

ВЛИЯНИЕ АНИОНОВ НА КИНЕТИКУ РАСТВОРЕНИЯ МЕТАЛЛОВ

Я. М. Колотыркин

Процесс растворения металлов в растворах электролитов является по своей природе электрохимическим процессом, и его скорость зависит не только от обычных переменных химической кинетики — концентрации и температуры, но также и от электрохимических параметров системы и, в первую очередь, от величины электродного потенциала и строения двойного электрического слоя на границе раздела металл — раствор. Это положение, очевидное для исследователей-электрохимиков, часто недостаточно учитывалось и не всегда учитывается в настоящее время исследователями, работающими в области коррозии.

В соответствии с закономерностями электрохимической кинетики в простейшем случае зависимость скорости растворения от потенциала может быть выражена уравнением

$$i_1 = k_1 \exp \left(\beta \frac{F}{RT} \varphi \right) \quad (1)$$

где i_1 — скорость растворения в единицах электрического тока, φ — электродный потенциал, β — коэффициент переноса и k_1 — постоянная, зависящая от природы металла и состояния его поверхности.

Уравнение (1) справедливо для описания процесса, который можно записать в общем виде:



В условиях самопроизвольного растворения металла в кислоте реакция (2) компенсируется одновременно протекающей катодной реакцией разряда ионов водорода:



кинетика которой может быть выражена уравнением

$$i_2 = k_2 [\text{H}^+] \exp \left(-\alpha \frac{F}{RT} \varphi \right). \quad (4)$$

Комбинируя (1) и (4), находим, что зависимость скорости самопроизвольного растворения металла от концентрации кислоты должна определяться в этом случае уравнением

$$v = k_3 [\text{H}^+] \frac{\beta}{\alpha + \beta}, \quad (5)$$

которое в ряде случаев хорошо оправдывается на опыте¹⁻³.

Имеется, однако, много случаев, когда скорость растворения металлов в кислых растворах электролитов зависит не только от концентрации ионов водорода, принимающих непосредственное участие в процессе, но и от природы и концентрации анионов, которые на первый взгляд, такого участия не принимают.

Исследования, проведенные в последние годы в нашей лаборатории⁴⁻⁹, показали, что изменение анионного состава раствора может приводить к изменению как катодного (выделение водорода), так и анодного процессов.

Активирующее влияние анионов на анодный процесс связывается часто с их действием на состояние пассивирующей фазовой пленки, т. е. на величину диффузионного барьера. Однако в последние годы были получены данные, свидетельствующие о непосредственном участии анионов в реакциях разряда и образования металлических ионов⁸⁻¹⁴.

В нашей совместной работе с Медведевой⁸, посвященной исследованию влияния добавок галоидных солей на электрохимическое поведение кадмия в кислых растворах, было установлено, что зависимость скорости анодного растворения этого металла от потенциала в исследованных растворах характеризуется тафелевской прямой с наклоном 0,035 В, что дает для величины β значение, равное 1,66 (из расчета, что $\alpha + \beta = 2$), причем положение этой кривой существенно зависит от природы и концентрации галоидной соли. Полученная в этой работе кривая, выражающая зависимость скорости растворения от концентрации КЖ при одном и том же значении электродного потенциала, приведена на рис. 1. Из рисунка видно, что начиная с некоторой критической концентрации соли, равной в данном случае 0,1 N, дальнейшее повышение содержания этой соли в растворе в 10 раз сопровождается увеличением скорости анодного процесса почти в 10^3 раз. Сходные зависимости были получены также для растворов бромидов и хлоридов, с тем однако отличием, что переход от J^- к $Bг^-$ и Cl^- сопровождался повышением критической концентрации добавляемой соли.

Аналогичные результаты были получены недавно в другой работе, проведенной Лосевым и Молодовым⁹, которые исследовали влияние природы и концентрации анионов на процесс анодного растворения амальгамы индия. В этом случае был использован метод радиоактивных индикаторов, при помощи которых определялась величина тока обмена (i_0) между амальгамой и раствором соли индия при соответствующих равновесных потенциалах, а также скорость истинного анодного процесса ионизации индия при других потенциалах, близких к равновесию. Сочетание этого метода с обычными поляризационными измерениями позволило также исследовать кинетику анодной реакции.

Как показали результаты проведенных измерений, зависимость скорости анодного процесса от потенциала также характеризуется тафелевской прямой с наклоном 0,025 В. Такая величина наклона и, следова-

тельно, величина коэффициента переноса $\beta = 2,3 \frac{RT}{b_a F} = 2,32$ (при условии,

что $\alpha + \beta = 3$) оставались неизменными с изменением природы галоидной соли и ее концентрации в растворе. Изменение анионного состава раствора приводило, однако, к изменению перенапряжения рассматриваемого процесса, о чем можно судить по данным рис. 2, на котором приведены кривые, характеризующие зависимость скорости анодной реакции при постоянном потенциале ($-0,330$ В для Cl^- и $-0,276$ В для $Bг^-$ и J^-) от концентрации галоидной соли. Как видно из рис. 2, начиная от неко-

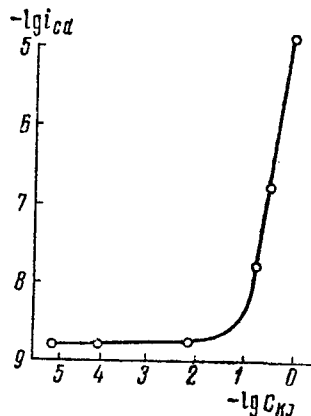


Рис. 1. Зависимость скорости растворения кадмия (при постоянном потенциале) в растворе 1,0 N $H_2SO_4 + xKJ$ от концентрации КЖ

торой концентрации, последующее повышение содержания галоидной соли приводит к систематическому повышению скорости растворения.

