

240-6
К2



КОРРОЗИЯ И ЗАЩИТА ОТ КОРРОЗИИ

ТОМ 2

Москва 1976

ИТОГИ НАУКИ И ТЕХНИКИ

СЕРИЯ
КОРРОЗИЯ И ЗАЩИТА
ОТ КОРРОЗИИ

ТОМ 2

ВЫПУСКИ И ТОМА СЕРИИ, ОПУБЛИКОВАННЫЕ РАНЕЕ:

1. Коррозия и защита от коррозии. Том 1. М., 1972

СЕРИИ «ИТОГОВ НАУКИ И ТЕХНИКИ» ПО ХИМИИ,
ВЫХОДЯЩИЕ ПО ПЛАНУ 1972 г.

1. Диаграммы состояния неметаллических систем. Том 7
2. Кристаллохимия. Том 8
3. Неорганическая химия. Том 3
4. Химическая термодинамика и равновесия. Том 2
5. Электрохимия. Том 8

Примечание редакции: с 1972 года изменяется название серий «Итогов науки и техники». Вместо «Химии» — «Кристаллохимия», «Технология органических веществ», «Химия и технология высокомолекулярных соединений», «Диаграммы состояния неметаллических систем», «Электрохимия», «Химическая термодинамика и равновесия», «Неорганическая химия», «Коррозия и защита от коррозии», а вместо года вводится номер тома.

МОСКВА 1973

ИТОГИ НАУКИ И ТЕХНИКИ

240-6

2

КОРРОЗИЯ И ЗАЩИТА
ОТ КОРРОЗИИ

ТОМ 2

Научный редактор академик Я. М. Колотыркин

МОСКВА 1973

СЕРИЯ

КОРРОЗИЯ И ЗАЩИТА ОТ КОРРОЗИИ

ГЛАВНЫЙ РЕДАКТОР канд. хим. наук *В. В. Бондарь*
ЗАМЕСТИТЕЛЬ ГЛАВНОГО РЕДАКТОРА канд. хим. наук *А. Б. Нейдинг*
Вр. и. о. УЧЕНОГО СЕКРЕТАРЯ РЕДАКЦИОННОЙ КОЛЛЕГИИ
канд. хим. наук *М. Б. Ибрагимова*

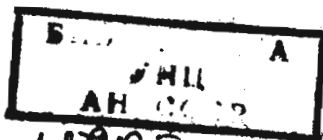
ЧЛЕНЫ РЕДАКЦИОННОЙ КОЛЛЕГИИ: докт. биол. наук *Л. М. Броуде*,
докт. хим. наук *М. Е. Вольпин*, канд. хим. наук *Г. П. Головинский*,
канд. хим. наук *Э. А. Гилинская*, академик *М. И. Кабачник*,
докт. хим. наук *Б. К. Кармин*, чл.-корр. АН СССР *В. В. Кафаров*,
академик *Я. М. Колотыркин*, чл.-корр. АН СССР *В. Л. Кретолич*,
чл.-корр. АН СССР *Д. Н. Курсанов*, канд. биол. наук *Н. С. Казанская*,
канд. хим. наук *Н. С. Левкина*, канд. техн. наук *М. М. Мельникова*,
канд. техн. наук *А. Л. Прогорович*, канд. хим. наук *А. В. Серегин*,
докт. хим. наук *И. В. Торгов*, докт. хим. наук *Н. А. Фукс*,
канд. хим. наук *В. В. Шпанов*

1-я статья содержит краткий обзор смежных разделов науки, которые необходимо учитывать при определении сущности электрохимического механизма растворения твердых соединений или покрытых ими пассивных металлов. Анализируются условия реализации этого механизма, его особенности, представляющие интерес для теории пассивности металлических и окисных электродов.

Во 2-й статье рассмотрены механизм действия ингибиторов коррозии металлов, включающий их адсорбцию на поверхности корродирующего металла; особенности частных электрохимических реакций, лежащих в основе процесса коррозии; влияние адсорбированных частиц на процесс.

В 3-й статье дана общая характеристика процесса цементации; рассмотрены условия его протекания, роль контактного обмена, влияние состава раствора и других факторов на скорость протекания процесса.

4-я статья посвящена вопросам, касающимся коррозии металлов в солевых расплавах. Рассмотрены методы определения коррозии металлов и их сплавов в расплавленных солях. Специальный раздел посвящен коррозии металлов под воздействием газов, растворенных в расплавленных солях. Приводятся данные по пассивации металлов и защите их от коррозии при высоких температурах в расплавах.



Авторы: канд. хим. наук *В. М. Новаковский*,
докт. хим. наук *Л. И. Антропов*, канд. техн. наук *И. С. Погребова*,
канд. техн. наук *М. И. Донченко*, докт. хим. наук *М. В. Смирнов*,
канд. хим. наук *И. Н. Озерная*

Научный редактор академик *Я. М. Колотыркин*

УДК 620.193.013

ОБОСНОВАНИЕ И НАЧАЛЬНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ РАСТВОРЕНИЯ ОКИСЛОВ И ПАССИВНЫХ МЕТАЛЛОВ

В. М. НОВАКОВСКИЙ

Так называемая электрохимическая теория растворения ионных кристаллов, зародившаяся, как раздел кинетики электродных реакций [1—3], все чаще привлекается к рассмотрению вопросов, примыкающих или непосредственно относящихся к теории пассивного состояния металлов. Растворяющее действие кислот на кристаллические окислы металлов [4—7]; связанное с ним электролитическое удаление окислы [7]; растворение металлического анода, покрытого тонкой, но сплошной пассивирующей пленкой [5, 6, 8—13] — во всех таких случаях последовательный электрохимический подход к изучаемому процессу, несомненно, должен повести к более глубокому проникновению в его механизм. Этому, однако, препятствует формализм и некорректность современной электрохимической теории растворения ионных кристаллов, опирающейся лишь на отдельные элементы внешнего сходства между качественно различными процессами. Обобщающие обзорные работы, в которых были бы проанализированы истинные основания и условия применимости электрохимических представлений к процессам растворения солей или окислов, отсутствуют.

В данной статье содержится краткий обзор тех слабо освещаемых в электрохимической литературе смежных разделов теории, которые нужно учитывать при определении действительной сущности электрохимического механизма растворения твердых соединений или покрытых ими пассивных металлов; анализируются условия, необходимые для реализации такого механизма, и те его особенности, которые представляют наибольший интерес для теории пассивности металлических и окисных электродов.

РАЗДЕЛЬНЫЙ ПЕРЕХОД ИОНОВ КАК НЕОБХОДИМОЕ, НО НЕДОСТАТОЧНОЕ УСЛОВИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО РАСТВОРЕНИЯ

Вопреки употребительной аргументации [3—5], вопрос о химическом или электрохимическом растворении окисла не сводится к вопросу о том, идет ли растворение путем отрыва от решетки целой нейтральной молекулы или путем последовательного выхода отдельных ионов.

Конечно, если бы в раствор переходили нейтральные молекулы, то никаких сомнений в неэлектрохимическом характере процесса не возникало бы. Но нейтральные молекулы не гидратируются или гидратируются много слабее ионов. Поэтому отношение вероятностей растворения целой молекулы и отдельных, сразу же гидратируемых ионов примерно так же мало, как и отношение вероятностей последующего нахождения тех же частиц в растворе. Для солей, являющихся сильными электролитами, и для окислов в достаточно кислых растворах это равносильно тому, что растворением нейтральных молекул можно вообще пренебречь.

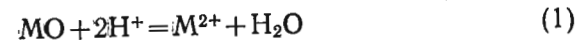
Тем не менее кристалл нельзя считать электродом, если заряды, появляющиеся на его поверхности в результате ухода растворившихся ионов, жестко связаны с остающимися ионами противоположного знака и неспособны перераспределяться по поверхности. Каждый такой элементарный заряд локализуется на соответствующем уступе растворяющейся кристаллической решетки, полностью удаляется вместе (и только вместе) с несущим его ионом и возобновляется при удалении очередного противоиона. Он не может быть передан другим частицам решетки, и во все время его существования его энергия сохраняется в своей исходной локализованной форме, как часть энергии индивидуальной разорванной химической связи. Процесс не имеет никаких признаков окислительно-восстановительной реакции и по природе своей представляет просто последовательную электролитическую диссоциацию связей решетки. Считать такую диссоциацию электрохимическим процессом только на том основании, что она происходит на твердой поверхности, значило бы отнести к тому же разряду и огромное количество каталитических, полимеризационных и других гетерогенных процессов, которые по целому ряду прочих признаков с электрохимическими не смешиваются.

Именно описанная неэлектрохимическая схема должна была бы реализоваться при растворении истинно ионных решеток (с чисто ионными связями). А это значит, что электрохимическую теорию растворения, вопреки современной тенденции, не следует ни распространять на истинно ионные решетки,

ни, тем более, обосновывать на их примере, так как именно к ним она наименее применима.

РАСТВОРЕНИЕ РЕАЛЬНОГО ОКИСЛА И МЕТАЛЛА, КАК ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ПРОЦЕССЫ

Индивидуальные окислительные числа всех атомных компонентов реакции



при переходе из левой части в правую не изменяются. В иллюстрационных схемах электрохимической теории растворения [3, 8 и др.] окислительные числа всех реагирующих частиц отождествляются с их реальными зарядами, так что ионные переходы и равновесия на границе кристалла с раствором (или на границах крошащей пленки) изображаются как совершенно самостоятельные ветви процесса, ничем, кроме общего баланса зарядов, не связанные с электронными (рис. 1). Если бы эта модель была верна (характер связей в

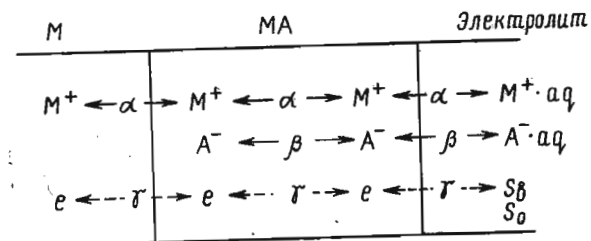
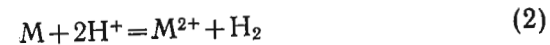


Рис. 1. Иллюстрационная фазовая схема процессов миграции и межфазных переходов на электроде с покрывающим слоем ионного соединения, согласно электрохимической теории ионных кристаллов ([3], стр. 729).

решетке окисла был бы на 100% ионным), то, как только что сказано, растворение окисла пришлось бы признать не имеющим ни окислительно-восстановительного, ни электрохимического характера. Однако на самом деле смещение окислительных чисел с фактическими зарядами частиц есть результат неадекватности устаревших, но все еще используемых в электрохимии представлений об окислительно-восстановительных состояниях элементов.

Чтобы пояснить сказанное, обратимся сначала к более простой реакции:



и будем при этом считать, что, например, $M = Fe$.

В ходе реакции (2), по традиционным представлениям, окисляется только атом железа, отдающий два электрона и

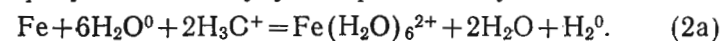
приобретающий гидратную оболочку (в уравнении обычно не обозначаемую). В действительности же окисленным продуктом этой реакции является гидратный комплекс $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$, в котором, по имеющимся оценкам ([16], стр. 118), эффективный заряд, принадлежащий самому иону железа, составляет всего около +1. Второй заряд равномерно распределен между шестью гидратирующими молекулами воды. При этом весьма примечательно, что в случае дальнейшего окисления упомянутого комплекса до $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ (который обычно обозначают просто как Fe^{3+}) заряд центрального иона практически не изменяется, а заряд гидратной оболочки приближается к +2 ([16], там же). Объясняется это очень высокими значениями второго и особенно третьего потенциалов ионизации металлического атома, которые делают существование многозарядного катиона в контакте с гидратирующими его нейтральными молекулами воды практически невероятным ([17], стр. 194). В результате, гидратирующие молекулы воды выступают не просто как инертные диполи, облегчающие ионизацию металлического атома. Они, кроме того, играют роль своеобразных восстановителей, или доноров, которые коллективно выделяют один или два электрона на вакантные орбиты центрального иона.

Независимо от последовательности и детального механизма такой передачи, это означает, что, с термодинамической точки зрения, именно за счет гидратирующих молекул воды отдается во внешнюю цепь электрон, отщепляемый при анодном окислении ферро-иона в ферри-ион, и они же являются источником одного из двух электронов, освобождаемых при переходе атома металлического железа в состояние ферро-иона по уравнению (2). Но если окисление есть отдача электронов, то, значит, первая из только что названных реакций представляет собой, главным образом, окисление гидратной оболочки, а во второй ионизирующийся атом металла и возникающая вокруг него гидратная оболочка окисляются приблизительно поровну.

Окислителем в реакции (2) традиционно считаются ионы H^+ . Однако в действительности ни связанных, ни свободных ионов водорода (исключая возбужденные частицы) водный раствор не содержит. Единичный положительный заряд иона оксония равномерно распределен между всеми входящими в него атомами водорода, и даже связывающий их атом кислорода, по некоторым оценкам ([16], стр. 86), несет небольшой положительный заряд. Таким образом, водородному атому в молекуле водорода принадлежит в среднем всего примерно на 0,3 электрона больше, чем в ионе оксония. В молекуле же воды расчетный эффективный заряд атома водорода считается в 2—3 раза меньшим, чем в ионе оксония ([16], стр. 86), а атом кислорода имеет небольшой отрицательный

заряд: от —0,6, по одним данным [18], до почти нулевого, по другим ([16], стр. 86). Значит, роль окислителя в реакции (2) почти поровну делится между всеми четырьмя атомами иона оксония (триа водородными и кислородным), независимо от того, какой из них отщепляется в итоге от комплекса в виде элементарного водорода, а какие образуют молекулу воды.

Конечно, все оценки, использованные в приведенных рассуждениях, приблизительны. Но, как бы они в дальнейшем ни уточнялись, это не может изменить основного качественно вывода: в ходе реакции (2) окислению в той или иной мере подвергаются атом металла и шесть молекул воды, которые, объединяясь в гидратный комплекс $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$, совместно отдают два электрона; присоединяют же по одному электрону два иона оксония, дающие в результате два восстановленных продукта — молекулу водорода и воду:



При аналогичном анализе реакции (1) надо дополнительно учесть распределение зарядов между компонентами FeO .

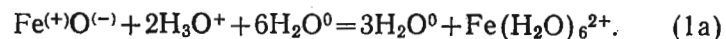
В теории химической связи в настоящее время считается бесспорным, что атом кислорода неспособен присоединить два электрона (формально его сродство ко второму электрону отрицательно), а значит, не может и существовать в виде двухзарядного иона, особенно в соединениях с металлами, имеющими валентность выше 1 ([15], стр. 409, [16], стр. 44 и др.). Грубая оценка по имеющимся шкалам электроотрицательности ([17], стр. 193, [19, 20]) позволяет принять, что атом кислорода несет в FeO один отрицательный заряд, а атом Fe — один положительный.

Можно, следовательно, считать, что собственный эффективный заряд атома железа при его переходе из решетки оксида в гидратный комплекс $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ почти не изменяется. Зато шесть молекул воды, объединяющихся при этом в гидратную оболочку, коллективно отдают один электрон, что является для них таким же окислительным актом, как и упоминавшаяся отдача второго электрона в случае дальнейшего превращения $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ в $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$.

Переход в раствор кислорода оксида сопровождается изменением заряженности всех участвующих в этом акте частиц. Конечным продуктом перехода являются три молекулы воды, при образовании которых все атомы кислорода и водорода, входившие до этого в ионы оксония, уменьшают свой положительный заряд, т. е. восстанавливаются, а атом кислорода, находившийся в окисле, теряет часть отрицательного заряда, т. е. окисляется.

Таким образом, растворение реального оксида по схеме (1) приобретает черты сложного окислительно-восстанови-

тельного процесса. Можно сказать, что за счет восстановления двух ионов оксония шесть молекул воды окисляются до состояния, отвечающего гидратной оболочке в ионе $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$, а кислород окисла — до его состояния в молекуле воды (образуемой путем передачи ему атомов водорода, освобождаемых при восстановлении H_3O^+). Если отвлечься от изменения индивидуальных эффективных зарядов, то общий электронный баланс процесса можно выразить и так: атом железа из решетки окисла и шесть гидратирующих его молекул воды, объединяясь в гидратный комплекс, совместно теряют один электрон, а два иона оксония, давая с кислородом окисла три молекулы воды, совместно приобретают его:



ХИМИЧЕСКОЕ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ РАСТВОРЕНИЕ ОКИСЛА

Окислительно-восстановительный характер процесса в сочетании с отдельным переходом в раствор анионной и катионной компоненты создает принципиальную возможность электрохимического механизма растворения окисла, но тоже еще не делает его обязательным. Убедимся в этом, рассмотрим возможные пути передачи или изменения зарядов при растворении.

Полный заряд гидратного комплекса, в составе которого железо переходит в раствор, вдвое превышает эффективный заряд, принадлежащий атому железа в кристаллической решетке FeO . Суммарный положительный заряд двух ионов оксония, нейтрализуемый при их взаимодействии с кислородным атомом окисла, тоже вдвое больше, чем отрицательный заряд, принадлежащий этому атому. Следовательно, уход из решетки атома кислорода должен сопровождаться захватом из нее второго электрона, которого кислород в ней фактически не имел, а уход атома железа — оставлением электрона, который им в решетке удерживался. В то же время из предыдущего ясно, что ни один из остающихся соседних атомов не в состоянии в одиночку присоединить или предоставить целый лишний электрон. Значит, избыточный заряд должен быть либо немедленно израсходован на растворение другого атома, либо как-то делокализован в решетке.

Если кристалл неэлектропроводен, то возможная область делокализации заряда и расстояние, на котором он может быть нейтрализован, ограничиваются длиной электронной волны, т. е. возможностями химического окислительно-восстановительного процесса. Принципиально допустимы два варианта такого взаимодействия: а) синхронное растворение двух противоположно заряженных атомов с непосредственной вза-

имной передачей избыточных зарядов и б) асинхронное, последовательное растворение с промежуточной задержкой заряда в окрестности растворившегося узла.

Одновременное растворение двух непосредственно связанных друг с другом атомов почти равносильно растворению нейтральной молекулы и является маловероятным, потому что для его осуществления необходимо в пределах одной элементарной ячейки локализовать энергию активации, достаточную для отрыва сразу двух атомов. К тому же отрыв этот осложняется еще и тем, что только один из удаляемых атомов находится в данный момент на уступе, а нормальная одновременная гидратация их невозможна ввиду их

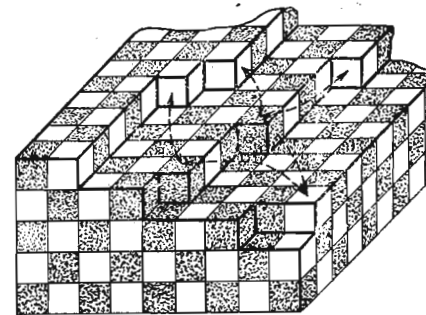


Рис. 2. Схема вариантов попарно-синхронного (неэлектрохимического) растворения атомов металла и кислорода с близко расположенных уступов решетки при туннельной передаче освобожденного электрона от металла к реагирующему с ионами оксония кислороду

тесного взаимного расположения. Поэтому синхронное растворение следует, очевидно, представлять только как растворение атомов из разных элементарных ячеек, которые находятся друг от друга на расстоянии, допускающем туннельную передачу электрона. От этого процесс, конечно, не становится электрохимическим [21]. Однако его суммарная энергия активации может существенно уменьшиться, так как каждый из атомов может теперь находиться на уступе, где его свободная энергия выше и где он доступен для нормальной гидратации [22—23] (рис. 2). Кроме того, и степень локализации этой суммарно меньшей энергии активации оказывается не столь высокой, так как она может складываться из энергии возбуждения двух ячеек, друг с другом непосредственно не соприкасающихся.

При асинхронном варианте процесса (вариант б) принципиальное ограничение возможности растворения второго ато-

ма, непосредственно связанного с первым, отпадает, так как после удаления первого он тоже оказывается на уступе и может конкурировать с любым другим аналогичным атомом, расположенным в зоне действия избыточного заряда. Однако такой вариант разделения двух элементарных актов растворения не слишком облегчает процесс, так как создание избыточного заряда, лишь частично делокализованного в окрестности растворившегося узла, само требует дополнительной энергии активации.

Качественно новые возможности ускорения процесса появляются в том случае, когда окисел либо сам электропроводен, либо приобретает поверхностную проводимость в результате взаимодействия с раствором, либо, наконец, существует на проводящей (металлической или окисной же) подложке в виде достаточно тонкой пленки, не препятствующей туннельному проникновению электронов в этот проводник или из него к месту очередного электрохимического акта на внешней поверхности. Тогда любой избыточный заряд полностью делокализуется, равновесно распределяясь по всему электроду, а сопряженные акты растворения атомов металла и кислорода совершенно освобождаются от жесткой пространственной связи друг с другом и реально превращаются в две самостоятельные электрохимические реакции. Растворение становится действительно электрохимическим процессом, подобным коррозийному.

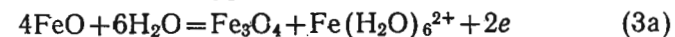
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ АКТЫ РАСТВОРЕНИЯ КОМПОНЕНТОВ ОКИСЛА КАК АКТЫ ОКИСЛЕНИЯ ИЛИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ОСТАЮЩЕЙСЯ ТВЕРДОЙ ФАЗЫ

Приведенная на рис. 1 или подобная ей схема процессов растворения или образования кристалла маскирует не только обязательное участие электронов проводимости в электрохимических катионных или анионных переходах. Она одновременно затушевывает и тот факт, что каждый такой переход (если он действительно является электрохимическим) должен приводить к какому-то вполне конкретному электрохимическому превращению.

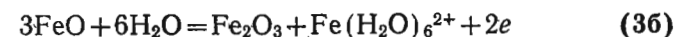
Правда, по отношению к макрообъему или макроповерхности кристалла изменение, вызванное отдельным электрохимическим актом, может считаться бесконечно малым, и современная химия твердого тела вполне позволяет в расчетных целях рассматривать такие элементарные изменения, как статистически распределенные точечные дефекты, концентрация которых определяет сколь угодно плавные отклонения состава кристаллической решетки от стехиометрического состава индивидуальной молекулы химического соединения [24, 25]. Именно на этом и основано широкое использо-

вание обычной дифференциальной формы уравнения Гиббса — Дюгема ($\sum n_j d\mu_j = 0$) для выражения связи между изменениями химических потенциалов всех j -х компонентов решетки при ее отклонениях от стехиометрии [4, 5]. Однако такой прием формален и имеет вполне определенные пределы применимости.

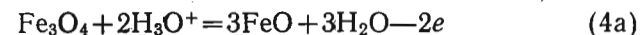
Рассматривая сущность превращения, вызываемого на поверхности кристалла отдельным электрохимическим актом, надо учитывать, что кристаллическая решетка — это достаточно жесткое структурное образование, в котором время релаксации произведенного изменения велико, сравнительно со временем самого электрохимического акта. Акт же этот разыгрывается в пределах отдельной элементарной ячейки или небольшой группы ячеек, где количество атомов каждого компонента выражается небольшими целыми числами (равными или кратными соответствующим числам в индивидуальной молекуле). Значит, в пределах той микрообласти, где на деле локализуется электрохимический акт, фактические изменения состава твердой фазы могут быть только дискретны и должны выражаться электрохимическими уравнениями обычного типа. Так, например, электрохимические переходы атомов железа на границе раствора с кристаллом FeO могут схематически описываться уравнениями



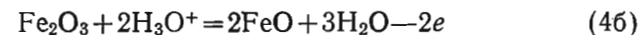
или



и т. д., подобно тому, как аналогичные переходы кислорода описываются несколько более привычными уравнениями типа



или



и т. д.

Такая форма записи наглядно показывает, что любой электрохимический акт анионного или катионного перехода на границе окисла с раствором, кроме всего прочего, является — в зависимости от своего направления — и актом поверхностного окисления или восстановления самого окисла. В частности, это означает, что превращение низшего окисла в высший можно с одинаковым успехом осуществить как путем анодной посадки в его решетку дополнительных атомов кислорода из воды, так и анодным выведением соответствующего количества атомов металла из решетки в раствор. Для электрохимии окислов и теории пассивного состояния этот факт имеет принципиальное значение. Следствиями его, в той или иной мере, оказываются такие известные закономерности, как рост сопротивления растворению и улучшение пасса-

вирующих свойств с повышением валентности в ряду окислов одного металла (пока металл еще не растворяется в составе анионов); увеличение скорости растворения пассивного металла при потенциалах выделения кислорода и др. Наиболее существенные из них рассматриваются ниже.

ВЛИЯНИЕ ВАЛЕНТНОСТИ ОКСИЛА НА ЕГО ПАССИВИРУЮЩИЕ СВОЙСТВА И РАСТВОРЕНИЕ

При стационарном режиме растворения металла, покрытого сплошной окисной пленкой, среднестатистическое состояние поверхности остается во времени постоянным благодаря тому, что анодное удаление поверхностных катионов пленки в раствор компенсируется миграционным отводом возникающих катионных вакансий или избыточного кислорода с поверхности пленки к металлу (т. е. благодаря химическому возобновлению состава и количества окисла за счет перехода в него соответствующего количества атомов из металлической решетки). Но, как уже отмечалось, каждый дефект ликвидируется лишь после того, как он возник. Следовательно, в первоначальную работу выхода отдельного катиона с поверхности пленки обязательно входит энергия локального изменения состава окисла, диссипируемая затем в актах миграции. Это принципиально отличает окисную поверхность от металлической и является одной из причин повышенной необратимости актов анодного растворения, происходящих на окисном электроде.

Необратимость и связанное с ней анодное перенапряжение еще не слишком велики, пока в ряду окислов данного металла окисел, образующий электродную поверхность, является низшим или промежуточным и пока любая поверхностная ячейка или малая группа ячеек способна отдавать катион, переходя при этом в состояние, которое отвечает следующему по порядку стехиометрическому окислу со сравнительно небольшой энергией превращения (как в уравнении (3а) и (3б)). Однако по мере повышения валентности исходного окисла эти возможности уменьшаются, и на поверхности высшего стабильного окисла растворение катиона должно приводить к образованию ячеек нестабильного соединения с аномально высокой для данного потенциала стандартной энергией, либо должно происходить только в тех статистически редких точках, где благодаря подходу катиона из глубины или благодаря кислородному обмену с раствором на короткий момент флуктуативно возникла ячейка низшего окисла. И то, и другое означает резкое уменьшение эффективной скорости анодного растворения поверхностных катионов, которое воспринимается как повышение степени запассивированности электрода.

При самопроизвольном кислотном растворении окислов надо учитывать и еще одну группу факторов. По мере повышения валентности окисла связи в нем становятся все более ковалентными ([15], стр. 400, [16], стр. 90, [25] и др.). Иначе говоря, отрицательный заряд, а значит, и фактическая степень восстановленности атомов кислорода в нем уменьшаются. В результате, восстановление ионов оксония в процессе растворения окисла все в большей мере происходит за счет окисления молекул воды, идущих на образование гидратного комплекса с растворяющимся атомом металла. В то же время конечная степень окисленности этих молекул, а следовательно, и трудность ее достижения (как уже отмечалось) с повышением заряда гидратного комплекса увеличиваются. Соответственно, причины более трудного растворения высших окислов надо искать как в повышении перенапряжения анодного акта, так и в уменьшении отрицательной свободной энергии процесса в целом*.

ВЫДЕЛЕНИЕ КИСЛОРОДА И ПЕРЕПАССИВАЦИЯ

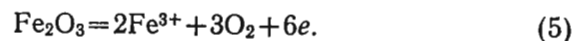
Известно, что с началом выделения кислорода скорость растворения пассивного металла может увеличиваться даже в тех случаях, когда продуктами растворения остаются те же гидратированные катионы, которые образуются и в пассивном состоянии. Не вдаваясь в подробности этой самостоятельной проблемы, отметим лишь одну решающую причину такой перепассивации.

В пассивной области анодному акту растворения катиона с поверхности окисла препятствует необходимость создания либо нестабильной ячейки, удерживающей образовавшийся избыточный кислород, либо какой-то другой формы существования этого кислорода, в которой его энергия намного превышает среднестатистическую, равновесную для данного потенциала по уравнению Нернста. Совершенно очевидно, что подобные затруднения должны существенно уменьшаться, если в результате общего повышения электродного потенциала вероятность существования таких поверхностных форм кислорода и скорость их динамического обновления возрастает независимо от анодного растворения катиона.

Непрерывно возобновляемый адсорбционный слой анодно выделяющегося кислорода (в котором времена релаксации всех изменений, по сравнению с твердой фазой, очень малы) как раз и становится эффективной буферной емкостью, в которую с достаточной обратимостью может передаваться избыточный кислород той группы ячеек, из которой анодно

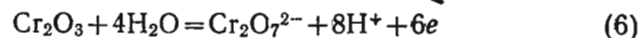
* В формальном термодинамическом расчете последнее учитывается через менее отрицательное значение стандартной свободной энергии гидратированного катиона высшей валентности.

растворяется катион. А поскольку вместе с кислородом, анодно образующимся из воды, эти энергетически равноценные атомы кислорода не могут не удаляться и в газовую фазу, постольку становится возможным чисто анодное удаление целых ячеек окисла по схеме типа*

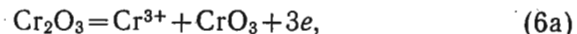


Равновесный потенциал такой реакции обычно недалек от равновесного потенциала газового кислородного электрода в кислой среде. Например, у реакции (5) он в соответствии с известными данными [27, 28], равен +1,25 в. Поэтому она и становится термодинамически возможной вблизи потенциала выделения кислорода. Действительный термодинамический потенциал освобождаемых в такой реакции атомов кислорода независимо задается адсорбционной компонентой перенапряжения в параллельном процессе его анодного выделения из воды. Следовательно, реальная движущая энергия анодного акта растворения атома железа, а значит, и логарифм его скорости должны с увеличением потенциала возрастать, грубо говоря, пропорционально разрядной компоненте кислородного перенапряжения.

Следует отметить, что по сходной схеме растворение может протекать и в тех случаях, когда металл начинает удаляться в составе анионов. Так, наряду с хорошо известной схемой [29]



принципиально вполне возможна и такая:



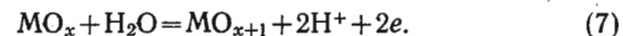
в которой химическое растворение молекул CrO_3 оказывается результатом анодного удаления одного атома Cr в виде трехвалентного иона.**

* Вопросы, обсуждаемые в этой части обзора, уже не имеют прямого отношения к строению гидратных комплексов и к эффективным зарядам их компонентов. Поэтому для упрощения записи в дальнейшем используются обычные краткие символы гидратированных ионов без указания сольватных оболочек.

** В пределах точности имеющихся данных о термодинамическом потенциале образования CrO_3 (от -218 до -221 ккал/моль [28]) стандартный потенциал реакции (6a) почти совпадает со стандартным потенциалом реакции (6), близким к +1,17 в. Поэтому в растворах с pH порядка 0 соотношение скоростей реакций (6a) и (6) должно определяться в основном факторами, могущими различно влиять на их видимые кинетические сопротивления. Этим, возможно, и объясняется тот факт, что в кислых электролитах одни авторы [52] на участке перепассивации наблюдали растворение хрома и в трех- и в шестивалентном состоянии, а другие [53] — только в шестивалентном. С повышением pH относительная вероятность растворения по схеме (6a) должна снижаться (так как равновесный потенциал реакции (6) становится менее положительным); наоборот, в очень концентрированных растворах сильных кислот можно ожидать ее существенного повышения.

САМОПРОИЗВОЛЬНОЕ ИЗМЕНЕНИЕ ПОВЕРХНОСТНОГО СОСТАВА И САМОПАССИВАЦИЯ РАСТВОРЯЮЩЕГОСЯ ОКИСЛА

При одинаковом повышении формальной валентности металлического атома отрицательная свободная энергия образования его гидратного комплекса уменьшается, как правило, сильнее, чем пересчитанная на тот же атом энергия образования окисла. Соответственно, окислительно-восстановительный потенциал, необходимый для образования гидратированных катионов высшей валентности, оказывается обычно более положительным, чем потенциал, достаточный для достижения такой же формальной валентности металла в его окисле по реакции типа



Например, стандартный потенциал окислительно-восстановительного перехода $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ близок к +0,78 в, а перехода $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ — к +0,27 в. При потенциалах выделения кислорода валентность никеля в окисле достигает уже 4, а гидратный комплекс никеля остается двухвалентным и т. д.

Таким образом, при стандартном потенциале образования окисла по реакции (7), а иногда и существенно положительнее его, заряды гидратных комплексов, получаемых по реакции типа (3), так же (как и количество освобождаемых в последней реакции электронов), должны оставаться ниже формальной валентности металла в окисле. Количество же электронов, поглощаемых при катодном образовании трех молекул воды из принадлежащего окисной решетке атома кислорода и двух ионов оксония, всегда равно двум. Поэтому при самопроизвольном растворении окисла без внешнего тока, когда заряды, расходуемые в анодном и катодном актах, должны строго балансироваться, кислород и металл окисла должны переходить в раствор в соотношении $\text{O}/\text{M} = n/2$, где n — среднеинтегральная валентность катионных гидратных комплексов, образующихся при данном потенциале (но не валентность металла в окисле!). Если исходное соотношение кислорода и металла в окисле отличается от указанного, то в поверхностном слое начинается самопроизвольное изменение состава.

Подобные факты давно известны. Например, еще Тамман [30], исследуя растворение магнетита в разбавленных кислотах, обнаружил процесс, который он описал, как «выщелачивание FeO » и продуктами которого были раствор ферро-соли и твердая Fe_2O_3 . В действительности, как теперь хорошо известно [31, 32], FeO в кристаллах магнетита не присутствует явно в виде готового продукта, который мог бы выщелачиваться в обычном смысле этого слова. Поэтому процесс, описанный Тамманом, можно истолковать как электрически сба-

лансированное протекание анодных актов образования ферро-ионов и катодных актов образования воды, которое и обеспечивает растворение железа и кислорода в соотношении, формально отвечающем молекуле FeO .

В ходе такого процесса валентность окисла в поверхностном слое возрастает, а степень восстановленности остающихся в нем атомов кислорода уменьшается. Соответственно растет окислительно-восстановительный потенциал, который устанавливается на поверхности за счет реакции, обратной уравнению (7). По достижении потенциалов, при которых наряду с катионами низшей валентности в растворе могут существовать и катионы с более высоким зарядом, последние тоже становятся продуктом анодных актов. Когда они начинают растворяться в той же пропорции с низшими, какая формально отвечает составу исходного окисла, процесс становится стационарным. В итоге растворение сильно затормаживается, так как непосредственно с раствором теперь соприкасается более устойчивый окисел высшей валентности (см. ранее), поверхностная пленка которого мало чем отличается от существующей при том же потенциале на поверхности одноименного пассивного металла [6].

