Доклады Академии наук СССР
1955. Том 104, № 6

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

И. Л. РОЗЕНФЕЛЬД и К. А. ЖИГАЛОВА

О МЕХАНИЗМЕ ПЕРЕНОСА КИСЛОРОДА ЧЕРЕЗ ТОНКИЕ СЛОИ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 20 V 1955)

Г. В. Акимовым и Н. Д. Томашовым ([1], [2]) было высказано предположение о том, что скорость кислородной деполяризации в условиях атмосферной коррозии должна возрасти вследствие облегчения доступа кислорода к металлической поверхности. Н. Д. Томашов ([3]), изучая работу пары цинк — медь в условиях катодно-диффузионного контроля, показал, что коррозионный ток пары возрастает по мере уменьшения толщины слоя электролита. В дальнейшем ([4-6]) была разработана методика электрохимических исследований в тонких пленках, изучена кинетика электродных реакций при различных плотностях тока и толщинах пленок и установлена количественная зависимость скорости восстановления кислорода от толщины пленки электролита. С целью установления причин, приводящих при атмосферной коррозии к увеличению скорости кислородной деполяризации, представлялось интересным выяснить механизм переноса кислорода через тонкие слои электролитов.

Используя представления теории конвективной диффузии, разработанной В. Г. Левичем ([7]) и получившей применительно к проблемам электрохимической кинетики полное подтверждение в работах Б. Н. Кабанова ([8]), Т. А. Крюковой ([9]) и И. А. Багоцкой ([10]), можно по известным уравнениям электрохимической кинетики ([11]) рассчитать ток, возникающий на поверхности электрода при восстановлении на нем кислорода:

$$i = \frac{nFD\,(C^0 - C^3)}{\delta}, \qquad (1)$$

где под δ надо понимать не неподвижный слой электролита, а некую эффективную толщину слоя, прилегающего к поверхности электрода, в котором концентрация диффундирующего вещества изменяется примерно по линейному закону.

Подставляя в уравнение (1) значение растворимости кислорода в 0,1 *н* NaCl ($2{,}52 \cdot 10^{-7}$ мол/см^3) и значение коэффициента диффузии кислорода ($1{,}90 \cdot 10^{-5}$) ([12]), получаем уравнение, при помощи которого можно рассчитать зависимость скорости восстановления кислорода (скорости кислородной деполяризации) от эффективной толщины диффузионного слоя:

$$i\delta = 0{,}191 \cdot 10^{-5}. \qquad (2)$$

Последнее выражение представляет собой уравнение гиперболы. Из него следует, что уменьшение эффективной толщины диффузионного слоя на определенную величину, которое может, например, иметь место при коррозии металлов в условиях пониженной влажности ([6]), вызовет тем большее увеличение скорости кислородной деполяризации, чем тоньше пленка электролита, находящаяся на поверхности металла. Если исходить из тех значений толщины диффузионного слоя (0,05—0,1 см), которые принимаются различными исследователями для неразмешиваемых электролитов с естественной конвекцией ([3], [14], [13]), то мы должны исключить

возможность конвекционного переноса кислорода через слои тоньше 0,05—0,1 см и допустить, что в подобных слоях эффективная толщина диффузионного слоя совпадает с толщиной слоя электролита на катоде.

На рис. 1 *Б* представлена экспериментальная кривая зависимости скорости восстановления кислорода на медном катоде ($E_н$ = —700 мв) от толщины пленки электролита (кривая *1*). Сравнивая расчетную кривую с экспериментальной, следует заметить, что, хотя последняя и напоминает гиперболу, она отличается от расчетной двумя особенностями: во-первых, по ней при заданной толщине слоя получаются более высокие значения для скорости восстановления кислорода; во-вторых, при толщине пленки, большей некоторого предела, скорость катодного процесса оказывается не зависящей от толщины пленки.

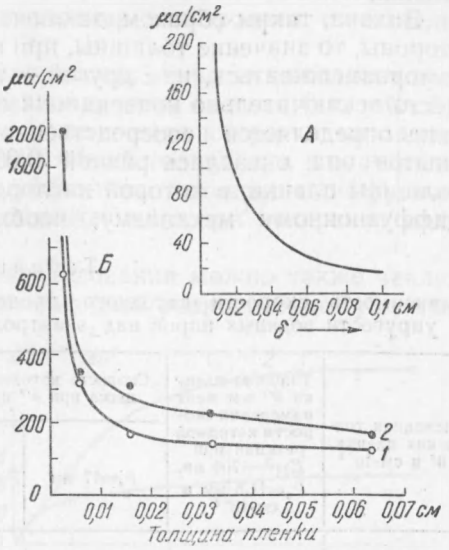


Рис. 1. Зависимость скорости восстановления кислорода от толщины пленки электролита. *А* — теоретическая кривая, *Б* — экспериментальные кривые. Электролит — 0,1 *н* NaCl, материал катода — медь. Упругость водного пара: *1* — 17 мм рт. ст., *2* — 1,15 мм рт. ст.