Величина этой критической концентрации заметно возрастает при переходе в ряду $\text{J}^- \rightarrow \text{Br}^- \rightarrow \text{Cl}^-$ и имеет значения, равные, соответственно $2 \cdot 10^{-3}$, $5 \cdot 10^{-2}$ и $5 \cdot 10^{-1} \text{ N}$. Дальнейшее повышение концентрации добавляемой соли в 10 раз приводит к увеличению скорости растворения амальгамы почти в 10 раз в случае йодида, в 10^2 раз в случае бромидов и в 10^3 раз в случае хлорида.

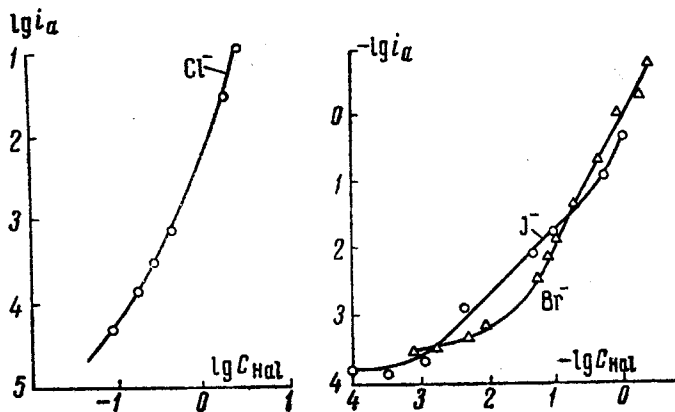


Рис. 2. Зависимость скорости растворения амальгамы индия (при постоянном потенциале) в растворе $0,01 \text{ N In}(\text{ClO}_4)_3 + 0,01 \text{ N HClO}_4 + x\text{NaHal}$ от концентрации NaCl , NaBr и NaJ

На основании приведенных данных можно сделать вывод, что растворение металлов в рассматриваемых случаях протекает с непосредственным участием галоидных ионов и что, следовательно, кинетика этих реакций может быть записана в следующем виде (при постоянном pH):

$$i_1 = kC^\delta \exp\left(\beta \frac{F}{RT} \varphi\right), \quad (6)$$

где C — концентрация галоидной соли и δ — постоянная, имеющая значение, равное 3 для реакции растворения кадмия в присутствии ионов J^- и 1, 2 и 3 для реакции растворения амальгамы индия в растворах йодида, бромидов и хлорида, соответственно.

Для понимания механизма стимулирующего действия галоидных ионов на процесс анодного растворения некоторых металлов интересными представляются данные, полученные в последние годы Медведевой для серебряного электрода⁷, где также наблюдается заметное снижение перенапряжения анодного процесса при переходе от раствора чистой серной кислоты к раствору, содержащему KJ . Используя метод радиоактивных индикаторов (J^{131}) была исследована адсорбция ионов йода на поверхности электрода при различных потенциалах. В предварительных опытах было установлено, что ионы йода очень сильно адсорбируются на поверхности серебра. Это позволило проводить адсорбционные измерения на гладких электродах, применяя низкие исходные концентрации в растворе (10^{-9} — 10^{-7} г экв/л).

Результаты проведенных измерений показали прежде всего, что адсорбционно-химическое взаимодействие ионов йода с поверхностными атомами серебра наблюдается при потенциалах, лежащих заметно отрицательнее потенциалов растворения этого металла; при этом степень заполнения металлической поверхности адсорбированными ионами и проч-

ность связи этих ионов с поверхностными атомами металла заметно возрастают с потенциалом. Как видно из рис. 3, для исследованной области поляризации наблюдается линейная зависимость между количеством (A) адсорбированных ионов J^- и потенциалом серебра. Если предположить, что такая зависимость сохраняется и в области очень малых заполнений, то из приведенных данных следует, что при концентрации KJ , равной $2,6 \cdot 10^{-9}$ г экв/л, указанное взаимодействие начинается при потенциале $-1,15$ В, что почти на $1,5$ В отрицательнее потенциала, при котором наблюдается растворение серебра в соответствующем растворе.

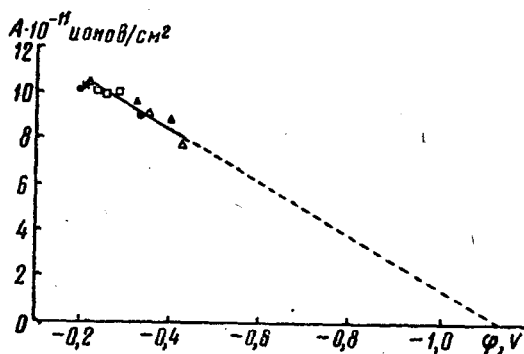


Рис. 3

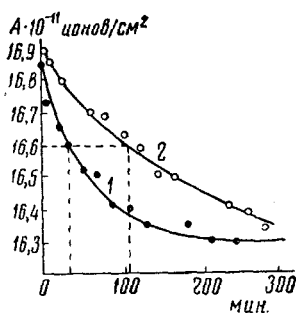


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость количества адсорбированных ионов йода на 1 см^2 поверхности серебряного электрода от потенциала в растворе, $1,0 \text{ N H}_2\text{SO}_4 + 2,6 \cdot 10^{-9} \text{ KJ}$

Рис. 4. Зависимость скорости десорбции ионов йода при потенциале $-0,335 \text{ В}$ от потенциала предварительной поляризации серебряного электрода, равных $-0,174 \text{ В}$ (кривая 1) и -124 В (кривая 2).

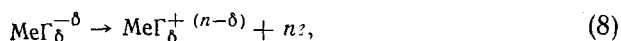
Существенно отметить, что адсорбция в данном случае обратима в том смысле, что при данной концентрации KJ в растворе количество адсорбированных ионов J^- однозначно определялось потенциалом: переход к более отрицательному потенциалу всегда приводил к десорбции определенного количества ионов.