Совершенно аналогичные процессы с близкими последствиями должны наблюдаться при погружении в кислоту не только стехиометрических окислов промежуточной валентности, но и низших нестехиометрических окислов, со сравнительно небольшим избытком кислорода (или недостатком металла).

Из сказанного следует, что в общем случае и электродный потенциал, и другие видимые характеристики окисного электрода могут принадлежать не только тому исходному окислу, из которого электрод приготовлен, но и высшему, который в процессе растворения самопроизвольно возникает на нем в виде поверхностной пленки и состав которого может в довольно широких пределах сравнительно мало зависеть от исходного. Это обязательно надо учитывать при экспериментах с окисными электродами, особенно если с их помощью моделируется поведение или состав пассивирующих пленок [5, 6, 33—37].

ВЗАИМНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ОКИСЛОВ, ИХ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ И ПОТЕНЦИАЛЫ ПАССИВАЦИИ

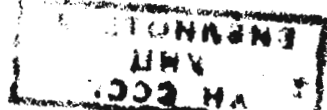
В отличие от анодного повышения валентности окисла, для которого существует два возможных пути (уравнения (3) и (4)), из катодных реакций, идущих с непосредственным участием окисла и сообщающих ему положительный электрод-

ный потенциал, в чистом растворе кислоты возможно только связывание кислорода окисла с катионами оксония с образованием воды. Именно на реакциях последнего типа и основываются обычно все термодинамические расчеты, связанные с оценкой таких потенциалов или с определением вероятного состава окисной пленки, возникающей при потенциале пассивации, фляде-потенциале и т. д. [33—41 и др.]. Само по себе это верно. Наиболее общая ошибка, допускаемая при подобных расчетах, заключается в том, что термодинамические потенциалы образования обоих связанных взаимным переходом окислов принимаются равными стандартным потенциалам образования соответствующих индивидуальных веществ.

Независимо от вводимых иногда поправок на избыточную энергию метастабильной решетки (например, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ вместо $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [3], стр. 831—832, [42, 43]) такие стандартные величины верно характеризуют действительные термодинамические потенциалы твердофазных компонентов реакции только в тех случаях, когда каждый из них сам находится в стандартном состоянии, т. е. в состоянии той индивидуальной фазы, которая ему в данном случае приписывается. Соответственно и термодинамический расчет, в котором оба твердофазных компонента характеризуются только стандартными значениями свободной энергии, может дать лишь потенциал равновесного перехода одной фазы в другую, предполагающий одновременное наличие химического равновесия каждой из фаз с общим электролитом.

Однако окислы, растворяющиеся в кислоте, естественно, не находятся с ней в химическом равновесии, и, что еще важнее, их взаимные переходы на электродной поверхности должны рассматриваться в интересующих нас условиях не как фазовые превращения, а как изменения активностей окислителя и восстановителя в пределах одной и той же поверхностной фазы.

В этом нет никакого противоречия с высказанной ранее мыслью о том, что каждый единичный электрохимический акт ведет к образованию ячейки нового соединения. Ячейка — это не фаза, это лишь молекула нового соединения, растворенная в существующей кристаллической решетке. Даже если бы она уже имела структуру связей, характерную для новой фазы, все равно число объединяемых ею частиц еще слишком мало, для того чтобы она могла стать фазовым зародышем, а она чаще всего не имеет еще и этой структуры. Лишний или отсутствующий атом одного из компонентов соединения, который отличает ее от соседних ячеек, является по отношению к решетке исходной фазы точечным дефектом с определенной энергией. Но для того, чтобы перестроить структуру ячейки соответственно структуре новой фазы



(пока еще отсутствующей) потребовалось бы дополнительно сместить еще несколько атомов, которые одновременно принадлежат и соседним ячейкам. При этом в структуре имеющейся фазы вокруг одного первоначального дефекта должно было бы возникнуть или усилиться несколько новых, что привело бы только к повышению их суммарной энергии, т. е. сделало бы подобное образование термодинамически неустойчивым, неспособным просуществовать достаточно долго, чтобы дать начало процессу фазовой перестройки. Реальная термодинамическая возможность образования новой фазы появляется, когда в близком контакте друг с другом накопится столь большое количество дефектных ячеек, что суммарный выигрыш энергии от согласованной перестройки связей внутри занимаемого ими объема окажется достаточным, чтобы скомпенсировать повышение поверхностной энергии, вызываемое сопутствующей деформацией связей на границе этого объема с окружающей кристаллической решеткой. Если такая совокупность ячеек получит необходимую энергию активации и перестроится, то образуется устойчивый зародыш новой фазы, на границах которого дальнейшее образование продукта реакции оказывается энергетически более выгодным, чем в других точках поверхности. С этого момента оба окисла действительно существуют в виде своих индивидуальных фаз, и, в соответствии с хорошо известными законами фазовых переходов, потенциал их равновесного взаимного превращения достаточно точно определяется разностью стандартных термодинамических потенциалов их образования, независимо от того, какая доля поверхности в данный момент принадлежит одному, а какая — другому.

Образование зародышей новой твердой фазы всегда требует, как известно, преодоления значительного потенциального барьера, даже если в процессе участвуют только частицы, заранее между собой структурно не связанные (как при кристаллизации из вакуума и из раствора или при электроосаждении [22, 23, 42, 43; 44, стр. 220—231]). Тем более возрастает барьер, если в работу образования зародышей, как в данном случае, входит еще и работа разрушения или деформации связей существующего твердого тела [44, стр. 231, 238].

Именно эта закономерность лежит в основе большинства эффектов, достигаемых термообработкой металлических материалов [46], и именно на ее основе объясняют тот факт, что окисные пленки, возникающие на металлах при низкой температуре, в том числе и при электрохимическом окислении, очень часто наследуют неравновесную для них кристаллическую решетку подложки [22, 45].

С точки зрения термодинамики электрохимических процессов, из всего сказанного следует, что достижение или да-

же превышение равновесного потенциала превращения индивидуального низшего окисла в индивидуальный высший еще принципиально недостаточно для того, чтобы высший окисел мог реально получаться в виде самостоятельной твердой фазы, если только на поверхности при каких-то предшествующих процессах не были созданы его фазовые зародыши. Но такое условие выполняется только в исключительных случаях (например, на циклически работающих окисных электродах в химических источниках тока). Для первичного же возникновения новых зародышей необходимо дополнительное перенапряжение, которое, судя по упомянутой неравновесной структуре пассивирующих пленок, может не достигаться даже при относительно высоких потенциалах пассивного состояния.

Не образуя собственной фазы, высший окисел может, конечно, накапливаться в виде твердого раствора его ячеек в исходной решетке низшего окисла (по отношению к которой эти ячейки могут считаться носителями нестехиометрических дефектов). Но закономерности образования таких твердых растворов должны существенно отличаться от закономерностей фазовых переходов.

Если отвлечься от биографической неоднородности реальных поверхностей, то образование первых ячеек нового состава можно было бы считать равновероятным в любой точке поверхности. Однако, по мере их накопления энергетический спектр поверхности изменяется. Уже возникшие дефекты, вступая в электронное взаимодействие с соседними ячейками и даже просто деформируя их, почти неизбежно создают вокруг себя элементарные силовые поля, противодействующие тому полю, которым было вызвано само превращение. В результате образование следующего дефекта рядом с предыдущим требует большей затраты энергии, чем вдали от него. Одноименные дефекты как бы взаимно отталкиваются, а энергия каждого из них при сближении увеличивается, что, кстати сказать, является одним из факторов, препятствующих образованию зародышей новой фазы.

Стационарное для данного потенциала состояние поверхности достигается тогда, когда сумма скоростей электрохимической посадки кислорода и извлечения металлических атомов из ячеек низшего окисла становится равной общей скорости обратного катодного восстановления образованных таким образом ячеек высшего окисла. Несколько упрощая задачу и пренебрегая относительно медленным процессом растворения металлических атомов, легко видеть, что в оставшемся вопросе о равновесном для данного потенциала заполнении поверхности раствором в решетке, высшим окислом ничем, по существу, не отличается от хорошо известной задачи о заполнении хемосорбционного слоя. В этом не должно быть ничего неожиданного, ибо ячейка высшего окисла — это и есть

то, не образующее самостоятельной фазы, хемосорбционное соединение, которое отвечает, по крайней мере, одной из возможных форм существования кислорода, хемосорбированного поверхностью низшего окисла. [47, 48]. Привычное понятие энергии хемосорбции может быть, таким образом, отнесено не только к отдельному атому адсорбата, но и ко всей ячейке хемосорбционного соединения, в которую он входит. Соответственно, и степень заполнения поверхности адсорбатов можно рассматривать как число ячеек хемосорбционного соединения, отнесенное к общему числу поверхностных ячеек, которые были пригодны для их образования.

Из изложенного должно быть видно, что при описанном механизме равновесный потенциал перехода низшего окисла в высший — это такая же переменная величина, как, скажем, равновесный окислительно-восстановительный потенциал системы Fe^{2+}/Fe^{3+} в растворе. Подобно последнему, он должен зависеть от соотношения активностей высшего и низшего окисла на поверхности и при постоянном рН может быть выражен формальным уравнением:

$$E_p = E^* + (RT/nZF) \lg \frac{a_{\text{высш.}}}{a_{\text{низш.}}} \quad (8)$$

По смыслу уравнения (8), E^* есть потенциал, при котором равновесное отношение поверхностных активностей высшего и низшего окислов равно единице. Следовательно, с одной стороны, он численно равен стандартному потенциалу превращения соответствующих фазовых окислов (при котором активности обеих форм принимаются равными единице), а с другой, как ясно из сказанного, он соответствует отнюдь не полному, а лишь некоторому среднему заполнению поверхности низшего окисла высшим. Выходит, что, вопреки множеству известных (в том числе, и цитированных выше) работ, типотеза, связывающая наступление пассивного состояния с полным закрытием поверхности пассивирующим окислом, логически несовместима с сопутствующими ей поисками совпадения между стандартным потенциалом образования этого окисла и фляде-потенциалом. Из характерных точек поляризационной кривой E^* может скорее соответствовать потенциалу максимума перед началом ветви с отрицательным наклоном.

Оценивая общий характер влияния потенциала на поверхностную концентрацию высшего окисла, можно исходить из хорошо известных законов хемосорбции, согласно которым в пределах действия изотермы Темкина это влияние должно быть приблизительно линейным. Производная заполнения по потенциалу должна быть тем больше, чем больше «растворимость» высшего окисла (т. е. чем меньше несоответствие в параметрах его ячейки и ячейки, из которой она возникает).

При малой растворимости даже для создания относительно малой поверхностной концентрации высшего окисла может потребоваться более положительный потенциал, чем для роста его готовой самостоятельной фазы (подобно тому, как термодинамический потенциал труднорастворимой соли в пересыщенном растворе даже при очень небольшой его абсолютной концентрации может быть выше, чем в стандартном твердом состоянии). В таком случае повышение потенциала связано, главным образом, с ростом поверхностной активности высшего окисла, а предел этого повышения определяется достижением пересыщения, достаточного для образования зародышей собственной фазы. При хорошей растворимости, когда сравнительно легко достигаются высокие заполнения, дальнейший рост потенциала может происходить уже не столько за счет роста активности окисленной формы, сколько за счет уменьшения активности восстановленной.

ХЕМОСОРБЦИОННЫЕ СЛОИ И ПАССИВИРУЮЩАЯ ПЛЕНКА

Последнее, о чем необходимо сказать — это органическая связь между описанными изменениями в поверхностном слое окисла и превращениями в более глубоких слоях.

В хемосорбционном слое химический потенциал электрона меняется приблизительно линейно с заполнением слоя [49—51]. Поэтому между внешним и следующим слоем кристаллической решетки вместе с разницей в степени окисленности возникает и увеличивается соответствующая контактная разность электрических потенциалов. При некотором ее дорогом значении между слоями начинается значительный реакционный обмен. Ячейки высшего окисла интенсивно возникают и во втором слое, а по достижении критической окисленности второго начинается образование третьего нестехиометрического слоя и т. д.

При этом в поверхностном слое тоже идет какое-то обновление: растворяются атомы металла с частичным возмещением их из глубины; уходят вглубь кислородные атомы, анодно замещаемые кислородом воды; иногда новые ячейки окисла могут возникать и поверх существующих. Однако, если, в согласии с принципом размерного и структурного соответствия [22, 45] новые или обновляемые ячейки не образуют собственной стабильной фазы, а продолжают существовать кристаллическую матрицу (например, на железе — $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ вместо термодинамически стабильной окиси $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), то все структурные и адсорбционные константы внешнего слоя остаются практически неизменными. Равновесное же отношение активностей высшего и низшего окислов на поверхности (при ее электронном равновесии с металлом) всегда остается непрерывной неэрнстовской функцией электродного потенциала.

Поэтому независимо от фактической степени обновления поверхностного слоя и от общего числа слоев, вовлеченных в окислительный процесс, концентрация ячеек высшего окисла во внешнем слое (или степень его заполнения) тоже остается непрерывной функцией электродного потенциала, отвечающей одной и той же изотерме адсорбции.

Поэтому и с точки зрения термодинамики, и с точки зрения материального баланса процесса можно считать, что пассивирующая пленка (независимо от вариаций в механизме ее утолщения) не замещает первоначальный хемосорбционный слой и не перекрывает его, а растет за счет образования промежуточных слоев между ним и подложкой из металла или проводящего окисла. В результате внешний слой отделяется от подложки рядом дополнительных реакционных (или миграционных) потенциальных барьеров, и в нем становится возможным все более глубокое анодное понижение активности низшего окисла (недостижимое при непосредственном контакте с подложкой), прогрессивно затрудняющее растворение катионов по реакции (3).

Поскольку каждый очередной более глубокий слой пассивирующей пленки по мере повышения электродного потенциала проходит через стадии окисления, ранее пройденные предыдущими (в том числе, внешним), постольку, пользуясь методом логической индукции, можно сказать, что вся пассивирующая пленка представляет собой нестехиометрический твердый раствор ячеек высшего окисла в матрице низшего, т. е. является пленкой хемосорбционного соединения, состав которого более или менее дискретно меняется от одного элементарного слоя к другому.

Более детальный, в том числе, и математический анализ этой проблемы выходит за рамки обзорной статьи.

ЛИТЕРАТУРА

1. Jaenicke W. «Z. Elektrochem.», 1952, 56, 473
2. Jaenicke W., Naase M. «Z. Elektrochem.», 1959, 63, 521
3. Феттер К. Электрохимическая кинетика. Пер. с нем. Ред. Я. М. Колотыркин. М., Химия, 1967, с. 729
4. Engell H. J. «Z. phys. Chem.», N. F., 1956, 7, 158
5. Novakovsky V. M. «Electrochim. acta», 1965, 10, 353
6. Новаковский В. М., Лихачев Ю. А. «Защита металлов», 1971, 7, 514
7. Подобаев Н. И., Лайхтер Л. Б. «Защита металлов», 1971, 7, 547
8. Vetter K. J. «Z. phys. Chem.», 1953, 202, 1; «Z. Elektrochem.» 1962, 66, 577; «J. Electrochem. Soc.», 1963, 110, 597
9. Новаковский В. М., Лихачев Ю. А. «Защита металлов», 1965, 1, 13
10. Оше А. И., Кулявик Я. Я., Попова Т. И., Кабанов Б. Н. «Электрохимия», 1966, 2, 1465
11. Косый Г. Г., Новаковский В. М., Колотыркин Я. М. «Защита металлов», 1969, 5, 210; 1970, 6, 317
12. Новаковский В. М., Овчаренко В. И. «Защита металлов», 1968, 4, 657
13. Vetter K. J., G5rn F. «Werkst. Korros.», 1970, 21, 703
14. Сыркин Я. К. «Успехи химии», 1959, 28, 903
15. Сыркин Я. К. «Успехи химии», 1962, 31, 397
16. Шусторович Е. М. Природа химической связи. М., АН СССР, 1963
17. Полинг Л. Общая химия. Пер. с англ. Ред. Д. А. Франк-Каменецкий. М., «Мир», 1964, с. 193
18. Меллвин-Хьюз Э. А. Физическая химия. Кн. 1. Пер. с англ. Ред. Я. И. Герасимов. М., Ин. лит., 1962, с. 425
19. Дей К., Селбин Д. Теоретическая неорганическая химия. М., Химия, 1971, с. 121
20. Григорович В. К. Электронное строение и термодинамика сплавов железа. М., Наука, 1970, с. 27
21. Страуманис М. Коррозия и борьба с ней. 1941, № 3, 12
22. Горбунова К. М., Данков П. Д. «Успехи химии», 1948, 17, 710
23. Бокрис Дж., Дамьянович А. В. кн. «Современные аспекты электрохимии» № 3. Пер. с англ. Ред. Я. М. Колотыркин. М., Мир, 1967, стр. 128—260
24. Хауффе К. Реакции в твердых телах и на их поверхности. Часть I. М., Ин. лит., 1962, с. 128—161
25. Стоун Ф. В. кн. «Химия твердого состояния». Пер. с англ. Ред. С. З. Рогинский. М., Ин. лит., 1963, стр. 166
26. Гольданский В. И. Эффект Мессбауэра и его применения в химии. М., АН СССР, 1963, с. 44
27. Латимер В. Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах. М., Ин. лит., 1954, с. 229
28. Карапетьянец М. X., Карапетьянец М. Л. Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ. М., Химия, 1968, с. 96—100
29. Томашов Н. Д., Чернова Г. П. Пассивность и защита металлов от коррозии. М., Наука, 1965, с. 46
30. Тампал Г. «Z. anorgan. Chem.», 1930, 113, 151
31. Ормонт Б. Ф. Структуры неорганических веществ. М.—Л., 1950, с. 481, 482, 627—630.
32. Данков П. Д., Игнатов Д. В., Шишаков Н. А. Электрографические исследования окисных и гидроокисных пленок на металлах. М., АН СССР, 1953, с. 30—56
33. Сухотин А. М., Карташова К. М. «Ж. физ. химии», 1957, 31, 1256; 1958, 32, 1632, 2068; 1959, 33, 2145
34. Новаковский В. М., Полубоярцева Л. А. Сб тр. Уральск. н.-и. хим. ин-та, Госхимиздат, 1961, с. 37
35. Сухотин А. М., Антоновская Э. И., Поздеева А. А. «Ж. физ. химии», 1962, 36, 2368
36. Поздеева А. А., Антоновская Э. И., Сухотин А. М. «Защита металлов», 1965, 1, 20
37. Сухотин А. М., Станишевский П. П. Тр. III-го Междунар. конгр. по коррозии металлов. Т. 1. М., 1968, с. 374
38. Сухотин А. М., Тунгусова Л. И. «Защита металлов», 1971, 7, 259, 654
39. Хор Т. П. В кн. «Новые проблемы электрохимии». Ред. Бокрис. Пер. с англ. Ред. Я. М. Колотыркин. М., Ин. лит., 1962, с. 285
40. Ловачев В. А., Оше А. И., Кабанов Б. Н. «Электрохимия», 1969, 5, 1206
41. Горичев И. Г., Ключников Н. Г. «Электрохимия», 1971, 7, 1036
42. Фукс Н. А. «Успехи физ. наук», 1935, 15, 496

43. Антропов Л. И. Теоретическая электрохимия. М., Изд. высш. школы, 1969, с. 126
44. Даннинг В. В кн. «Химия твердого состояния». М., Ин. лит., 1961, с. 220—238
45. Данков П. Д. «Док. АН СССР», 1939, 23, 548; Тр. II-й конф. по коррозии металлов. Т. 2, Изд. АН СССР, 1943, с. 121
46. Уманский Я. С., Финкельштейн В. Н., Блантер М. Е. Физические основы металловедения. М. Металлургиздат, 1949, с. 354—490
47. Gossel H. «Ber. Bunsenges. phys. Chem.», 1965, 69, 736
48. Улит П. «Защита металлов», 1966, 2, 513
49. Темкин М. И. Сб. «Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности». М., Изд. АН СССР, 1955, с. 484
50. Шаховская Л. И., Рудницкий Л. А., Кулькова Н. В., Темкин М. И. «Кинетика и катализ», 1969, 10, № 4, 1970, 11, № 2
51. Шаховская Л. И. Дисс. канд. хим. н. М., 1970
52. Колотыркин Я. М. «Z. Elektrochem.», 1958, 62, 664
53. Plieth W. J., Vetter K. J. «Ber. Bunsenges. phys. Chem.», 1969, 73, 1077

УДК [620.197.3:669]:620.193.41

СВЯЗЬ МЕЖДУ АДСОРБЦИЕЙ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ И ИХ ВЛИЯНИЕМ НА КОРРОЗИЮ МЕТАЛЛОВ В КИСЛЫХ СРЕДАХ

Л. И. АНТРОПОВ, И. С. ПОГРЕБОВА

Относительно механизма действия ингибиторов коррозии металлов среди исследователей нет единого мнения. Однако почти ни у кого не вызывает сомнения, что необходимым условием проявления ингибирующего действия органических добавок является их адсорбция на поверхности корродирующего металла. Дальнейший эффект ингибиторов определяется особенностями частных электрохимических реакций, лежащих в основе процесса коррозии, и влиянием на них адсорбированных частиц.

Рассмотрение этих двух аспектов теории ингибирующего действия органических веществ и составляет содержание настоящего обзора.

1. РОЛЬ АДСОРБЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В ПРОЦЕССАХ ИНГИБИРОВАНИЯ КОРРОЗИИ МЕТАЛЛОВ

Первые предположения об адсорбционном механизме действия ингибиторов были высказаны еще в 1923 году [1]. Было найдено, что при постоянной температуре кривые, характеризующие зависимость защитного действия ингибиторов от их объемной концентрации, в ряде случаев имеют вид фрейндлиховских изотерм адсорбции и могут быть представлены уравнением

$$Z = ac^b. \quad (1)$$

Здесь Z — защитное действие ингибитора, равное $(i_c - i_c')/i_c$, где i_c' и i_c — скорости коррозии с применением ингибитора и без него; c — объемная концентрация ингибитора; a и b — эмпирические константы, зависящие от природы ингибитора.

В дальнейшем аналогичные представления были развиты рядом исследователей [2—6], установивших связь между ингибирующим действием органических соединений, их молекулярным весом и строением. Работы Хаккермана и сотр. [4] и некоторых других авторов [5—6] показали, что в большинстве случаев наблюдается параллелизм между ингибирующим действием поверхностноактивных веществ в водных растворах и их адсорбируемостью из органических растворителей. При увеличении степени адсорбируемости органических веществ, как правило, возрастает их ингибирующее действие на растворение металлов в водных растворах кислот.

Использование емкостных измерений, измерений с применением радиоактивных индикаторов и некоторых других методов изучения адсорбции на твердых электродах [7] привело к дальнейшему развитию адсорбционной теории действия ингибиторов. Однако прямое, более или менее точное, количественное определение адсорбции на поверхностях твердых корродирующих металлов оказалось связанным со значительными методическими трудностями, обусловленными неоднородностью и шероховатостью поверхности таких металлов и постоянным ее обновлением в процессе коррозии. Серьезным препятствием при емкостных измерениях являлось и то обстоятельство, что многие твердые металлы, в отличие от ртути, оказались достаточно хорошо поляризуемыми лишь в сравнительно узком интервале потенциалов, либо вообще не обладали таким свойством.

В то же время было установлено, что адсорбция органических ингибиторов зависит от заряда поверхности корродирующего металла. В связи с этим в ряде случаев оказалось целесообразным использовать приведенную, или φ -шкалу потенциалов, позволяющую характеризовать адсорбционное поведение органических соединений в условиях коррозии металлов.

1.1. Приведенная, или φ -шкала потенциалов, и ее применение к явлениям адсорбции на электродах

Приведенная шкала потенциалов основана [8] на нулевых точках металлов и характеризует знак и величину заряда их поверхности относительно раствора. В этой шкале величина потенциала определяется как разность между потенциалом электрода в данных условиях (ε) и потенциалом его нулевой точки (ε_N):

$$\varphi = \varepsilon - \varepsilon_N. \quad (2)$$

Если известен стационарный потенциал, отвечающий процессу коррозии (ε_c), и нулевая точка корродирующего металла, то разность

$$\varphi_c = \varepsilon_c - \varepsilon_N, \quad (3)$$

представляющая величину стационарного потенциала в приведенной шкале потенциалов, является мерой заряда поверхности металла в условиях коррозии.

Измерение стационарных потенциалов коррозии не представляет трудностей и может быть легко осуществлено. Нулевые точки, понятие о которых было впервые введено Фрумкинским [9], определены экспериментально для многих металлов. Их величины могут быть также приближенно рассчитаны [10—12] на основании данных о работах выхода электрона из металла $\omega_e^{M^0}$, химической энергии сольватации ионов гидроксония $A_{H^+(x)}^{L^0}$ и поверхностных потенциалов на границе чистый растворитель/вакуум χ^{L^0} :

$$\varepsilon_N = 1/F (\omega_e^{M^0} + A_{H^+(x)}^{L^0} - F\chi^{L^0}) - 15,71. \quad (4)$$

Следует подчеркнуть, что под нулевой точкой здесь понимается частное значение потенциала незаряженной поверхности металла $\varepsilon_{q=0}$, найденное в растворе, не содержащем поверхностноактивных веществ [10]. При таком понимании ε_N она является константой, характерной для данного металла и выбранного растворителя, в то время как величина $\varepsilon_{q=0}$ может изменяться в широких пределах в зависимости от природы растворенных веществ. Такое разграничение понятий «нулевая точка» и «потенциал незаряженной поверхности» указывает на необходимость выражения приведенной шкалы в двух формах [11]. Одна из них может быть описана уравнением (2), а вторая — уравнением:

$$\varphi' = \varepsilon - \varepsilon_{q=0}. \quad (5)$$

Здесь φ' представляет собой потенциал металла в растворе, в котором уже присутствуют поверхностноактивные частицы. Поэтому, если величина φ -потенциала характеризует заряд поверхности электрода в растворе до введения в него поверхностноактивных веществ, величина φ' -потенциала характеризует эту же величину после адсорбции на электроде все компонентов раствора.

Применение приведенной шкалы потенциалов к проблемам коррозии показывает ошибочность распространенной точки зрения о характере адсорбции органических частиц при процессах коррозии. Согласно этим представлениям, анионы и отрицательно заряженные коллоидные частицы должны адсорбироваться на анодных участках, а катионы и положительно заряженные частицы — на катодных. В действительности же электростатическая адсорбция органических частиц определяется не тем, какую роль играет данный металл в коррозионном процессе, а зарядом его в условиях коррозии, то есть величиной φ_c -потенциала металла [14]. Так, например, в случае кислотной коррозии цинка (аноды) с включе-

ниями таллия (катоды), в отличие от распространенных представлений, адсорбция катионов должна наблюдаться на отрицательно заряженной поверхности цинка ($\varphi_{c,Zn} = -0,75 - (-0,50) = -0,25$ в), а анионов—на включениях более положительного заряженного таллия ($\varphi_{c,Tl} = -0,75 * - (-0,80) = +0,05$ в).

1.2. Использование приведенной шкалы потенциалов для оценки влияния природы металла и коррозионной среды на условия адсорбции органических ингибиторов

Из природы приведенной шкалы потенциалов следует, что металлы, обладающие одинаковыми величинами φ -потенциалов, характеризуются примерно одинаковыми электрическими зарядами, а, следовательно, и приблизительно идентичным строением двойного слоя на границе металл—раствор. Это позволяет использовать данные адсорбционных измерений, полученные на одном металле, для суждения об адсорбции тех же веществ на другом металле [13—17].

Наиболее точная и полная количественная характеристика адсорбционных явлений может быть получена на ртути. Поэтому ее целесообразно выбрать в качестве эталонного металла. Адсорбция органических веществ и изменение ее с потенциалом электрода, с объемной концентрацией соединений и т. д. могут быть найдены из электрокапиллярных или емкостных измерений, по подавлению полярографических максимумов и т. п. Весьма простые соотношения получаются, если использовать метод электрокапиллярности.

Вещества, вызывающие при данном φ -потенциале коррозии наибольшее снижение поверхностного натяжения на границе ртуть—раствор, должны сильнее всего адсорбироваться на поверхности корродирующего металла. Это позволяет ограничить круг веществ, среди которых наиболее целесообразно вести поиски ингибиторов коррозии.

Так, из рис. 1 следует, что на металле M_1 , у которого $\varphi_c < 0$, должны преимущественно адсорбироваться добавки катионного типа, адсорбция анионов на этом металле будет выражена крайне слабо. Напротив, при коррозии металла M_2 , у которого $\varphi_c > 0$, адсорбция катионов невелика, а анионные ингибиторы способны в значительной степени адсорбироваться на его поверхности. Добавки молекулярного типа могут адсорбироваться как на первом, так и на втором метал-

* Величина ϵ_s практически одинакова как для катодных, так и для анодных участков поверхности, так как роль омического фактора обычно невелика.

лах, однако их адсорбция на этих электродах должна быть выражена весьма незначительно.

Эти предположения находятся в хорошем соответствии с опытными данными, полученными при изучении влияния различных типов ингибиторов на кислотную коррозию металлов [18—27]. Действительно, из данных, приведенных в табл. 1 и 2, видно, что для металлов, обладающих отрицательными величинами φ_c -потенциалов (железа, цинка, алюминия и др.), наиболее эффективными ингибиторами кислотной коррозии являются поверхностно-активные вещества катионного типа: ингибиторы катапин К, КПИ-1, КПИ-7, КПИ-9 и др. Анионоактивные и молекулярные добавки существенно не влияют на их коррозию в кислоте, либо даже несколько стимулируют ее (например, сульфосалициловая кислота при коррозии цинка).

В то же время рассматриваемые катионоактивные ингибиторы почти не тормозят процесс кислотной коррозии свинца, олова и кадмия, имеющих в условиях коррозии положительные значения φ_c -потенциалов (табл. 1). Как и ожидалось, в этих случаях наиболее эффективными ингибиторами коррозии оказываются поверхностно-активные вещества анионного или молекулярного типа, способные адсорбироваться при соответствующих φ_c -потенциалах (добавки ВХ и камфоры при коррозии свинца, бутилового спирта, ингибитора КПИ-2 при коррозии кадмия и т. д.)

Следует отметить, однако, что такая простая связь между адсорбцией и ингибирующим действием добавок реализуется не во всех случаях. Причины наблюдаемых отклонений связаны прежде всего с тем, что приведенная шкала потенциалов характеризует лишь условия адсорбции добавок на различных электродах и тем самым устанавливает только возможное влияние ингибиторов на процессы коррозии. Фактический эффект ингибиторов определяется природой частных электродных реакций, лежащих в основе процесса коррозии, и тем, какое влияние оказывают на них адсорбирующиеся частицы; естественно, что он не может быть предсказан только на основании одних сведений об адсорбции.

Имеющийся в литературе опытный материал [28] свидетельствует о том, что при переходе от чистых металлов к их сплавам часто наблюдается увеличение эффективности ка-

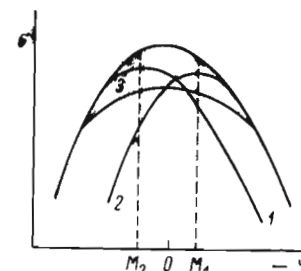


Рис. 1. Сопоставление электрокапиллярных кривых, снятых на ртути, с φ_c -потенциалом металлов:

1 — катионоактивная добавка, 2 — анионоактивная добавка, 3 — добавка молекулярного типа.

Таблица 1

Значения ε_N , ε_c , φ_c -потенциалов металлов и сплавов в некоторых растворах неорганических кислот при температуре 25°

Система	Концентрация кислоты	ε_N , в, по [10]	ε_c в водородной шкале, в	φ_c , в
Al/HCl	5 н.	-0,40	-0,52 [18]	-0,12
Fe/H ₂ SO ₄	1 н.	±0	-0,26 [39]	-0,26
Cd/H ₂ SO ₄	6 н.	-0,72	-0,50 [26]	+0,22
Ni/H ₂ SO ₄	2,5 M	±0	-0,09 [19]	-0,09
Sn/H ₂ SO ₄	2,5 M	-0,40	-0,33 [19]	+0,07
Zn/H ₂ SO ₄	1 н.	-0,50	-0,75 [63]	-0,25
Сталь Ст20/H ₂ SO ₄	2,5 M	±0	-0,25 [19]	-0,25
Pb/HNO ₃	1 н.	-0,69	-0,22 [23]	+0,47
Cd/HCl	3 н.	-0,72	-0,58 [28]	+0,14
95 ат.% Cd— 5 ат.% Sn/HCl	3 н.	Более положителен, чем $\varepsilon_{N,Cd}$ [28]	-0,57 [28]	Более отрицателен, чем у Cd [28]
Sn/HCl	3 н.	-0,40	-0,33 [28]	+0,07
92 ат.% Sn— 8 ат.% Cd/HCl	3 н.	Мало отличается от ε_N, Sn [28]	-0,57 [28]	-0,17
Zn/HCl	3 н.	-0,50	-0,68 [28]	-0,18
97,2 ат.% Zn— 2,8 ат.% Sn/HCl	3 н.	Более положителен, чем $\varepsilon_{N,Zn}$ [28]	-0,71 [28]	Более отрицателен, чем у Zn [28]
In/HCl	6 н.	-0,78	-0,53 [28]	+0,25
55 ат.% In— 45 ат.% Sn/HCl	6 н.	-0,68	-0,52 [28]	+0,16

тионоактивных ингибиторов (табл. 3). Эти эффекты также могут быть связаны с величинами φ_c -потенциалов металлов. Действительно, при переходе от чистых металлов к их сплавам обычно* наблюдается смещение величин ε_c -потенциалов металлов в отрицательную сторону (см. табл. 1, системы Sn/HCl, 92 ат.% Sn—8 ат.% Cd/HCl), а их нулевых точек — в положительном направлении (см. табл. 1, 97,2 ат.% Zn—2,8 ат.% Sn, Zn; 55 ат.% In, 45 ат.% Sn, In).

Согласно уравнению (3), это приводит к увеличению отрицательных значений φ_c -потенциалов сплавов (табл. 1), а, следовательно, и к увеличению адсорбируемости катионоактивных ингибиторов. С более отрицательными величинами φ_c -потенциалов металлов табл. 1 связано, вероятно, и то, что ингибиторы катапин, ЧМ, КПИ-1, являющиеся добавками катионного типа, значительно больше тормозят кислотную коррозию железа и цинка, чем никеля и алюминия (табл. 2).

* Для сплавов с отрицательным отклонением от идеальности значительных изменений величин φ_c обычно не наблюдается [28].

