Доклады Академии наук СССР
1955. Том 100, № 3

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

П. В. ЩИГОЛЕВ и член-корреспондент АН СССР Г. В. АКИМОВ

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ЭЛЕКТРОПОЛИРОВАННОГО АЛЮМИНИЯ

По мнению Г. В. Акимова (1), основным фактором характеризующим защитные свойства окисной пленки на металлах, является ее «электрохимическое строение», которое определяется отношением площадей инертных и эффективных участков пленки и распределением катодных и анодных участков на общей активной ее поверхности. Следовательно, роль окисной пленки при различных коррозионных процессах не может быть сведена к простой изоляции металла от воздействия коррозионной среды.

При тщательной механической подготовке поверхности и особенно при «текстурировании» ее создаются благоприятные условия для образования однородной и менее пористой окисной пленки. Так как при электрополировке поверхностный деформированный слой металла растворяется и процесс анодного окисления идет значительно интенсивнее, чем при окислении кислородом воздуха или в растворах, содержащих окислители, то следует ожидать образования более совершенной окисной пленки.

Нами были проведены опыты по выявлению электрохимически активных участков и разделению их на анодные и катодные на поверхности механически и электролитически полированного алюминия (99, 99,5%).

Электрополировка алюминия осуществлялась в щелочном электролите следующего состава: Na_2CO_3 безводного 150 г/л; Na_3PO_4 безводного 100 г/л. Режим полирования: анодная плотность тока 3—3,5 а/дм^2, напряжение на клеммах ванны, соответствующее указанной плотности тока, 12—14 в, температура электролита 90°.

Для определения общего числа электрохимически активных участков (катодных и анодных совместно) была использована методика, разработанная Г. В. Акимовым и Е. Н. Палеолог (1). Механически и электролитически полированные образцы алюминия подвергались катодной поляризации в растворе 1 *н* $CuSO_4$ при плотности тока 5 ма/см^2 и $t = 20°$ в течение 5 мин. В качестве анода применялась медь. При этом происходит осаждение меди в виде отдельных точек лишь в порах и на тех участках пленки, которые могут пропускать электроны в направлении от металла к внешней поверхности пленки, т. е. на катодных участках. Данный метод позволяет только фиксировать активный участок, но не дает возможности определить его площадь. Это объясняется тем, что очень трудно добиться такого положения, когда медь должна заполнить только поры или высадиться строго в границах катодного участка пленки. Диаметр осадка меди, очевидно, будет значительно больше истинного диаметра поры.

После катодной поляризации производился подсчет числа выделений меди при помощи микроскопа. На рис. 1 представлена зависимость числа выделений меди на 1 см^2 поверхности образца от вре-

мени электрополировки в щелочном и кислом электролитах, причем точка на оси ординат соответствует числу выделений меди на 1 см² поверхности механически полированного алюминия.

Опыты показали, что число электрохимически активных участков на поверхности электрополированного алюминия примерно в 30 раз меньше, чем на механически полированном.

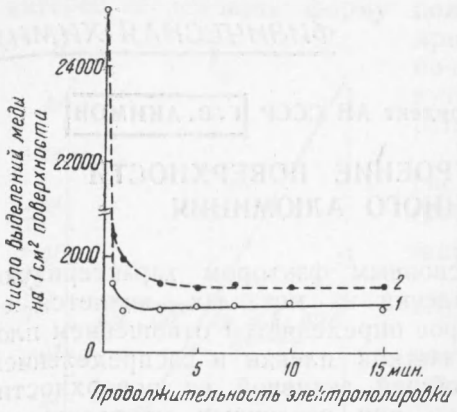


Рис. 1. Зависимость числа выделений меди на 1 см² поверхности алюминия от продолжительности электрополировки: *1* — в щелочном электролите; *2* — в кислом электролите

Следует также отметить, что с увеличением времени электрополировки количество выделений меди уменьшается лишь за первые 0,5—1,5 мин., а затем остается почти неизменным (горизонтальный участок кривой на рис. 1). Это указывает на то, что образование фазовой окисной пленки на поверхности алюминия происходит в течение очень короткого промежутка времени (согласно теоретическим расчетам, за 15—16 сек.), а затем толщина ее остается примерно постоянной и не зависит от продолжительности электрополировки.

На рис. 2 представлена микрофотография поверхности механически (слева) и электролитически (справа) полированных образцов алюминия с выделениями меди (белые точки), полученная при помощи микроскопа сравнения.

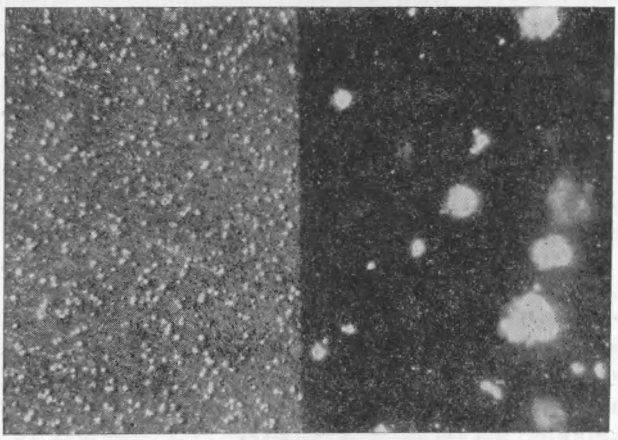


Рис. 2

Данный метод позволяет проводить лишь сравнительные испытания при каких-то произвольно выбранных условиях (плотность тока, концентрация $CuSO_4$, температура, время электролиза). При увеличении плотности тока или напряжения на клеммах ванны картина получается совершенно другой. Число выделений меди растет с увеличением плотности тока или напряжения на клеммах ячейки, так как при этом все бо́льшая часть поверхности становится способной проводить электроны в направлении от металла.