Сравнивая скорости восстановления кислорода, рассчитанные по уравнению (2), при допущении, что кислород переносится через пленку по чисто диффузионному механизму, с экспериментально полученными данными (табл. 1), убеждаемся в том, что последние во всех случаях, в том числе и для толщин, которые меньше величины диффузионного слоя принимаемой для неразмешиваемых электролитов с естественной конвекцией, больше теоретически рассчитанных. Последнее является убедительным доказательством того, что эффективная толщина диффузионного слоя составляет всего часть слоя электролита, нанесенного на поверхность катода. Иными словами, мы приходим к выводу, что конвекционный перенос кислорода имеет место и в тонких слоях электролита. Последний, как уже указывалось в одной из наших работ ([6]), связан с саморазмешиванием, возникающим вследствие изменения концентрации электролита и поверхностного натяжения в различных точках пленки.

Таблица 1

Зависимость скорости катодного процесса и эффективной толщины диффузионного слоя от толщины пленки электролита (0,1 *н* NaCl) на меди

Толщина пленки δ' в см·10^{-4}	Скорость катодного процесса μa/см²		Эффективная толщина диффуз. слоя δ в см·10^{-4}	$\frac{\delta}{\delta'}\cdot 100$ (%)
	расчетн.	опытн.		
640	29,3	125,0	152	23,9
320	59,6	155,0	122,3	38,5
160	119,1	172,0	111,0	69,8
70	273,0	320,0	59,6	85,4
30	635,5	620,0	30,8	~100,0

Таким образом, имеющуюся на поверхности металла пленку электролита следует условно представлять как состоящую из двух областей — диффузионной, в которой концентрация кислорода меняется линейно, и конвекционной, простирающейся за пределы эффективной толщины диффузионного слоя, в которой концентрация кислорода в любой точке поддерживается благодаря конвекции на постоянном уровне.

Очевидно, что степень саморазмешивания должна зависеть от толщи-

ны пленки электролита, имеющейся на металле. Чем тоньше будет пленка, тем труднее она будет саморазмешиваться и тем сильнее эффективная толщина диффузионного слоя будет приближаться к общей толщине пленки.

Задача, таким образом, заключается в том, чтобы определить, с одной стороны, то значение толщины, при которой пленки перестают практически саморазмешиваться, и, с другой,— толщину, за пределами которой имеет место исключительно конвекционный перенос кислорода. Последняя величина определяется непосредственно из эксперимента. По данным наших опытов она оказалась равной 0,035—0,040 мм. Для определения той толщины пленки, в которой кислород будет переноситься уже по чисто диффузионному механизму, необходимо произвести, на основе экспериментально определенных токов, расчет эффективной толщины диффузионного слоя и сравнить ее с толщиной пленки, нанесенной на электрод (см. табл. 1).

Таблица 2

Зависимость скорости катодного процесса от упругости водяных паров над электролитом

Исходная толщина пленки δ' в см·10^{-4}	Толщина пленки δ'' в момент измерения скорости катодной реакции при E_H=—700 мв, P_1=11,5 мм в см·10^{-4}	Скорость катодного процесса при δ'' в μа/см²	
		P_1=17 мм	P_2=11,5 мм
70	56	340	430
160	128	210	260
320	256	150	220
640	515	140	190

Расчет показывает, что эффективная толщина диффузионного слоя во всех случаях меньше толщины пленки, имеющейся на катоде, причем интересно отметить, что, как и предполагалось, чем толще пленка, тем в относительно меньшей ее части кислород переносится по чисто диффузионному механизму. По мере уменьшения толщины растет относительная доля частиц пленки, через которую кислород переносится диффузионным путем. Эффективная толщина диффузионного слоя для пленки в $300 \cdot 10^{-4}$ см составляет всего $122{,}3 \cdot 10^{-4}$ см, т. е. 38,5%, а для пленки в $160 \cdot 10^{-4}$ см — $111 \cdot 10^{-4}$ см (69%). Эффективная толщина диффузионного слоя совпадает с толщиной пленки при $\delta = 30 \cdot 10^{-4}$ см.

Таким образом, заключаем, что диффузионный механизм переноса кислорода через тонкие слои электролитов будет наблюдаться лишь в весьма тонких слоях порядка $30 \cdot 10^{-4}$ см и ниже. Следует заметить, что наши результаты получены в опытах, проведенных в термостатированных условиях. Естественных условиях протекания коррозионных процессов эффективная толщина диффузионного слоя будет значительно меньше. Заслуживает также внимания то обстоятельство, что при переносе кислорода через тонкие слои эффективная толщина диффузионного слоя вследствие саморазмешивания пленок значительно ниже тех значений, которые принимаются для неразмешиваемых электролитов с естественной конвекцией, и составляет всего $30 \div 150 \cdot 10^{-4}$ см.

Если предложенный нами механизм верен, т. е. если допустить, что в тонких слоях имеет место конвекционный перенос кислорода, то любые факторы, усиливающие размешивание верхних слоев, должны приводить к уменьшению эффективной толщины диффузионного слоя и увеличению скорости процесса восстановления кислорода.