Таблица 2
Влияние добавок на коррозию металлов в некоторых растворах неорганических кислот при 25°С

Соединение	Концентрация добавки $C, z/\lambda$	Тип добавки	Коэффициенты торможения, $\gamma = i_c/i_c^0$										
			Fe в 2,5 M H ₂ SO ₄ [19], [87]	Fe в 6 н. H ₂ SO ₄ [27, 20, 22]	Сталь Ст 20 в 2,5 M H ₂ SO ₄ [19]	Zn в 6 н. H ₂ SO ₄ [22]	Zn в 2,5 M H ₂ SO ₄ [19], [20, 24, 63, 87]	Ni в 2,5 M H ₂ SO ₄ [19]	Al в 2,5 M H ₂ SO ₄ [19]	5 н. HCl [22]	Pb в 1 н. HNO ₃ [23]	Cd в 6 н. H ₂ SO ₄ [26, 63]	Sn в 2,5 M H ₂ SO ₄ [19], [23]
Катапин К	5,0	Катионная	13,2 [19]	10,2 [19]	2 [19]	325 [19]	2 [19]	1,6 [19]	—	—	—	—	1,0 [19]
ЧМ	5,0	»	4,7 [19]	6,6 [19]	—	—	—	1,3 [19]	—	—	—	—	1,0 [19]
Трибензилламин	1,0	»	2,1 [20]	—	—	1,9 [20]	—	—	—	—	—	—	1,0 [19]
2-пиколилин	5,0	»	2,3 [27]	—	—	1,95 [63]	—	—	—	—	—	—	0,9 [23]
Ингибиторы:													
КПИ-1	3,0	»	180 [22]	150 [22]	—	100 [63]	—	500 [22]	—	—	—	—	—
КПИ-7	2,0	»	150 [22]	110 [22]	—	51 [63]	—	520 [22]	—	—	—	—	—
КПИ-9	3,0	»	160 [22]	130 [22]	—	67 [63]	—	1,0 [19]	—	—	—	—	—
Антрапиловая кислота	1,0	Молекулярная	2,6 [19]	1,5 [19]	—	1,9 [19]	—	1,1 [19]	—	—	—	—	1,0 [19]
Дифениламин	Насыщенный раствор	»	—	—	—	6,3 [24]	—	—	—	—	—	—	1,25 [23]
Бутиловый спирт	5,0	»	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Камфора	Насыщенный раствор	»	—	—	—	1,7 [24]	—	—	—	—	—	—	1,0 [23]
Тимол	2,0	»	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
β-Нафтол	2,0	»	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Тиомочевина	0,1	Анионная	2,9 [19]	6,2 [19]	—	2,7 [19]	—	1,1 [19]	—	—	—	—	—
Ингибиторы:													
КПИ-2	1,1	»	13,6 [87]	—	—	13 [87]	—	—	—	—	—	—	—
КПИ-4	1,4	»	14,5 [87]	—	—	6 [87]	—	—	—	—	—	—	—
Добавка ВХ	2,0	»	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Сульфосалициловая кислота	1,0	»	—	—	—	0,89 [24]	—	—	—	—	—	—	1,02 [23]

Таблица 3

Коэффициенты торможения (γ) кислотной коррозии некоторых металлов и сплавов в присутствии ряда катиноактивных добавок [28]

Система	Температура, °C	Среда	Содержание 2-го металлического компонента в системе, %							
			0	0,1	0,3	0,5	2,8	5	8	12
Zn—Sn	18	0,1 н. HCl + 0,005 моль/л трибензиламина	1,55	12,8	11	—	14,8	—	9,1	10,5
		0,1 н. HCl + 0,05 моль/л α -пиколина	3,2	5,3	—	—	5,3	—	—	—
Cd—Sn	25	3 н. HCl + 0,05 моль/л α -пиколина	0,95	1,3	—	1,3	—	1,3	—	—
Sn—Cd	25	6 н. HCl + 0,05 моль/л α -пиколина	0,4	—	—	1,3	1,4	—	1,4	—
		6 н. HCl + 0,025 моль/л 8-оксихинолина	0,9	1,3	1,4	—	—	—	1,4	—

Использование при подборе ингибиторов метода приведенной шкалы потенциалов* позволяет учитывать не только природу корродирующего металла, но и природу коррозионной среды и условия, в которых протекает процесс коррозии.

Так, на ее основе удалось объяснить [16] результаты исследований Фишера и Эльце [34], которые нашли, что этилхинолинийодид, тормозящий растворение железа в кислотах, перестает быть эффективным ингибитором при добавлении окислителей (например, солей трехвалентного железа, хромовой кислоты). Так как в этих условиях реакция выделения водорода заменяется реакцией восстановления окислителя, а реакция перехода иона металла в раствор сохраняется, авторы [34] приписывали ингибитору способность тормозить лишь катодный процесс выделения водорода, отрицая его влияние на анодное растворение металла. В действительности, наблюдаемые эффекты обусловлены тем, что при введении окислителя стационарный потенциал железа сдвигается в положительную сторону и адсорбция этилхинолинийодида — добавки катионного типа — значительно уменьшается (рис. 1) либо может оказаться вообще невозможной.

Такое изменение адсорбируемости соединения и является причиной снижения или полного прекращения его ингибиру-

* Принципы, лежащие в основе данного метода, были использованы позднее в работах Инделли и Пакарди [29], Гатоса [30], Бломгрэма и Бокриса [31] и некоторых других авторов [32, 33]. Однако в отличие от рассматриваемого метода, сопоставление ингибирующего действия добавок с их поверхностной активностью на ртути проводилось в этих работах не при $\Phi_{Hg} = \Phi_c$, а при $e_{q=0}^{Hg} = 0$ и, следовательно, ни природа металла, ни природа коррозионной среды не учитывалась.

ющего действия. Однако кроме адсорбции здесь следует учитывать и то, что восстановление окислителей, находящихся в растворах в сравнительно небольших количествах, протекает обычно с диффузионным контролем и ослабление эффективности ингибитора может быть связано с малой степенью экранирования поверхности, играющей решающую роль при торможении процессов диффузии.

Аналогичным образом можно объяснить и уменьшение ингибирующего эффекта катионных добавок (катапина К, бензилхинолинийхлорида и др.) при переходе от коррозии цинка в растворах H_2SO_4 и HCl к его растворению в HNO_3 [57]. Здесь также следует считаться с изменением природы частной катодной реакции (заменой процесса выделения водорода реакцией восстановления анионов), а, следовательно, и с изменением механизма действия ингибиторов.

Напротив, смещение величины Φ_c в более отрицательную сторону должно привести к увеличению эффективности катиноактивных ингибиторов коррозии. В связи с этим при комбинированной защите железа и цинка (ингибитор + катодная поляризация) защитный эффект катионных, а также некоторых молекулярных добавок оказывается большим суммой частных защитных эффектов (от наложения тока и от введения замедлителя). Естественно, что в случае анионоактивных соединений указанные эффекты не наблюдаются [13, 17, 35].

Увеличение отрицательных величин Φ_c -потенциалов металлов может происходить и при смещении их нулевых точек в область более положительных значений потенциалов. Такое изменение величин e_N может быть вызвано частичным окислением поверхности металлов под действием кислорода или иного окислителя, либо хемосорбцией галогенид-ионов или других анионов на их поверхности. Именно этим эффектом объяснялось увеличение ингибирующего действия ряда катиноактивных веществ при переходе от водородной к воздушной атмосфере [36] и при введении в растворы кислот анионов Cl^- , Br^- , J^- [37, 38]. В свете недавних исследований [39—41] более вероятно, однако, что адсорбция галогенид-ионов увеличивает адсорбцию органических катионов не столько за счет смещения нулевых точек металлов, сколько в силу изменения характера взаимодействия между адсорбированными органическими частицами (за счет перехода от преимущественно отталкивательного взаимодействия к притягательному).

Для металлов, хорошо адсорбирующих водород, кроме того, может происходить изменение величин нулевых точек в зависимости от значений pH раствора [12]. Так, например, при переходе от 1 н. к 7 н. раствору H_2SO_4 нулевая точка никеля изменяется от $-0,15$ в до 0 в. Поскольку при 20—98°C $e_{c, Ni}$ -потенциалы в 1н. H_2SO_4 колеблются в пределах от

—0,10 до —0,105 в, а в 7н. H_2SO_4 от —0,00 до —0,090 в, можно полагать, что в условиях саморастворения никеля с увеличением концентрации кислоты знак $\phi_{с, Ni}$ -потенциала меняется с положительного на отрицательный. Этим эффектом и объясняется [42] большее торможение коррозии никеля пропаргильовым спиртом в 7н. растворе H_2SO_4 по сравнению с 1н. раствором.

Необходимо, однако, подчеркнуть, что более или менее надежные заключения об электрической природе преимущественной адсорбции веществ могут быть сделаны на основании величин ϕ_c -потенциалов лишь в следующих случаях.

1. В растворе присутствуют только поверхностноинактивные вещества. Тогда, если $\phi > 0$, то адсорбироваться будут главным образом анионы, если $\phi < 0$ — катионы. Этот случай реализуется при коррозии металлов в растворах большинства неорганических кислот и солей.

2. Абсолютная величина ϕ велика, и всеми силами адсорбции, кроме электростатических, можно пренебречь. В любых растворах при $\phi \gg 0$ следует поэтому ожидать адсорбции анионов, а при $\phi \ll 0$ — адсорбции катионов*. Этот случай реализуется, например, при коррозии цинка и алюминия в щелочах. Если $\phi = 0$, то можно ожидать преимущественной адсорбции незаряженных частиц.

1.3. Специфическая адсорбция первого рода и возможность ее оценки с помощью приведенной шкалы потенциалов

В общем случае величина ϕ -потенциала не может служить единственным критерием при оценке природы адсорбированной частицы. Еще в работах Гуи [43] было показано, что поверхностноактивные вещества способны адсорбироваться на одноименно заряженной поверхности ртути. Такая адсорбция получила название специфической и была истолкована как результат проявления некулоновских сил взаимодействия, которые превалируют над силами электростатического отталкивания. Поверхностная концентрация в этом случае при каждом ϕ -потенциале определяется как результат наложения специфических сил адсорбции на электростатические. Если для различных металлов ϕ -потенциал одинаков, то электростатическое взаимодействие между металлом и адсорбированными частицами оказывается примерно равным и решающую роль должны играть силы специфического характера. Однако и здесь применение ϕ -шкалы потенциалов часто оказывается полезным, поскольку в ряде случаев силы,

* Здесь не учитывается хемосорбция, которая может существенно усложнить картину процесса.

обеспечивающие специфическую адсорбцию, значительно в большей степени зависят от свойств адсорбированных частиц, чем от природы металла* [10, 11].

Специфическая адсорбция, связанная, в первую очередь, со свойствами адсорбирующихся частиц и в значительно меньшей степени (если исключить величину заряда) зависящая от природы металла, получила название специфической адсорбции первого рода [11]. Она свойственна многим ингибиторам коррозии металлов. Некоторые соображения и факты, указывающие на широкую распространенность такого вида адсорбции, приводятся ниже.

1. Адсорбируемость большинства органических веществ на ртути при ϵ_N изменяется параллельно с их адсорбируемостью на границе воздух—раствор [46].

2. Многие соединения, обладающие явно выраженной π -связью, способны специфически адсорбироваться на положительно заряженной поверхности ртутного электрода [58]. Подобная специфичность наблюдается и в случае железа [7, 47], цинка [48], кадмия [48], свинца [49], висмута [50], золота [51, 52], галлия [53] и некоторых других металлов [7].

3. Специфическая адсорбция галогенид-ионов общеизвестна. Она наблюдается для большинства металлов и так же, как и для ртути, отражает наличие некоторого химического взаимодействия. Однако, как отмечает Фрумкин [54], не следует переоценивать роль этого химического взаимодействия (по крайней мере в случае анионов Cl^- и Br^-). Действительно было показано [55], что хотя поверхностная активность этих анионов на границе со ртутью (при $\epsilon_{N, Hg}$) превышает поверхностную активность на границе с воздухом, различие это невелико. В достаточно концентрированных растворах адсорбционные потенциалы в присутствии анионов Cl^- и Br^- достигают высоких значений и на границе с воздухом.

4. Уравнения Фрумкина [56] и Дамаскина [7], хорошо описывающие адсорбционное поведение ртутного электрода в присутствии добавок, не содержат никаких величин, специфических для ртути, и в общем нет причин для сомнений в возможности их использования для других металлов. Так, по уравнению Фрумкина относительное изменение формы электрокапиллярной кривой в присутствии поверхностноактивных веществ должно определяться лишь величиной отклонения потенциала металла от его нулевой точки. При равных значениях ϕ изменение адсорбируемости по сравнению с той, какая наблюдается в точке ϵ_N , должно быть одним и тем же, независимо от природы металла.

* Силы, лежащие в основе специфической адсорбции, не могут быть сведены к кулоновским, тем не менее по своей природе они являются преимущественно электрическими [11].

2. НЕКОТОРЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ АДсорБЦИИ СОЕДИНЕНИИ ПИРИДИНОВОГО И АНИЛИНОВОГО РЯДОВ НА РТУТИ ИЗ КИСЛЫХ РАСТВОРОВ

На основании многочисленных исследований установлено, что эффективными ингибиторами кислотной коррозии металлов являются органические вещества, содержащие в качестве функциональных групп азот, серу или кислород [18]. Наибольшего внимания среди них заслуживают азотсодержащие соединения — амины, производные пиридина, четвертичные соли пиридиновых оснований, а также некоторые технические ингибиторы, синтезированные на их основе. Ингибирующее действие этих соединений в существенной степени зависит от размера и строения органических молекул, характера их адсорбции на поверхности металла, защитных свойств образованных ими адсорбционных пленок и т. д.

2.1. Общая характеристика адсорбции азотсодержащих органических веществ на границе ртуть — раствор

По данным адсорбционных измерений, проведенных на ртути в растворах кислот в присутствии ряда пиридиновых и анилиновых производных [25, 27, 31, 58—65], могут быть сделаны следующие выводы.

Адсорбция производных пиридина и анилина на ртути и связанное с ней снижение поверхностного натяжения $\Delta\sigma$ происходят преимущественно на отрицательно заряженной поверхности ртути, хотя и охватывают широкую область потенциалов по обе стороны от ее нулевой точки (рис. 2—10). В присутствии этих соединений потенциал максимума электрокапиллярной кривой ($e_q=0$) смещается в сторону более положительных значений. Это позволяет считать, что в рассматриваемых растворах кислот исследованные соединения являются поверхностноактивными веществами катионного типа. Действительно, такие соединения, вследствие наличия у их атома азота двух неспаренных электронов,* способны в кислых средах присоединять к своим молекулам протоны, образуя положительно заряженные комплексы типа BH^+ . Отношение количеств протонированной и свободной форм соединений в исследованных растворах кислот (H_2SO_4 и HCl при $c > 0,1$ н.) для ароматических аминов обычно оказывается близким к 1000, а для пиридиновых производных — большим 10 000 [65]. Нейтральные молекулы соединений вряд ли могут быть поэтому ответственными за рассматриваемые процессы адсорбции.

* Четвертичные соли пиридиновых оснований диссоциируют с образованием анионов и органических катионов $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}^+ - \text{C}_n\text{H}_{2n+2}$

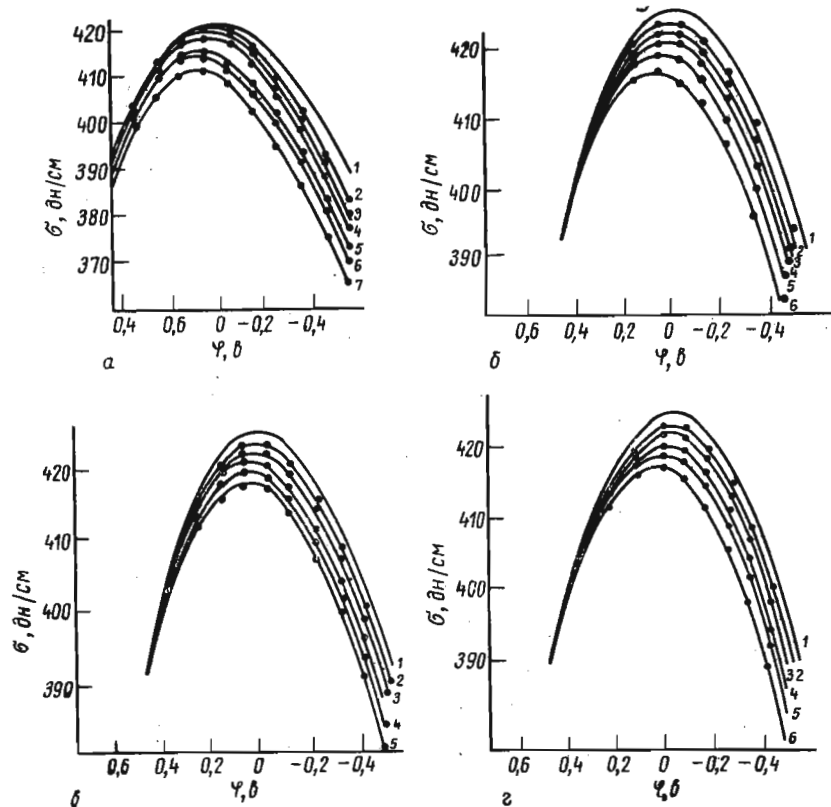


Рис. 2. Электрокапиллярные кривые на ртути в 1 н. H_2SO_4 при 20° С с добавками (моль/л): а—пиридина: 1—0; 2—0,0293; 3—0,075; 4—0,101; 5—0,280; 6—0,419; 7—0,558 [14]; б—2-пиколина; в—3-пиколина; г—4-пиколина; 1—0; 2—0,0026; 3—0,0064; 4—0,016; 5—0,04; 6—0,1 [65]

Адсорбция пиридиновых и анилиновых производных в области $\phi > 0$ не может быть обусловлена силами кулоновского притяжения и, согласно работам Геровича [58], вызвана π -электронным взаимодействием гетероциклических или ароматических колец соединений с положительными зарядами ртутной поверхности. Это предположение подтверждается значительно большей адсорбируемостью указанных веществ на границе со ртутью, чем на свободной поверхности раздела*

* Известно, что указанные явления могут быть также связаны с силами «зеркального изображения», возникающими при взаимодействии положительного катиона с индуцированным отрицательным зарядом в металлической фазе [62]. Очевидно, эти эффекты реализуются в случае четвертичных пиридиновых оснований, π -электронное взаимодействие которых ослаблено из-за большого положительного заряда атома соединений азота. Однако для протонированных катионов силы «зеркального изображения» должны быть весьма незначительными [60] вследствие гидратации их групп, несущих заряд.

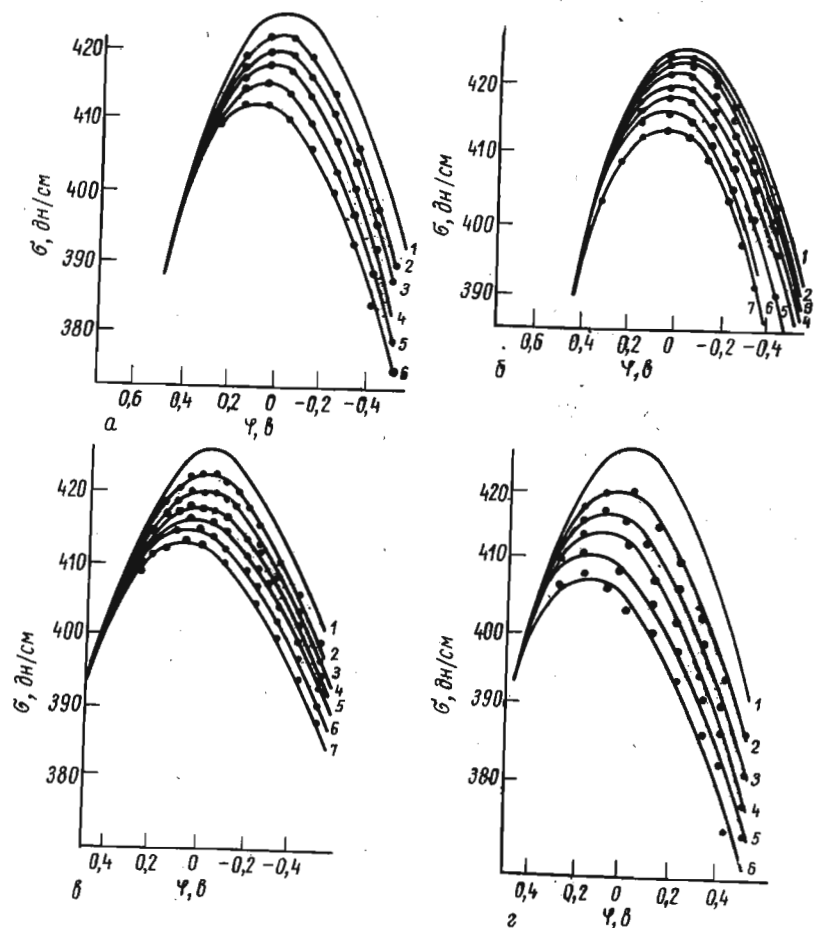


Рис. 3. Электрокапиллярные кривые на ртути в 1 н. H_2SO_4 при $20^\circ C$ с добавками (моль/л):
 а—4-этилпиридина; б—4,4'-дипиридила; в—2,4,6-коллидина; 1—0; 2—0,0026; 3—0,0064; 4—0,016; 5—0,04; 6—0,1; 7—0,15; г—2,6-лутидина; 1—0; 2—0,0032; 3—0,0064; 4—0,0125; 5—0,025; 6—0,05; 7—0,1 [65].

(рис. 11), увеличивающейся обычно (табл. 4) с повышением плотности π -электронного облака их ароматического (гетероциклического) ядра. Меньшее, по сравнению с производными пиридина, изменение поверхностной концентрации Γ ароматических аминов с изменением потенциала (рис. 12—13) и значительно большая их адсорбируемость в области $\psi > 0$ также находятся в согласии с химическими свойствами этих соединений и свидетельствуют об усилении π -электронного взаимодействия со ртутью ароматического кольца, по сравнению с гетероциклическим.

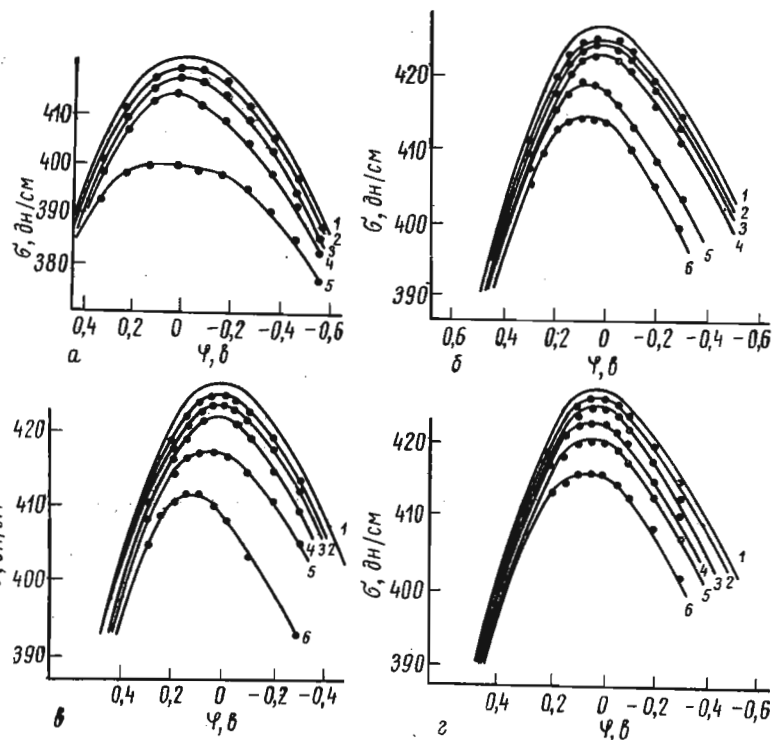


Рис. 4. Электрокапиллярные кривые на ртути в 1 н. H_2SO_4 при $20^\circ C$ с добавками (моль/л):
 а—анилина: 1—0; 2—0,0101; 3—0,0385; 4—0,126; 5—0,295 [15]; б—о-толуидина, в—м-толуидина, г—п-толуидина: 1—0; 2—0,0026; 3—0,0064; 4—0,016; 5—0,04; 6—0,1 [63].

Наблюдается определенная корреляция между поверхностной активностью пиридиновых и анилиновых производных на границах раздела ртуть — раствор и раствор — воздух. В большинстве случаев прямые

$$\lg \Delta\sigma = \text{const} + \beta \lg c, \quad (6)$$

передающие связь между декрементами поверхностного натяжения ($\Delta\sigma$) на ртути (при ϵ_N, Hg) и объемными концентрациями добавок (c), располагаются параллельно соответствующим прямым, полученным на границе с воздухом (рис. 11). На обеих границах раздела поверхностная активность добавок, как правило, увеличивается с повышением их молекулярного веса [65]. Это указывает на известный вклад сил обычной поверхностной активности в рассматриваемые процессы адсорбции.

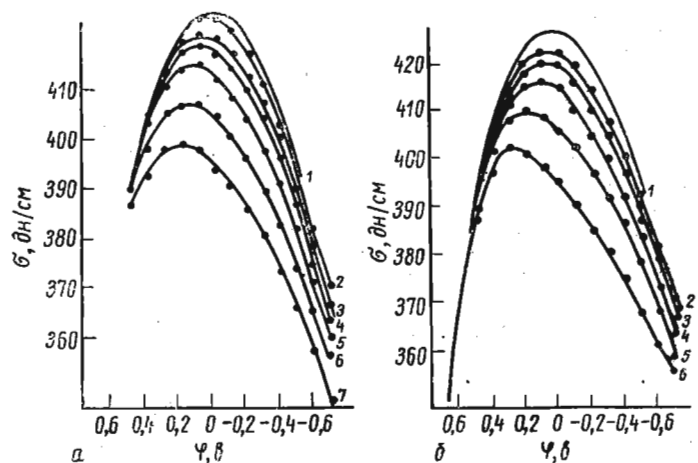


Рис. 5. Электрокапиллярные кривые на ртути в 1 н. H_2SO_4 при $20^\circ C$ с добавками (моль/л):
 а—2,5-ксилидина, б—2,6-ксилидина: 1—0, 2—0,0026; 3—0,0064; 4—0,016; 5—0,04; 6—0,1; 7—0,25 [63].

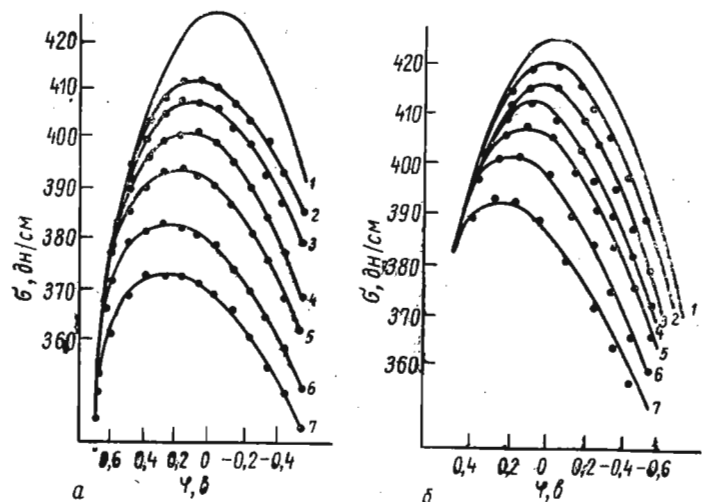


Рис. 6. Электрокапиллярные кривые на ртути в 1 н. H_2SO_4 при $20^\circ C$ с добавками (моль/л):
 а—N-бензилпиридина, б—2-бензилпиридина: 1—0, 2—0,00104; 3—0,0026; 4—0,0064; 5—0,016; 6—0,04; 7—0,1 [63].

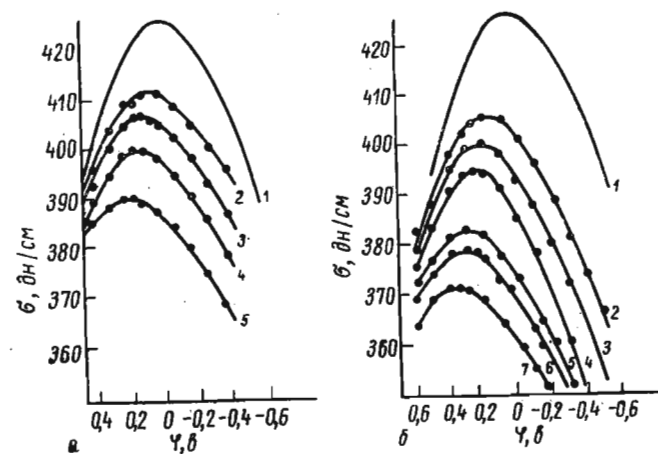


Рис. 7. Электрокапиллярные кривые на ртути в 1 н. H_2SO_4 при $20^\circ C$ с добавками (моль/л):
 а—2-(2'-фенилэтил)-пиридина: 1—0; 2—0,004; 3—0,01; 4—0,02; 5—0,05; 6—2-(3'-фенилпропил)-пиридина: 1—0, 2—0,00104; 3—0,0026; 4—0,0064; 5—0,0126; 6—0,016; 7—0,054 [63].

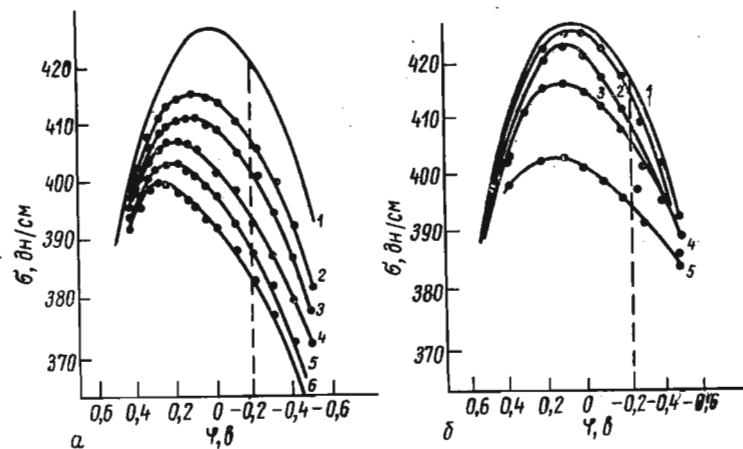


Рис. 8. Электрокапиллярные кривые на ртути в 1 н. H_2SO_4 при $20^\circ C$ с добавками (моль/л):
 а—4-(3'-пентил)-пиридина: 1—0; 2—0,004; 3—0,01; 4—0,022; 5—0,05; 6—0,1; б—ингибитора БА-6: 1—0; 2—0,004; 3—0,00104; 4—0,0026; 5—0,0064 [63].

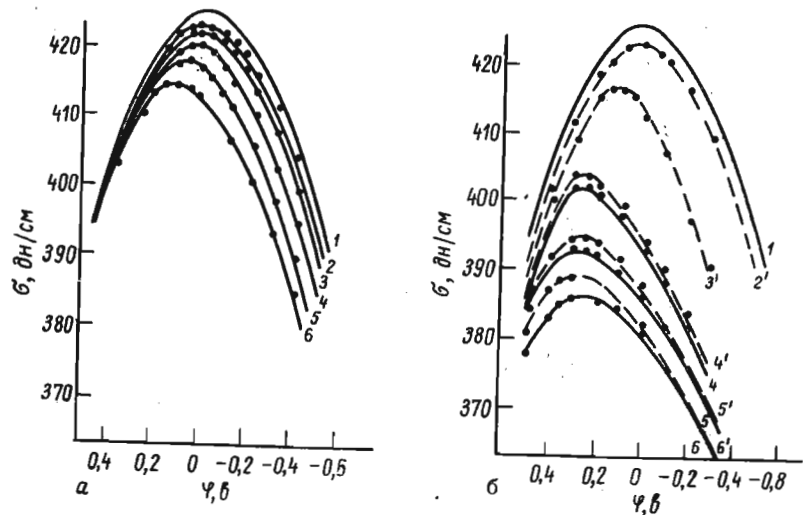


Рис. 9. Электрокапиллярные кривые на ртути в 1 н. H_2SO_4 при 20°С с добавками (моль/л):

а—N-гексилпиридинийхлорида; б—N-децилпиридинийхлорида; 1—0; 2—0,000256; 3,3'—0,00064; 4,4'—0,0016; 5,5'—0,04; 6,6'—0,01. Цифры 2'—5' отвечают неравновесным кривым, измеренным через 1 мин после установления заданного потенциала; 1—6—адсорбционному равновесию в капилляре [65].

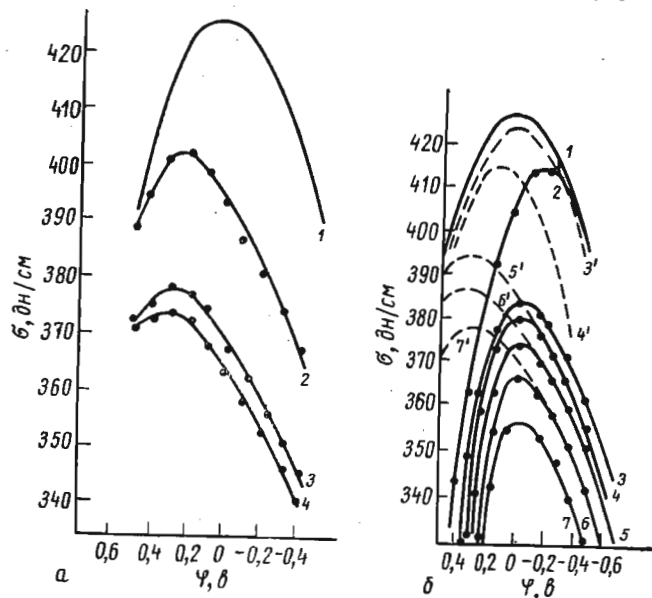


Рис. 10. Электрокапиллярные кривые на ртути в 1 н. H_2SO_4 при 20°С с добавками (моль/л):

а—N-цетилпиридинийхлорида: 1—0; 2—0,000253; 3—0,00034 [63]; б—N-децил-3-оксипиридинийхлорида (ДЗОПХ) и КЛ; 1—в 1 н. H_2SO_4 ; в том же растворе в присутствии: 3'—0,00253, 4'—0,0034; 5'—0,0016; 6'—0,004; 7'—0,01 моль/л ДЗОПХ; 2—в 1 н. H_2SO_4 +4,8 г/л КЛ; в том же растворе в присутствии: 3—0,00253; 4—0,0034; 5—0,0016; 6—0,004; 7—0,01 моль/л ДЗОПХ [39].

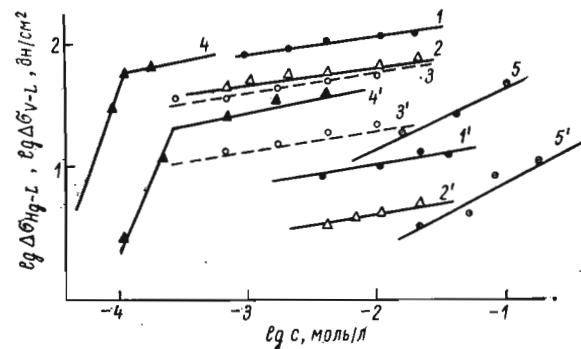


Рис. 11. Зависимости величин $lg \Delta \sigma_{Hg-L}$ (1—5), $lg \Delta \sigma_{V-L}$ (1'—5'), измеренных [65] в 1 н. H_2SO_4 , от логарифма объемной концентрации добавок: 1,1'—трибензиламина; 2,2'—трибензилметиламмонийсульфата; 3,3'—N-децил-3-оксипиридинийхлорида; 4,4'—N-цетилпиридинийхлорида; 5,5'—2-бензилпиридина.