О наличии эффекта упрочнения адсорбционной связи с потенциалом свидетельствуют данные, полученные при изучении скорости десорбции J^- в зависимости от потенциала предварительной поляризации электрода. Поскольку наши опыты проводились в растворах с очень малой концентрацией KJ легко можно было достигнуть потенциала, при котором наступала полная адсорбция ионов йода из раствора. Различным потенциалам, лежащим положительнее этого значения, соответствовала одна и та же степень заполнения поверхности.

Результаты одного из таких опытов приведены на рис. 4, где кривые 1 и 2 характеризуют скорость десорбции ионов при потенциале $-0,335 \text{ В}$ после предварительной поляризации серебра при потенциалах $-0,174$ и $-0,124 \text{ В}$, соответственно, которым отвечало одно и то же заполнение поверхности, равное $16,9 \cdot 10^{11}$ ионов/ см^2 . Как видно из рис. 4, смещение потенциала предварительной поляризации в сторону положительных значений привело в данном случае к значительному замедлению десорбции. Так, например, для десорбции одного и того же количества KJ , равного $3 \cdot 10^{10}$ ионов/ см^2 , потребовалось время, равное 27 мин., в первом случае и 110 мин. во втором.

Основываясь на этих результатах, можно сделать вывод, что специфическую адсорбцию анионов, начинающуюся при значительно более отрицательных потенциалах, чем потенциал растворения электродного металла, следует рассматривать как начало образования (за счет кова-

лентных связей) соответствующей соли. Однако на первой стадии адсорбции прочность этой связи заметно отличается от прочности связи в соответствующем индивидуальном соединении. По мере сдвига потенциала в сторону положительных значений эта разница уменьшается и наконец совсем исчезает. Начиная от этого потенциала ионы металла начинают переходить в раствор в виде комплексов с адсорбированными анионами. Очевидно, что механизм растворения металла в этом случае можно представить в виде двух последовательных реакций⁸:



первая из которых соответствует специфической адсорбции аниона на поверхности металла с образованием поверхностного комплекса, а вторая ионизация металлического атома, входящего в этот комплекс.

При объяснении механизма влияния анионов на кинетику электродных процессов необходимо учитывать изменение строения двойного электрического слоя под влиянием их адсорбции и появление отрицательного ψ_1 потенциала на границе металл — раствор. Анализ показывает, однако, что при учете только этих изменений многие из полученных в настоящее время экспериментальных данных не находят удовлетворительного истолкования. Очевидно, в частности, что изменение ψ_1 потенциала должно приводить к одинаковому изменению скоростей прямой (анодной) и обратной (катодной) реакции и, следовательно, к изменению величины тока обмена (i_0). В цитированной уже работе⁹ показано, однако, что такой параллелизм, как правило, не наблюдается. Так, например, этими авторами было установлено, что повышение концентрации хлорида до 0,5 N, сопровождавшееся заметным увеличением скорости анодного растворения амальгамы индия, не приводит, однако, к увеличению тока обмена, который остается таким же, как и в исходном растворе NaClO_4 (без добавок NaCl)^{*}.

На основании полученных в настоящее время данных можно сделать вывод, что непосредственное участие компонент раствора в элементарном акте ионизации металлических атомов является, по-видимому, обязательной стадией этих процессов. Естественно, что такое участие принимают преимущественно те компоненты, которые в данных условиях обладают наибольшим химическим сродством к электродному металлу. Опыты, проведенные в последнее время В. В. Лосевым, показали, например, что такую роль могут играть не только специфически адсорбирующиеся анионы, но и молекулы воды. В этих опытах было установлено, что скорость анодного растворения амальгамы индия в подкисленных концентрированных растворах перхлоратов, которые, как известно, не проявляют тенденции к специфической адсорбции, заметно тормозится с уменьшением концентрации свободной воды в растворе. Эти результаты свидетельствуют, по-видимому, о том, что гидратация (по крайней мере, частичная) иона металла происходит до перехода последнего из металлической решетки в раствор.

Из развитых выше представлений следует, что стимулирующее влияние данного аниона на процесс анодного растворения может проявляться только при достижении определенного критического потенциала, при котором прочность связи поверхностного атома металла с адсорбирован-

* Для объяснения этого эффекта только за счет ψ_1 потенциала пришлось бы допустить, что в электродном процессе участвуют лишь ионы In^{+3} и что торможение катодной реакции в результате уменьшения концентрации этих ионов (за счет комплекссообразования) с ростом концентрации KCl точно в 2 раза превосходит ускоряющее влияние ψ_1 потенциала на анодный процесс.

ным ионом делается равной прочности ковалентной связи в соответствующем индивидуальном соединении. Очевидно, что различным анионам должны отвечать различные значения критического потенциала. Поэтому следует ожидать, что в том случае, когда электродный потенциал металла поддерживается в области значений, при которых активизирующее влияние на анодный процесс может оказывать только один из компонентов раствора, адсорбция на поверхности других компонентов, активных при более положительных потенциалах, должна приводить к торможению процесса растворения. Другими словами, если при данном потенциале на поверхности металла адсорбируются одновременно несколько компонентов раствора, то переходить в раствор могут не все из образовавшихся поверхностных комплексов, а только те из них, для которых прочность химической связи достигла необходимой величины. Этим, по-видимому, можно объяснить пассивирующее влияние ионов йода и хлора на процесс самопроизвольного растворения железа и сплавов на его основе в серной кислоте¹⁵⁻²³, несмотря на то, что при более положительных потенциалах эти ионы являются чрезвычайно агрессивными агентами.

Пассивация металлов. Развивая эти представления, можно, по-видимому, объяснить не только стимулирование анодного растворения электродного металла адсорбированными компонентами раствора, но и пассивацию металлической поверхности.