С коррозионной точки зрения более важным является вопрос о соотношении площадей анодных и катодных участков и о характере их распределения на поверхности металла. Мы провели опыты по под-

бору подходящего анодного индикатора, при помощи которого можно было бы выявлять анодные участки на поверхности алюминия с пленкой. В качестве такого индикатора был использован ализарин-красный S ($C_{14}H_5O_2(OH)_2SO_3Na$), который образует с ионами алюминия нерастворимый осадок ализарата алюминия темнокрасного цвета (²).

С целью выяснения оптимального режима, при котором получалась бы наиболее отчетливая картина, нами были проведены опыты по анодной поляризации образцов алюминия при различной плотности тока и времени выдержки в растворе состава: ализарин-красный S 0,25%; уротропин 10%; H_2O 89,75%. В качестве катода служил алюминий; $t = 20°$.

В указанном растворе были получены кривые зависимости анодной плотности тока от напряжения на клеммах ячейки, для механически и электролитически полированных образцов алюминия (см. рис. 3).

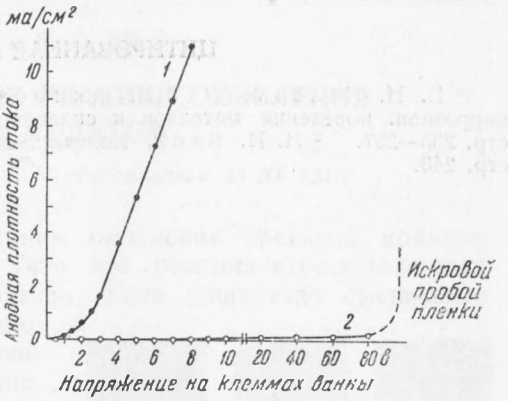


Рис. 3. Зависимость анодной плотности тока от напряжения на клеммах электролитической ячейки для механически (*1*) и электролитически (*2*) полированного алюминия в растворе, содержащем ализарин-красный S и уротропин

Как видно из рис. 3, анодная плотность тока для электрополированных образцов чрезвычайно мала даже при очень больших значениях напряжения на клеммах ячейки. Этот факт свидетельствует о том, что на электрополированном алюминии число анодных участков, где возможен процесс перехода ионов алюминия в раствор, очень незначительно. Лишь при достижении 95—100 в наблюдается резкое возрастание силы тока в цепи, сопровождающееся искровым пробоем пленки. В местах пробоя образуются крупные выделения ализарата алюминия красного цвета, после механического удаления которых ясно видны углубления в виде кратеров. На механически полированных образцах алюминия многочисленные выделения ализарата алюминия в виде темнокрасных точек появлялись при очень малых плотностях тока и напряжении на клеммах ячейки (0,5—1 в).

Нам не удалось подобрать одни и те же условия анодной поляризации для механически и электролитически полированных образцов алюминия, как это было сделано при катодной поляризации. Ионная проводимость окисной пленки на электрополированном алюминии в сотни раз меньше ионной проводимости естественной пленки на механически полированном, поэтому при низком напряжении образования ализарата алюминия в первом случае не происходит, а при высоком напряжении на механически полированном алюминии образуется сплошной толстый слой красного осадка. Если получить при низком значении анодной плотности тока (или напряжении на клеммах ячейки, равном примерно 1 в) на поверхности механически полированного образца выделения ализарата алюминия в виде отдельных красных точек, а затем подвергнуть образец катодной поляризации в 1 *н* $CuSO_4$, то происходит осаждение меди лишь на катодных участках, т. е. там, где возможна реакция $Cu^{++} + 2e \rightarrow Cu$. На механически полированных образцах анодные и катодные участки чаще всего пространственно разделены. Однако наблюдаются случаи, когда выделения меди обнаруживаются при помощи микроскопа в тех местах, где уже имеется осадок ализарата алюминия. На электрополированных образцах анодные и катодные участки чаще всего расположены в одном месте (в порах).

Таким образом, проведенные опыты позволяют если не количественно, то качественно оценить «электрохимическое строение» поверхности механически и электролитически полированного алюминия. Несомненно одно, что электрополировка в значительной мере сокращает общую площадь электрохимически активных участков на поверхности алюминия за счет увеличения площади инертных.

Институт физической химии
Академии наук СССР

Поступило
23 VII 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Е. Н. Палеолог, Г. В. Акимов, Исслед. в области электрихимич. и коррозион. поведения металлов и сплавов, Сборн. тр. ИФХ АН СССР, 1950, стр. 235—257. [2] Н. И. Блок, Количественный химический анализ, М.—Л., 1952, стр. 246.