Доклады Академии Наук СССР
1954. Том XCIX, № 5

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. П. БАТРАКОВ

МЕХАНИЗМ САМОПАССИВИРОВАНИЯ МЕТАЛЛОВ В ОКИСЛИТЕЛЬНЫХ СРЕДАХ

(Представлено академиком С. И. Вольфковичем 19 VII 1954)

При рассмотрении механизма пассивности металлов мы исходим: во-первых, из весьма очевидного положения, что явление самопассивирования по своей природе аналогично явлению анодной пассивности, возникающей на металле при наложении внешнего тока; во-вторых, из хорошо известного факта существования анодных и катодных участков на поверхности металла. Потенциал катодных участков при этом определяется величиной окислительно-восстановительного потенциала катодной реакции. В зависимости от величины потенциала анода на анодных участках происходит ионизация металла, образование окислов металла или кислорода. В ряде случаев могут протекать также адсорбционные процессы. В соответствии с этими представлениями рассматриваются вопросы пассивности и коррозии металлов в окислителях многими исследователями ([1–5]).

Одним из основных условий возникновения пассивного состояния является достижение таких потенциалов анодных участков, при которых возможно протекание процессов, вызывающих пассивацию. Потенциалы катодных участков должны поэтому превышать эти критические значения анодного потенциала. Следовательно, лишь при определенных значениях потенциала катодных участков может быть достигнуто пассивное состояние. Однако это необходимое условие еще не является достаточным. На основании ранее проведенных работ различных авторов ([1–5]) и наших последних исследованийс учетом кинетики электродных процессов можно следующим образом дать более широкую электрохимическую трактовку механизма самопассивирования и коррозии металлов в окислительных средах, где возможно протекание процессов пассивации.

Известно, что общий локальный ток равен току, протекающему через анодные и катодные участки, т. е. можно написать условие

$$I = I_к = I_а. \qquad (1)$$

Если вследствие поляризации за счет изменения площади катода и анода или других факторов уменьшится величина тока на аноде или катоде, то, соответственно, уменьшится и величина общего локального тока. В предельном случае величина возможного тока на аноде или катоде определяется, соответственно, величиной критического тока на аноде и величиной предельного тока на катоде в данных условиях.

Как известно, значение предельных токов на анодных и катодных участках зависит: для анодных участков от площади анода $S_а$ и плотности критического тока $i_{ак}$, при котором анод переходит в пассивное состояние, т. е.

$$I_{ак} = S_а i_{ак}; \qquad (2)$$

для катодных участков, соответственно, от величины площади катода $S_к$ и плотности предельного катодного тока $i_{пк}$, т. е.

$$I_{пк} = S_к i_{пк}. \tag{3}$$

Физико-химический смысл значения критической плотности анодного тока и предельной катодной плотности тока показаны на кривых анодной и катодной поляризации (см. рис. 1 и 2). При этом ход кривой анодной поляризации в присутствии большого омического сопротивления показан сплошной линией, а при отсутствии больших омических сопротивлений, включенных во внешнюю цепь, — пунктирной линией. В предельном случае общий коррозионный локальный ток будет определяться наименьшей по своему значению величиной предельного тока (анодных или катодных участков).

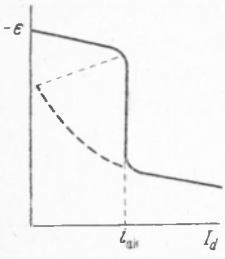


Рис. 1

Здесь может быть два случая:

1) Когда предельный катодный ток меньше критического анодного тока $I_{пк} < I_{ка}$. В этом случае или вообще невозможно достичь пассивного состояния или, по крайней мере, в начале погружения металла в раствор металл будет находиться в активном состоянии. Общий коррозионный ток будет лимитироваться скоростью катодного процесса и зависеть от факторов, влияющих на катодный процесс (площади катода, консервации окислителя, перемешивания и др.).

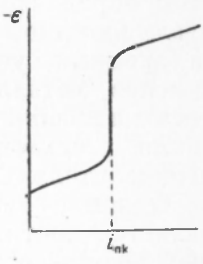


Рис. 2

2) Когда предельный катодный ток больше критического анодного тока, $I_{пк} > I_{ка}$. В этом случае возникает пассивное состояние. Общий коррозионный ток будет лимитироваться скоростью анодного процесса и зависеть от факторов, влияющих на анодный процесс (количества пор, слабых мест в пленке, величины пробивного потенциала и др.).

Если для наступления общей пассивности обязательно достижение предельной плотности критического анодного тока, то при этом необязательно достижение предельной плотности катодного тока; важно только, чтобы величина общего катодного тока была равна или превышала общий критический анодный ток, $I_к \geqslant I_{ак}$.

Пассивность наступает при выполнении условия

$$i_к S_к \geqslant i_{ак} S_а \tag{4}$$

или

$$\frac{i_к}{i_{ак}} = \frac{S_а}{S_к}. \tag{5}$$

Таким образом, при рассмотрении условий наступления пассивности нельзя исходить только из соотношения предельных плотностей тока на аноде и катоде. Здесь также необходимо учитывать соотношение площадей анода и катода, как это следует из уравнения (5). При этом чем больше площадь катодных участков, тем больше вероятность пассивного состояния и тем большее можно допустить отклонение катодной плотности тока от значения предельной плотности катодного тока.