Результаты исследований последних лет все больше убеждают нас в том, что многие особенности электрохимического поведения пассивирующихся металлов невозможно объяснить на основании фазовой теории пассивности, не прибегая при этом к дополнительным, часто маловероятным предположениям. Одно из основных положений этой теории, как известно, необратимость процесса анодной пассивации в том смысле, что при достижении определенного потенциала, при котором происходит образование фазовой пленки, металл становится инертным и что эта инертность должна сохраняться далее при всех более положительных потенциалах; всякое нарушение пассивирующей пленки, приводящее к увеличению скорости растворения металла, должно приводить также к смещению величины электродного потенциала в сторону отрицательных значений.

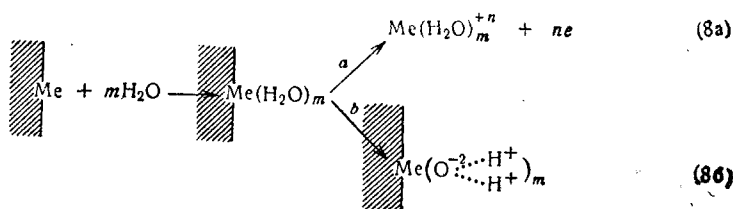
В последние годы было отчетливо установлено, однако, что такое представление о влиянии пассивности неправильно. Детальные исследования хрома, никеля, нержавеющей стали и других металлов и сплавов показали, что во многих случаях пассивное состояние сохраняется устойчивым лишь в сравнительно узкой области потенциалов, зависящей от природы металла и pH раствора, и что положительнее этой области металл снова начинает хорошо растворяться. При этом самое удивительное заключается в том, что скорость такого растворения меняется с потенциалом в соответствии с обычной тафелевской прямой, т. е. в соответствии с обычными законами электрохимической кинетики²⁴⁻³⁵. Очевидно, что наличие такой зависимости, при условиях, далеких от равновесия, свидетельствующее об отсутствии диффузионного ограничения процесса, несовместимо с наличием на поверхности металла сплошной окисной пленки.

Такого противоречия можно избежать, если следовать адсорбционной теории пассивности. При этом, однако, следует дополнительно предположить, что наряду с обычной адсорбцией воды, ускоряющей анодное растворение металла в виде ионов низшей степени окисления, происходит также адсорбционно-химическое взаимодействие поверхностных атомов металла с кислородом воды, приводящее к пассивации, причем связь между пассивирующим кислородом и поверхностными атомами по своей природе соответствует связи в кислородных комплексах ионов металла высшей степени окисления, таких, например, как $\text{Cr}_2\text{O}^{+7}_2$. Это

означает, что такую адсорбцию следует рассматривать как начало образования соли металла высшей степени окисления.

Сделанное предположение вполне закономерно, если учесть сказанное выше о том, что взаимодействие галоидных ионов с металлической поверхностью также начинается при заметно более отрицательных потенциалах по сравнению с потенциалами растворения металла в присутствии этих ионов.

Учитывая сказанное, адсорбционно-химическое взаимодействие молекул воды (или ионов OH^-) с поверхностными атомами металла можно представить следующей схемой:



которая сходна со схемой, предложенной в свое время Кабановым, Бурштейн, Фрумкин, ³⁶ для пассивации железа в щелочах.

Следует, однако, отметить, что в работе этих авторов отсутствуют какие-либо предположения о природе связи между пассивирующим окислом и поверхностными атомами металла.

Естественно предположить, что упрочнение и изменение адсорбционно-химической связи между кислородом и атомом металла во времени будет возрастать с увеличением продолжительности пребывания адсорбированных H_2O (или OH^+) на металлической поверхности. Этому, по-видимому, должно благоприятствовать повышение pH раствора и смещение электродного потенциала в сторону положительных значений. В настоящее время известно, что пассивирующие реакции начинают протекать с заметной скоростью только при достижении определенного потенциала (потенциал пассивации), величина которого для данного металла возрастает с понижением pH раствора. Весьма вероятно, что пассивирующая адсорбция начинается сперва на наиболее активных участках (центрах) поверхности и только потом, по мере смещения потенциала в сторону положительных значений, распространяется на другие участки.

В соответствии с изложенным выше, пассивирующий окисел рассматриваемого типа может оставаться на поверхности и тормозить анодную реакцию до определенного потенциала, при достижении которого он сможет переходить в раствор в виде комплекса с ионом металла высшей степени окисления. Очевидно, что при таких положительных потенциалах поверхностный комплекс легко будет возобновляться, что вызовет непрерывное растворение металла по указанному механизму.

Электрохимические основы питтинговой коррозии металлов. В настоящее время известно, что пассивное состояние металла или сплава во многих случаях может быть нарушено (частично или полностью) введением в раствор некоторых анионов, таких, в частности, как Cl^- , Br^- и J^- .

Согласно многочисленным опытным наблюдениям, присутствие этих ионов в растворе зачастую является причиной неравномерной коррозии, приводящей к образованию на металлической поверхности глубоких питтингов. Естественно, что такой вид коррозии наиболее опасен, поскольку при относительно небольших суммарных величинах коррозионных потерь он может приводить к полному выводу из строя металлических конструкций или отдельных деталей.

Изучению питтинговой коррозии были посвящены работы многих исследователей, которые, однако, не привели к выявлению механизма этого процесса. Несмотря на это некоторые исследователи³⁷ склонны считать, что по своей природе питтинговая коррозия является не электрохимическим, а чисто химическим процессом. Нам кажется, однако, что такой вывод совершенно не обоснован. Анализ имеющихся в настоящее время данных показывает, что при определенных, довольно правдоподобных, допущениях возникновение и развитие питтингов можно удовлетворительно объяснить, основываясь на электрохимическом механизме растворения металлов.