Таблица 4

Значения декрементов поверхностного натяжения, вычисленных для ряда азотсодержащих соединений при их адсорбции на границах раздела ртуть—1 н. раствор H_2SO_4 ($\Delta \sigma_{Hg-L}$ при $\epsilon_{N, Hg}$) и воздух—1 н. раствор H_2SO_4 ($\Delta \sigma_{V-L}$) при 20°С [65].

Соединение	Объемная концентрация c , М	$\Delta \sigma_{Hg-L}$ при $\epsilon_{N, Hg}$, $дн/см$	$\Delta \sigma_{V-L}$, $дн/см$	$\frac{\Delta \sigma_{Hg-L}}{\Delta \sigma_{V-L}}$
Пиридин	0,6	10	5,1	1,9
Анилин	0,01	2,5	1,8	1,4
<i>p</i> -Толуидин	0,01	3,1	0,6	5,2
2,5-Ксилидин	0,01	6,3	1,0	6,3
2-Бензилпиридин	0,04	27	3,9	6,9
N-Децилпиридинийхлорид	0,01	40	17	2,3
N-Децил-3-оксипиридинийхлорид	0,01	55	28	2,0
N-Цетилпиридинийхлорид	0,01	60	17	3,5
Трибензиламин	0,01	100	8	12,5
Трибензилметиламмонийсульфат	0,01	67	4	16,7

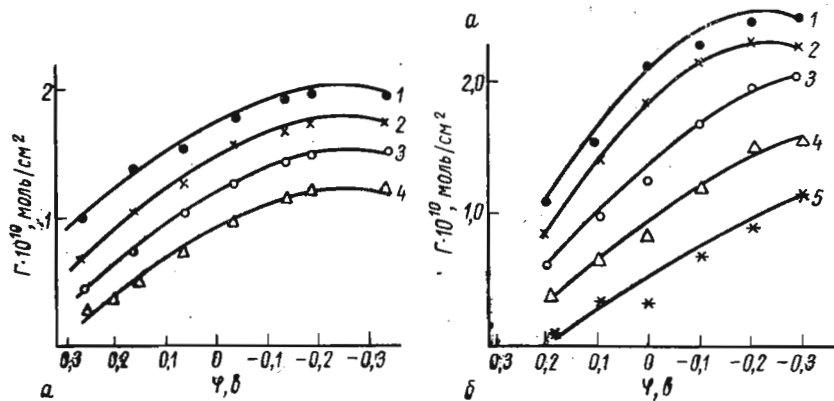


Рис. 12. Адсорбция на ртути из 1 н. H_2SO_4 при $20^\circ C$:
 а — 2,4,6-коллидина (моль/л): 1 — 0,1; 2 — 0,016; 3 — 0,064; 4 — 0,0026, и
 б — N-гексилпиридинийхлорида (моль/л): 1 — 0,01; 2 — 0,004; 3 — 0,0016;
 4 — 0,00064; 5 — 0,00026 [65].

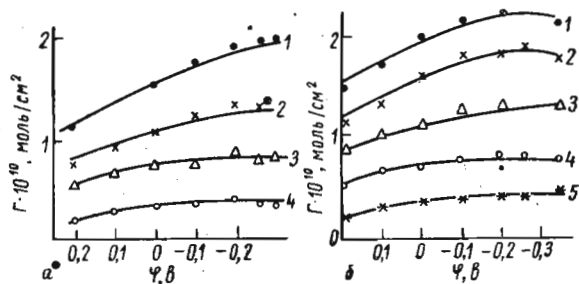


Рис. 13. Адсорбция на ртути из 1 н. H_2SO_4 при $20^\circ C$:
 а — о-толуидина (моль/л): 1 — 0,04; 2 — 0,016; 3 — 0,0064;
 4 — 0,0026; б — п-толуидина (моль/л): 1 — 0,1; 2 — 0,04;
 3 — 0,016; 4 — 0,0064; 5 — 0,0026 [63].

2.2. Ориентация частиц адсорбата на границе ртуть — раствор

Плоскость молекулярной орбитали π -связей перпендикулярна плоскости самой органической молекулы, π -электронное взаимодействие* ориентирует поэтому пиридиновые и анилиновые кольца соединений параллельно поверхности раздела металл — раствор (плоская ориентация). Напротив, силы электростатического взаимодействия между положительными

* В настоящее время считается [62], что π -электронное взаимодействие может осуществляться как при положительных, так и при отрицательных зарядах поверхности.

зарядами, локализованными у атома азота, и зарядами поверхности металла направляют адсорбированные частицы перпендикулярно ртутной поверхности (вертикальная ориентация). Соотношением этих сил взаимодействия и определяется обычно фактическая ориентация адсорбированных частиц соединений.

В табл. 5 приведены величины концентраций адсорбционного насыщения, определенные для ряда азотсодержащих соединений, адсорбированных на ртути из 1 н. H_2SO_4 при $20^\circ C$ [63]

Таблица 5

Расчетные ($\Gamma_{\infty, M}$) и опытные ($\Gamma_{\infty, оп.}$) величины концентраций адсорбционного насыщения, определенные для ряда азотсодержащих соединений, адсорбированных на ртути из 1 н. H_2SO_4 при $20^\circ C$ [63]

Соединение	$\Gamma_{\infty, M}, 10^{10}$ моль/см ²		$\Gamma_{\infty, оп.}, 10^{10}$ моль/см ²		
	I	II	$\varphi = +0,15$ в	$\varphi = \pm 0$ в	$\varphi = -0,26$ в
Пиридин	5,92	9,60	0,80	0,95	—
2-Пиколин	5,10	7,20	0,85	1,20	1,60
3-Пиколин	5,10	7,20	0,82	1,17	1,67
4-Пиколин	5,10	8,80	0,85	1,20	1,67
4-Этилпиридин	4,50	5,55	1,19	1,43	1,88
2,4-Лутидин	4,50	5,55	—	1,50	1,90
2,5-Лутидин	4,50	5,55	1,18	1,58	2,04
2,6-Лутидин	4,50	5,55	1,2	1,50	1,87
2,4,6-Коллидин	4,00	5,55	1,38	1,91	2,10
N-Гексилпиридинийхлорид	2,84	3,33	1,27	1,68	2,50
Анилин	4,61	8,75	6,15	6,56	6,10
о-Толуидин	4,10	6,95	1,38	1,95	2,76
м-Толуидин	4,10	6,95	—	4,23	4,70
п-Толуидин	4,10	8,75	1,57	2,00	2,20
2,5-Ксилидин	3,69	6,95	2,00	3,00	3,76
2,6-Ксилидин	3,69	6,25	3,74	4,84	5,50
2-Бензилпиридин	2,74	3,89	3,85	4,15	4,40
N-Безиланилин	2,45	(4,50) 3,89	3,85	4,24	4,20
Трибензиламин	1,61	(4,36) 3,40	3,00	3,00	3,00
2-(5'-н-нонил)-пиридин	2,44	2,75	2,59	2,59	2,56
N-Децил-3-оксипиридинийхлорид в растворе 1 н. $H_2SO_4 + 4,8$ г/л KJ	2,10	3,00 (3,60)	3,60	3,60	3,60

соединений из опытных данных ($\Gamma_{\infty, оп.}$) и рассчитанные из соответствующих моделей Бриггеба-Стюарта ($\Gamma_{\infty, M}$) в предположении их различной ориентации. Значения $\Gamma_{\infty, оп.}$ определялись по уравнению Гиббса из данных электрокапиллярных измерений, проведенных на ртути в 1 н. H_2SO_4 при $20^\circ C$ [63]. Значения $\Gamma_{\infty, M}$ рассчитывались [66] по формуле

$$\Gamma_{\infty, M} = \frac{1}{NS} \quad (7)$$

Некоторые физико-химические и адсорбционные параметры пиридиновых производных [27]

Соединение	Молекулярный вес	Число атомов углерода в боковой цепи, $\nu_{\text{общ}}$	Длина боковой цепи, l_c , Å	Число определяющих углеродных атомов, $\nu_{\text{опр.}}$	const (a) уравнения (б) в 1 н. H_2SO_4 (20°) при $\varphi = -0,25$ в
Пиридин	79,11	0	0	0	1,34
2-Пиколин	93,14	1	1,54	1	1,50
3-Пиколин	93,14	1	1,54	1	1,45
4-Пиколин	93,14	1	1,54	1	1,50
2-Этилпиридин	107,16	2	2,54	2	1,60
4-Этилпиридин	107,16	2	2,54	2	1,58
2,6-Лутидин	107,16	2	3,08	2	1,52
2,4-Лутидин	107,16	2	3,08	2	1,58
2,5-Лутидин	107,16	2	3,08	2	1,58
2,4,6-Коллидин	121,18	3	4,62	3	1,76
2-Пиридилпентаен-2	147,22	5	6,09	5	1,97
2-Пиридилгексен-3	161,25	6	7,35	6	2,06
1-(3-пиридил)-3-метилпентаен-3	161,25	6	5,99	6	2,02
2-Бензилпиридин	169,23	7	5,86	5	2,02
4-Бензилпиридин	169,23	7	5,86	5	1,93
2-(фенилпропил)-пиридин	197,28	9	7,80	7	2,20
2-Пиридил-5-нонадиен-2,7	200,30	9	6,09	7	1,92
5-(3-пиридил)-2,8-диметилнонадиен-2,8	228,36	11	6,09	9	2,02

из величин площадей S , занимаемых адсорбированными молекулами в случае той или иной ориентации. При расчетах учитывалось плоское (I) и вертикальное (II) расположение ядер соединений, а также возможность образования в поверхностном слое (вследствие гибкости связей молекул) некоторых более сложных конфигураций с вертикальным расположением как ядра, так и хвоста заместителя (цифры в скобках).

Из приведенных данных видно, что для отрицательных зарядов поверхности ртути опытные величины Γ_{∞} оказываются обычно несколько большими, чем для положительных. Это, в согласии с моделями Бриглеба—Стюарта, может быть связано с некоторой переориентацией* адсорбированных молекул и их частичным переходом от плоского (точнее слегка наклонного расположения) при $\varphi > 0$ к вертикальному (или более наклонному) при $\varphi < 0$. При увеличении молекулярного веса соединений эффект переориентации, однако, уменьшается. Это, вероятно, обусловлено или большей инерцией крупных частиц, затрудняющей переориентацию, или тем, что площадь, занимаемая такой частицей, в меньшей степени зависит от изменения ее положения относительно поверхности раздела.

Для большинства низкомолекулярных пиридиновых производных, содержащих в боковой цепи не более шести атомов углерода (табл. 6), а также для *o*- и *n*-толуидинов при всех исследованных потенциалах электрода и концентрациях добавок наиболее вероятным является плоское (точнее слегка наклонное) расположение адсорбированных частиц. О таком расположении, термодинамически отвечающем наименьшей поверхностной энергии, свидетельствуют следующие данные.

1. Весьма незначительное изменение емкости двойного электрического слоя (C) в присутствии этих соединений (рис. 14—15) и эквидистантность σ — φ - и q — φ -кривых (здесь q —заряд поверхности ртути) соответствующим кривым фона (рис. 2—4, 16). Слияние емкостных кривых фона и растворов катионов анилина (рис. 14) свидетельствует об их плоском расположении, при котором раздвижения обкладок двойного слоя не происходит и адсорбированные частицы являются как бы продолжением металлической поверхности в

сторону раствора [60]. Некоторое снижение емкости, наблюдаемое в присутствии большинства указанных соединений, не позволяет, однако, рассматривать их адсорбционные слои только как продолжение металлической фазы электрода и указывает на слегка наклонное расположение таких добавок.

2. Небольшие значения опытных величин [63] концентраций адсорбционного насыщения добавок ($\Gamma_{\infty, \text{оп}}$), ни в одном из случаев не превышающие соответствующих значений, рассчитанных по моделям Бриглеба—Стюарта в предположении плоской ориентации молекул (рис. 17, 18, табл. 5).

3. Сравнительно небольшое смещение максимума электрокапиллярных кривых в присутствии исследованных добавок и незначительное увеличение его сдвига ($\Delta \epsilon_{q=0}$) с ростом объемных (рис. 19) и поверхностных концентраций соединений ($\Gamma_{\epsilon_{N, Hg}}$), определенных при $\epsilon_{N, Hg}$ (рис. 20).

Такие изменения величин $\Delta \epsilon_{q=0}$, являющихся мерой адсорбционного скачка потенциала ($\Delta \epsilon$), согласно уравнению Гельмгольца [72, 73]

* Изменение ориентации адсорбированных добавок в зависимости от потенциала электрода впервые отмечалось при изучении процессов электровосстановления нитробензола на поверхности платинового электрода [67]. Более подробно такая переориентация была рассмотрена в работах Гирста [68], Дамаскина и соотр. [70—71], а также Ньюриберга и Вольфа [69], исследовавших адсорбцию пиридиновых и анилиновых производных на ртути из нейтральных и слабощелочных растворов электролитов.

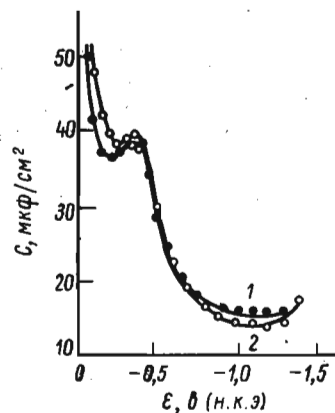


Рис. 14. Кривые дифференциальной емкости ртутного электрода в растворах: 1 — 1 н. HCl, 2 — 0,1 н. HCl с добавкой 0,1 моль/л анилина [60].

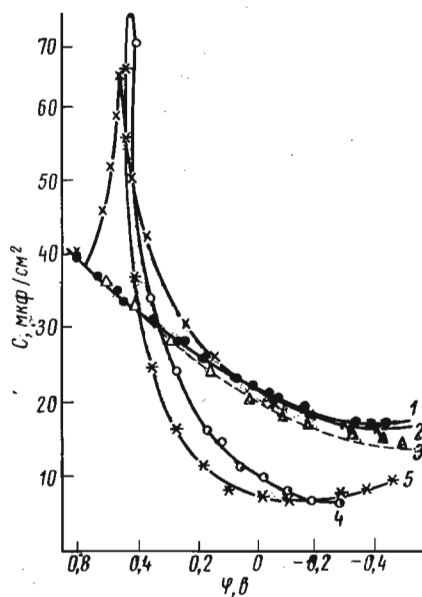


Рис. 15. Кривые дифференциальной емкости ртутного электрода в растворах: 1 — 1 н. H₂SO₄; 2 — 1 н. H₂SO₄ с добавкой 0,1 моль/л 2-пиколина; 3 — 1 н. H₂SO₄ с добавкой 0,1 моль/л 2,4,6-лутидина; 4 — 1 н. H₂SO₄ с добавкой 0,1 моль/л 2-бензилпиридина; 5 — 1 н. H₂SO₄ с добавкой 0,0064 моль/л N-децил-3-окси-пиридиний-хлорида [63].

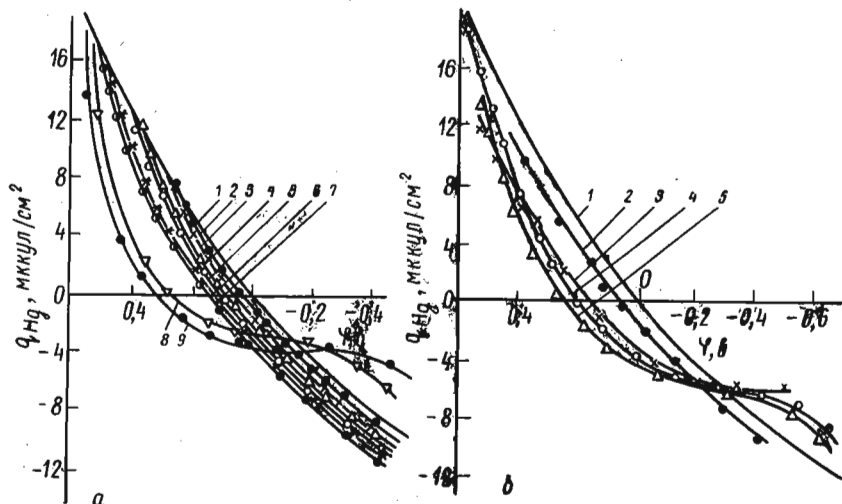


Рис. 16. Зависимости q от ϕ , рассчитанные методом касательных из данных электрокапиллярных измерений на ртути [63], для 1 н. H₂SO₄ (1) и с добавками:

а — 0,1 моль/л пиридина (2); 0,1 моль/л *p*-толуидина (3); 0,4 моль/л 4-пиколина (4); 0,1 моль/л 4-этилпиридина (5); 0,0026 моль/л (7); 0,0016 моль/л (8) и 0,0004 моль/л (9) N-децилпиридинийхлорида; б — N-бензилаидина 0,00104 моль/л (2), 0,0064 моль/л (3), 0,16 моль/л (4), 0,1 моль/л (5).

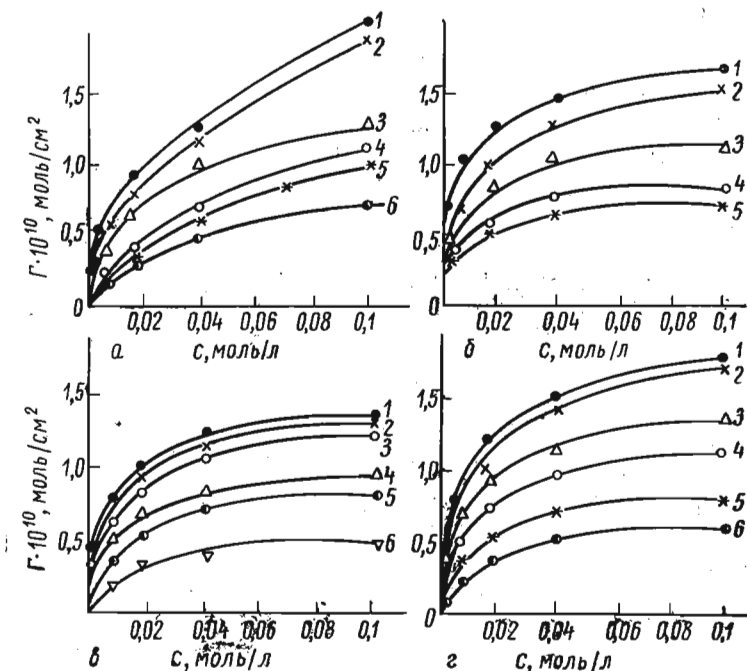


Рис. 17. Изотермы адсорбции на ртути из 1 н. H₂SO₄ при 20° С: а — пиридина при $\phi = -0,3$ в (1); $-0,25$ в (2); $-0,15$ в (3); 0 в (4); $+0,1$ в (5); $+0,2$ в (6); б — 2-пиколина при $\phi = -0,3$ в (1); $-0,1$ в (2); 0 в (3); $+0,1$ в (4); $+0,2$ в (5); в — 2-пиколина при $\phi = -0,3$ в (1); $-0,2$ в (2); $-0,15$ в (3); 0 в (4); $+0,05$ в (5); $+0,2$ в (6); г — 4-пиколина при $\phi = -0,35$ в (1); $-0,25$ в (2); $-0,15$ в (3); $-0,05$ в (4); 0 в (5); $+0,15$ в (6) [63].

$$\Delta\zeta = 4\pi\mu_n\Gamma_{\epsilon N, Hg}/D_A \quad (8)$$

происходят обычно при наклонной ориентации адсорбированных частиц, приводящей [74] к значительному уменьшению нормальной составляющей их дипольного момента (μ_n)*.

Для веществ с более длинной боковой цепью в области больших концентраций добавок наблюдается, однако, изменение ориентации адсорбированных частиц и переход от их плоского расположения к вертикальному. При значительном удлинении цепочки заместителя в адсорбционном слое возможно также образование некоторых более сложных конфигураций с плоским расположением ядра и вертикальным заместителем. На существование подобной переориентации указывают:

* Кроме того здесь следует считаться с явлениями гидратации функциональных групп соединений, приводящими к значительному увеличению диэлектрической проницаемости их адсорбционного слоя D_A .

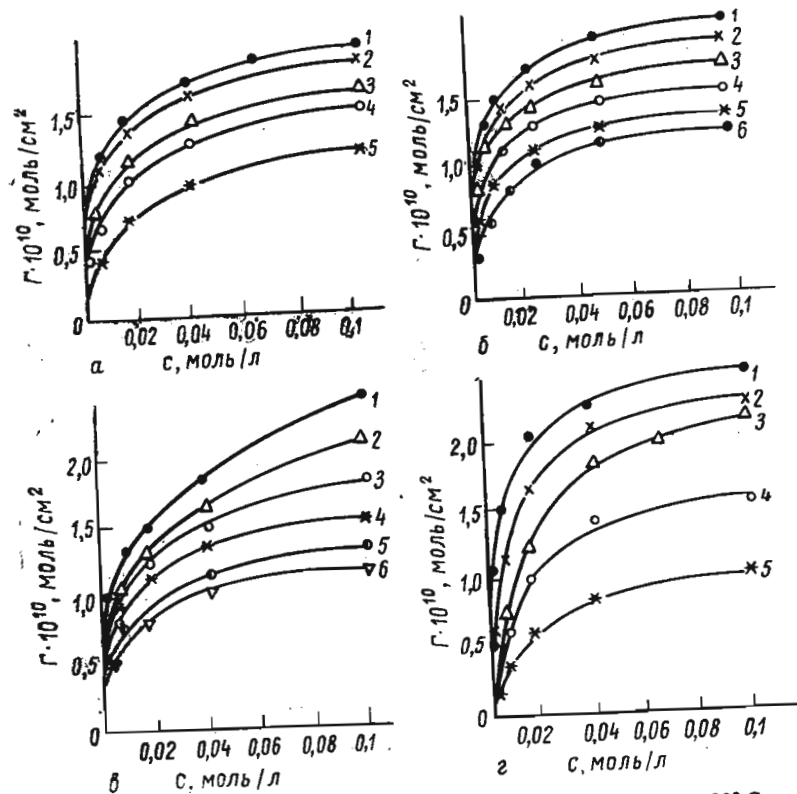


Рис. 18. Изотермы адсорбции на ртути из 1 н. H_2SO_4 при $20^\circ C$:
 а — 4-этилпиридина при $\Phi = -0,3$ в (1); $-0,25$ в (2); 0 в (3); $+0,05$ в (4);
 $+0,15$ в (5); б — 2,6-лутидина при $\Phi = -0,35$ в (1); $-0,25$ в (2); $-0,15$ в (3);
 $+0,05$ в (4); $+0,05$ в (5); $+0,15$ в (6); в — 2,5-лутидина при $\Phi = -0,35$ в (1);
 $-0,25$ в (2); $-0,05$ в (3); 0 в (4); $+0,05$ в (5); $+0,15$ в (6); г — N-гексилпириди-
 нийхлорида при $\Phi = -0,35$ в (1); $-0,25$ в (2); $-0,15$ в (3); 0 в (4); $+0,15$ в (5) [63].

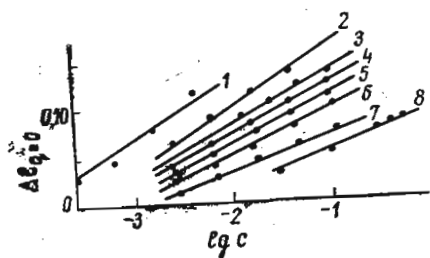


Рис. 19. Зависимости $\Delta \epsilon_{q=0} - \lg c$, вычисленные из данных электрокапиллярных измерений, проведенных [65] на ртути с добавками: 1 — N-гексилпиридинийхлорида; 2 — 2,4,6-коллдина; 3 — 2,6-лутидина; 4 — 2,4-лутидина; 5 — 2,5-лутидина; 6 — 4-этилпиридина; 7 — о-толуидина; 8 — пиридина.

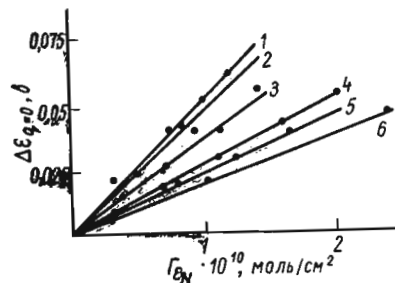


Рис. 20. Зависимости $\Delta \epsilon_{q=0} - \Gamma_{\epsilon_{q=0}} \cdot 10^{10}$, вычисленные из данных работы [63] для 1—3-пиколина, 2—2-пиколина, 3-пиридина, 4-л-толуидина, 5-о-толуидина, 6-м-толуидина.

1) изменение наклонов $\sigma - \Phi$ - и $q - \Phi$ -кривых (рис. 6—10, 16) и значительное (вплоть до $7-8 \text{ мкф/см}^2$) снижение емкости двойного слоя (рис. 15), наблюдаемые при увеличении объемной концентрации соединений;

2) появление в ряде случаев на кривых зависимостей Γ от c двух предельных участков адсорбции, примерно* отвечающих

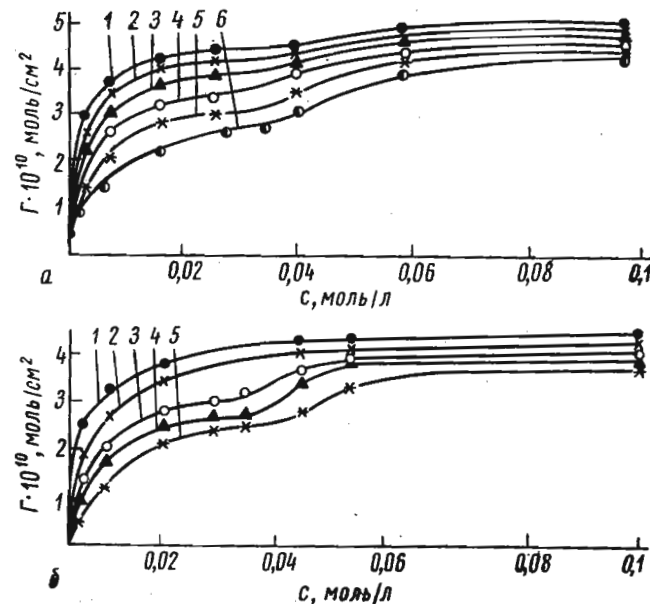


Рис. 21. Изотермы адсорбции на ртути из 1 н. H_2SO_4 при $20^\circ C$:

а — 2-бензилпиридина при $\Phi = -0,3$ в (1); $-0,2$ в (2); $-0,1$ в (3); 0 в (4); $+0,1$ в (5); $+0,2$ в (6) и б — N-бензиламина: при $\Phi = -0,3$ в (1); $-0,2$ в (2); $+0,3$ в (3); $+0,4$ в (4); $+0,45$ в (5) [63].

соответствующим значениям $\Gamma_{\infty, M}$, рассчитанным по моделям Бриглеба—Стюарта для плоской и вертикальной ориентации молекул (рис. 21);

3) нарушение линейной зависимости между величинами $\Delta \epsilon_{q=0}$ и $\lg c$ (рис. 22), а также между $\Delta \epsilon_{q=0}$ и $\Gamma_{\epsilon, N}$ (рис. 23) вследствие резкого возрастания значений $\Delta \epsilon_{q=0}$ в области больших концентраций соединений.

* Опытные значения предельной адсорбции протонированных катионов анилиновых и пиридиновых производных оказываются обычно (табл. 5) несколько меньшими соответствующих расчетных величин, что, вероятно, обусловлено гидратацией их функциональных групп и участием молекул воды в построении таких адсорбционных пленок.

Значения $|\Delta\bar{G}_A^0|S$, и $\frac{|\Delta\bar{G}_A^0|}{S}$ рассчитанные для ряда азотсодержащих соединений по данным [63, 65]

Соединение	$ \Delta\bar{G}_A^0 $, ккал/моль	S, моль·А²		$ \Delta\bar{G}_A^0 /S$, ккал/моль·А²
		I	II	
Пиридин	5,2	28,0	17,3	0,186
2-Пиколин	5,7	32,5	23,1	0,175
3-Пиколин	5,8	32,5	23,1	0,178
4-Пиколин	5,7	32,5	18,9	0,175
<i>n</i> -Толуидин	6,2	40,5	18,9	0,153
<i>o</i> -Толуидин	6,5	40,5	23,9	0,161
<i>m</i> -Толуидин	7,0	40,5	23,9	0,173
4-Этилпиридин	6,5	37,0	28,9	0,171
2,6-Лутидин	6,4	37,0	28,9	0,173
2,4-Лутидин	6,5	37,0	23,9	0,175
2,5-Лутидин	6,6	37,0	28,9	0,178
2,4,6-Коллидин	6,9	41,5	28,9	0,166
2,5-Коллидин	6,6	45,0	23,9	0,147
2,6-Ксилидин	6,7	45,0	21,5	0,149
4-(3'-Пентинил)-пиридин	7,2	50,0	31,1 (43,2)	0,168
2-Бензилпиридин	7,2	60,5	37,0 (42,6)	0,166
N-Бензиланилин	7,4	67,5	(43,8)	0,170
2-(3'-Фенилэтил)-пиридин	7,1	64,1	51,0 (39,6)	0,179
2-(3'-Фенилпропил)-пиридин	7,4	67,6	56,2 (43,8)	0,169
N-Гексилпиридинийхлорид	7,7	58,3	41,7	0,132

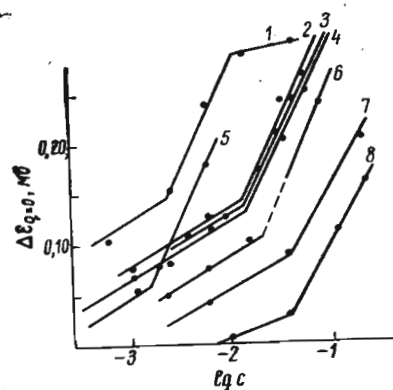


Рис. 22. Зависимости $\Delta\epsilon_{q=0} - \lg c$, вычисленные из данных электрокапиллярных измерений, проведенных [63] на ртути с добавками: 1—2-(3'-фенилпропил)-пиридина, 2—N-бензиланилина, 3—4-(3'-пентинил)-пиридина, 4—2-бензилпиридина, 5—ингибитора БА-6, 6—2,6-ксилидина, 7—2,5-ксилидина, 8—анилина.

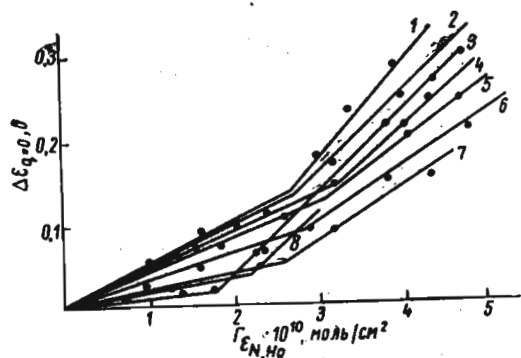


Рис. 23. Зависимости $\Delta\epsilon_{q=0} - \Gamma_{N,Hg}$ вычисленные из данных работы [65]: — для 4-(3'-пентинил)-пиридина, 2—2-(3'-фенилпропил)-пиридина, 3—2-бензилпиридина, 4—2-(2'-фенилэтил)-пиридина, 5—2,6-ксилидина, 6—2,5-ксилидина, 7—*m*-толуидина, 8—анилина.

2.3. Влияние размеров и строения частиц органических веществ на их адсорбционную активность на границе ртуть—раствор

Адсорбционная активность пиридиновых и анилиновых производных на ртути, оцененная величинами const_q уравнения (6), закономерно увеличивается с ростом молекулярного веса соединений или общего числа углеродных атомов ($n_{\text{общ.}}$) в боковой цепи (табл. 6). В таком же направлении (табл. 7) возрастают величины молярных свободных энергий адсорбции соединений $|\Delta\bar{G}_A^0|$, рассчитанные путем экстраполяции зависимостей $\Delta\bar{G}_A^0 - \theta^{1/2}$ до $\theta = 0$. (Здесь $|\Delta\bar{G}_A^0| = RT \ln(55,5/c) [\theta/(1-\theta)]$; $\theta = \Gamma/\Gamma_{\infty, M}$). Однако эти зависимости наблюдаются только для

S—величины площадей, рассчитанные по моделям Бриглеба—Стюарта для плоской (I) и вертикальной (II) ориентации молекул, а также для образования в поверхностном слое сложных конфигураций с вертикальным расположением ядра и хвоста заместителя (цифры в скобках)

веществ с молекулярным весом $< 170 - 200$ и $n_{\text{общ.}} < 6 - 7$. Дальнейшее увеличение этих параметров не приводит к существенному изменению величин const_q и $|\Delta\bar{G}_A^0|$. Это связано с тем, что поверхностная активность исследуемых веществ зависит не столько от их молекулярного веса или общего числа углеродных атомов в заместителе, сколько от эффективной поверхности, покрытой одной адсорбированной частицей, или от длины боковой цепочки, влияющей на ее величину.

Так, из табл. 7 видно, что разница между величинами $|\Delta\bar{G}_A^0|$ соединений значительна. В то же время в пересчете на поверхность S, определенную для каждой адсорбированной частицы по моделям Бриглеба—Стюарта с учетом характера ориентации добавок, эта разница практически исчезает. Аналогичная картина наблюдается и в том случае, когда в качестве параметров, характеризующих размеры адсорбирован-

ных частиц, выбрать длину боковой цепи или число углеродных атомов, определяющих ее величину [27]. Тогда поверхностная активность ряда пиридиновых производных с одинаковым положением заместителя может быть связана (рис. 33) с их размерами следующими линейными уравнениями:

$$\text{const}_\sigma = \text{const}_\sigma^0 + A_\sigma l_c, \quad (9)$$

$$\text{const}_\sigma = \text{const}_\sigma^0 + B_\sigma n_{\text{опр.}}, \quad (10)$$

где l_c — длина боковой цепи соединений, $n_{\text{опр.}}$ — число определяющих углеродных атомов, A_σ , B_σ , const_σ^0 — константы, величины которых для соединений пиридинового ряда (α - и γ -изомеров) приведены в табл. 8.