Изучая процесс восстановления кислорода на металле, покрытом тонкими слоями электролитов, при различных упругостях водяного пара над электролитом, можно получить различную степень размешивания электролита ([6]).

На рис. 1 *Б* (кривая *1*) скорости катодного процесса были определены при упругости водяных паров над электролитом, равной 17,0 мм рт. ст., т. е. в условиях, когда толщина пленки электролита практически оставалась постоянной. Кривая *2* получена при упругости пара, равной

11,5 мм рт. ст., т. е. в условиях, когда имело место усиленное испарение электролита с поверхности электрода. Как и следовало ожидать, исходя из механизма, рассмотренного выше, кривая *2* легла выше кривой *1*. Последнее подтверждает установленный нами ранее эффект увеличения скорости катодной деполяризации при испарении электролита с металлической поверхности ([6]).

Зная закон высыхания пленки и зависимость скорости катодного процесса от толщины, можно установить механизм этого явления (см. табл. 2). Анализ данных табл. 2 показывает, что увеличение скорости катодного процесса не связано лишь с уменьшением общей толщины, а в значительной степени объясняется уменьшением эффективной толщины диффузионного слоя вследствие размешивания, возникающего при испарении воды с поверхности металла.

На основании данных настоящего исследования можно также заключить, что в очень тонких слоях скорость катодной реакции будет увеличиваться не только вследствие перемешивания, но и благодаря уменьшению общей толщины, изменение которой уже начинает заметно влиять на скорость процесса (см. восходящую ветвь экспериментальной кривой на рис. 1 *Б*).

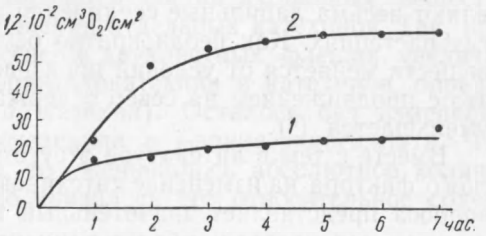


Рис. 2. Зависимость количества абсорбированного кислорода при коррозии железа в пленке 3% раствора NaCl ($\delta' = 80 \cdot 10^{-4}$ см) от упругости пара и времени. Упругость водяного пара: *1* — 17,0 мм рт. ст.; *2* — 7,29 мм рт. ст.

Рассмотренный выше механизм увеличения скорости катодной реакции в условиях испарения электролита с поверхности металла находит подтверждение и при исследовании коррозии. Из кривых рис. 2 видно, что количество абсорбированного кислорода при $P_1 = 17$ мм рт. ст. в 2—3 раза меньше, чем при $P_3 = 7{,}29$ рт. ст.

Таким образом, прямыми опытами доказывается, что испарение электролита с поверхности металла, которое обычно неравномерно, усиливает размешивание тонких слоев электролита, приводит к уменьшению эффективной толщины диффузионного слоя и увеличению скорости доставки кислорода к металлической поверхности.

Рассмотренный выше механизм переноса кислорода через тонкие слои электролитов имеет большое практическое значение, так как он позволяет объяснить наблюдаемые случаи усиленной коррозии конструкций в зоне периодического смачивания и высыхания электролитов, а также казавшиеся необъяснимыми случаи усиленной коррозии металлов при малых относительных влажностях воздуха.

Институт физической химии
Академии наук СССР

Поступило
17 V 1955

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Г. В. Акимов, Основы учения о коррозии и защите металлов, 1946; Теория и методы исследования коррозии металлов, Изд. АН СССР, 1945. [2] Н. Д. Томашов, Усп. хим., **19**, в. 6, 217 (1950). [3] Н. Д. Томашов, Коррозия металлов с кислородной деполяризацией, Изд. АН СССР, 1947. [4] И. Л. Розенфельд, Т. И. Павлуцкая, ДАН, **91**, № 2 (1953). [5] И. Л. Розенфельд, Вестн. АН СССР, № 9 (1954). [6] И. Л. Розенфельд, К. А. Жигалова, ДАН, **99**, № 1, 137 (1954). [7] В. Г. Левич, Физико-химическая гидродинамика, Изд. АН СССР, 1952. [8] Б. Н. Кабанов, ЖФХ, **22**, 53 (1948); **23**, 428 (1949). [9] Т. А. Крюкова, ЖФХ, **20**, 1174 (1946); **21**, 365 (1947). [10] И. А. Багоцкая, ЖФХ, **25**, 459 (1951); ДАН, **85**, 1057 (1952). [11] А. Н. Фрумкин, В. С. Багоцкий, З. А. Иофа, Б. Н. Кабанов, Кинетика электродных процессов, М., 1952. [12] Справочник химика, **3**, 1952, стр. 46, 47, 417. [13] S. Glasstone, A. Hickling, Electrolytic Oxidation and Reduction, London, 1935. [14] T. Agar, F. Bowden, Proc. Roy. Soc., **A 169**, 206 (1938).