Судя по имеющимся данным, наличие в растворе ионов Cl^- , Br^- , I^- является необходимым, но недостаточным условием для ускорения процесса коррозии и образования питтингов. Во многих случаях агрессивное действие этих ионов обнаруживается только при потенциалах, лежащих положительнее некоторого критического значения^{38, 39}, зависящего от природы и концентрации галоидного иона в растворе, а также от природы самого металла и некоторых других факторов. В этом легко можно убедиться на основании данных, полученных недавно Гильманом⁴⁰ при исследовании электрохимического и коррозионного поведения циркония в кислых растворах электролитов. В этом исследовании было убедительно показано, что в условиях самопроизвольного растворения в растворе чистой 1,0 N H_2SO_4 металлический цирконий устойчиво сохраняет пассивное состояние и скорость его коррозии (с водородной деполаризацией) не превышает $5 \cdot 10^{-7}$ А/см². Весьма существенно, что величина этой скорости заметно не меняется при смещении потенциала в сторону положительных значений, вплоть до 2,0 В (см. кривую 1, рис. 5). Добавление к раствору кислоты хлорида, бромиды или йодида также не приводит к заметному изменению скорости самопроизвольного растворения и величины стационарного потенциала циркония. Агрессивное действие этих ионов проявляется, однако, при наложении анодной поляризации и смещении электродного потенциала до некоторого значения, закономерного повышающегося при переходе в ряду Cl^- — Br^- — I^- . Как видно из рис. 5 (кривые 2, 3, 4), в стационарных условиях величина этого критического потенциала практически не зависит от плотности поляризующего анодного тока и, следовательно, от скорости растворения циркония, хотя в первый момент после увеличения (или уменьшения) тока наблюдается кратковременное смещение потенциала в положительную (или отрицательную) сторону и затем довольно быстрое возвращение его к исходному значению (см. рис. 6). Визуальные наблюдения показали, что растворение циркония в рассматриваемых условиях происходит не равномерно по всей поверхности, а имеет явно выраженный локальный характер и приводит к образованию питтингов.

Критическое значение потенциала может быть достигнуто не только за счет наложения поляризации, но также и за счет введения в раствор окислителя. В цитированной работе Гильмана⁴⁰ в качестве такого окислителя была использована соль 3-валентного железа (Fe^{3+}), введение которой (в достаточно высоких концентрациях) в раствор хло-

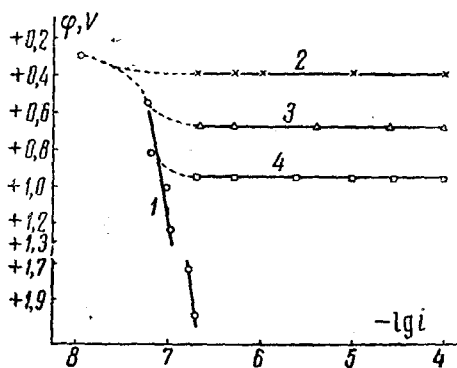


Рис. 5. Зависимость скорости растворения циркония от потенциала в растворах 1,0 N H_2SO_4 (кривая 1); 1,0 N HCl (кривая 2); 1,0 N H_2SO_4 + 1,0 N KBr (кривая 3) и 1,0 N H_2SO_4 + 1,0 N KI (кривая 4).

ридов, приводило к смещению потенциала циркония до критического значения и вызывало образование на металлической поверхности питтингов.

Поведение циркония в растворах, содержащих хлориды, бромиды или йодиды, принципиально не отличается от поведения ряда других металлов (железо, магний, алюминий, хром и др.) и сплавов.

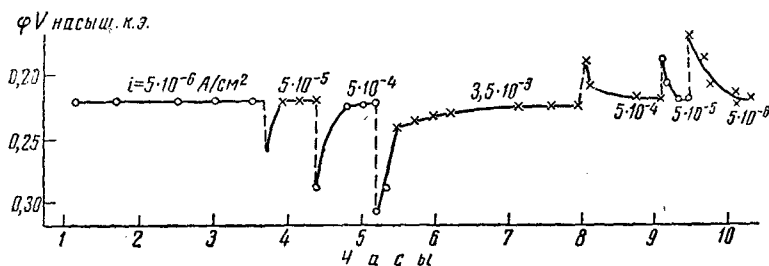


Рис. 6. Изменение потенциала во времени при увеличении или уменьшении плотности тока во время анодного растворения циркония в растворе 1,0 N HCl

Учитывая, что потенциал растворения циркония в кислых растворах хлоридов является явно необратимым, отсутствие зависимости его величины от силы тока можно удовлетворительно объяснить, если принять, что в этих условиях величина эффективно работающей поверхности (S) растет пропорционально росту силы тока (I). При этом условии можно записать:

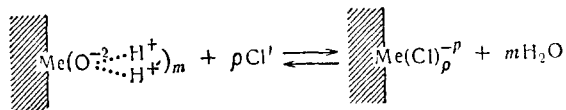
$$\phi = K + \lg \frac{I}{S}. \quad (9)$$

Из уравнения (9) следует, что постоянство ϕ является следствием постоянства величины I/S . Это предположение согласуется с данными, полученными для алюминия, критические потенциалы растворения которого в кислых растворах хлоридов, бромидов и йодидов лежат отрицательнее соответствующих значений потенциала обратимого водородного электрода. Как показано в работе Томашова и Модестовой⁴¹, смещение электродного потенциала до критического значения сопровождается в этом случае увеличением не только общей скорости растворения, но и скорости самопроизвольного растворения, что проявляется в увеличении количества выделяющегося газообразного водорода (отрицательный дифференциальный эффект). При этом было четко установлено, что скорость выделения водорода линейно возрастает с увеличением силы поляризующего тока. Учитывая, что коррозия в этом случае имеет явно выраженный локальный характер и что выделение водорода на пассивных участках поверхности сильно заторможено, наличие такой зависимости между током и скоростью выделения H_2 свидетельствует, по-видимому, о том, что эффективная поверхность активных участков линейно возрастает с увеличением поляризующего тока. Этот вывод согласуется с визуальными наблюдениями авторов, свидетельствующими о возрастании количества питтингов с увеличением силы тока.

Очевидно, что наблюдаемые кратковременные отклонения потенциала от критического значения в первый момент после увеличения или уменьшения силы тока связаны с тем, что при быстром изменении поляризации рост величины S не успевает за ростом I .