Таблица 8

Характеристические константы уравнения (10), рассчитанные при различных потенциалах для ряда пиридиновых производных

$\varphi, \text{ в}$	const_σ^0	B_σ
+0,15	0,95	0,18
± 0	0,17	0,15
-0,25	1,34	0,12

Величины $n_{\text{опр.}}$ не всегда совпадают с общим числом атомов углерода в боковой цепи $n_{\text{общ.}}$ и существенно зависят от характера ориентации адсорбированных частиц соединений на поверхности раздела ртуть—раствор. В случае плоской ориентации, наблюдаемой для большинства соединений с $n_{\text{общ.}} < 6$, введение каждого атома углерода в цепь заместителя приводит к закономерному увеличению на постоянную величину их поверхностной активности на ртути. Для таких веществ $n_{\text{опр.}}$ обычно оказывается равным $n_{\text{общ.}}$ (табл. 6). При вертикальной ориентации, обеспечивающей образование плотноупакованного адсорбционного слоя, как правило, наблюдается значительное уменьшение площади S , занятой одной адсорбированной частицей соединения, а, следовательно и величины $n_{\text{опр.}}$, характеризующей размеры этой площади. В случае такого расположения добавок (например, при адсорбции 2-бензилпиридина, 2-(3'-фенилпропил)-пиридина) величины $n_{\text{опр.}}$ оказываются меньшими $n_{\text{общ.}}$ (табл. 6)).

2.4. Выбор изотермы, наиболее удовлетворительно описывающей опытные данные по адсорбционному равновесию

Проверка опытных данных с точки зрения их адекватного описания рядом адсорбционных изотерм (Генри, Ленгмюра, Бокриса—Бломгрэна и Фрумкина) свидетельствует о том, что адсорбция исследованных пиридиновых и анилиновых производных на ртути лучше всего описывается изотермой Фрумкина.

Действительно, в исследованной области концентраций (при $c = 1 \cdot 10^{-1} - 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л) адсорбция этих соединений не может быть охарактеризована уравнением Генри:

$$Bc = \theta, \quad (11)$$

(B — константа адсорбционного равновесия, равная $\frac{1}{5,55} \exp\left(-\frac{\Delta\bar{G}}{RT}\right)$) так как зависимости между величинами θ и c (или Γ и c) обычно (рис. 17—18) отличаются от прямолинейных, устанавливаемых уравнением (11). Уравнение Ленгмюра

$$Bc = \frac{\theta}{1-\theta} \quad (12)$$

также не может быть использовано для передачи адсорбционного поведения этих соединений. Так, по уравнению Ленгмюра величины свободной энергии адсорбции соединений $\Delta\bar{G}_A$ не должны зависеть от степени заполнения поверхности θ . В действительности же для подавляющего большинства соединений величины $\Delta\bar{G}_A$ не являются постоянными, а представляют собой некоторую убывающую функцию от θ (рис. 24). Линейные зависимости $\Delta\bar{G}_A$ от $\theta^{1/2}$, наблюдаемые для ряда исследованных соединений [31, 59, 63], свидетельствует о возможности описания опытных данных с помощью адсорбционной изотермы Бокриса—Бломгрэна [31]

$$\ln\left(\frac{\theta}{1-\theta} \cdot \frac{55,5}{c}\right) = -\frac{\Delta\bar{G}_A^0}{RT} - P\theta^{1/2} - Q\theta^3. \quad (13)$$

Здесь $\Delta\bar{G}_A^0$ — разница в стандартных электрохимических свободных энергиях адсорбции органического вещества и воды при $\theta = 0$, P и Q — постоянные, определяемые свойствами адсорбированных частиц и адсорбционного слоя; член $P\theta^{1/2}$ учитывает кулоновское, а $Q\theta^3$ — ван-дер-ваальсово взаимодействие.

Как видно из приведенных опытных данных [63], энергия межмолекулярного отталкивательного взаимодействия, рассчитанная для ряда пиридиновых и анилиновых производных по уравнению

$$U_{AA} = \Delta\bar{G}_A - \Delta\bar{G}_A^0, \quad (14)$$

закономерно увеличивается с ростом $\theta^{1/2}$ (рис. 25) и уменьшением размера (или молекулярного веса) адсорбированных соединений (табл. 9). Это находится в хорошем качественном соответствии с теорией Бокриса—Бломгрэна*.

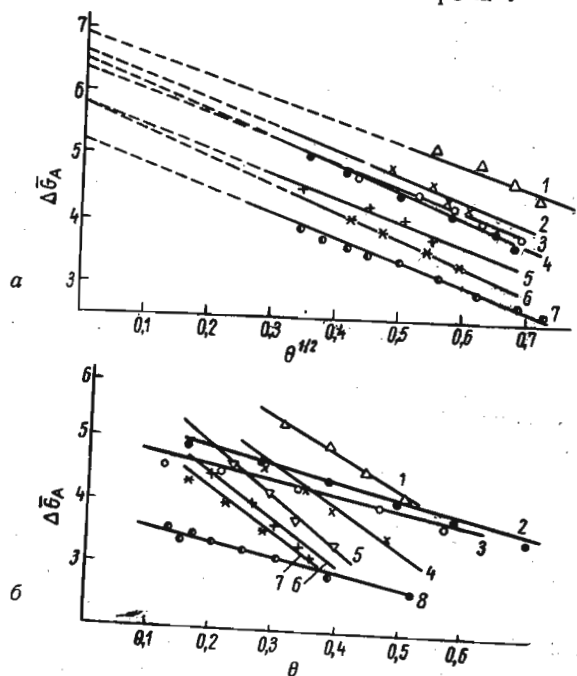


Рис. 24. Зависимости:

a— $\Delta\bar{G}_A$ от $\theta^{1/2}$ и *b*— $\Delta\bar{G}_A$ от θ , вычисленные в 1 н. H_2SO_4 при $\varphi = -0,25$ в для: 1—2,4,6-коллидина; 2—2,5-лутидина; 3—2,6-лутидина; 4—4-этилпиридина; 5—2,4-лутидина; 6—2-пиколина; 7—4-пиколина; 8—пиридина. Расчеты Γ проводились по данным работы [63], величины $\Gamma_{0\theta}$, M брались из табл. 5 в предположении плоской ориентации адсорбированных частиц.

Количественная трактовка уравнения (13) связана, однако, с рядом трудностей, вызванных необходимостью определения констант P и Q . Кроме того, при не слишком высоких значениях θ уравнение (13) передает лишь отталкивательное взаимодействие (константа P по своему физическому смыслу всегда положительна) и поэтому оказывается мало пригодным для описания поведения систем с преимущественным притягательным взаимодействием [75].

* В области значительных величин θ для некоторых исследованных соединений наблюдаются отклонения от линейной зависимости $\Delta\bar{G}_A - \theta^{1/2}$, указывающие на увеличение сил дисперсионного притяжения.

В то же время при не очень высоких степенях заполнения поверхности* линейная взаимосвязь между величинами $\Delta\bar{G}_A$ и $\theta^{1/2}$ не исключает (рис. 24 б) линейной зависимости $\Delta\bar{G}_A$ от θ , отвечающий адсорбционному уравнению Фрумкина [56]:

$$Vc = \frac{1}{1-\theta} \exp(-2a\theta). \quad (15)$$

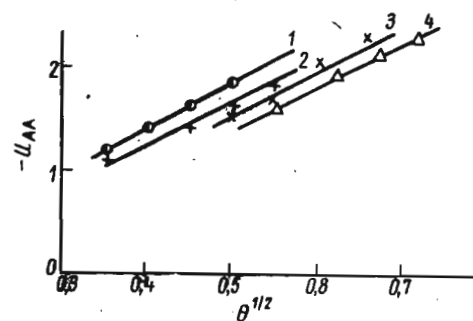


Рис. 25. Зависимости U_{AA} от $\theta^{1/2}$ для 1—пиридина, 2—2-пиколина, 3—2,5-лутидина, 4—2,4,6-коллидина.

Таблица 9

Величины a уравнения (15) и U_{AA} уравнения (14), рассчитанные [63] при $\varphi = -0,25$ для ряда азотсодержащих соединений, адсорбированных на ругти, из 1 н. H_2SO_4 при 20°C

Соединение	a	U_{AA} для $\theta=0,5$	Соединение	a	U_{AA} для $\theta=0,5$
Пиридин	-1,5	-2,8	2,6-Ксилитин	—	-1,3
2-Пиколин	—	-2,75	2,4,6-Коллидин	-5	-2,3
3-Пиколин	—	-2,75	4-(3'-пентинил)-пиридин	-2,65	-1,2
4-Пиколин	—	-2,75	2-Бензилпиридин	-0,85	-1,2
Анилин	+1	—	N-Бензиланилин	-0,7	-1,4
4-Этилпиридин	-5,5	-2,6	N-Децилпиридиний-хлорид в 1 н. H_2SO_4 + 4,8 г/л КJ	+1,96	—
2,5-Лутидин	-5,4	-2,6		—	—
2,4-Лутидин	-5,4	-2,6		—	—
2,6-Лутидин	-5,4	-2,6		—	—
o-Толуидин	-0,7	—		—	—
p-Толуидин	-1,8	-2,2	N-n-Гексилпиридиний-хлорид	-0,9	-1,0
m-Толуидин	-0,93	—		—	—
2,5-Ксилитин	-1,3	-1,3		—	—

* Как было показано авторами [71], при $\theta < 0,6$ экспериментально невозможно установить различие между изотермами Бокриса—Бломгрэна и Фрумкина, так как это требует определения θ с точностью не менее 0,01.

Здесь a — постоянная, определяющая взаимодействие между адсорбированными частицами; при $a > 0$ оно носит притягательный, при $a < 0$ — отталкивательный характер. Если $a = 0$, взаимодействие между адсорбированными частицами отсутствует и изотерма (15) превращается в адсорбционную изотерму Ленгмюра (12).

Результаты проверки опытных [63] данных по уравнению Фрумкина представлены на рис. 26—29. Согласно [7], расче-

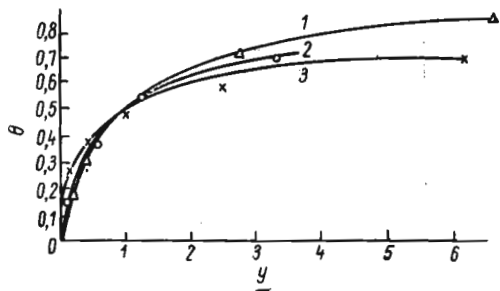


Рис. 26. Изотермы адсорбции на ртути из 1 н. H_2SO_4 :

1—2,6-ксилидина, 2—*m*-толуидина, 3—2,5-ксилидина. Сплошные линии—расчет по уравнению Фрумкина для: 1— $a=-0,24$; 2— $a=-0,66$; 3— $a=-1,7$; точки—экспериментальные данные [63] для соответствующих соединений, вычисленные при $\phi=-0,25$ в.

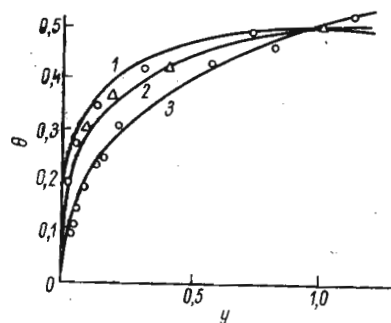


Рис. 27. Изотермы адсорбции на ртути из 1 н. H_2SO_4 :

1—2,5-лутидина; 2—2,4,6-колидина; 3—пиридина. Сплошные линии—расчет по уравнению Фрумкина для: 1— $a=-6,2$; 2— $a=-5$; 3— $a=-1,5$; точки—экспериментальные данные [63] для соответствующих соединений, вычисленные при $\phi=-0,25$ в.

ты по уравнению (15) проводились следующим образом. Сначала из графика зависимостей θ от c определялась концентрация органического вещества, отвечающая $\theta=0,5$, и полученная опытная изотерма представлялась в координатах $\theta-y$, где $y=c/c_{\theta=0,5}$. Затем по формуле

$$a = \frac{2,3}{1-2\theta} \cdot \lg \left[\frac{y(1-\theta)}{\theta} \right] \quad (16)$$

или графически из наклонов зависимости θ от y рассчитывались значения постоянной a уравнения Фрумкина (при $\theta=0$ $dy/d\theta=e^a$, при $\theta=0,5$ $dy/d\theta=4-2a$) и на основе их усредненной величины по уравнению

$$y = \frac{\theta}{1-\theta} \exp [a(1-2\theta)] \quad (17)$$

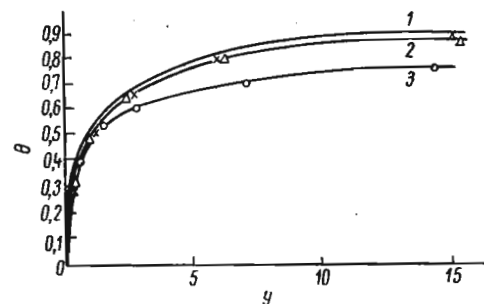


Рис. 28. Изотермы адсорбции на ртути из 1 н. H_2SO_4 :

1—*N*-бензилпиридина, 2—*N*-гексилпиридинийхлорида, 3—4-(3'-пентил)пиридина. Сплошные линии—расчет по уравнению Фрумкина для: 1— $a=-0,7$; 2— $a=-0,9$; 3— $a=-2,65$; точки—экспериментальные данные для соответствующих соединений, вычисленные при $\phi=-0,25$ в [63]

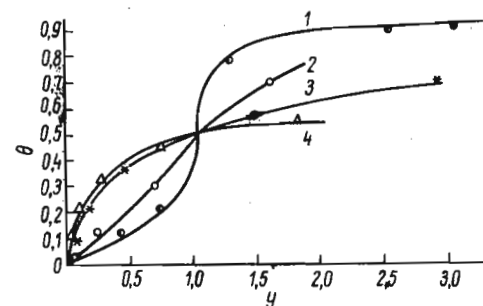


Рис. 29. Изотермы адсорбции на ртути из 1 н. H_2SO_4 с добавкой + 4,8 г/л КЖ:

1—*N*-децил-3-оксипиридинийхлорида и из 1 н. H_2SO_4 , 2—анилина, 3—*o*-толуидина, 4—*p*-толуидина. Сплошные линии—расчет по уравнению Фрумкина для: 1— $a=-1,96$; 2— $a=+1$; 3— $a=-0,7$; 4— $a=-1,8$; точки—экспериментальные данные [63] для соответствующих значений, вычисленные при $\phi=-0,25$ в.

строилась теоретическая зависимость θ от y , которая сопоставлялась с опытной.

Как видно из приведенных графиков (рис. 26—29), для ряда пиридиновых и анилиновых производных опытные данные, полученные на ртути, хорошо укладываются на кривые, рассчитанные по уравнению (15). Только при переориентации некоторых соединений и их переходе от плоского расположения к вертикальному наблюдается некоторое отклонение опытных точек от теоретических кривых.* Приведенные зависимости свидетельствуют о применимости изотермы Фрумкина и о правильности найденных значений a (табл. 9). Справедливость выбора изотермы Фрумкина в качестве основного уравнения адсорбции подтверждается также проверкой опытных данных с помощью экспериментального критерия, предложенного Дамаскиным [78]. Так, из рис. 30 видно, что минимум на кривых $(\partial \ln c / \partial \theta) \varphi - \theta$, рассчитанных [63] для некоторых пиридиновых производных, наблюдается при $\theta = 0,5$. Согласно [78], такое значение $\theta_{\text{мин}}$ указывает на применимость адсорбционной изотермы Фрумкина, так как для изотермы де-Бура $\theta_{\text{мин}}$ равно 0,330, а для изотермы Парсонса — 0,215.

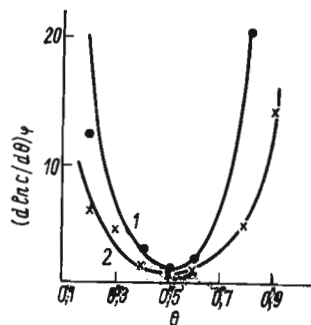


Рис. 30. Зависимости $(\partial \ln c / \partial \theta) \varphi$ от θ , полученные из опытных [63] изотерм адсорбции в 1 н. $\text{H}_2\text{SO}_4 + 4,8 \text{ г/л}$ КJ при $\varphi = +0,1$ в для:

1 — N-децил-3-оксипиридинийхлорид и 2 — N-децилпиридинийхлорид

отталкивательный характер. Это приводит к тому, что на поверхности ртутного электрода в присутствии исследованных соединений образуется не плотный монослой, а некоторое ажурное образование, оставляющее часть поверхности металла, экспонированной по отношению к раствору. Степень заполнения поверхности ртути для таких соединений обычно не превышает 50—70%.

* Для таких соединений модель двух параллельных конденсаторов, лежащая в основе уравнения Фрумкина, должна быть заменена моделью трех параллельных конденсаторов, заполненных соответственно водой и молекулами адсорбированного вещества в плоском и вертикальном положениях. Однако в настоящее время эта модель может быть использована только для полуколичественных расчетов [77].

3. СВЯЗЬ МЕЖДУ АДсорбЦИЕЙ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА РТУТИ И ИХ ИНГИБИРУЮЩИМ ДЕЙСТВИЕМ ПРИ КИСЛОТНОЙ КОРРОЗИИ МЕТАЛЛОВ

3.1. Установление количественной взаимосвязи между ингибирующим действием добавок и их поверхностной активностью на ртути в случае физической адсорбции и специфической адсорбции первого рода

Использование приведенной шкалы потенциалов позволяет установить четкую количественную взаимосвязь между поверхностной активностью ряда соединений на ртути и их ингибирующим действием при кислотной коррозии металлов.

Для большинства пиридиновых и анилиновых производных наклоны прямых

$$\lg \gamma (1/\gamma) = \text{const } \gamma + \beta_\gamma \lg c, \quad (18)$$

устанавливающих связь между величинами коэффициентов торможения (γ) или ускорения ($1/\gamma$) кислотной коррозии железа, цинка и кадмия и их объемными концентрациями (c), примерно отвечают (рис. 31—32, табл. 10, 11) наклонам прямых (6),

$$\lg \Delta \sigma = \text{const } \sigma + \beta_\sigma \lg c,$$

определенных при $\varphi_{\text{Hg}} = \varphi_{\text{с,м}}$ [25—27, 79]. Даже в тех случаях, когда имеются некоторые отклонения от прямолинейных

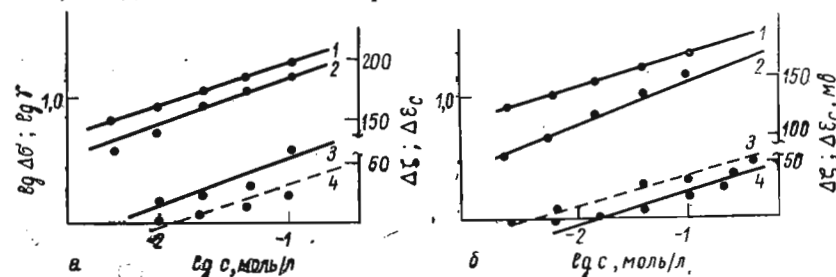


Рис. 31. Зависимости:

1— $\lg \Delta \sigma - \lg c$, 2— $\Delta \zeta - \lg c$ для ртути при $\varphi_{\text{Hg}} = \varphi_{\text{с,м}} = -0,25 \text{ в}$, $E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = -0,03 \text{ в}$; $\Delta \sigma_{\text{с}} - \lg c$, 3— $\lg \gamma - \lg c$ для цинка, определенные [25] в 1 н. H_2SO_4 при 20°C в присутствии: а—4-этилпиридина, б—2,4,6-коллина [25, 63].

зависимостей (6) и (18), обусловленные концентрационным насыщением раствора или адсорбционным насыщением поверхности, часто сохраняется взаимосвязь между ингибирующим действием добавок и их поверхностной активностью на ртути [25]. Подобный параллелизм наблюдается и при сопостав-

лении влияния строения соединений на их ингибирующее действие и адсорбцию на ртути. Так, размеры адсорбированных молекул (рис. 33) и полярные свойства заместителей, оцененные величинами констант Гаммета соединений (рис. 34)

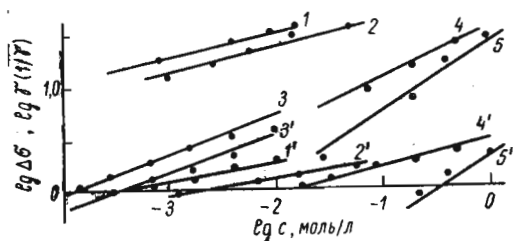


Рис. 32. Зависимости: 1—5 — $\lg \Delta\sigma - \lg c$ для ртути при $\Phi_{Hg} = \Phi_{c,d} = +0,22$ в; 1', 3' — $\lg 1/\gamma - \lg c$; 2', 4', 5' — $\lg \gamma - \lg c$ для Cd, определенные [26] в 6 н. H_2SO_4 с добавками: трибензиламина (1, 1'), 4—4' — дипиридила (3, 3'), *n*-бутилового спирта (4, 4'), *n*-пропилового спирта (5, 5').

Таблица 10

Характеристические константы уравнений (6), (18), (21) и (22) ряда пиридиновых производных в случае коррозии железа в 1 н. H_2SO_4 при 20°C [27]

Соединение	const γ	$\beta\gamma$	const σ при $\Phi = -0,25$ в	$\beta\sigma$ при $\Phi = -0,25$ в	const s
Пиридин	0,50	0,24	1,34	0,38	-0,84
2-Пиколин	0,65	0,23	1,50	0,36	-0,85
3-Пиколин	0,63	0,24	1,45	0,32	-0,82
4-Пиколин	0,64	0,24	1,50	0,34	-0,86
2-Этилпиридин	0,72	0,20	1,60	0,35	-0,88
4-Этилпиридин	0,70	0,35	1,58	0,35	-0,88
2,6-Лутидин	0,75	0,24	1,52	0,30	-0,77
2,4-Лутидин	0,85	0,25	1,58	0,30	-0,73
2,5-Лутидин	0,70	0,25	1,58	0,30	-0,80
2,4-6-Коллидин	0,90	0,24	1,76	0,32	-0,86
2-Метил-6-этилпиридин	0,85	0,22	1,73	0,35	-0,88
2-Пиридилпентен-2	1,08	0,28	1,97	0,31	-0,89
2-Пиридилгексен-3	1,16	0,28	2,06	0,34	-0,90
2-Бензилпиридин	1,06	0,20	2,02	0,27	-0,96
4-Бензилпиридин	1,05	0,20	1,93	0,28	-0,88
2-2'-Фенилпропил-пиридин	1,27	0,24	2,20	0,27	-0,93
2-Пиридил-5-нонадиен-2,7	1,10	0,21	1,92	0,16	-0,81

Таблица 11

Характеристические константы уравнений (6), (18), (21) и (22) для ряда анилиновых и пиридиновых производных в случае коррозии цинка в 1 н. H_2SO_4 при 20°C [25, 63]

№№ п/п	Соединение	const γ	$\beta\gamma$	const σ при $\Phi = -0,25$ в	$\beta\sigma$ при $\Phi = -0,25$ в	const s
1	Анилин	0,74	0,64	1,55	0,60	-0,81
2	<i>o</i> -Толуидин	0,90	0,62	1,82	0,60	-0,92
3	<i>m</i> -Толуидин	0,70	0,56	1,86	0,60	-1,16
4	2,5-Ксилидин	0,80	0,45	1,90	0,50	-1,1
5	2,6-Ксилидин	0,9	0,5	1,98	0,45	-1,08
6	<i>N</i> -Бензиланилин	1,0	0,34	2,2	0,35	-1,11
7	Трибензиламин	0,9	0,2	2,22	0,1	-1,32
8	Пиридин	0,58	0,4	1,34	0,38	-0,76
9	2-Пиколин	0,7	0,36	1,48	0,36	-0,78
10	3-Пиколин	0,57	0,38	1,52	0,34	-0,95
11	4-Пиколин	0,63	0,34	1,50	0,34	-0,88
12	4-Этилпиридин	0,73	0,36	1,57	0,35	-0,84
13	2,4-Лутидин	0,55	0,40	1,58	0,30	-1,03
14	2,6-Лутидин	0,47	0,40	1,53	0,30	-1,06
15	2,4,6-Коллидин	0,55	0,30	1,76	0,32	-1,21
16	2-Бензилпиридин	0,84	0,30	2,02	0,30	-1,18
17	2-(2'-Фенилэтил)-пиридин	0,94	0,43	2,1	0,37	-1,16
18	2-(3'-Фенилпропил)-пиридин	0,6	0,25	2,25	0,27	-1,65
19	4-(3'-Пентил)-пиридин	0,64	0,38	1,98	0,38	-1,34
20	2-(5'- <i>n</i> -Новил)-пиридин	0,70	0,22	1,97	0,17	-1,27
21	<i>N</i> - <i>n</i> -Гексилпиридинийхлорид	1,10	0,35	1,90	0,37	-0,80
22	<i>N</i> - <i>n</i> -Децилпиридинийхлорид	4,2	1,2	4,90	1,2	-0,70
23	<i>N</i> - <i>n</i> -Детилпиридинийхлорид	1,7	0,13	2,30	0,13	-0,60
24	Ингибитор БА-6	1,32	0,34	2,04	0,34	-0,72
25	Выравниватель «А»	0,7	0	1,8	0	-1,1
26	<i>N</i> -(4-окси-3,5-ди-(диметил-аминопропил)-бензил)- <i>N</i> -дециламмонийхлорид	0,8	0,85	1,65	0,85	-0,85

в сходной степени влияют на ингибирующее действие пиридиновых и анилиновых производных при кислотной коррозии железа и цинка и на их поверхностную активность при адсорбции на ртути (при равных значениях Φ -потенциалов).

Аналогичные зависимости наблюдаются и для некоторых других соединений, способных физически и специфически адсорбироваться на поверхности корродирующих металлов; например, при ингибировании кислотной коррозии железа алифатическими аминами, хинолинами и некоторыми сульфопроизводными [15], никеля — добавками катиона тетрабутиламмония [82], кадмия — низшими алифатическими спиртами [26].

Эмпирическое уравнение (6), устанавливающее связь между декрементами поверхностного натяжения на ртути ($\Delta\sigma$) и объемными концентрациями добавок (c) было выведено [15] на

основе совмещения формулы Гиббса и изотермы адсорбции Фрейндлиха* и в общем виде может быть представлено

$$\lg \Delta\sigma = \lg \frac{RT}{\beta_\sigma} B_{f, \text{Hg}} + \beta_\sigma \lg c, \quad (19)$$

где $B_{f, \text{Hg}}$ — фрейндлиховская константа адсорбционного равновесия на ртути, $\lg (RT/\beta_\sigma) B_{f, \text{Hg}} = \text{const}_\sigma$ и зависит от свойств адсорбированных соединений.

Уравнение (18), устанавливающее связь между ингибирующими действием добавок γ и их объемной концентрацией c , было получено [15] из общих кинетических соображений в предположении, что поверхность корродирующего металла эрвипотенциальна, стационарный потенциал не зависит от концентрации ингибитора, поверхностная и объемная концентрация связаны уравнением Фрейндлиха и ток обмена по водо-

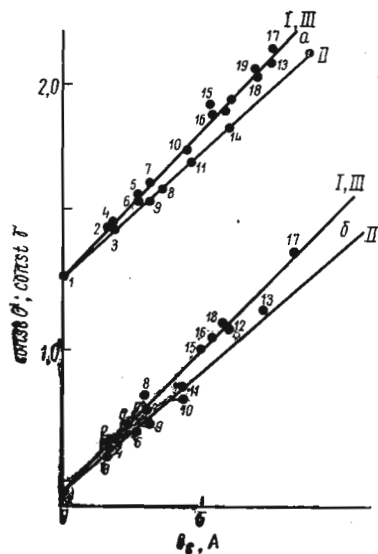


Рис. 33. Зависимости величин const_σ и const_γ уравнений (6) и (18) от $\lg c_{\text{орг}}$ для гомологического ряда пиридина [27]:

I — пиридин, 2 — 2-пиколин, 3 — 3-пиколин, 4 — 4-пиколин, 5 — 2-этилпиридин, 6 — 4-этилпиридин, 7 — 2,6-лутидин, 8 — 2,4-лутидин, 9 — 2,5-лутидин, 10 — 2,4,6-коллидин, 11 — 2-метил-6-этилпиридин, 12 — 2-пиридилпентен-2, 13 — 2-пиридилгексен-3, 14 — 1-(3'-пиридил)-3-метилпентен, 15 — 2-бензилпиридин, 16 — 4-бензилпиридин, 17 — 2-фенилпропилпиридин, 18 — 2-пиридил-5-нонадиен-2,7, I, III — $\alpha = \text{p}$, γ — изомеры, II — $\beta =$ изомеры

роду обратно пропорционален поверхностной концентрации ингибитора:

$$\lg \gamma = \lg B_{f, \text{M}} \delta + \beta_\gamma \lg c, \quad (20)$$

где $B_{f, \text{M}}$ — фрейндлиховская константа адсорбционного равновесия на металле, а δ — некоторый специфический коэффициент, зависящий от природы ингибитора.

Лучшее приближение к действительности можно получить, если учитывать изменение стационарного потенциала металла с концентрацией ингибитора и проводить сравнения коэффициентов торможения с величинами $\Delta\sigma$, вычисленными при соответствующих значениях φ_c -потенциалов. Однако при современной точности коррозионных измерений эта поправка пред-

* Можно, однако, показать, что линейная зависимость (6) соблюдается и в случае применимости адсорбционной изотермы Фрумкина.

ставляется излишней и для расчетов можно использовать уравнения (6) и (18).

Поскольку при $\varphi_{\text{Hg}} = \varphi_{c, \text{M}}$ величина β_γ для данного вещества равна β_σ , связь между ингибирующим действием ряда

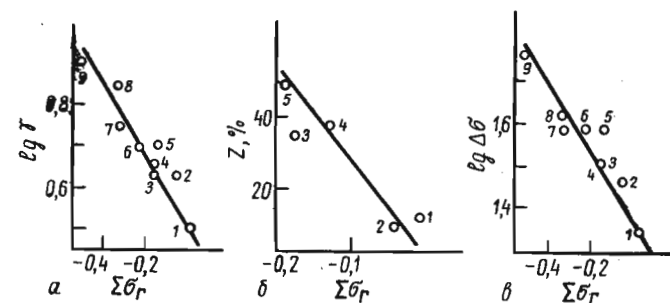


Рис. 34. Зависимости логарифмов коэффициентов торможения γ коррозии железа (а), степеней защиты Z цинка (б) и декрементов поверхностного натяжения ртутного электрода (в) в 1н. H_2SO_4 при 20°C , содержащей производные пиридина, от суммарной величины констант Гаммета $\Sigma\sigma\Gamma$ для соответствующих заместителей: 1 — Н, 2 — 3- CH_3 , 3 — 4- CH_3 , 4 — 2- CH_3 , 5 — 4- C_2H_5 , 6 — 2,5- CH_3 , 7 — 2,6- CH_3 , 8 — 2,4- CH_3 , 9 — 2,4,6- CH_3 [80, 81].

органических добавок и их поверхностной активностью на ртути может быть представлена простыми линейными зависимостями:

$$\lg \gamma = \text{const}_\gamma + \lg \Delta\sigma, \quad (21)$$

$$\text{const}_\gamma = \text{const}_\sigma + \text{const}_\sigma, \quad (22)$$

где const_σ представляет собой константу, зависящую от природы вещества и от природы металла. Зависимости (21), (22), построенные для ряда азотсодержащих соединений, представлены на рис. 35—38, а характеристические константы этих уравнений — в табл. 10, 11.

Из приведенных данных видно, что ингибирующее действие ряда азотсодержащих соединений закономерно увеличивается с ростом их поверхностной активности на ртути и для любого органического вещества, содержащего в качестве единственной функциональной группы азот в форме $-\text{NH}_2$, $=\text{NH}$, $\equiv\text{N}$ или $\equiv\text{NR}^+$, NR_4^+ , среднее значение const_σ для исследованных металлов (железа, цинка, никеля) остается примерно одинаковым ($-0,8$). Это позволяет определять ингибирующее действие рассматриваемых соединений, исходя из одних электрокапиллярных измерений.

Установленные закономерности подтверждают высказанное предположение о возможности переноса результатов адсорбционных измерений со ртути на другие металлы при

условии равенства их ϕ -потенциалов. Они указывают на то, что адсорбция исследованных ингибиторов (физическая — в случае спиртов, физическая и специфическая — в случае азотсодержащих веществ) в значительно большей степени зависит от свойств органических соединений, чем от природы металла (если учтена величина заряда поверхности). Эти заключения подтверждаются непосредственными адсорбционными измерениями, проведенными в последнее время на некоторых твердых металлах (свинце, висмуте, кадмии, цинке

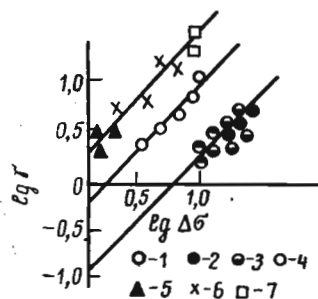


Рис. 35. Зависимость $\lg \gamma - \lg \Delta \sigma$ для коррозии железа в 1н. H_2SO_4 в присутствии:

1—антрахиноловой кислоты, 2—*o*-оксикинолина, 3—пирамидона, 4—кофеина [17], 5—мочевины, 6—КПИ-7, 7—КПИ-9 [22].

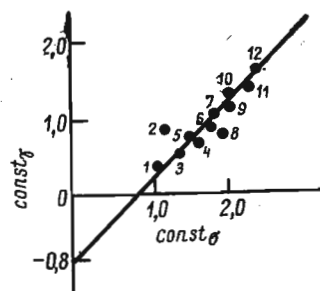


Рис. 36. Зависимость между $const \gamma$ и $const \sigma$ в случае коррозии железа в 1н. H_2SO_4 в присутствии:

1—пиперазина, 2—диэтиламина, 3—пиридина, 4—анилина, 5—хинолина, 6—ди-*m*-бутиламина, 7—диметиланилина, 8—этиламина, 9—2-метилхинолина, 10—диэтиламина [17], 11—бруцина, 12— β -нафтохинолина [17].

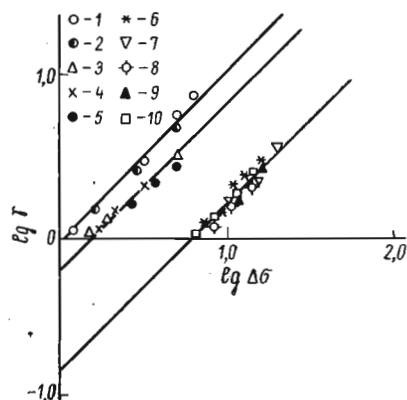


Рис. 37. Зависимости $\lg \gamma - \lg \Delta \sigma$ для цинка в 1н. H_2SO_4 в присутствии:

1—мономет и литиомочевины, 2—диметилоттиомочевины, 3—KCl, 4—KBr, 5—KJ, 6—пиридина, 7—2-пиколина, 8—4-пиколина, 9—4-этилпиридина, 10—анилина.

