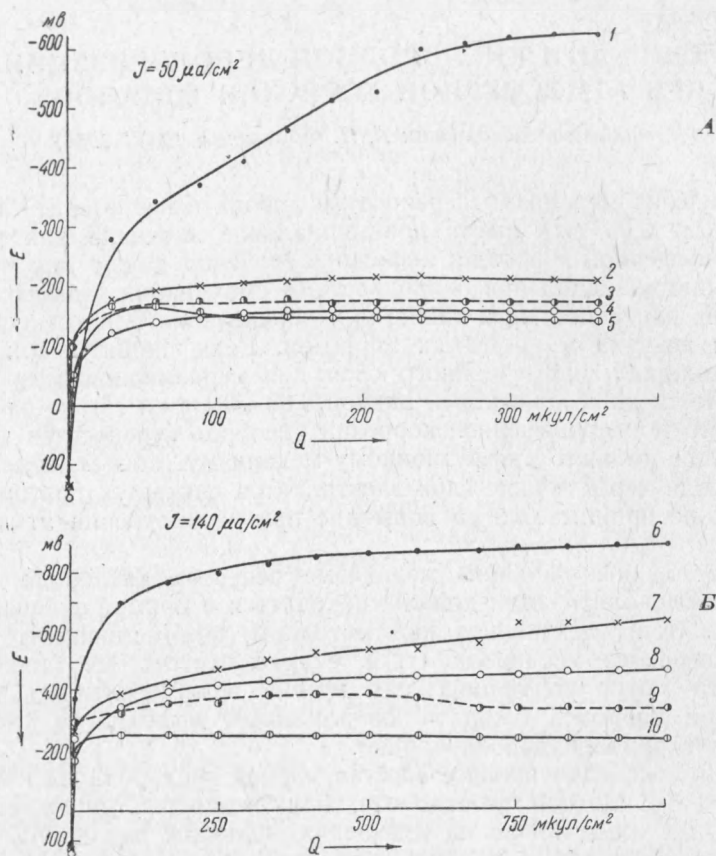


Рис. 1. Зависимость потенциала медного катода от количества пропущенного электричества при различных относительных влажностях воздуха. 1 — в объеме; 2 — 98% (160 μ); 3 — 76% (160 μ); 4 — 98% (130 μ); 5 — 66%; 6 — в объеме; 7 — 98% (160 μ); 8 — 98% (130 μ); 9 — 76% (160 μ); 10 — 66% (160 μ)

Если представить результаты экспериментов в полулогарифмических координатах, зависимость потенциала медного катода от логарифма количества пропущенного электричества удовлетворительно укладывается в серию прямых (см. рис. 2) и может быть выражена уравнением:

$$\varphi = a + b \lg Q;$$

коэффициент b , характеризующей поляризуемость катода, по мере уменьшения относительной влажности, а также толщины пленки электролита падает с 0,175 до 0,080 и в пределе для влажности 66% оказывается равным нулю.

Если сравнить скорость катодного процесса при одном и том же значении потенциала в объеме электролита и в пленке (160 μ, влажность

98%), то в зависимости от значения потенциала скорость процесса в пленке возрастает в 25—50 раз. Изменение влажности воздуха с 98 до 76% приводит при значении потенциала, равном —400 мв, к увеличению скорости процесса в 6 раз. При заданной влажности (98%) уменьшение толщины пленки всего на 30 μ приводит при потенциале, равном —400 мв, к увеличению скорости процесса в 2,5 раза.

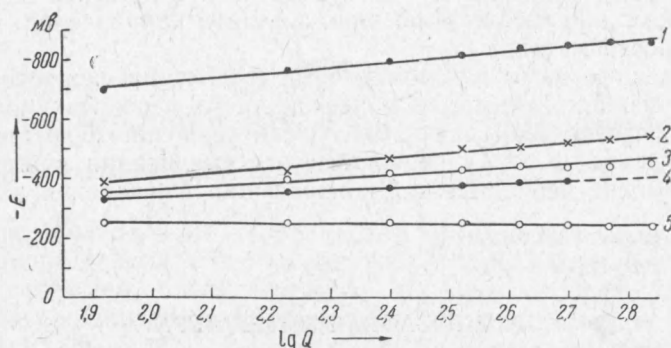


Рис. 2. Зависимость потенциала медного катода от логарифма количества пропущенного электричества при различных относительных влажностях воздуха ($J = 140 \mu\text{a}/\text{cm}^2$; $\delta = 160 \mu$). 1 — в объеме, $b = 0,18$; 2 — 98% (160 μ), $b = 0,175$; 3 — 98% (130 μ), $b = 0,110$; 4 — 76%, $b = 0,080$; 5 — 66%