Из наблюдаемого на опыте совпадения поляризационных кривых прямого и обратного хода можно сделать вывод, что депассивация металлической поверхности галогенными ионами является процессом обратимым.

мым в том смысле, что при устранении причин, вызывающих активацию поверхности, последняя снова переходит в пассивное состояние. Из этого можно сделать вывод, что на поверхности металла в рассматриваемых условиях протекают два взаимно конкурирующих процесса: пассивирующая адсорбция кислорода воды (86) и активирующая адсорбция ионов хлора. Схематически это можно представить схемой реакции:



Очевидно, что возможность смещения такого равновесия в правую сторону должно зависеть не только от величины электродного потенциала, но и от концентрации ионов галоида вблизи поверхности металла. Как было показано недавно в работе Энгеля и Столица,³⁷ стимулирующее влияние ионов хлора на коррозию пассивного железного электрода (с образованием литтингов) наблюдается только при достижении некоторой критической концентрации этих ионов в растворе.

Естественно возникает вопрос, почему растворение металла в рассматриваемых условиях имеет явно выраженный локальный характер? Для понимания этого явления существенное значение имеет, на наш взгляд, наблюдаемая на опыте зависимость площади активных участков от силы поляризующего тока. Наличие такой зависимости можно понять и объяснить, если принять, что подвод ионов хлора к поверхности металла осуществляется за счет переноса их током. Это предположение хорошо согласуется с опытными данными, согласно которым агрессивное действие ионов хлора или другого галоида может быть уменьшено или совсем прекращено за счет повышения концентрации основного электролита в растворе. Так, например, Гильманом⁴⁰ недавно было показано, что влияние ионов хлора на анодное растворение циркония в растворе сульфатов полностью исчезает, когда отношение концентрации сульфата к концентрации хлорида делается близким к 5. Если, однако, в качестве основного электролита использовать перхлорат, анион которого является однозарядным, то критическое отношение концентраций практически удваивается, т. е. делается близким к 9—11.

В пользу такого предположения свидетельствуют также данные, приведенные в работе Энгеля и Столица³⁷, которые показали, что при заданном значении потенциала пассивного железа активирующее влияние ионов хлора на процесс анодного растворения этого металла обнаруживается не сразу после введения хлорида в раствор, а только через некоторый промежуток времени, имеющий тем большую продолжительность, чем ниже концентрация хлорида в растворе. В условиях, когда объемная концентрация хлорида остается ниже критической, появление такого индукционного периода может быть связано с повышением приэлектродной концентрации Cl^- до критического значения.

Учитывая, что растворение твердых металлов (даже в том случае, когда они находятся в пассивном состоянии) всегда происходит неравномерно и, следовательно, всегда имеет место неравномерное распределение тока по поверхности, естественно сделать вывод, что критическая концентрация ионов в Cl^- раньше всего будет достигнута вблизи тех участков металлической поверхности, которые растворяются с наибольшей скоростью. Если сила тока поддерживается постоянной, то начавшаяся активация этих участков неизбежно приведет к еще большей локализации тока, и, следовательно, к еще более быстрому подводу к ним активирующих анионов, что вызовет самоускорение процесса растворения. Весьма вероятно, что растворение металла на активных участках

протекает с диффузионным ограничением *, благодаря чему дальнейшее увеличение силы анодного тока неизбежно приведет к увеличению площади этих участков.

Основываясь на тех же допущениях, легко можно объяснить образование и развитие питтингов в отсутствие внешней анодной поляризации, т. е. в условиях, когда коррозия протекает за счет восстановления присутствующего в растворе окислителя и, в частности, кислорода. Учитывая имеющиеся в настоящее время данные относительно электрохимических свойств пассивных металлов, естественно предположить, что катодная реакция протекает в основном на запассивированной части поверхности. При этом условии неизбежно возникает локальный ток, который может играть ту же роль, что и внешний ток.

Из изложенного выше следует, что образование и развитие питтингов на поверхности металла в присутствии в растворе ионов Cl^- , Br^- или I^- может наблюдаться только при том условии, если критические потенциалы (φ_k^r) растворения металла в присутствии этих ионов лежат положительнее потенциала пассивации металла (φ_p). Это означает, по-видимому, что сродство металла к кислороду должно значительно превосходить его сродство к соответствующим галогенидам. Очевидно, что при обратном соотношении ($\varphi_p > \varphi_k^r$) адсорбция галогенидных ионов будет препятствовать пассивирующей адсорбции кислорода воды и стимулировать растворение металла в активном состоянии. Как известно из литературы⁴², для циркония такое условие реализуется при введении в раствор ионов фтора, который обладает большим сродством к этому металлу, чем кислород. При этом, как известно, наблюдается полная активация поверхности циркония в кислом растворе и значительное увеличение скорости его растворения. Как следует из изложенного выше, аналогичные условия реализуются также при растворении серебра, кадмия, свинца и амальгамы индия в кислых растворах хлоридов, бромидов и йодидов.

Сформулированное выше условие ($\varphi_p < \varphi_k^r$) необходимо, но не достаточно для развития питтинговой коррозии в отсутствие внешней поляризации. Очевидно, что даже при сохранении этого условия введение в раствор агрессивного аниона может привести к образованию питтингов только в том случае, если стационарный потенциал корродирующего металла лежит положительнее φ_k^r , т. е. если имеет место следующее соотношение $\varphi_{\text{ст}} \gg \varphi_k^r > \varphi_p$. Поскольку величина $\varphi_{\text{ст}}$ зависит от факторов, определяющих не только кинетику анодной, но и кинетику катодной реакции, реализация этого последнего условия может зависеть от концентрации окислительной компоненты в растворе, от скорости подвода этой компоненты к поверхности металла и, наконец, от истинной скорости ее восстановления. Этот вывод хорошо согласуется с многочисленными опытными наблюдениями, согласно которым при наличии в растворе агрессивных анионов развитию питтинговой коррозии способствует наличие в системе окислителя и, в частности, молекулярного кислорода, ионов Fe^{3+} и др. Очевидно, что величина предельно допустимой концентрации окислителя должна зависеть от ряда условий, в том числе от природы корродирующего металла, величины pH, природы и концентрации агрессивного аниона, температуры и скорости перемешивания раствора.