и др.). Действительно, емкостные кривые, снятые в присутствии ряда соединений на этих металлах, мало отличаются (рис. 39—40) от соответствующих кривых, полученных на ртути [7, 76, 83]. Адсорбционные параметры соединений, рассчитанные по теории Фрумкина-Дамаскина, в ряде случаев

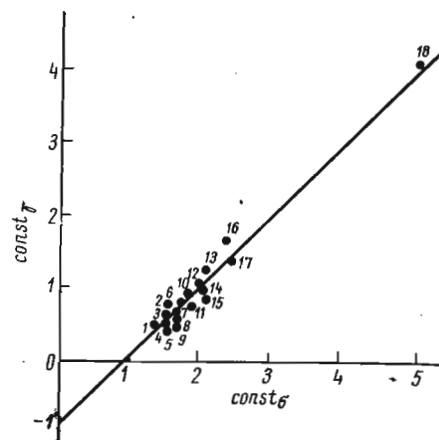


Рис. 38. Зависимости между величинами $const \gamma$ и $const \sigma$ уравнений (18) и (6) для цинка в 1н. H_2SO_4 при 20°C в присутствии:

1—пиридина, 2—2-пиколина, 3—4-пиколина, 4—3-пиколина, 5—2,6-лутидина, 6—2,6-лутидина, 7—анилина, 18—4-этилпиридина, 9—2,4-лутидина, 10—*o*-толуидина, 11—*p*-толуидина, 12—*m*-толуидина, 13—2,6-ксилидина, 14—2,5-ксилидина, 15—2,4,6-коллидина, 16—2-бензилпиридина, 17—2-(3'-фенилпропил)-пиридина, 18—N-цетилпиридинийхлорида [63].

(например, при адсорбции алифатических спиртов на висмуте [84] и свинце [83], пиридина на висмуте [85], анилина на свинце [49]) не очень отличаются от соответствующих величин, определенных для ртути (табл. 12, 13). Потенциалы десорбции соединений, выраженные в приведенной шкале, для ртути и некоторых твердых металлов (например, кадмия и цинка в присутствии трибензилметиламмонийсульфата, рис. 39, свинца в присутствии этилового спирта, рис. 40) оказываются достаточно близкими между собой.

Таким образом, для большинства азотсодержащих соединений характерна специфическая адсорбция первого рода. Ее количественная оценка для разных металлов с достаточной степенью точности может быть осуществлена на основе приведенной шкалы потенциалов, исходя из данных адсорбционных измерений, проведенных на ртути.

Кроме рассмотренных азотсодержащих соединений, можно указать некоторые другие ингибиторы, которым также свойственна специфическая адсорбция первого рода. Так, например, при ингибировании кислотной коррозии цинка анионами Cl^- , Br^- и J^- [63] связь между величинами декрементов их поверхностного натяжения на ртути (при $\phi_{Hg} = \phi_c, Zn$) и коэффициентами торможения коррозии цинка в определенной области концентраций (рис. 41, 37) также может быть представлена уравнениями (6), (18), (21) и (22). Величины $const \sigma$, уравнений (21), (22) оказываются при этом достаточно

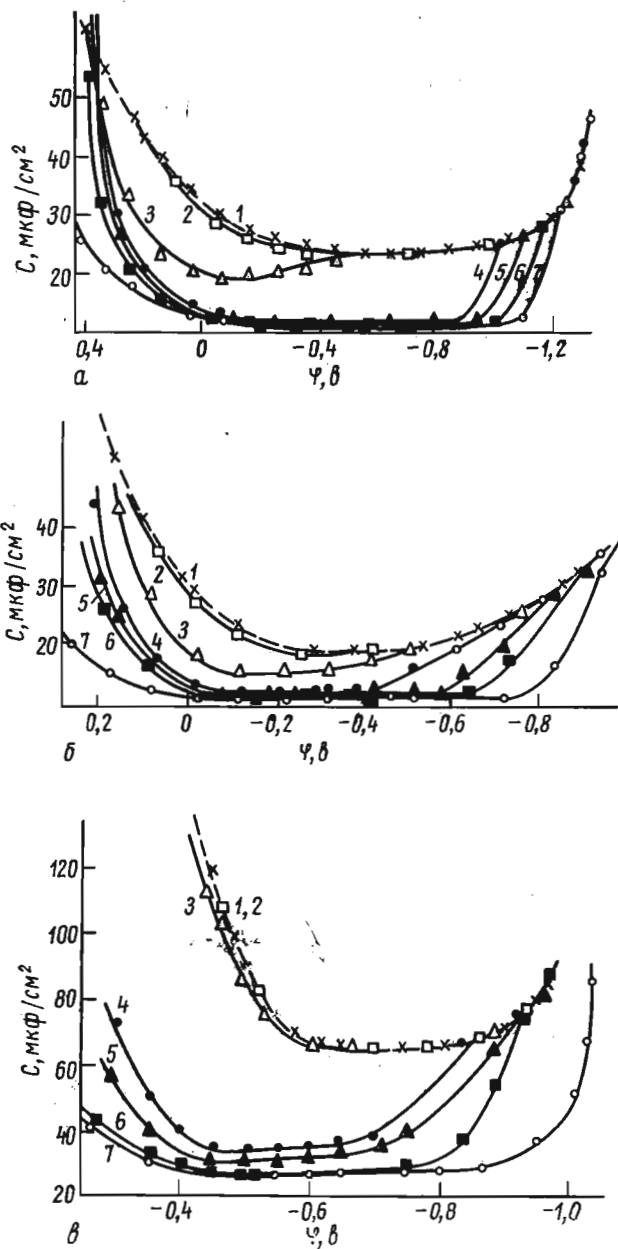


Рис. 39. Зависимости С—φ для: а—ртутного, б—кадмиевого и в—цинкового электродов, измеренные [48] для различных содержаний трибензилметил-аммонийсульфата в 1 н. H₂SO₄ (z-экв/л): 1—0, 2—1·10⁻⁷, 3—1·10⁻⁴, 4—1·10⁻⁵, 5—1·10⁻⁴, 6—1·10⁻³, 7—1·10⁻². εN ртути, кадмия и цинка принимались равными -0,19; -0,70; -0,50 в соответственно [11].

близкими между собой (рис. 37). Аналогичные закономерности наблюдаются также и при сопоставлении влияния концентрации анионов Cl⁻ на их адсорбцию на ртути и ингибирующее действие (величины коэффициентов торможения и токов пассивации) при кислотной коррозии стали 1X18H9T [86]. Следовательно, взаимосвязь между ингибирующим действием добавок и их поверхностной активностью на ртути, установленная для азотсодержащих соединений, характерна и для некоторых галогенид-ионов. Аналогичные зависимости наблюдаются также для ряда органических соединений с несколькими функциональными группами, антралиновой кислоты, мочевины и ее производных и др. (рис. 35).

Рис. 40. Сравнение С—φ-кривых для этилового спирта на фоне 0,1 н. Na₂SO₄ для ртути (пунктир) и свинца (сплошные кривые) по данным [83]. Концентрация добавки (M): 1, 1'—0, 2, 2'—2, 3, 3'—4. εN ртути принималась равной -0,19 в, для свинца -0,70 в.

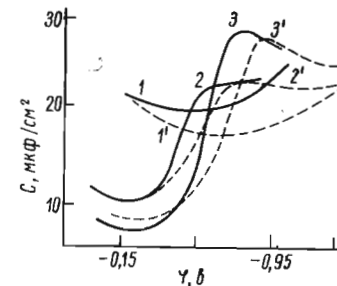


Таблица 12

Адсорбционные характеристики* нормальных алифатических спиртов на ртути [7] и свинце [83] и висмуте [84]

Спирт	Металл	a ₀	C', мкф/см²	φN, в	A, мкдож/см²	Γ _∞ × 10 ¹⁰ , моль/см	V ₀ , л/моль	-ΔG _A ⁰ , ккал/моль	β, в ⁻¹
C ₂ H ₅ OH	Hg	0,80	6,40	0,36	—	—	0,41	1,86	—
	Pb	0,75	6,30	0,32	—	—	0,63	2,08	—
n-C ₃ H ₇ OH	Hg	0,81	6,6	0,36	—	—	0,5	1,94	—
	Pb	1,11	4,85	0,33	1,40	5,66	3,00	3,05	0,18
n-C ₄ H ₉ OH	Hg	1,05	5,2	0,30	1,42	—	1,75	2,70	0,13
	Pb	1,28	4,80	0,24	1,28	5,18	11,2	3,83	0,2
n-C ₅ H ₁₁ OH	Hg	1,20	4,90	0,24	1,20	4,80	10,0	3,69	0,22
	Pb	1,18	4,8	0,27	1,42	—	7,10	3,50	0,10
n-C ₆ H ₁₃ OH	Hg	1,48	4,2	0,21	1,20	4,85	39,9	4,58	0,27
	Pb	1,4	4,2	0,22	0,99	4,04	22,0	4,16	0,3
	Bi	1,32	4,2	0,23	1,35	—	28,0	4,30	0,11

* a₀—значение аттракционной постоянной, при потенциале нулевого заряда; C'—емкость двойного слоя при степени заполнения θ=1; φN=Δεφ₀; A=RTΓ_∞(Γ_∞—величина предельной адсорбции); V₀—константа адсорбционного равновесия при потенциале нулевого заряда, ΔG_A⁰—свободная энергия адсорбции органического вещества, β—константа.

Адсорбционные характеристики анилина на свинце и ртути [49]*
(обозначения те же, что и в табл. 11, 12)

Система	a_0	$C',$ мкф/см ²	$\Phi_N, \text{ в}$	$A,$ мкдж/см ²	$B,$ л/моль	$\beta_0,$ в ⁻¹	$-\Delta G_A,$ ккал/моль
Hg, 1 н. KCl	0,95	7,8	0,012	1,06	-0,28	191	5,31
Pb, 0,1 н. H ₂ SO ₄	0,5	8,3	0,025	0,91	-0,8	174	5,30

* В области потенциалов пиков десорбции величины для анилина на ртути и свинце примерно равны.

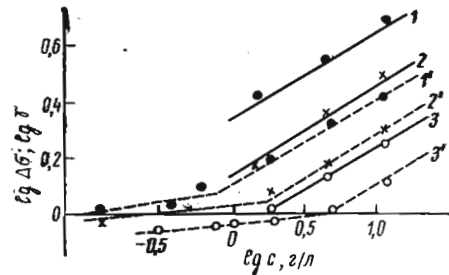


Рис. 41. Зависимости $\lg \Delta\sigma - \lg c$ (1, 2, 3) для ртути при $\phi = -0,25 \text{ в}$ и $\lg \gamma - \lg c$ (1', 2', 3') для цинка, определенные [63] в 1 н. H₂SO₄ при 20° С в присутствии: 1, 1' - КЛ, 2, 2' - КВг, 3, 3' - КС1.

3.2. Специфическая адсорбция второго рода и возможность ее оценки с помощью приведенной шкалы потенциалов

Для большинства серусодержащих органических веществ (например, тиомочевины и ее производных) параллелизм между ингибирующим действием добавок и их поверхностной активностью на ртути проявляется обычно только для непереходных металлов (кадмия, цинка), обладающих сходной со ртутью электронной конфигурацией атомов [87]. Для железа, как правило, наблюдается нарушение параллелизма между зависимостями (6) и (18), хотя и сохраняется увеличение ингибирующего действия добавок с ростом их поверхностной активности на ртути (рис. 42). Средние значения const, уравнений (21) и (22), вычисленные для этих соединений и исследованных металлов, различаются между собой, и при той же поверхностной активности на ртути производные тиомочевины являются значительно более эффективными ингибиторами

кислотной коррозии железа, чем цинка и кадмия (рис. 42). Увеличение защитного действия серусодержащих соединений, наблюдаемое при переходе к железу, связано, вероятно, с явлениями специфического взаимодействия атомов серы соединений с незавершенными *d*-уровнями железа, приводящими к значительному упрочнению связи ингибитора с металлом. Такое взаимодействие подтверждается необратимостью адсорбции серусодержащих соединений на поверхности железного электрода и заметным увеличением их адсорбируемости с повышением температуры раствора [22]. Необратимость адсорбции серусодержащих соединений и значительная стабильность их адсорбционных пленок, вероятно, и являются причиной высокого защитного действия (вплоть до 98%) этих ингибиторов [87] в случае коррозии железа при повышенных температурах (40—80° С) и в достаточно агрессивных средах (концентрированные растворы H₂SO₄ с добавками Fe²⁺, растворы HCl, насыщенные H₂S). Однако для непереходных металлов рассматриваемое специфическое взаимодействие должно быть значительно ослаблено. Поэтому, как уже отмечалось, эти соединения являются мало эффективными ингибиторами кислотной коррозии цинка и кадмия. Различным характером адсорбции серусодержащих соединений на поверхности переходных (железо) и непереходных (ртуть) металлов, вероятно, и обусловлено нарушение параллелизма между ингибирующим действием добавок при кислотной коррозии железа и их поверхностной активностью при адсорбции на ртути.*

Следовательно, в отличие от рассмотренных выше соединений, специфическая адсорбция серусодержащих веществ зависит не только от свойств их адсорбированных частиц, но и от химической природы металла. Такая адсорбция (в отличие от специфической адсорбции первого рода) была названа специфической адсорбцией второго рода [11] и должна рассматриваться как переходное звено к хемосорбции, когда

* Кроме того, эти явления могут быть связаны с процессами распада производных тиомочевины в присутствии железа [88].

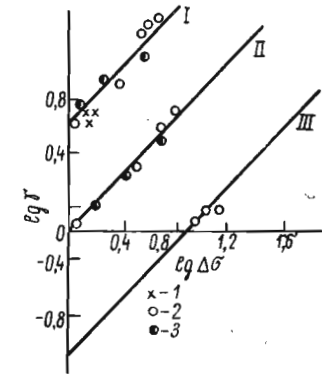


Рис. 42. Зависимости $\lg \gamma - \lg \Delta\sigma$ для коррозии железа в 1 н. H₂SO₄ (I), цинка в 1 н. H₂SO₄ (II) и кадмия в 6 н. H₂SO₄ (III) в присутствии серусодержащих соединений: 1 - тиомочевина, 2 - мометил-олтиомочевина, 3 - диметил-олтиомочевина [87].

сорбент и сорбтив вступают во взаимодействие, образуя новое фазовое химическое соединение. В случае непреходных металлов, обладающих сходной со ртутью электронной конфигурацией атомов, например кадмия и цинка, такая адсорбция в первом приближении также может быть оценена с помощью метода приведенной шкалы потенциалов. Однако для переходных металлов, например железа, подобная оценка должна проводиться с большой осторожностью.

4. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ РТУТИ В КАЧЕСТВЕ ЭТАЛОННОГО МЕТАЛЛА ПРИ ВЫЯСНЕНИИ РОЛИ АДСОРБЦИИ В ПРОЦЕССАХ ИНГИБИРОВАНИЯ И ОСЛОЖНЕНИЯ, ВОЗНИКАЮЩИЕ ПРИ ЭТОМ

Таким образом, метод приведенной шкалы потенциалов позволяет использовать ртуть в качестве эталонного металла при выяснении роли адсорбционных явлений в процессах ингибирования кислотной коррозии металлов. В случае физической, а также специфической адсорбции первого рода (а для таких металлов, как цинк и кадмий, — и второго рода) он дает возможность установить количественную взаимосвязь между ингибирующим действием добавок и их поверхностной активностью на ртути. Отклонения от рассматриваемых закономерностей могут служить указанием на протекание некоторых других процессов на поверхности электрода — химического взаимодействия металла и органического вещества, приводящего к образованию нового фазового соединения [25], восстановления органических веществ, их полимеризации и т. д. Применение этого метода позволяет оценить возможность ингибирования коррозии металлов органическими добавками, определить вероятную природу их адсорбционно-активного центра, наметить пути поиска и синтеза новых ингибиторов коррозии. Так, на его основе удалось показать [63], что наиболее эффективными ингибиторами кислотной коррозии цинка являются поверхностноактивные вещества катионного типа, содержащие в качестве функциональной группы азот, блокированный в пиридиновом ядре некоторыми углеводородными радикалами (ингибиторы КПИ-1, КПИ-3, КПИ-7, КПИ-9). Наиболее эффективными ингибиторами коррозии железа являются [22] поверхностноактивные катионы, содержащие кроме азота некоторые дополнительные функциональные группы (например, серу или кислород).

Метод приведенной шкалы потенциалов может быть использован также при изучении промышленных ингибиторов неизвестного состава, для нахождения оптимального состава промышленных ингибиторов, установления природы их активного ингредиента. Так, при его использовании удалось установить [89], что главным действующим началом ин-

гибитора КХ-2, представляющего сложную смесь органических соединений, содержащихся в сточной воде после обесфлюидирующего скруббера, являются азотсодержащие вещества, для которых величина const , уравнений (21) и (22) оказывается близкой к $-0,8$.

Однако такое использование ртути в качестве эталонного металла является лишь первым приближением к действительности. Фактические количества адсорбированных частиц на ртути и твердых металлах могут быть различными и рассмотренные зависимости в ряде случаев должны быть заменены другими, более сложными.

4.1. Поликристалличность твердых металлов как одна из причин различного адсорбционного поведения добавок на ртути и твердых металлах

Осложнения, возникающие при переносе адсорбционных измерений со ртути на твердые металлы, связаны прежде всего с особенностями, отличающими жидкие металлы (в том числе и ртуть) от твердых. Это различие проявляется обычно тем заметнее, чем «жестче» данный металл, то есть чем выше его температура плавления и твердость. Условно все металлы можно разделить [12] на «мягкие», с температурой плавления $t_{\text{пл.}}$, меньшей 350°C , и твердостью по Брюнелю (H) не большей 10 кг/мм^2 , и «жесткие», с $t_{\text{пл.}} \geq 350^\circ\text{C}$, а $H \geq 10 \text{ кг/мм}^2$. Тогда к мягким металлам (помимо ртути и галлия — жидких при обычных температурах) следует отнести щелочные и большинство щелочноземельных металлов, Bi, Cd, In, Sn, Pb, Tl и др. К жестким относятся металлы платиновой и железной групп, а также Ag, Cu, Zn и др. На поверхностях всех твердых поликристаллических металлов будут присутствовать грани различных символов (hki). Процент выхода этих граней может существенно отличаться в зависимости от истории и предыстории образца. Для мягких металлов эти различия со временем (вследствие их относительно высокой текучести) будут нивелироваться, тогда как для жестких они должны сохраняться длительное время.

Грани разного символа отличаются по плотности упаковки, а, следовательно, и по ряду других свойств, в частности, по величинам работ выхода электронов. Работа выхода электрона обычно уменьшается с ростом плотности упаковки и для разных граней монокристалла различие в ее величине может достигать вплоть до 1 эв. Таким образом, каждая грань монокристалла обладает своим собственным значением работы выхода электрона ($\omega_e^{M_0(hki)}$) и нулевой точки $\epsilon_N^{(hki)}$, которая может быть определена из видоизмененного уравнения (4)

$$\epsilon_N^{(hki)} = \frac{1}{F} (\omega_e^{M_0(hki)} + A_{H^+}^L - F\chi^L) - 15,71. \quad (23)$$

Отсюда (в согласии с уравнением (2)) следует, что при одном и том же потенциале электрода различные грани монокристаллов должны обладать различной величиной ф-потенциала α , следовательно, адсорбция органических веществ и их влияние на кинетику электродных реакций на гранях с разными символами должны быть неодинаковыми.

Так, например, грань с символом $(10\bar{1}0)$ является менее плотноупакованной, чем грань (0001) , она, соответственно, характеризуется большей величиной работы выхода электрона, а, следовательно (см. уравнение (23)) и более положительной величиной ее нулевой точки. Тогда, согласно уравнению (2), грань с символом $(10\bar{1}0)$ при одном и том же потенциале электрода должна обладать более отрицательной величиной заряда поверхности (ф-потенциала), чем грань (0001) . Этим, вероятно, и обусловлена наблюдающаяся на опыте [90] большая адсорбируемость этилендиамина — добавки катионного типа — на гранях монокристаллов цинка и кадмия с символом $(10\bar{1}0)$, чем на гранях с символом (0001) .

Напротив, на поверхностях более плотноупакованных граней монокристаллов должны лучше адсорбироваться добавки анионного типа, поскольку эти грани при равных потенциалах обладают менее отрицательными зарядами поверхности. С этим заключением согласуются опытные данные (см. табл. 14) по влиянию добавок поверхностноактивных анионов

Таблица 14

Зависимость повышения перенапряжения водорода (мВ) в присутствии поверхностноактивных анионов от символа грани кремнистого железа [7]

Состав раствора	Увеличение перенапряжения мВ водорода при введении добавок на гранях различных символов		
	(100)	(110)	(111)
1 н. KOH + 10^{-4} М Na ₂ S	30—70	30	5
1 н. H ₂ SO ₄ + 10^{-4} М KJ	90	40	5—10

на перенапряжение при выделении водорода на разных гранях монокристаллов кремнистого железа [91]. Грань (111) обладает наибольшей работой выхода электрона, а, следовательно, наиболее положительной нулевой точкой. Ее поверхность в условиях эквипотенциальности должна быть заряжена более отрицательно, чем поверхность граней (100) и (110).

С подобных позиций можно удовлетворительно истолковать результаты, полученные при изучении поляризации, сопровождающей выделение меди из этаноламинных растворов на различных гранях монокристалла меди [92]: большую катодную поляризацию на грани с символом (110), чем на грани с символом (100), и обратную зависимость при сдвиге потенциала катода за величину его нулевой точки — 0,15 в (рис. 43).

Следует, однако, отметить, что объяснение рассмотренных закономерностей может быть дано и с других позиций, в частности, на основе представлений об изменении концентрации дефектов (дислокаций, вакансий и т. д.) и процентного выхода граней разного символа в зависимости от истории образца, в том числе этаноламинный электролит меднения, от режима его термической обработки [7].

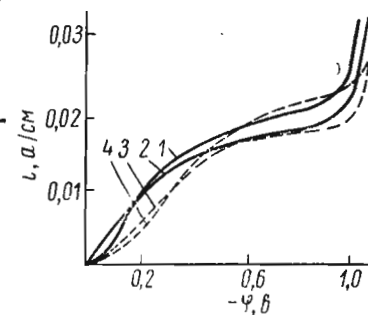


Рис. 43. Катодная поляризация монокристаллов меди в электролитах, содержащих этаноламинные комплексы меди (22° С, рН 8,0): 1 — грань (110) и 2 — грань (100) — три этаноламинный электролит меднения, от режима его термической обработки [7]. 3 — грань (100) и 4 — грань (110) — моноэтанолминный электролит меднения [92].

4.2. Некоторые другие причины, вызывающие различие в адсорбционном поведении одних и тех же веществ на границе раствора со ртутью и твердыми корродирующими металлами

Поскольку на поверхности любого поликристаллического образца данного металла присутствуют грани разного индекса с различными значениями нулевых точек, следовало ожидать, что при переходе от ртути к твердым металлам область потенциалов, внутри которой наблюдается адсорбция, должна расширяться для любых пбверхностноактивных веществ. Известно, однако, что при процессах коррозии (так же как и при электроосаждении) металлов область потенциалов адсорбции добавок и их поверхностная концентрация при одних и тех же условиях часто оказываются значительно меньшими, чем для ртути. Можно указать на ряд причин, обуславливающих это явление.

1. Адсорбция на ртути, оцененная по данным электрокапиллярных или емкостных измерений, отвечает обычно состоянию адсорбционного равновесия. В условиях коррозии, сопровождающейся постоянным обновлением поверхности металла, адсорбированное вещество может переходить в раствор

вместе с ионами корродирующего металла или частицами отслоившегося шлама. При достаточно быстром обновлении поверхности электрода концентрация адсорбированного вещества может стать ниже равновесной, так как скорость его адсорбции или доставки из глубины раствора (за счет диффузии и конвекции) может быть меньше скорости образования новой поверхности. Это приводит к уменьшению поверхностной концентрации ингибиторов и, очевидно, является основной причиной снижения их защитного действия при переходе к более агрессивным средам (например, при переходе от 1н. к 6н. раствору H_2SO_4 в случае ингибирования коррозии цинка производными пиридина). Кроме того, в ряде случаев указанные явления могут привести к нарушению обычной взаимосвязи между ингибирующим действием добавок и их поверхностной активностью на ртути, определенной в состоянии адсорбционного равновесия. Так, из рис. 44 видно, что

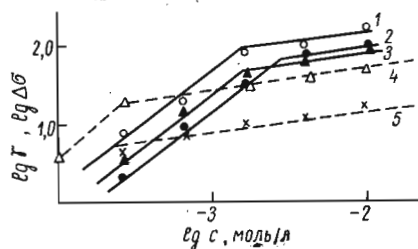


Рис. 44. Зависимости $\lg \gamma - \lg c$ для коррозии

1 — железа в 6 н. H_2SO_4 , 2 — цинка в 1 н. H_2SO_4 и 5 — железа в 1 н. H_2SO_4 в присутствии ингибитора КПИ-1, и $\lg \Delta \sigma - \lg c$, определенные из данных адсорбционных измерений на ртути при $\phi = -0,25$ в, 3 — из неравновесных и 4 — из равновесных электрокапиллярных кривых.

при ингибировании коррозии железа в 1н. H_2SO_4 добавками КПИ-1 наблюдается установленная ранее взаимосвязь между величинами коэффициентов торможения (γ) и декрементов поверхностного натяжения ($\Delta \sigma$), определенными из равновесных электрокапиллярных кривых. Однако при переходе к более концентрированным растворам серной кислоты, а также в случае кислотной коррозии цинка, сопровождающейся достаточно быстрым обновлением поверхности, корреляция между зависимостями $\lg \gamma - \lg c$, $\lg \Delta \sigma - \lg c$ наблюдается только при использовании неравновесных электрокапиллярных кривых, отвечающих меньшей поверхностной концентрации соединения.

2. Жесткие металлы, как правило, гораздо лучше адсорбируют водород, чем мягкие (в том числе и ртуть) [93]. Конкурирующая адсорбция атомов водорода на поверхности этих

металлов может привести к значительному уменьшению поверхностной концентрации адсорбированных частиц ингибитора и началу их десорбции при менее отрицательных потенциалах, чем на ртути. Подобную картину можно ожидать и в результате адсорбции кислорода в области положительных потенциалов электрода.

3. Адсорбция диполей воды на поверхности некоторых металлов может быть более сильно выраженной, чем на ртути. Гидрофильность металлов (к наиболее «гидрофильным» следует отнести Ga, к наиболее «гидрофобным» Hg, Pb, Bi, Cd, Sn) может привести к уменьшению абсолютного числа частиц органического вещества, адсорбированных на их поверхности, и вытеснению последних при значительно меньших ф-потенциалах, чем на ртути. Именно этими причинами и объясняется [53, 75] слабая адсорбируемость алифатических спиртов, галогенид-ионов и некоторых ароматических соединений на поверхности галлиевого электрода. Следует отметить, однако, что даже для галлия такая хемосорбция молекул воды наблюдается только вблизи его точки нулевого заряда. При более отрицательных ф-потенциалах величины дифференциальной емкости в присутствии исследованных спиртов на ртути и галлии оказываются практически одинаковыми.

4. Адсорбция многих поверхностноактивных веществ органического происхождения на твердых металлах, особенно на металлах платиновой и железной групп, может сопровождаться в отличие от ртути, химическими превращениями, ведущими к глубоким изменениям структуры адсорбата (например, к разрыву связей C—N или даже C—C). Это изменяет, причем довольно часто снижает адсорбционную активность добавок.

5. Ионы гидроксидов, поверхностноинактивные на ртути [95], могут адсорбироваться на железе и других твердых металлах [96], играя роль катализаторов их растворения [97, 98]. Как было показано Колотыркиным и сотр. [99], подобной способностью обладают и многие другие анионы, в частности ионы серной кислоты. Конкуренция анионов с частицами ингибиторов может привести к значительному уменьшению концентрации последних на поверхности твердого корродирующего металла.

6. При адсорбции на однородной поверхности (ртуть) по мере ее заполнения частицами органического вещества изменяется лишь энергия их взаимодействия. Относительное увеличение сил отталкивания при повышении поверхностной концентрации органических частиц приводит к кажущемуся насыщению поверхности адсорбатом, и наблюдаемая на опыте концентрация адсорбционного насы-

щения Γ_{∞} , оп оказывается меньшей той же величины, отвечающей образованию плотного монослоя. В случае неоднородной поверхности твердого металла на эффект сил отталкивания накладывается эффект уменьшения свободной энергии адсорбции по мере увеличения степени заполнения поверхности. Сложение этих двух эффектов приводит к еще более ажурному строению поверхностного слоя адсорбата и уменьшению (при всех прочих равных условиях) его поверхностной концентрации по сравнению со ртутью. Независимое определение вклада каждого из этих эффектов представляет сложную задачу [91]. Постоянная изотермы Фрумкина в случае адсорбции на твердых металлах включает, по-видимому, и эффект взаимодействия, и эффект падения свободной энергии адсорбции. Она должна быть поэтому менее положительной величиной на твердых металлах, чем на ртути. Справедливость подобного предположения иллюстрируется данными табл. 12 и 13, из которых следует, что при адсорбции одних и тех же веществ величина a уравнения (15) всегда оказывается менее положительной для твердых металлов, чем для ртути. С этих позиций можно также объяснить опытные данные, по которым адсорбция ряда органических веществ на неоднородной поверхности твердых металлов (например, молекул фенилтиомочевины [6] и *o*-фенантролина [94] на железе) может быть описана уравнением Ленгмюра, характеризующим идеальное состояние адсорбционного слоя. Действительно, при увеличении степени заполнения неоднородной поверхности адсорбированными органическими молекулами притягательное межмолекулярное взаимодействие увеличивается, а свободная энергия адсорбции уменьшается. Компенсацией этих двух эффектов и объясняется [100] заполнение органическим веществом неоднородной поверхности твердого металла по адсорбционной изотерме Ленгмюра, для которой величина a уравнения (15) равна нулю.

5. О МЕХАНИЗМЕ ДЕЙСТВИЯ ИНГИБИТОРОВ КИСЛОТНОЙ КОРРОЗИИ МЕТАЛЛОВ

Механизм действия ингибиторов коррозии металлов, так же как и их защитный эффект, зависят не только от свойств адсорбированных соединений, но и от состава коррозионной среды, природы частных реакций, лежащих в основе коррозионного процесса и т. д. При одних и тех же условиях адсорбции вещества, хорошо защищающие от коррозии одни металлы, часто теряют свое ингибирующее действие при переходе к другим металлам. Такая избирательность действия ингибиторов может стать более понятной, если учесть характер коррозионного процесса, защитные характеристики адсорбцион-

ных пленок, а также некоторые свойства адсорбированных веществ, не связанные непосредственно с их адсорбирующей способностью.

5.1. Влияние органических ингибиторов на скорость кислотного саморастворения и на величину стационарного потенциала коррозии

При коррозии в условиях водородной деполаризации скорости частных анодных (i_a) и катодных (i_k) реакций могут быть представлены следующими уравнениями, справедливыми в области чисто кинетических ограничений (т. е. для собственно электрохимических стадий):

$$i_a = zFk_1f_1(c) \exp \left[2,3 \frac{e_c - \zeta}{b_a} \right], \quad (24)$$

$$i_k = zFk_2f_2(c) \exp \left[2,3 \left(\frac{\zeta - e_c}{b_k} - \frac{\zeta}{b_0} \right) \right], \quad (25)$$

где k_1 и k_2 — константы скоростей частных анодных и катодных реакций, $f_1(c)$ и $f_2(c)$ — функция стехиометрии катодных и анодных реакций, b_a и b_k — тафелевские наклоны анодной и катодной поляризационных кривых вблизи стационарного потенциала коррозии, $b_0 = 2,3RT/F$, e_c — стационарный потенциал коррозии, ζ — падение потенциала в диффузной части двойного электрического слоя, z — число зарядов, участвующих в электрохимической стадии.

В стационарном состоянии скорости частных анодных и катодных реакций одинаковы и отвечают скорости коррозии i_c (в токовых единицах):

$$\begin{aligned} i_c = i_a = i_k &= zFk_1f_1(c) \exp \left(2,3 \frac{e_c - \zeta}{b_a} \right) = \\ &= zFk_2f_2(c) \exp \left[2,3 \left(\frac{\zeta - e_c}{b_k} - \frac{\zeta}{b_0} \right) \right]. \end{aligned} \quad (26)$$

Решение уравнения (26) относительно стационарного потенциала приводит к выражению:

$$e_c = \frac{b_a b_k}{b_a + b_k} \lg \frac{k_2 f_2(c)}{k_1 f_1(c)} + \left[1 - \frac{b_a b_k}{b_0 (b_a + b_k)} \right] \zeta. \quad (27)$$

Подстановка этого значения e_c в уравнение (24) и в уравнение (25) позволяет найти значение тока коррозии

$$\lg i_c = \lg [zFk_1f_1(c)] \frac{b_k}{b_k + b_a} \lg [zFk_2f_2(c)] \frac{b_a}{b_k + b_a} - \frac{b_k}{b_0(b_k + b_a)} \zeta. \quad (28)$$

Введение ингибитора приводит к изменению условий протекания коррозионного процесса.

1. Доля свободной для реакции поверхности становится меньше в связи с покрытием части ее адсорбированным ин-

гибитором. В результате такого «эффекта блокировки» или «механического экранирования поверхности» [101—106] снижается скорость частных коррозионных реакций (если, конечно, они способны протекать с исходной скоростью только на поверхности, не занятой ингибитором). Степень ингибирования процесса оказывается при этом прямо пропорциональной доле закрытой поверхности электрода θ , которая, в свою очередь, возрастает с увеличением поверхностной концентрации добавок.

2. Величина ζ -потенциала изменится за счет создания дополнительного адсорбционного скачка потенциала. В зависимости от направления изменения ζ -потенциала и характера разряжающихся частиц может наблюдаться «энергетическое» торможение или ускорение электродной реакции [107—112]. Добавки катионного типа тормозят при этом разряд или ионизацию положительно заряженных частиц, добавки анионного — ускоряют. В случае отрицательно заряженных частиц наблюдается обратная зависимость.

3. Константы скоростей частных реакций k_1 и k_2 становятся иными за счет изменения энергии активации процесса («активационное» торможение). Константы скоростей каждой частной электродной реакции зависят при этом [104] от степени покрытия поверхности ингибитором по уравнению:

$$k_e = k_0(1-\theta) + K_{\theta=1} \cdot \theta, \quad (29)$$

где k_e — эффективное значение констант скоростей электродных реакций, отнесенное ко всей поверхности электрода; k_0 и $K_{\theta=1}$ — константы скоростей электродных реакций при $\theta=0$ и $\theta=1$, соответственно.

4. Вид функций $f_1(c)$ и $f_2(c)$ может стать иным, если введение ингибиторов изменяет природу замедленной стадии (например, переход от замедленной рекомбинации к замедленному разряду) или стехиометрию реакций (например, исключение участия ионов OH^- в растворении металлов).

Присутствие ингибиторов может изменить и другие параметры электрохимических реакций, лежащих в основе коррозионного процесса. Так, например, возможно изменение коэффициентов переноса α_a и α_k . Однако в первом приближении эти дополнительные возмущения системы, вызванные присутствием ингибиторов, можно не учитывать, тем более, что в большинстве случаев их роль, по-видимому, не очень значительна.