Если в процессе коррозии изменяется отношение площадей анода и катода, то за счет этого фактора может произойти внезапный переход во времени из активного состояния в пассивное, что часто наблюдается, например, при анодной поляризации током значительно меньшей величины, чем критический. В этом случае процесс пассивации протекает во времени и сопровождается скачком потенциала (см. рис. 3).

Время наступления пассивности, как и величина критического тока сильно зависят от предварительного состояния поверхности металла. Наличие первичных окисных пленок, связанных иногда с простым химическим взаимодействием окислителей, в том числе кислорода с поверхностью металла, часто способствует самопассивированию металлов. В этом случае химические процессы предшествуют электрохимическим. При анодной поляризации также образуются пленки, которые могут расти как по площади, так и в толщину, превращаясь далее в катодные участки. Если увеличивается площадь катода, то, соответственно, уменьшается площадь анода, так как $S_к + S_а = \text{пост}$. При этом возрастает плотность анодного тока. При определенном изменении отношения площадей катодных и анодных участков можно достигнуть критического значения анодного тока, которое сопровождается внезапным наступлением пассивности и скачком потенциала $+\Delta\varepsilon$ в положительную область.

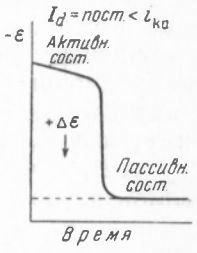


Рис. 3

Как показала работа Г. В. Акимова и Е. Н. Палеолог ([6]), некоторые участки пленок могут быть в электрохимическом отношении инертными вследствие высокого электрического сопротивления, что также изменяет отношение площадей анодных и катодных участков, так как $S_к + S_а + S_и = \text{пост.} = S$, где $S_и$ — электрохимически инертные участки, не имеющие электронной проводимости.

Как известно, рост пленок в толщину одновременно сопровождается ростом внутренних напряжений, что приводит к образованию слабых мест в пленке и ее разрыву на отдельных участках, которые превращаются в анодные участки, работающие при больших плотностях тока.

Если $i_{ак}$ — плотность критического анодного тока, $S_а$ — площадь анода, то можно выразить условия для наступления пассивности.

В случае когда катодный процесс лимитируется предельным катодным током, то для наступления пассивности необходимо соблюдение условий

$$S_к \frac{(C_0 - C)\, DnF}{\delta} = S_а i_{ак}, \tag{6}$$

где $S_к$ — площадь катодных участков; C_0 — концентрация окислителя в растворе; C — концентрация окислителя у поверхности катодных участков; D — коэффициент диффузии деполяризатора-окислителя; n — число электронов, участвующих в катодной реакции; F — число Фарадея; δ — толщина диффузионного слоя.

Если катодный процесс лимитируется перенапряжением восстановления окислителя, то для наступления пассивности необходимо соблюдение условий

$$S_к e^{\frac{(V_к^0 - V_к - a)}{b}} = S_а i_{ак}, \tag{7}$$

где $V_к^0$ — начальный потенциал катодных участков; $V_к$ — эффективное значение потенциала катодных участков; a и b — константы поляризации или

$$S_к e^{\frac{\eta_{i_0} - a}{b}} = S_а i_{ак}, \tag{8}$$

где η_{i_0} — перенапряжение восстановления окислителя.

В случае, если $S_к e^{\frac{n_0 - a}{b}} < i_{ак} S_а$, максимальный коррозионный ток меньше критического анодного, и достичь пассивное состояние не представляется возможным даже при $I_{пк} > I_{ак}$, так как при этом максимальный ток коррозии на поляризационной диаграмме будет определяться пересечением кривой анодной поляризации на участке активного металла (ионизация металла), не достигая значения критического анодного тока. Скорость коррозии в этом случае может определяться факторами, влияющими на анодный и катодный процессы.

Величина плотности критического анодного тока $i_{ак}$ зависит от ряда факторов: концентрации окислителя, природы металла, природы и концентрации активаторов и др. Большое значение имеют также адсорбционные процессы на анодных участках, которые могут резко уменьшать величину критического анодного тока. Следует иметь в виду, что $S_а$ и $S_к$ являются функцией времени и силы тока $S_к$, $S_а = f(t, i)$, и что отношение $S_а / S_к$ в процессе самопассивирования металлов во времени уменьшается.

Поступило
20 V 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Г. В. Акимов, В. П. Батраков, ДАН, **45**, 124 (1944). [2] Г. В. Акимов, Теория и методы исследования коррозии металлов, Изд, АН СССР, 1945. [3] Н. Д. Томашов, Теория коррозии металлов, 1952; Сборн. Проблемы морской коррозии, Изд. АН СССР, 1951. [4] И. Окнин, ЖПХ, **24**, № 1, 61 (1951). [5] Б. Н. Кабанов, Тр. совещ. по электрохим., Изд. АН СССР, 1953, стр. 138. [6] Е. Н. Палеолог, Г. В. Акимов, Сборн. Исследования в области электрохимического и коррозионного поведения металлов и сплавов, 1950, стр. 235.