* Такое предположение вполне закономерно если учесть, что потенциалы, при которых протекает питтинговая коррозия, как правило, лежат заметно положительнее соответствующих потенциалов пассивации. Допуская, что на питтинговых участках кинетика растворения металла характеризуется примерно той же тафелевской прямой, что и кинетика растворения активного металла в области потенциалов предшествующей пассивации, легко можно показать, что истинная скорость растворения металла в этом случае будет заметно превосходить скорость диффузии продуктов реакции с металлической фазой в раствор.

Следует отметить, что отношение между φ_p и φ_k^r может быть изменено за счет изменения состава раствора. Согласно имеющимся в настоящее время многочисленным данным, полученным различными исследователями для каждого данного металла или сплава, величина φ_p зависит от pH среды, делаясь более положительной по мере увеличения кислотности раствора^{25, 43-45}. В то же время величина φ_k^r заметно меняется с изменением концентрации агрессивного аниона и практически не зависит от pH раствора. Так, согласно данным Гильмана⁴⁰, полученным при исследовании циркония, повышение концентрации Cl^- в 10 раз сопровождается смещением φ_k^r в сторону отрицательных значений на величину, близкую к 58 mV (см. рис. 7).

Если следовать развитым представлениям и предполагать, как это сделано выше (см. уравнение 10), что стимулирующее влияние галоидных ионов на процесс анодного растворения металлов с образованием питтингов связано с участием этих ионов не только в депассивации отдельных участков поверхности, но и в элементарном акте ионизации металлических атомов, то естественно ожидать, что в этом случае может наступить

торможение процесса, вызванное медленностью подвода агрессивных анионов к поверхности металла. Имеющиеся экспериментальные данные показывают, однако, что этот вывод не подтверждается на опыте. Как показали опыты с цирконием, даже при сравнительно небольших концентрациях ионов хлора увеличение плотности поляризующего анодного тока (в расчете на видимую поверхность) вплоть до 10^{-1} А/см² не приводит к заметному отклонению электродного потенциала от критического значения. По нашему мнению, этот результат можно понять и объяснить, если учесть сказанное выше о том, что питтинговая коррозия может развиваться только в том случае, когда сродство металла к кислороду превосходит его сродство к соответствующему галоиду. При этом условии устойчивой формой существования иона металла в объеме раствора будет его кислородный комплекс типа ZrO^{2+} .

Весьма вероятно, что в обычных условиях растворение металла осуществляется с непосредственным образованием таких ионов, в то время как при достижении критического потенциала создаются условия, благоприятствующие образованию в качестве первичного продукта комплексных ионов металла с агрессивным анионом. Естественно, однако, что по мере диффузии от металлической поверхности в раствор такие ионы будут полностью гидролизироваться с образованием кислородных комплексов и свободных ионов галоида, которые снова смогут участво-

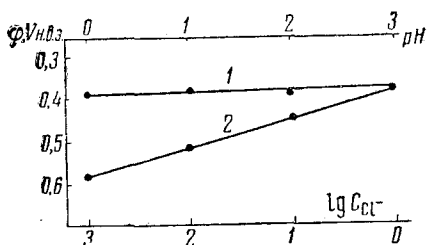
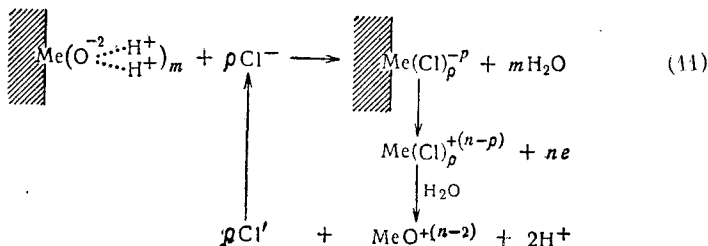


Рис. 7. Зависимость критического потенциала растворения циркония от концентрации ионов хлора при постоянном pH (кривая 2) и от величины pH при постоянной концентрации Cl^- (кривая 1)



вать в процессе. При этом условии концентрация галоидных ионов у поверхности металла, равно как и в объеме раствора, будет оставаться неизменной и они будут играть роль своеобразных катализаторов коррозии. Очевидно, что механизм растворения металла в рассматриваемых условиях можно представить схемой (11) (см. стр. 333).

Тот факт, что агрессивное действие галоидных ионов проявляется в каждом случае только при достижении определенного значения электродного потенциала, свидетельствует о повышении их химической активности с увеличением положительного заряда металлической поверхности, роль которого сводится, по-видимому, к поляризации таких ионов.

ТАБЛИЦА

Потенциалы растворения некоторых металлов в присутствии галоидных ионов
(1 г экв/л)

Металл	Потенциал в вольтах относительно н.в.э.		Ссылки на литературу
	Cl'	Br'	
Магний	-1,419	-1,269	46
Алюминий	-0,509	-0,369	41
Цирконий	+0,380	+0,660	40

Из этого можно сделать вывод, что величина потенциала, при котором ионы данного галоида приобретают способность вытеснять с металлической поверхности и пассивирующий кислород, должна меняться с изменением точки нулевого заряда металла и его сродства к кислороду* и, следовательно, должна зависеть не только от природы и концентрации галоидных ионов, но и от природы самого металла. Такой вывод хорошо согласуется с имеющимися опытными данными.

Как видно из данных таблицы, из трех сравниваемых металлов цирконий, обладающий наибольшим сродством к кислороду, характеризуется наиболее положительными значениями потенциалов растворения в присутствии ионов хлора и брома.