Поскольку работами одного из авторов, выполненными совместно с Т. И. Павлуцкой⁽³⁾, было экспериментально подтверждено предположение о значительном увеличении скорости кислородной деполяризации при наличии на поверхности металла тонких пленок электролитов^(4,5), вполне логично было допустить, что изменение скорости катодного процесса при уменьшении относительной влажности воздуха связано с уменьшением толщины пленки электролита, вызванным высыханием электролита при относительной влажности ниже 98%.

Очевидно, что если кислород переносится через тонкие слои электролитов лишь диффузионным путем и наблюдающиеся эффекты увеличения скорости кислородной деполяризации вызваны изменением толщины пленки, то, определив среднюю толщину пленки за время опыта при относительной влажности 66% (последняя по данным измерений оказалась равной 130 μ) и проведя опыт с пленкой данной толщины при относительной влажности 98%, мы должны получить кривую поляризации, точно совпадающую с аналогичной для влажности 66%.

Данные опыта указывают, однако, что катодные поляризационные кривые, снятые при толщине пленки 130 μ в атмосфере воздуха влажности 98% (кривая обозначена цифрами 98% (130 μ) и при толщине 160 μ в атмосфере воздуха 66% влажности (66% (160 μ)), не совпадают. Поляризационная кривая при малой влажности сдвинута на 100—200 мв в область более положительных потенциалов.

Последнее является убедительным доказательством того, что увеличение скорости катодного процесса с уменьшением влажности воздуха не является лишь результатом уменьшения толщины пленки. Следовательно, и в тонких пленках электролитов имеет место конвекционный перенос кислорода. Увеличение скорости кислородной деполяризации при малых относительных влажностях в основном обусловливается увеличением скорости конвекционного переноса кислорода к металлической поверхности.

Механизм этого явления в настоящее время однозначно еще не установлен, однако можно утверждать, что оно вызвано понижением температуры, возникающим при испарении воды с поверхности металла. Из-

вестно, что при испарении температура верхних слоев электролитов может значительно понизиться (6). Перепад температур по вертикали, а также возрастание плотности электролита в верхних слоях могут вызвать перемешивание, которое будет усиливать доступ кислорода.

Можно также думать, что неодинаковая скорость испарения воды в различных точках поверхности вызывает температурные перепады, которые приводят к изменению поверхностного натяжения воды в различных точках и размешиванию электролита в направлении, параллельном поверхности металла*.

Установленные нами закономерности увеличения скорости кислородной деполяризации вследствие конвекционного переноса кислорода позволяют объяснить многочисленные случаи усиления коррозии металлов вдоль ватерлинии, в зонах периодического смачивания и высыхания, а также в условиях периодической конденсации и испарения влаги.

Институт физической химии
Академия наук СССР

Поступило
10 VI 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ S. Glasstone, A. Hickling, *Electrolytic Oxidation and Reduction*, London, 1935. ² T. Agar, F. Bowden, *Proc. Roy. Soc., A* 169, 206 (1938). ³ И. Л. Розенфельд, Т. И. Павлуцкая, *ДАН*, 91, №2 (1953). ⁴ Г. В. Акимов, *Теория и методы исследования коррозии металлов*, Изд. АН СССР, 1945. ⁵ Н. Д. Томашов, *Атмосферная коррозия металлов*, 1951, стр. 1; *Усп. хим.*, 19, в. 6, 717 (1950). ⁶ W. E. Adeney, H. G. Becker, *Phil. Mag.*, 38, 317 (1919); 39, 385 (1920); 42, 87 (1921).

* Последний механизм указан А. Н. Фрумкиным при просмотре настоящей статьи.