В присутствии ингибиторов уравнения, определяющие стационарный потенциал (27) и ток коррозии (28), должны быть представлены в следующем виде:

$$e_c' = \frac{b_a b_k}{b_k + b_a} \lg \frac{k_2' f_2(c)}{k_1' f_1(c)} + \left[1 - \frac{b_a b_k}{b_0(b_k + b_a)} \right] \zeta', \quad (30)$$

$$\lg i_c' = \lg [zF k_1' f_1(c)]^{\frac{b_k}{b_k + b_a}} \lg [zF k_2' f_2(c)]^{\frac{b_a}{b_k + b_a}} - \frac{b_k}{b_0(b_k + b_a)} \zeta' + \lg(1-\theta), \quad (31)$$

где знак «штрих» относится к величинам, изменившимся вследствие введения ингибиторов. Из уравнений (30) и (31) следует, что в рассматриваемых случаях величина i_c' является функцией θ и ζ' , а e_c' не зависит от θ .

В случае кислотной коррозии металлов, протекающей с диффузионным контролем (например, в условиях кислородной деполяризации), наиболее важным следствием введения ингибиторов является сокращение активной поверхности растворяющегося металла [64]. Скорость катодной реакции i_k' лимитируется при этом процессом доставки реагирующих частиц и определяется величиной предельного тока диффузии $i_{d,l}$ и долей свободной от ингибитора поверхности металла:

$$i_k' = i_{d,l} f(1-\theta), \quad (32)$$

где $f(1-\theta)$ зависит от соотношения толщин адсорбционного и диффузного слоев; при их равенстве $f(1-\theta) = 1-\theta$, обычно же $f(1-\theta) > 1-\theta$.

В этих условиях для стационарного потенциала корродирующего металла e_c' может быть использовано уравнение:

$$e_c' = b_a (-\lg ZFK_1' f_1'(c)) - b_a \lg(1-\theta) + b_a \lg i_{d,l} + b_a \lg f(1-\theta) + \zeta', \quad (33)$$

а для тока коррозии i_c' — уравнение

$$\lg i_c' = \lg i_{d,l} + \lg f(1-\theta). \quad (34)$$

Таким образом, в этих случаях стационарный потенциал является функцией ζ' -потенциала, а скорость коррозии не зависит от него.

5.2. Влияние природы и величины водородного перенапряжения на эффективность действия ингибиторов кислотной коррозии металлов.

В большинстве растворов неорганических кислот основными катодными реакциями, ответственными за ход коррозионного процесса, являются реакции выделения водорода и восстановления кислорода и скорость коррозии может быть представлена следующим уравнением:

$$i_c = i_H + i_{O_2}, \quad (35)$$

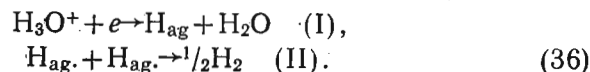
где i_H — скорость выделения водорода при стационарном потенциале коррозии, а i_{O_2} — скорость восстановления растворенного кислорода.

Изменение величины перенапряжения водорода $\Delta\eta_{H_2}$ (при $i=5 \text{ ма/см}^2$) на дисковых вращающихся ($m=1000 \text{ об/мин}$) электродах в 1 н. H_2SO_4 при введении добавок поверхностноактивных веществ [113]

Раствор	Величина $\Delta\eta_{H_2}$, в				
	Fe	Pt	Cu	Cd	Cu (Hg)
1 н. $H_2SO_4 + 0,01 \text{ моль/л}$ N-децил-3-оксипиридинийхлорида (катионоактивная добавка)	+0,09	+0,160	+0,120	+0,165	+0,120
1 н. $H_2SO_4 + 0,01 \text{ моль/л}$ монометилолтиомочевинны (анионоактивная добавка)	+0,140	+0,560	+0,05	-0,100	-0,360
1 н. $H_2SO_4 + 0,01 \text{ моль/л}$ диметилолтиомочевинны (анионоактивная добавка)	+0,160	+0,160	+0,01	-0,110	-0,340

Тип преобладающей катодной реакции зависит при этом от свойств корродирующего металла — его стационарного потенциала, величины и природы водородного перенапряжения, а также от условий, при которых происходит коррозионный процесс — состава газовой атмосферы и раствора, температуры и т. п.

Согласно классификации, предложенной в [93], все металлы можно разделить на две крайние группы по отношению к реакции выделения водорода, протекающей обычно по следующей схеме:



К первой из них относятся металлы платиновой и железной групп, обладающие высокой адсорбционной способностью по отношению к водороду. На этих металлах стадия рекомбинации (36.II) играет существенную роль в кинетике катодного выделения водорода, а процесс восстановления кислорода часто протекает [113—115] при участии адатомов водорода с замедленной химической реакцией $H + O_2 \rightarrow HO_2$. Вторая группа включает ртуть, свинец, кадмий и другие металлы, почти не адсорбирующие водород. Выделение водорода на металлах второй группы определяется стадией разряда ионов гидроксония (36.I), а восстановление кислорода, — стадией присоединения электрона к его молекуле.

При одинаковых условиях адсорбции действие добавок на процесс катодного выделения водорода будет различным в зависимости от принадлежности металла электрода к той или иной электрохимической группе. Для металлов первой электрохимической группы, у которых кинетика выделения водорода определяется скоростью химической реакции (36.II), ингибирующее действие добавок будет определяться, в основном, механическим экранированием поверхности и изменением поверхностной концентрации адатомов водорода (изменением величин θ и $f_2'(c)$ уравнения (31)), а электрические свойства частиц должны играть второстепенную роль.

В связи с этим для таких металлов (например, железа, платины (табл. 15), титана [116]), независимо от электрической природы добавок наблюдается увеличение перенапряжения водорода в их присутствии (рис. 45). Однако, если скорости процессов рекомбинации и разряда сравнимы между собой, адсорбция добавок может привести не только к изменению величины водородного перенапряжения, но и его природы, а следовательно и величины $f_2'(c)$ уравнения (25). Так, например, значительное повышение энергии активации разряда ионов гидроксония, наблюдающееся при введении катионоактивных добавок, приводит к тому, что эта стадия становится лимитирующей на железе — на котором в отсутствие

ингибитора перенапряжение обусловлено замедленностью рекомбинации [117].

В случае катодного восстановления кислорода в присутствии ингибиторов [113] для таких металлов (например, железа, платины, меди), независимо от электрической природы добавок, наблюдается заметное уменьшение предельного то-

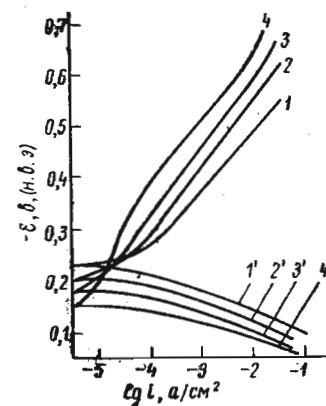


Рис. 45. Катодные (1, 2, 3, 4) и анодные (1', 2', 3', 4') поляризационные кривые на железе Армо: 1, 1' — в 6 н. H_2SO_4 при $20^\circ C$ и в том же растворе с добавками: 2, 2' — $2,5 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$ и 4, 4' — $1 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$ ингибитора КПИ-1 (катионоактивная добавка) и 3, 3' — $2,5 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$ монометилолтиомочевинны (анионоактивная добавка).

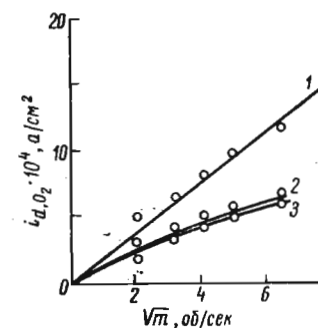


Рис. 46. Влияние скорости вращения на величину i_{d,O_2} на железе Армо в растворах: 1 — 1 н. H_2SO_4 , 2 — 1 н. H_2SO_4 с добавкой $1 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$ диметилолтиомочевинны, 3 — 1 н. H_2SO_4 с добавкой 10^{-2} моль/л ингибитора КПИ-1 [113]. Отклонение от линейной зависимости $i_{d,O_2} - V\pi$ свидетельствует о наложении на диффузию ограничений, связанных с торможением химической реакции.

ка восстановления кислорода (табл. 16). Это связано с тем, что уменьшение поверхностной концентрации адатомов водорода и кислорода, вызванное экранированием поверхности

Таблица 16

Влияние поверхностно активных веществ на величину предельного тока восстановления кислорода на дисковых вращающихся ($m=1000$ об/мин) электродах [113]

Раствор	Атмосфера над раствором	Величина $i_{d,O_2} \cdot 10^4$ а/см ²				
		Fe	Pt	Cu	Cd	Cu (Hg)
1 н. H ₂ SO ₄	Воздух	7,8	2,5	7,6	8,8	8,3
	Кислород	32	—	32	36	35,6
1 н. H ₂ SO ₄ + 0,01 моль/л децил-3-оксипиридинийхлорида — катионоактивная добавка	Воздух	4,5	0,0	7,1	8,8	8,3
	Кислород	21,9	—	31	36	—
1 н. H ₂ SO ₄ + 0,01 моль/л монометилтиомочевины — анионоактивная добавка	Воздух	4,7	0,0	—	8,9	8,2
	Кислород	21,5	—	—	36	—
1 н. H ₂ SO ₄ + 0,01 моль/л диметилтиомочевины — анионоактивная добавка	Воздух	4,7	0,0	—	—	8,0
	Кислород	—	—	16	—	—

металла адсорбированными частицами, приводит к уменьшению скорости химической реакции восстановления кислорода, которая становится соизмеримой со скоростью его диффузии. В этих условиях скорость процесса восстановления кислорода начинает контролироваться смешанной кинетикой [113], определяемой замедленностью диффузии и химической реакции восстановления кислорода (рис. 46).

Если же процесс выделения водорода протекает по механизму замедленного разряда (металлы второй электрохимической группы), действие ингибиторов оказывается тесно связанным с электрическими свойствами адсорбированных частиц. Поверхностноактивные анионы, вследствие отрицательной величины создаваемого ими адсорбционного скачка потенциала понижают (рис. 47, табл. 15) перенапряжение водорода на этих металлах (например, на Hg, Pb, Cd, In, Zn [118—122]). Они могут быть эффективными ингибиторами лишь в том случае, если влияние заряда добавки окажется более слабым, чем влияние других факторов, например механической блокировки поверхности металла. Поверхностноактивные катионы, напротив, тормозят процесс выделения водорода (рис. 48) не только в результате экранирующего действия добавок, но и благодаря создаваемому ими электрическому полю. Поэтому для металлов второй электрохимической группы добавки катионного типа оказываются обычно более

эффективными ингибиторами коррозии, чем молекулярного [20]. Эффективность молекулярных добавок зависит в этих случаях от ориентации их адсорбированных диполей. Если молекулы адсорбируются таким образом, что их положительные концы направлены в сторону металла, они обеспечивают возникновение положительного адсорбционного скачка потенциала и обычно являются эффективными ингибитора-

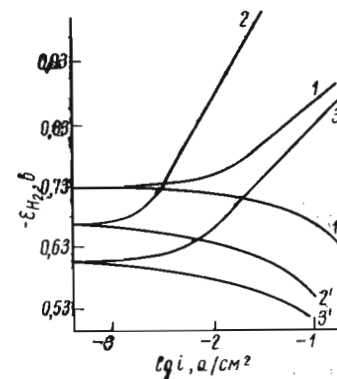


Рис. 47. Катодные (1, 2, 3) и анодные (1', 2', 3') поляризационные кривые на цинке (марки ЦО) 1, 1' — в 1 н. H₂SO₄ при 20°С и в том же растворе с добавками: 2, 2' — 1,6 · 10⁻² моль/л ингибитора КПИ-1 (катионоактивная добавка), 3, 3' — 2,5 · 10⁻² моль/л монометилтиомочевины (анионоактивная добавка) [63].

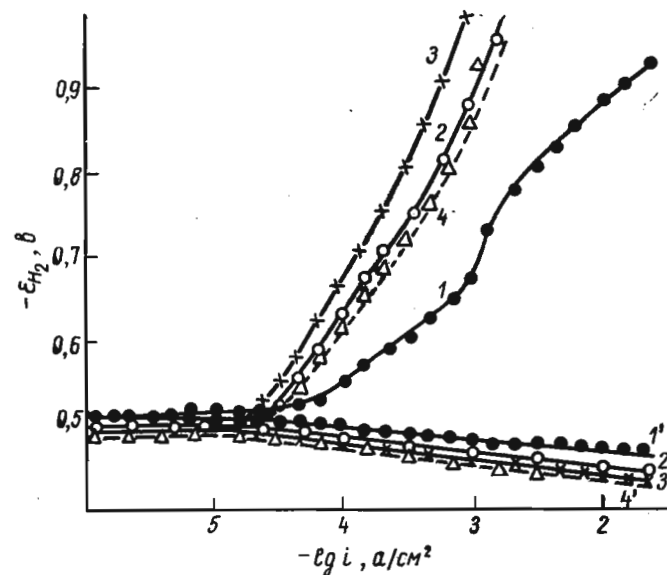


Рис. 48. Катодные (1, 2, 3, 4) и анодные (1', 2', 3', 4') поляризационные кривые на кадмии 1, 1' — в 6 н. H₂SO₄ при 20°С и в том же растворе с добавками: 2, 2' — 2,5 · 10⁻² моль/л. 3, 3' — 4 · 10⁻² моль/л 2-(3'-фенилпропил)-пиридина (катионная добавка), 4, 4' — 1 моль/л пропилового спирта (молекулярная добавка) [25].

ми коррозии. При обратном расположении зарядов действие молекул аналогично действию добавок анионного типа. Торможение процесса разряда в их присутствии происходит тогда или за счет механической блокировки поверхности, или благодаря снижению напряженности электрического поля, вызванному увеличением толщины двойного электрического слоя.

Так как на металлах второй электрохимической группы акт разряда ионов водорода требует значительной энергии активации, для них появляется возможность участия самих молекул ингибитора в процессе электрохимического выделения водорода. Соединения, обладающие кислотно-основными свойствами и способные к реакции поверхностной протони-

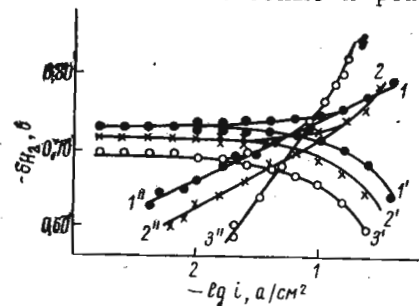


Рис. 49. Катодные (1, 2, 3) и анодные (1', 2', 3') поляризационные кривые на цинке: 1, 1' — в 1 н. H_2SO_4 и в 1 н. H_2SO_4 с добавками 2, 2' — 0,016 моль/л и 3, 3' — 0,1 моль/л 2,4,6-коллидина и частные поляризационные кривые в тех же растворах по водороду (1'', 2'', 3'') [25].

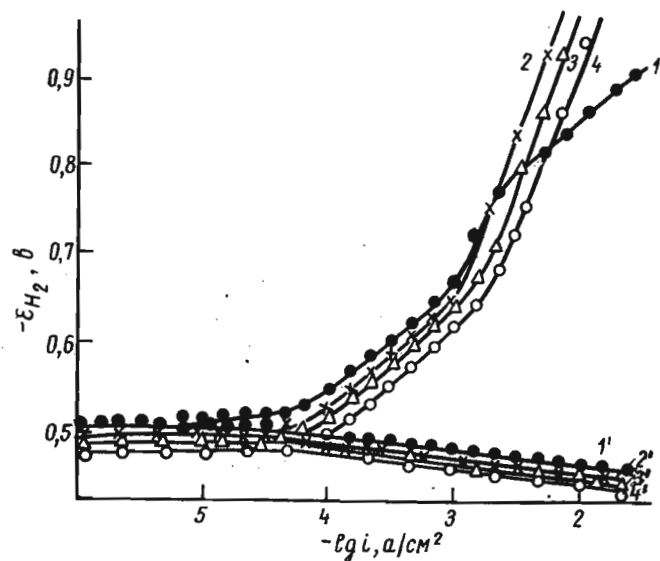


Рис. 50. Катодные (1, 2, 3, 4) и анодные (1', 2', 3', 4') поляризационные кривые на кадмии: 1, 1' — в 6 н. H_2SO_4 и в том же растворе с добавками 2, 2' — 0,000257 моль/л, 3, 3' — 0,004 моль/л, 4, 4' — 0,01 моль/л 4,4'-дипиридила [26].

зации с последующим отщеплением водорода, могут поэтому ускорить выделение водорода на металлах этой группы, например на Hg [123—127], Pb [125], Zn (рис. 49), (рис. 50) — в то время как на металлах первой группы подобные эффекты обычно не наблюдаются (рис. 51). Процессы каталитическо-

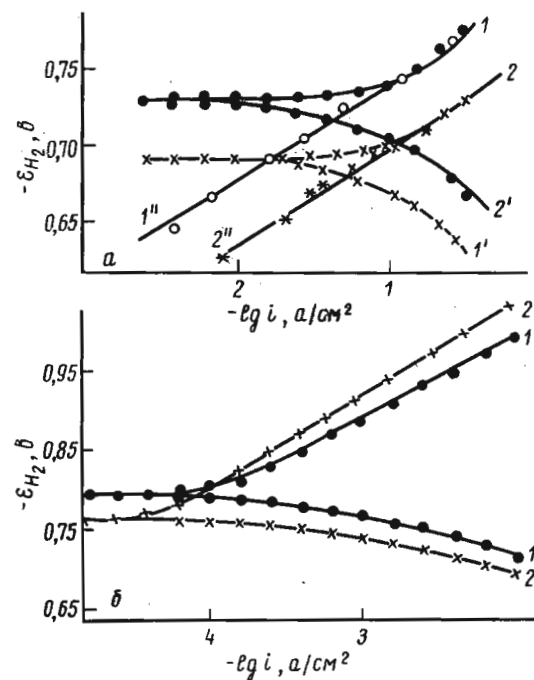


Рис. 51. Катодные (1, 2) и анодные (1', 2') поляризационные кривые а — на цинке и б — на железе: 1, 1' — в 1 н. H_2SO_4 и 2, 2' в 1 н. H_2SO_4 с добавкой 0,016 моль/л 2,5-ксиллидина. 1'', 2'' — частные поляризационные кривые на цинке по водороду в тех же растворах [25].

го выделения водорода значительно уменьшают ингибирующее действие добавок или даже превращают их в стимуляторы коррозии [25, 26, 118]. Вследствие этого такие соединения при одинаковых условиях адсорбции значительно меньше тормозят кислотное саморастворение металлов второй группы, чем первой.

Несколько неожиданным является то, что большинство исследованных веществ не оказывают существенного влияния на катодное восстановление кислорода на металлах второй электрохимической группы (табл. 16). Это вероятно, связано с тем, что исследованные [113] соединения, содержащие в мо-

лекулах двойные связи, сами могут участвовать в процессе передачи электронов от металла к молекуле кислорода со скоростью, большей скорости диффузии кислорода.

5.3. Влияние величины $\Delta\zeta$ -потенциала и степени заполнения поверхности (θ) на ингибирующее действие органических соединений

В коррозионной литературе распространено мнение, что ингибирующий эффект большинства химически стойких поверхностноактивных веществ в кислотах обязан, прежде всего, чисто механической экранировке поверхности. Этому, однако, противоречат данные адсорбционных измерений, проведенных на ртути в присутствии ряда пиридиновых и анилиновых производных. Действительно, как указывалось выше, степень заполнения поверхности ртути большинством исследованных соединений не превышает 30—70%. Еще меньшей, судя по данным, должна быть эта величина для твердых корродирующих металлов и, следовательно, эффекты экранировки поверхности не могут играть решающую роль в процессе ингибирования. Поэтому естественно предположить, что в присутствии большинства пиридиновых и анилиновых производных торможение коррозии металлов происходит за счет создания положительного адсорбционного скачка потенциалов. Одним из доказательств справедливости такого предположения служит явно выраженная корреляция между инги-

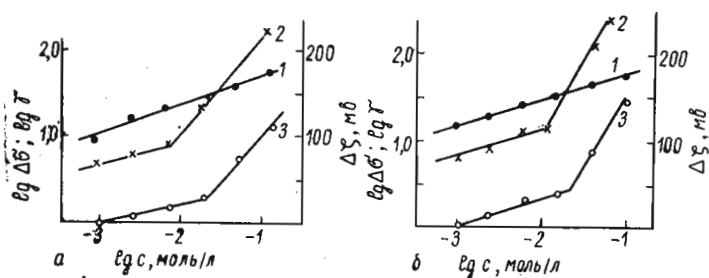


Рис. 52. Зависимости: 1 — $\lg \Delta\sigma - \lg c$, 2 — $\Delta\zeta - \lg c$ для ртути при $\phi = -0,25$ в и 3 — $\lg \gamma - \lg c$ для цинка в 1 н. H_2SO_4 в присутствии: а — 2-бензилпиридина и б — N-бензиланилина [63].

бирующим действием ряда веществ и величиной адсорбционного скачка потенциала, определенного в их присутствии на ртути (рис. 31, 52). Другим подтверждением этого предположения могла бы служить близость коэффициентов тормо-

жения, рассчитанных на основе уравнений (28), (31), с их опытными значениями. Для проведения такого расчета необходимо упростить уравнения (27) и (28), (30) и (31), допустив, что величины k_1 , k_2 , $f_1(c)$ и $f_2(c)$ остаются практически неизменными при введении в раствор ингибиторов. Тогда изменения стационарного потенциала и тока коррозии, вызванные введением добавки, можно описать уравнениями:

$$\Delta e_c = e'_c - e_c = \left[1 - \frac{b_a b_k}{b_o(b_a + b_k)} \right] \Delta \zeta, \quad (37)$$

$$\lg \gamma = \lg \frac{i_c}{i'_c} = \frac{b_k}{b_o(b_a + b_k)} \Delta \zeta - \lg(1 - \theta), \quad (38)$$

где $\Delta \zeta = \zeta' - \zeta$ — представляет собой изменение значения ζ в присутствии ингибитора.

Таблица 17

Влияние некоторых ингибиторов на стационарный потенциал и скорость коррозии железа в 1 н. H_2SO_4 [64]

Соединение	Концентрация, моль/л	$+\Delta e_{c, оп.}, мв$	$+\Delta \zeta$ по уравнению (37), мв	$\gamma_{оп.}$	γ_p по уравнению [38]
Пиридин	0,00256	1	2	1,4	1,1
	0,0064	4	8	2,1	1,3
	0,016	7	14	2,4	1,5
	0,04	13	26	2,5	2,1
	0,1	18	36	3,3	2,7
2-Пиколин	0,00256	4	8	1,5	1,3
	0,0064	7	14	1,7	1,5
	0,016	13	26	2,1	2,1
	0,04	20	40	3,1	3,0
	0,1	25	50	3,6	4,0
2,4,6-Лутидин	0,00256	4	8	1,3	1,3
	0,0064	11	22	1,5	1,6
	0,016	23	46	2,5	3,6
	0,04	31	62	2,9	5,4
	0,1	35	70	4,1	6,9
Анилин	0,01	2	4	1,0	1,1
	0,02	3	6	1,1	1,2
	0,05	4	8	1,1	1,2
	0,1	10	20	1,3	1,7
	0,2	13	26	1,6	2,0
	0,5	17	34	3,3	2,6
Этиланилин	0,01	6	12	1,1	1,4
	0,02	9	18	1,2	1,6
	0,05	16	32	1,5	2,2
	0,1	22	44	1,9	3,4
	0,2	29	58	3,4	5,0
	0,5	42	84	8,0	10,2

Таблица 18
Влияние некоторых ингибиторов на стационарный потенциал и скорость коррозии железа в 6,08 н. HCl [64]

Соединение	Концентрация, моль/л	+Δε _{с,оп.} , мв	+Δζ по уравнению (37), мв	У _{оп.}	У _р по уравнению (38)
Пиридин	0,01	1	2,8	1,05	1,07
	0,05	2	5,6	1,20	1,14
	0,10	5	14,0	1,40	1,42
	0,15	6	16,8	1,60	1,52
2-Пиколин	0,01	1	2,8	1,08	1,08
	0,05	4	11,2	1,35	1,32
	0,10	6	16,8	1,59	1,53
	0,15	7	19,6	1,79	1,63
3-Пиколин	0,01	1	2,8	1,07	1,07
	0,05	2	5,6	1,2	1,14
	0,10	6	14,0	1,5	1,52
	0,15	6	14,0	1,67	1,52
4-Пиколин	0,01	1	2,8	1,1	1,07
	0,05	4	11,2	1,35	1,32
	0,10	6	16,8	1,59	1,52
	0,15	8	22,4	1,78	1,75
2,6-Лутидин	0,01	2	5,6	1,14	1,14
	0,05	7	19,6	1,45	1,62
	0,10	10	20,0	1,70	2,00
	0,15	12	33,6	1,85	2,30
2,4-Лутидин	0,01	2	5,6	1,11	1,14
	0,05	6	16,8	1,43	1,52
	0,10	10	28,0	1,9	2,00
	0,15	12	33,6	1,95	2,30
2,4,6-Коллидин	0,01	2	5,6	1,14	1,14
	0,05	8	22,4	1,47	1,75
	0,10	12	33,6	1,75	2,30
	0,15	16	49,8	1,92	3,04

Таблица 19
Влияние бутиламинов на стационарный потенциал и скорость коррозии малоуглеродистой стали в 1 н. HCl (32°) [130]

Соединение	Концентрация, моль/л	+Δε _{с,оп.} , мв	+Δζ, по уравнению (37), мв	У _{оп.}	У _р по уравнению (38)
н-Бутиламин	0,1	2	5,6	1,41	1,2
	0,5	5	14,0	1,5	1,42
	1,0	6	16,8	1,72	1,52
Ди-н-бутиламин	0,25	12	33,6	2,23	2,30
	0,5	15,6	40,1	3,20	3,04
	1,0	20	56	4,56	4,05
Три-н-бутиламин	0,1	18,6	47	7	3,5
	0,25	41	112	14,7—20*	16,5
	0,5	44,5	125	14,2—25*	22

Примечание: Эффективность ингибиторов вычислялась из весовой потерь; цифры обозначенные * отвечают эффективности ингибиторов, вычисленной из катодных поляризационных кривых.

Таблица 20

Влияние некоторых четвертичных солей пиридиновых оснований на стационарный потенциал и коррозию железа в 6 н. H₂SO₄ при 20, 40, 60 и 80° C [45]

Соединение	Концент-рация, моль/л	20° C		40° C		60° C		80° C	
		+Δε _{с,оп.} , мв	У _р по уравнению (38)	+Δε _{с,оп.} , мв	У _р по уравнению (38)	+Δε _{с,оп.} , мв	У _р по уравнению (38)	+Δε _{с,оп.} , мв	У _р по уравнению (38)
Хлоридат N-пиридиния	0,000256	3	1,2	7	1,4	5	1,4	5	1,3
	0,00064	5	1,3	10	1,7	6	1,5	6	1,4
	0,0016	7	1,5	11	1,8	9	1,7	8	1,6
	0,004	12	1,9	13	2,1	10	1,9	9	1,7
N-пропилпиридиний-хлорид (ППХ)	0,000256	3	1,2	1	1,0	1	1,0	1	1,06
	0,00064	8	1,6	4	1,2	5	1,3	1	1,06
	0,0016	30	6,0	9	1,7	6	1,3	1	1,06
	0,004	32	6,4	29	4,9	6	1,5	3	1,19
N-гексилпиридиний-хлорид (ГПХ)	0,000256	3	1,2	33	6,2	19	2,5	8	1,6
	0,00064	25	4,2	6	1,4	5	1,4	11	1,8
	0,0016	36	7,8	13	2,04	15	2,6	23	3,7
	0,004	66	24,6	24	3,7	30	7,1	33	6,6
N-децилпиридиний-хлорид (ДПХ)	0,000256	28	4,8	57	11,2	47	9,7	49	17
	0,00064	49	16,6	21	22,9	23	21	21	18,1
	0,0016	59	29,5	44	44,5	32	24,6	29	24,6
	0,004	85	132	65	46,8	44	28	48	16
	0,01	166	150	70	46,8	59	47,9	58	28,2

Соединение	Концентрация C , моль/л	20°С			40°С			60°С			80°С		
		+Δ $c_{с.оп.}$	Ур по уравнению (38)	Уоп	+Δ $c_{с.оп.}$	Ур по уравнению (38)	Уоп	+Δ $c_{с.оп.}$	Ур по уравнению (38)	Уоп	+Δ $c_{с.оп.}$	Ур по уравнению (38)	Уоп
N-тетрапиридиний-хлорид (ТПХ)	0,000256	26	4,5	8,5	18,6	19,1	38	12,0	14,1	36	7,9	8,2	
	0,00064	39	9,3	9,7	20,9	24,2	46	20,2	20,6	41	10,4	9,9	
	0,0016	47	14,8	12,9	25,7	33,6	49	24,5	24,4	45	13,5	12,2	
	0,004	53	20,8	19,6	44,7	46,9	59	46,7	44,2	59	30,3	33,6	
	0,01	56	24,5	24,4	58,9	67,4	62	57,5	55,3	69	53,7	61,3	
N-пропил-3-оксипиридинийхлорид (ПЗОПХ)	0,000256	—	—	—	1,3	1,3	—	—	—	—	—	—	
	0,00064	7	1,5	—	1,38	1,4	—	—	—	—	—	—	
	0,0016	12	2,0	2,4	1,5	1,7	—	—	—	—	—	—	
	0,004	18	2,9	3,1	2,1	2,1	—	—	—	—	—	—	
	0,01	18	2,9	3,1	2,1	2,3	—	—	—	—	—	—	
N-децил-3-оксипиридинийхлорид (ДЗОПХ)	0,000256	28	4,9	5,0	4,2	4,5	18	3,2	3,3	17	2,7	4,4	
	0,00064	53	20,9	21	8,5	9	29	6,6	6,7	28	5,0	5,4	
	0,0016	67	45,7	46	26	31	52	30,2	31,5	47	14,8	13,5	
	0,004	81	103	100	77,6	77,4	62	59	62	67	47,8	47,5	
	0,01	94	174	174	218,8	230	72	110,7	110	82	112	90—130	
N-цетил-3-оксипиридинийхлорид (ЦЗОПХ)	0,000256	—	—	6,8	—	5,1	—	—	17,2	—	—	21	
	0,00064	—	—	15,0	—	10,5	—	—	31,15	—	—	25	
	0,0016	—	—	20,0	—	12,7	—	—	37,0	—	—	34	
	0,004	—	—	24,8	—	23,0	—	—	45,0	—	—	45	
	0,01	—	—	54,4	—	75,0	—	—	116,0	—	—	90	

Таблица 21

Влияние некоторых четвертичных солей пиридиновых оснований на стационарный потенциал и коррозию железа в 1 н. H₂SO₄ при 20, 40, 60 и 80°С [45]

Соединение	Концентрация C , моль/л	20°С			40°С			60°С			80°С		
		+Δ $c_{с.оп.}$	Ур по уравнению (38)	Уоп	+Δ $c_{с.оп.}$	Ур по уравнению (38)	Уоп	+Δ $c_{с.оп.}$	Ур по уравнению (38)	Уоп	+Δ $c_{с.оп.}$	Ур по уравнению (38)	Уоп
ПХ	0,000256	6	1,4	1,9	2,2	1,2	1,2	6	1,3	1,6	4	1,2	1,1
	0,00064	7	1,5	1,4	1,3	1,2	1,2	8	1,4	1,3	5	1,3	1,1
	0,0016	12	2,1	2,5	1,38	1,3	1,3	7	1,4	1,2	5	1,3	1,13
	0,004	17	2,8	3,2	1,5	1,4	1,4	—	—	—	7	1,4	1,2
	0,01	22	3,7	4,6	1,7	1,8	1,8	9	1,6	1,5	8	1,58	1,6
ППХ	0,000256	3	1,2	1,2	1,0	1,1	1	1,0	1,0	1,0	1	1,06	1,0
	0,00064	8	1,6	1,8	1,2	1,2	5	1,26	1,2	1,1	1	1,06	1,0
	0,0016	30	6,0	5,3	1,7	2,1	6	1,3	1,3	1	1,06	1,0	1,2
	0,004	32	6,4	6,5	4,9	4,8	9	1,5	1,7	3	1,19	1,2	2,0
	0,01	39	10,2	11,9	6,2	6,9	29	2,5	2,8	8	2,0	2,0	2,0
ГПХ	0,000256	13	2,2	2,3	3,0	2,8	25	3,3	3,1	12	1,9	1,6	
	0,00064	16	2,6	3,1	3,7	3,4	27	3,7	3,16	17	2,7	2,6	
	0,0016	21	3,5	4,6	4,3	4,2	31	4,6	4,2	25	4,2	4,1	
	0,004	26	3,8	5,9	5,5	5,0	39	6,6	6,3	31	5,8	5,4	
	0,01	33	7,2	10,1	8,1	8,0	41	7,4	6,9	41	10,6	10,8	
ДПХ	0,000256	8	1,6	1,6	2,6	2,8	17	2,6	2,8	16	1,9	2,3	
	0,00064	33	2,2	2,7	2,7	2,9	19	2,5	2,3	18	2,8	2,5	
	0,0016	17	2,8	3,0	3,1	3,1	23	3,0	2,8	23	3,8	3,7	
	0,004	36	8,7	8,1	7,6	7,11	28	3,9	3,7	30	5,6	5,4	
	0,01	58	32,4	14,6	21,9	15,5	43	8,1	8,8	35	7,6	10,3	

Соединение	Концентрация C , моль/л	20°		40°		60°		80°	
		$\Delta\epsilon_c$, мВ	$\Delta\zeta$ по уравнению (38)	$\Delta\epsilon_c$, мВ	$\Delta\zeta$ по уравнению (38)	$\Delta\epsilon_c$, мВ	$\Delta\zeta$ по уравнению (38)	$\Delta\epsilon_c$, мВ	$\Delta\zeta$ по уравнению (38)
ППХ	0,000256	26	4,7	4,2	30	30	4,5	29	5,2
	0,00064	28	5,3	4,4	32	36	5,2	31	5,8
	0,0016	34	7,5	6,8	38	40	7,6	33	6,6
	0,004	42	12,3	7,5	47	49	11,1	42	11,2
	0,01	46	15,5	9,8	61	59	14,0	52	19,9
ПЗОПХ	0,000256	3	1,2	1,4	1	—	1,1	—10	0,6
	0,00064	7	1,5	1,5	6	—	1,1	—5	0,75
	0,0016	9	1,7	2,5	7	5	1,2	—2	0,89
	0,004	13	2,2	2,5	11	6	1,3	1	1,06
	0,01	18	3,0	6,2	24	11	3,8	3	1,2
ДЗОПХ	0,000256	21	3,3	3,1	17	17	2,4	13	2,1
	0,00064	32	6,4	6,8	29	25	4,9	17	2,7
	0,0016	42	11,6	10,2	40	45	8,4	29	5,4
	0,004	74	75	13,9	54	52	11,9	39	10,2
	0,01	76	85	15,5	64	63	14,8	54	21
ЦЗОПХ	0,000256	—	—	1,5	—	—	1,3	—	6,4
	0,00064	—	—	1,8	—	—	2,7	—	7,6
	0,0016	—	—	2,3	—	—	3,2	—	10,3
	0,004	—	—	4,0	—	—	5,9	—	13,9
	0,01	—	—	10,6	—	—	19,0	—	28,3

Таблица 22

Влияние некоторых азотсодержащих соединений на стационарный потенциал и скорость коррозии цинка марки ЦО в 1 н. H_2SO_4 (20°) по [45]

Соединение	Концентрация, моль/л	$+\Delta\epsilon_c$, мВ	$+\Delta\zeta$, мВ по уравнению (37)	$\gamma_{оп}$	γ_p по уравнению (38)	
Пиридин	0,0607	+8	+13,6	1,27	1,56	
	0,101	+9	+15,3	1,60	1,66	
	0,280	+17	+29	2,50	2,44	
	0,419	+25	+42,5	3,80	3,80	
	0,588	+31	+52,3	5,0	5,40	
ГПХ	0,00064	+7,0	+11,9	1,30	1,4	
	0,0016	+9,0	+15,3	1,70	1,63	
	0,004	+14,0	+24	2,00	2,1	
	0,01	+21,0	+35,9	2,70	3,1	
	0,04	+25,0	+42,5	3,55	3,85	
ЦПХ	0,000256	+29	+49,5	5,0	4,8	
	0,00064	+42	+71,6	12,6	9,6	
	0,0016	+58	+98,8	25,0	24,0	
	0,004	+61	+104	27,5	27,0	
	0,01	+63	+107	31,6	29,5	
ДПХ	0,00064	+31	+52,5	2,5	5,2	
	0,0016	+40	+68,0	5	8,0	
	0,004	+62	+105	25	28	
	0,01	+79	+135	75	71	
	0,00064	+40	+68,0	7,5	8,8	
ДЗОПХ	0,0016	+73	+124	52	52,5	
	0,004	+80	+136	80	76	
	0,01	+82	+140	80—100	80	
	КПИ—3	3 г/л	+59	—	32	29,5
	КПИ—7	3 г/л	+64	—	35	33
КПИ—9	1,5 г/л	+70	—	40	43	
	3 г/л	+81	—	80—100	80	

Уравнение (38) позволяет рассчитывать величину коэффициента торможения γ_p , если известно значение $\Delta\zeta$ и степень заполнения поверхности θ .