В заключение следует отметить, что по способности вызывать питтинговую коррозию ионы галоидов не являются исключением. Как показали данные, полученные в свое время Кабановым и Ванюковой³³ для железа³⁹, и данные, полученные недавно Гильманом⁴⁰ для циркония, аналогичной способностью обладают также ионы перхлората (ClO_4^-), однако в этом случае потенциал растворения имеет значительно более положительные значения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Я. М. Колотыркин, А. Н. Фрумкин, ДАН, **33**, 446 (1941).
2. Я. М. Колотыркин, ЖФХ, **25**, 1248 (1951).
3. Я. М. Колотыркин, Л. А. Медведева, ЖФХ, **27**, 1344 (1953).
4. Л. А. Медведева, Я. М. Колотыркин, ЖФХ, **31**, 2668 (1957).
5. Н. Я. Бунэ, Я. М. Колотыркин, ДАН, **100**, 295 (1955).
6. Я. М. Колотыркин, Н. Я. Бунэ, ЖФХ, **29**, 435 (1955).
7. Я. М. Колотыркин, Trans. Faraday Soc., **55**, 455 (1959); The Proceedings of the Ninth Meeting of CITCE, стр. 406.
8. Я. М. Колотыркин, Л. А. Медведева, ЖФХ, **29**, 1477 (1955).
9. В. В. Лосев, А. И. Молодов, ДАН, **130**, 111 (1960).
10. J. Heyrovsky, Disc. Faraday Soc., **1**, 212 (1947); Ztschr. Elektrochem., **59**, 812 (1955).
11. J. Randles, K. Somerton, Trans. Faraday Soc., **48**, 937, 951 (1952).
12. H. Gerischer, Ztschr. phys. Chem., **202**, 292, 302 (1953); Ztschr. Elektrochem., **57**, 604 (1953).
13. А. Г. Стромберг, ЖФХ, **31**, 1704 (1957).
14. K. Piontelli, Chem. and Ind. **1957**, 1304.
15. G. Wolpert, Ztschr. phys. Chem., **A-151**, 219, (1931).

* Поскольку в данном случае речь идет о специфическом взаимодействии между поверхностными атомами металла и кислородом, сродство между ними целесообразно характеризовать не полной энергией взаимодействия, а только той ее частью, которая падает на долю ковалентной связи.

16. З. А. Иофа, Л. А. Медведева, ДАН, **69**, 213 (1949).
17. С. М. Бабицкий, Х. Л. Цейтлин, Исследование по нержавеющей стали, Изд. АН СССР, 1956, стр. 69.
18. З. А. Иофа, Э. И. Ляховецкая, К. Шорифов, ДАН, **84**, 543 (1952).
19. З. А. Иофа, Г. Б. Рождественская, ДАН, **91**, 1159 (1953).
20. З. А. Иофа, Вестник МГУ, **1956**, № 2, 139.
21. Э. А. Азян, ДАН, **100**, 473 (1950).
22. Хуа Бао-дин, Шэн Син-су, З. А. Иофа, Э. И. Михайлова, ДАН, **130**, 129 (1960).
23. А. Н. Фрумкин, J. Electrochem. Soc., **107**, 461 (1960).
24. Я. М. Колотыркин, В. М. Княжева, ЖФХ, **30**, 1990 (1956).
25. В. М. Княжева, Я. М. Колотыркин, ДАН, **114**, 1265 (1957).
26. Я. М. Колотыркин, Ztschr. Elektrochem., **62**, 664 (1958).
27. Н. Я. Бунэ, Я. М. Колотыркин, ДАН, **111**, 1050 (1956).
28. Г. М. Флорианович, Я. М. Колотыркин, Н. К. Смирнова, ДАН, **120**, 845 (1958).
29. Я. М. Колотыркин, Г. М. Флорианович, Журн. ВХО им. Менделеева, **3**, 483 (1958).
30. Я. М. Колотыркин, Проблемы физ. химии, вып. I, Госхимиздат, 1958, стр. 81.
31. Н. Я. Бунэ, Я. М. Колотыркин, Г. С. Тюриков, ЖФХ, **32**, 2679 (1958).
32. Г. М. Флорианович, Я. М. Колотыркин, ДАН, **130**, 585 (1960).
33. Я. М. Колотыркин, Н. Я. Бунэ, Ztschr. phys. Chem., **214**, 264 (1960).
34. Th. Neumann, W. Rösener, Ztschr. Elektrochem., **59**, 722 (1955).
35. G. Okamoto, H. Kobayashi, M. Nagayama, N. Sato, Ztschr. Elektrochem., **62**, 775 (1958).
36. Б. Н. Кабанов, Р. Х. Бурштейн, А. Н. Фрумкин, Disc. Faraday Soc., **1947**, 1.
37. H. I. Engell, N. D. Stolica, Ztschr. phys. Chem., **20**, 113 (1959).
38. Л. Ванюкова, Б. Н. Кабанов, ДАН, **59**, 917 (1948).
39. N. Haskermap, O. B. Cecil, J. Electrochem. Soc., **101**, 419 (1954).
40. Я. М. Колотыркин, В. А. Гильман, ДАН, **137**, 642 (1961).
41. Н. Д. Томашов, В. Н. Модестова, Исследования по коррозии металлов. Изд. АН СССР, 1951, стр. 75.
42. W. J. James, W. J. Custead, M. E. Straumanis, J. Phys. Chem., **64**, 286 (1960).
43. U. F. Franck, Naturforsch., **4a**, 378 (1949).
44. P. F. King, H. H. Unlig, J. Phys. Chem., **63**, 2026 (1959).
45. M. Maraghini, G. B. Adams, P. von Rysselberge, J. Electrochem. Soc., **101**, 400 (1954).
46. Д. В. Кокоулина, Б. Н. Кабанов, ДАН, **112**, 682 (1957); **120**, 558 (1958).

Физико-химический ин-т
им. Л. Я. Карпова