Непосредственное определение этих величин для твердых металлов связано со значительными трудностями. Простой перенос данных, полученных на ртути, на другие металлы в ряде случаев оказывается невозможным. Однако в известных пределах использование уравнения (37) позволяет [64, 129] рассчитать величину $\Delta\zeta$ из смещения стационарного потенциала корродирующего металла в присутствии ингибиторов. Возможность таких расчетов подтверждается явно выраженной зависимостью (как по знаку, так и по величине) между значениями $\Delta\zeta$, рассчитанными для некоторых твердых металлов по уравнению (37) и определенными для ртути из смещения максимума электрокапиллярных кривых (рис. 53, 54).

Таким образом, рассчитав по (37) значение $\Delta\zeta$, можно по уравнению (38) оценить ту долю торможения коррозии, которая связана с адсорбционным потенциалом, и, сопоставив ее величину с опытным коэффициентом торможения ($\gamma_{оп.}$), найти замедление, обязанное собственно экранированию поверхности. Результаты таких расчетов приведены в

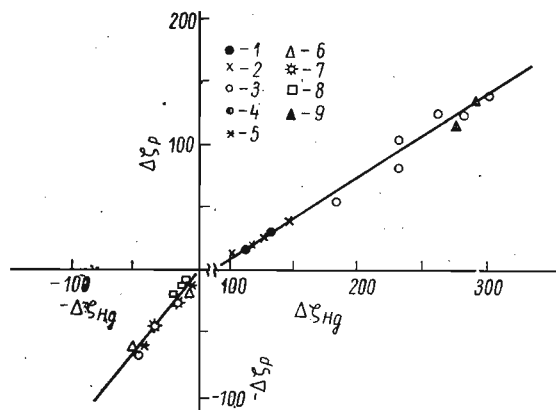


Рис. 53. Зависимость между величинами $\Delta\xi$ -потенциала, вычисленными по уравнению (37) для цинка в 1 н. H_2SO_4 при 20°C в присутствии 1-пиридина, 2-N-гексилпиридинийхлорида, 3-N-децилпиридинийхлорида, 4-N-децил-3-оксипиридинийхлорида, 5-KCl, 6-KBr, 7-KJ, 8— для кадмия в 6 н. H_2SO_4 при 20°C в присутствии монометилалтиомочевины, 9— для железа в 1 н. H_2SO_4 при 20°C в присутствии N-децил-3-оксипиридинийхлорида и определенными в тех же растворах для ртути из смещения $\epsilon_{q=0}$ [63].

табл. 17—22. Зависимости $\gamma_{оп.}$ и $\gamma_{р.}$ от соответствующих значений $\Delta\zeta$ -потенциала представлены на рис. 55—56. Величины тафелевских наклонов катодных и анодных поляризационных кривых, использованные при этих расчетах, приведены в табл. 23.

Из представленных данных следует, что для ряда исследованных азотсодержащих соединений опытные величины коэффициентов торможения коррозии железа и цинка марки ЦО хорошо совпадают с расчетными, определенными в предположении $\theta=0$, $f_1(c)=f_1'(c)$, $f_2(c)=f_2'(c)$ и $k_1'=k_1$, $k_2'=k_2$. Это подтверждает высказанное ранее предположение о том, что торможение кислотной коррозии металлов, протекающей в

Величина наклонов катодных (ϵ_k) и анодных (ϵ_a) поляризационных кривых для железа, цинка и кадмия в растворах HCl и H_2SO_4

Температура, °C	1 н. H_2SO_4 [45]		6 н. H_2SO_4 [45], [26]				6 н. HCl [64]			
	Fe		Zn		Fe		Cd		Fe	
	ϵ_k	ϵ_a	ϵ_k	ϵ_a	ϵ_k	ϵ_a	ϵ_k	ϵ_a	ϵ_k	ϵ_a
20	0,116	0,04	0,12	0,03	0,116	0,036	0,12	0,03	0,11	0,06
40	0,124	0,04	—	—	0,124	0,04	—	—	—	—
60	0,132	0,04	—	—	0,136	0,06	—	—	—	—
80	0,140	0,06	—	—	0,140	0,06	—	—	—	—

условиях преимущественной водородной деполаризации, большинством пиридиновых и анилиновых производных происходит по энергетическому механизму за счет создания положительного адсорбционного скачка потенциала.

Механизм действия этих ингибиторов существенно изменяется при введении в содержащие их растворы ионов Cl^- .

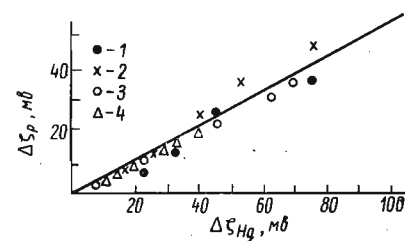


Рис. 54. Зависимость между величинами $\Delta\xi$ -потенциала, вычисленными по уравнению (37) для железа в 1 н. H_2SO_4 при 20°C в присутствии 1-пиридина, 2-2-пиколина, 3-2,4,6-коллина и 4-4-этилпиридина и определенными в тех же растворах для ртути из смещения максимума электрокапиллярных кривых. Расчеты по уравнению (37) проводились по данным [64], величины смещения максимума электрокапиллярных кривых — по данным [63].

Br^- и J^- . Сами по себе галогенид-ионы очень слабо тормозят кислотную коррозию металлов, а в ряде случаев даже несколько стимулируют ее [37, 38, 112]. Их добавки в растворы некоторых пиридиновых производных (например, ДЗОПХ, ДПХ) приводят, однако к значительному увеличению ингибирующего действия этих соединений. Такой эффект вряд ли может быть обусловлен изменением заряда поверхности корродирующего металла, поскольку смещение ϕ -потенциалов металлов не приводит к существенному изменению адсорбции ДЗОПХ и ДПХ [48].

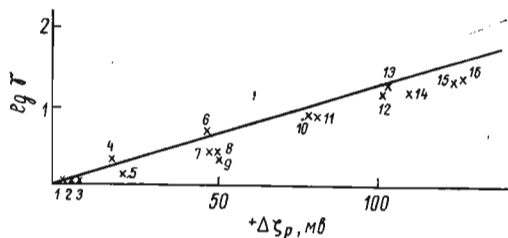


Рис. 55. Зависимость между величинами $\lg \gamma$ коррозии малоуглеродистой стали в 1 н. H_2SO_4 ($20^\circ C$) и значениями $\Delta \xi_p$, определенными по уравнению (37). Сплошная линия — расчет $\lg \gamma$ по уравнению (38) в предположении $\theta=0$. Точки — экспериментальные данные для:

1 — насыщенного раствора фенол- β -нафтиламины, 2 — $6,3 \cdot 10^{-3}$ моль/л анилина, 3 — $6,3 \cdot 10^{-3}$ моль/л пиридина, 4 — насыщенного раствора акридина, 5 — $6,3 \cdot 10^{-3}$ моль/л фенолдиамина, 6 — насыщенного раствора водорастворимых сульфатов нефти, 7 — $6,3 \cdot 10^{-3}$ моль/л хинолина, 8 — насыщенного раствора β -нафтиламина, 9 — $6,3 \cdot 10^{-3}$ моль/л диэтиламина, 10 — насыщенного раствора эуфлавина, 11 — насыщенного раствора акрифлавина, 12 — $6,3 \cdot 10^{-3}$ моль/л бромидхинолина, 13 — насыщенного раствора акридина красного, 14 — $6,3 \cdot 10^{-3}$ моль/л диметилхинолина, 15 — $6,3 \cdot 10^{-3}$ моль/л β -нафтохинолина. [128]

В то же время результаты электрокапиллярных измерений свидетельствуют (рис. 10) о значительном увеличении адсорбируемости этих соединений в присутствии галогенид-ионов. Так, если для ДЗОПХ величина θ в области малых концентраций добавки ($c < 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л) при φ от $+0,22$ до $-0,25$ в на ртути не превышает $0,3-0,4$, то для смеси

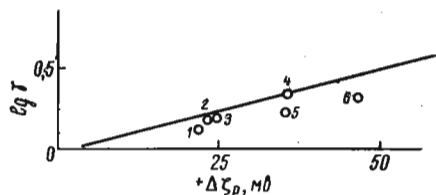


Рис. 56. Зависимость между величинами $\lg \gamma$ коррозии железа в 1 н. HCl при $20^\circ C$ и значениями $\Delta \xi$ -потенциала, определенными по формуле (37) из смещения ξ_c -потенциала железа (по данным [134]). Сплошная линия — расчет $\lg \gamma$ по уравнению (38) при $\theta=0$. Точки — экспериментальные данные для:

1 — N -метиланилина, 2 — N -этиламина, 3 — m -толуидина, 4 — N -диэтиламина, 5 — анилина, 6 — o -толуидина при концентрации добавок $0,2$ моль/л.

ДЗОПХ+KJ ($4,8$ г/л) она близка к единице. Среднее значение предельной адсорбции добавки $\Gamma_{\infty,оп}$ оказывается при этом равным $3,6 \cdot 10^{-10}$ моль/см², что, в соответствии с моделями Стюарта—Бриггса, отвечает наиболее плотной упаковке адсорбционного слоя (табл. 5)

Увеличение адсорбции органических катионов и образование плотноупакованных адсорбционных пленок, наблюдаемые в присутствии галогенид-ионов, вызваны, вероятно, изменением характера взаимодействия между адсорбируемыми частицами ингибиторов, происходящим при внедрении галогенид-ионов в поверхностный слой добавки. Действительно, в отличие от одних органических катионов, для указанных смесей соединений изотермы адсорбции имеют S-образную форму (рис. 29), величины постоянной a уравнения (15) оказываются значительно большими нуля ($a \approx 2-2,5$) и силы ван-дер-ваальсова и кулоновского (между органическими катионами и галогенид-ионами) притяжения преобладают над силами кулоновского отталкивания [39].

Поскольку в присутствии рассматриваемых смесей на поверхности электродов образуются плотноупакованные адсорбционные пленки с высокими значениями θ , следовало ожидать, что их защитное действие будет в существенной мере определяться эффектом механической блокировки поверхности. Это подтверждается результатами коррозионных измерений, проведенных с железом, цинком и кадмием в растворах неорганических кислот [39]. Опытные величины коэффициентов торможения таких смесей обычно (табл. 24) оказываются значительно большими расчетных, вычисленных в предположении $\theta=0$. Это, согласно уравнению (38), свидетельствует о существенном вкладе эффектов механической блокировки в рассматриваемые процессы ингибирования. Степень покрытия поверхности θ , рассчитанная для железа, цинка и кадмия по уравнению (38), достигает при этом $0,92-0,97$, что находится в хорошем соответствии и с аналогичными величинами, полученными на ртути. Следует отметить, однако, что в ряде случаев фактическая величина степени заполнения поверхности корродирующих металлов может быть заметно меньше расчетной, поскольку уравнение (38) не учитывает возможное изменение констант скоростей реакций k_1 и k_2 , а также величин b_K и b_a .

В условиях коррозии металлов со смешанной водородно-кислородной деполяризацией величины $\gamma_{оп}$, определенные в присутствии органических добавок, оказываются обычно [64, 129] меньшими расчетных, определенных на основании уравнений (37) и (38). В этом случае катодный процесс слагается из двух частных реакций — реакции выделения водорода и реакции восстановления кислорода. Влияние ингибиторов на каждую из них различно и общая скорость катодного процесса в их присутствии подчиняется уравнению:

$$i'_K = i'_{H_2} + i'_{O_2} = zFk'_2 f'_2(c) (1-\theta) \exp \left[2,3 \left(\frac{\xi' - \xi'_c}{b_K} - \frac{\xi'}{b_o} \right) \right] + i'_{a,O_2} f (1-\theta), \quad (39)$$

Таблица 24

Влияние смесей четвертичных пиридиновых оснований с галогенидами калия на коррозию цинка, железа и кадмия в растворах серной кислоты

Металл, среда	$+\Delta E_c, \text{ мВ}$	γ_p по уравнению (38) при $\theta=0$	$\gamma_{оп.}$	θ по уравнению (38)
Zn, 1 н. H ₂ SO ₄ , 20° C				
0,00064 моль/л ДЗОПХ + 4,8 г/л KBr	+70	45	62	0,27
0,0016 моль/л ДЗОПХ + 4,8 г/л KBr	+79	71	97	0,26
0,004 моль/л ДЗОПХ + 4,8 г/л KBr	+80	76	110	0,31
0,00026 моль/л ДЗОПХ + 4,8 г/л KJ	+50	15	250	0,94
0,00064 моль/л ДЗОПХ + 4,8 г/л KJ	+50	15	326	0,956
0,0016 моль/л ДЗОПХ + 4,8 г/л KJ	+50	15	400	0,965
0,004 моль/л ДЗОПХ + 4,8 г/л KJ	+50	15	1100	0,986
0,01 моль/л ДЗОПХ + 4,8 г/л KJ	+50	15	1100	0,986
0,0037 моль/л ДЗОПХ + 1 г/л KJ	+44	10,5	1100	0,991
0,0037 моль/л ДПХ + 1 г/л KJ	+62	28,2	2300	0,988
Zn, 1 н. H ₂ SO ₄ , 40° C				
0,0037 моль/л ДПХ + 1 г/л KJ	+30	8,5	1100	0,992
Zn, 6 н. H ₂ SO ₄ , 20° C				
0,0037 моль/л ДЗОПХ + 1 г/л KJ	+24	3,6	3500	0,999
0,0037 моль/л ДПХ + 1 г/л KJ	+14	2,1	8000	0,999
Fe, 1 н. H ₂ SO ₄ , 20° C				
0,0037 моль/л ДЗОПХ + 2,4 г/л KJ	+29	5,6	72	0,922
0,0037 моль/л ДЗОПХ + 1 г/л KJ	+23	4,0	61	0,934
Fe, 6 н. H ₂ SO ₄ , 20° C				
0,0007 моль/л ДЗОПХ + 2 г/л KJ	+39	9,3	220	0,958
0,0037 моль/л ДЗОПХ + 1 г/л KJ	+48	15,0	290	0,948
0,0037 моль/л ДПХ + 1 г/л KJ	+27	4,7	180	0,974
Fe, 6 н. H ₂ SO ₄ , 40° C				
0,007 моль/л ДЗОПХ + 2 г/л KJ	+21	3,1	122	0,97
0,0037 моль/л ДЗОПХ + 1 г/л KJ	+52	18,5	250	0,926
Fe, 6 н. H ₂ SO ₄ , 80° C				
0,0037 моль/л ДЗОПХ + 1 г/л KJ	+41	10,4	800	0,987
Cd, 6 н. H ₂ SO ₄ , 20° C				
0,0037 моль/л ДЗОПХ + 1 г/л KJ	+3	1,1	42	0,973

более сложному, чем уравнения (25) и (32). Величины стационарного потенциала и скорости коррозии выражаются при этом также более сложными формулами и изменения их в присутствии ингибиторов отличаются от описанных

уравнениями (37) и (38). Скорость реакции восстановления кислорода, согласно уравнению (39), значительно меньше меняется в присутствии ингибитора, чем скорость выделения водорода. Величина стационарного потенциала, измеренная в условиях диффузионного контроля, напротив, является более чувствительной к присутствию ингибитора, чем соответствующее значение, определенное по уравнению (37). Это, вероятно, и приводит к расхождению между опытными коэффициентами торможения и расчетными, определенными по уравнениям (37) и (38). Действительно, при снижении роли кислородной деполяризации и проведении опытов или в водородной атмосфере, или при высоких температурах и концентрациях кислоты (что понижает растворимость кислорода) наблюдается удовлетворительное совпадение между опытными и расчетными [45] коэффициентами торможения (табл. 25)

Таблица 25

Влияние некоторых органических соединений на стационарный потенциал и скорость коррозии кадмия в 6 н. H₂SO₄ (20°) в воздушной и водородной атмосфере [26]

Соединение	Концентрация с, моль/л	$+\Delta E_{c, оп.}, \text{ мВ}$	$+\Delta \zeta$ по уравнению (37), мВ	$\gamma_{оп.}$ в воздушной атмосфере	$\gamma_{оп.}$ в водородной атмосфере	γ_p по уравнению (38) при $\theta=0$
2-(3'-фенилпропил)-пиридин	0,0064	5	8,5	0,10	1,20	1,28
	0,016	5,4	9,2	1,20	1,37	1,33
	0,04	9	15	1,20	1,48	1,62
	0,05	13	22	1,30	1,67	2
n-пропиловый спирт	0,5	6	10	0,1	1,38	1,33
	1,0	14	24	1,7	2,0	1,9
N-децил-3-окси-пиридиний-хлорид	0,1	50	85	2	—	12,8

В присутствии кислорода опытные величины коэффициентов торможения, измеренные для ряда пиридиновых и анилиновых производных, оказываются примерно в 2—3 раза меньшими соответствующих величин, определенных в условиях преимущественной водородной деполяризации. Аналогичные результаты были получены и для некоторых других органических ингибиторов, ведущих себя подобно поверхностно-активным катионам [132]. Так, например, было найдено, что после открытия доступа воздуха к растворам соляной кислоты, предварительно освобожденным от кислорода, эффективность соединений И-1-А и катапина, как ингибиторов коррозии железа, снижается в 2—6 раз [38]. Увеличение скорости вращения электрода, приводящее к постепенному переходу от водородной к кислородной деполяризации, также

сильно снижает защитные свойства катионоактивных ингибиторов кислотной коррозии железа [113].

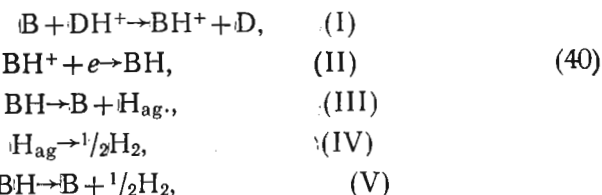
Приведенные результаты указывают на то, что соединения пиридинового и анилинового рядов в значительной степени тормозят скорость выделения водорода, но не оказывают заметного влияния на скорость восстановления кислорода. Такую избирательность ингибирующего действия добавок можно понять, если учесть, что адсорбция рассматриваемых соединений приводит к возникновению значительного положительного адсорбционного скачка потенциала, но не обеспечивает высокой степени покрытия поверхности корродирующего металла. Устанавливающийся в их присутствии положительный адсорбционный скачок потенциала является эффективным барьером для разряда ионов гидроксония, не оказывая заметного влияния на скорость диффузии кислорода, определяемую лишь величиной θ .

Соединения пиридинового и анилинового рядов могут быть названы поэтому ингибиторами катодного выделения водорода. В их присутствии обычно возрастает доля кислородной деполяризации в общем процессе коррозии металлов [63]. Это явление оказывается особенно важным в связи с процессом наводороживания. Действительно, увеличение доли кислородной деполяризации и уменьшение водородной может привести [133] к резкому уменьшению поверхностной концентрации адатомов водорода как за счет меньшей скорости их образования, так и за счет их удаления по химической реакции $H + O_2 \rightarrow HO_2$, то есть к изменению величины $f_1(c)$ уравнения (25). В результате этого может наблюдаться торможение скорости диффузии водорода через металл, не эквивалентное уменьшению скорости коррозии. Именно таким действием обладает ингибитор КПИ-1, в присутствии 1—2 г/л которого скорость диффузии водорода через железную мембрану в 1 н. H_2SO_4 уменьшается более чем в 250 раз, в то время как коэффициент торможения в тех же условиях не превышает 16—20 [133].

5.4. Поверхностная протонизация и ее роль в процессах ингибирования кислотной коррозии металлов

Каталитическое выделение водорода в присутствии органических соединений исследовалось в работах Гейровского [123], Антропова [93], Штакельберга [126], Майрановского [127] и некоторых других авторов [124—125]. Наиболее подробно эта проблема была рассмотрена в работах Майрановского, который, разделив каталитические токи на 2 вида: поверхностные и объемные, — показал преобладающую роль первых в процессах протонизации. Согласно данным [127], реакции, связанные с процессами каталитического выделения

водорода, могут быть представлены в виде следующей схемы:



где B — органическое соединение с неподеленной парой электронов, например, пиридин или анилин; BH^+ — сопряженная с ним кислота (в представлении Бренстеда), например, органический катион пиридиния или анилинния; DH^+ — донор протонов (ион гидроксония H_3O^+ в растворах кислот).

Как уже отмечалось, эффекты каталитического выделения водорода наблюдаются для металлов, для которых замедленной является разряд ионов гидроксония и энергия активации этого процесса велика. Если же выделение водорода определяется рекомбинацией водородных атомов или разряд протекает замедленно, но перенапряжение мало, эти явления обычно не имеют места.

Процессы каталитического выделения водорода значительно уменьшают ингибирующее действие добавок или даже превращают их в стимуляторы коррозии [25, 26]. Это приводит к тому, что такие соединения (например, протонированные катионы пиридиновых и анилиновых производных) являются гораздо менее эффективными ингибиторами коррозии металлов, чем следовало ожидать, исходя из их поверхностно-активных свойств. Так, например, величины $const$, уравнений (21) и (22) при ингибировании коррозии цинка некоторыми пиридиновыми и анилиновыми производными оказываются значительно меньшими соответствующих величин, полученных для железа (табл. 10—11). Это свидетельствует о том, что в условиях примерно одинаковой адсорбции указанные соединения в меньшей степени защищают от кислотной коррозии цинк, чем железо, на котором каталитические эффекты отсутствуют. Их можно, однако, превратить в эффективные ингибиторы кислотной коррозии цинка, если исключить возможность участия в реакциях поверхностной протонизации. Последнее может быть достигнуто путем кватернизации атомов азота углеводородными радикалами. В присутствии таких соединений (например, ДПХ, ЦПХ, ингибиторов КПИ-1, КПИ-3, КПИ-7, КПИ-9), как и ожидалось достигается высокая степень защиты (вплоть до 99%) корродирующего цинка [63].

Уменьшение ингибирующего действия добавок вследствие процессов каталитического выделения водорода приводит к

тому, что опытные величины коэффициентов торможения коррозии цинка и кадмия, определенные в присутствии таких соединений [63], оказываются меньше вычисленных по формулам (37) и (38). Эти формулы должны быть, следовательно, преобразованы с учетом реакций каталитического выделения водорода и природы замедленной стадии, определяющей ее скорость.

Если замедленной стадией процесса протонизации является реакция разряда комплекса ВН^+ (40.II), то скорость катодного выделения водорода в присутствии органических добавок может быть представлена уравнением:

$$i_{\text{H}_2}'' = Fk_2'f_2'(c) \exp \left[2,3 \left(\frac{\zeta' - e_c}{b_k} - \frac{\zeta'}{b_0} \right) \right] (1 - \theta) + k_3 \theta_{\text{ВН}^+} \exp \left[2,3 \frac{\zeta' - e_c}{b_k} \right], \quad (41)$$

где k_3 — константа скорости реакции (40.II), а $\theta_{\text{ВН}^+}$ — часть поверхности, занятая протонированным комплексом. Далее, если принять, что $k_2' = k_1$, $f_2'(c) = f_2(c) = c_{\text{H}_3\text{O}^+}$, то выражения для величин Δe_c и $\lg \gamma_{\text{H}_2}$ будут иметь следующий вид:

$$\Delta e_c = \Delta \zeta + \frac{b_k b_a}{b_k + b_a} \lg \left[\frac{k_3 \theta_{\text{ВН}^+}}{k_2 c_{\text{H}_3\text{O}^+} (1 - \theta)} \exp \left(2,3 \frac{\zeta}{b_0} \right) + \exp \left(-2,3 \frac{\Delta \zeta'}{b_0} \right) \right], \quad (42)$$

$$\lg \gamma_{\text{H}_2} = -\frac{b_k}{b_k + b_a} \lg \left[\frac{k_3 \theta_{\text{ВН}^+}}{k_2 c_{\text{H}_3\text{O}^+} (1 - \theta)} \exp \left(2,3 \frac{\zeta}{b_0} \right) + \exp \left(-2,3 \frac{\Delta \zeta'}{b_0} \right) \right] - \lg (1 - \theta), \quad (43)$$

причем k_3 , согласно представлениям Бренстеда, может быть принята пропорциональной K_a^α , где K_a — константа кислотной диссоциации органического соединения, а $\alpha \approx 0,5$.

Если замедленной стадией является поверхностная реакция взаимодействия добавок с ионами гидроксония (40.I), при тех же допущениях скорость катодного выделения водорода в присутствии таких органических соединений может быть выражена уравнением:

$$i_{\text{H}_2}''' = k_2 (1 - \theta) c_{\text{H}_3\text{O}^+} \exp \left[2,3 \left(\frac{\zeta' - e_c}{b_k} - \frac{\zeta'}{b_0} \right) \right] + k_4 \theta_{\text{В}} c_{\text{H}_3\text{O}^+} \exp \left(-2,3 \frac{\zeta'}{b_0} \right), \quad (44)$$

где k_4 — представляет собой константу скорости поверхностной реакции (40.I), величина которой обратно пропорциональна значениям K_a соединений; а $\theta_{\text{В}}$ — часть поверхности, занятая молекулой В.

Соответственно, величины Δe_c и $\lg \gamma_{\text{H}_2}$ могут быть представлены следующим образом:

$$\Delta e_c = \Delta \zeta - \frac{b_a \zeta'}{b_0} + \frac{b_a b_k}{b_0 (b_a + b_k)} \zeta + \frac{b_a^2}{b_a + b_k} \lg c_{\text{H}_3\text{O}^+} - \frac{b_a b_k}{b_a - b_k} \lg \frac{k_1}{k_2} + b_a \lg \frac{k_4 \theta_{\text{В}} + k_2 (1 - \theta) \exp \left[2,3 \frac{\zeta' - e_c}{b_k} \right]}{k_1 (1 - \theta)} \quad (45)$$

$$\lg \gamma_{\text{H}_2} = \lg k_1 + \frac{b_a}{b_a + b_k} \lg k_2 - \frac{b_k}{b_a + b_k} \lg c_{\text{H}_3\text{O}^+} + \frac{b_a \zeta + b_k \Delta \zeta'}{b_0 (b_a + b_k)} - \lg \left\{ k_4 \theta_{\text{В}} + k_2 (1 - \theta) \exp \left[\frac{2,3 (\zeta' - e_c)}{b_k} \right] \right\}. \quad (46)$$

Из приведенных формул следует, что ингибирующее действие добавок, участвующих в процессах поверхностной протонизации, должно определяться как природой корродирующего металла, так и адсорбционными и кислотно-основными свойствами добавок.

Так, в присутствии большинства ароматических аминов процесс катодного выделения водорода лимитируется [124] скоростью реакции (40.II). Тогда, согласно уравнению (43), при одинаковых условиях адсорбции ингибирующее действие таких соединений должно быть тем большим, чем меньше их значения K_a . Это находится в соответствии с опытными данными, по которым const_s уравнения (21), вычисленная для цинка в присутствии ряда ароматических аминов, линейно увеличивается с увеличением величин pK_a соединений (рис. 57). Напротив, если замедленной является химическая реакция (40.I), протекающая на поверхности электрода, ингибирующее действие добавок согласно уравнению (46) при той же поверхностной активности должно быть тем больше, чем больше их значения K_a . Это наблюдается при ингибировании кислотной коррозии цинка некоторыми пиридиновыми производными, в присутствии которых величина const_s уравнения (21) линейно увеличивается при уменьшении их значений pK_a (рис. 57).

Увеличение объемной концентрации органических соединений, как правило, приводит к росту значений ζ' и θ , и в согласии с уравнениями (43) и (46), к повышению ингибирующего действия добавок. В ряде случаев (рис. 31) действительно наблюдается закономерное увеличение γ с ростом значений c . С другой стороны, увеличение концентрации добавок может привести к усилению каталитических эффектов, поскольку при этом обычно наблюдается и возрастание вели-

чины $\theta_{\text{вн}}$. Последний случай, по-видимому, реализуется при кислотной коррозии кадмия, для которого (вследствие малых значений θ и ζ') стимулирующее действие добавок преобладает над ингибирующим и значения $\lg 1/\gamma$ в определенной об-

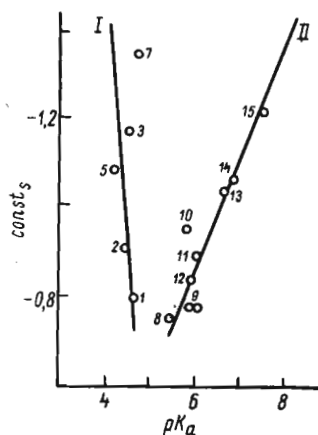


Рис. 57. Зависимости const_s уравнений (21) и (22) от величин pK_a соединений, вычисленные при ингибировании коррозии цинка в 1н. H_2SO_4 ароматическими аминами (I) и производными пиридинами (II). Обозначения на рисунке отвечают нумерации, принятой в табл. 11 [118].

ласти концентраций линейно увеличиваются с ростом значений $\lg c$ (рис. 32).

При переходе от металлов второй электрохимической группы к металлам первой группы, характеризующимся высокими значениями константы скорости реакции k_2 (низким водородным перенапряжением), уравнения (42) и (43) будут превращаться в уравнения (37) и (38) соответственно. Реакция каталитического выделения водорода в этом случае перестает играть какую-либо существенную роль и опытные величины коэффициентов торможения, как уже отмечалось, хорошо совпадают с расчетными, определенными по уравнениям (37) и (38).

Реакция протонизации представляет собой частный и наиболее простой случай химического превращения ингибитора в ходе коррозионного процесса. Известно, что частицы ингибитора могут претерпевать и более существенное изменение — подвергаться восстановлению, распаду на новые частицы, вступать в реакции полимеризации и т. д.

Адсорбционная активность и ингибирующая способность органических веществ могут существенно изменяться в результате таких превращений. Рассмотрение осложнений, связанных с химическими превращениями ингибиторов, не входит, однако, в задачу настоящего обзора, посвященного преимущественно адсорбционному поведению тех частиц, которые играют роль ингибиторов коррозии (химически стойкие

исходные органические вещества или конечные, стабильные продукты их превращения, обладающие свойствами ингибиторов).

ЛИТЕРАТУРА

1. Siverts, Lueg. «Z. anorgan. und allg. Chem.», 1923, 126, 193
2. Rhodes Kuhn, «Ind. Eng. Chem.», 1929, 21, 1066
3. Mann Ch., Lauer B., Hultin C. «Ind. Eng. Chem.», 1936, 28, 159
4. Hackerman N. и др. «Ind. Eng. Chem.», 1954, 46, 523, 46, 1481; 155, 47, 1773; «J. Phys. Chem.», 1957, 61, 1323
5. Adams R. J., Weisbecker H. L., Donald W. J. Mc. «J. Electrochem. Soc.», 1964, 111, 774
6. Nathan C. C. «Corrosion», 1956, 12, 161t
7. Дамаскин Б. Б., Петрий О. А., Батрако В. В. Адсорбция органических соединений на электродах. М., Изд-во «Наука», 1968
8. Антропов Л. И. «Тр. Ереванск. политехн. ин-та», 1946, 2, 97; Тр. совещания по электрохимии. Киев, 1949, 138; «Ж. физ. химии», 1951, 25, 1494
9. Frumkin A. N. «J. Phys. Chem.», 1939, 7, 552
10. Антропов Л. И. «Укр. хим. ж.», 1963, 29, 555
11. Антропов Л. И. Приведенная или ф-шкала потенциалов и ее использование при изучении кинетики электрохимических реакций. Л., Изд-во «Знание», 1965
12. Антропов Л. И. Химическая технология. Харьков, Изд-во ХГУ, 1971, 17, 75
13. Антропов Л. И. Сб. Ингибиторы коррозии. М., Профиздат, 1957, 2, 36; «Тр. Новочеркасск. политехн. ин-та», 1954, 25/39, 5; Тр. совещания по коррозии. М., 1956, 79
14. Antropov L. I. First Intern. Congress on Metallic Corrosion. London, Butterworth, 1962, 147 2, 36
15. Antropov L. I., Banerjee S. N. «J. Indian Chem. Soc.», 1958, 35, 531; 1959, 36, 451
16. Антропов Л. И., Григорьев В. П. «Ж. прикл. химии», 1958, 30, 731
17. Антропов Л. И. «Ж. физ. химии», 1963, 37, 965
18. Алцыбеева А., Левин С. Ингибиторы коррозии металлов. Л., Изд-во «Химия», 1968
19. Глейзер М. А. Дисс. канд. хим. наук. М., 1968
20. Антропов Л. И., Петренко А. Т. «Ж. прикл. химии», 1958, 31, 1849
21. Антропов Л. И., Вржосек Г. Г., Погребова И. С., Дремова Г. И., Чумаков Ю. И., Шкляная И. В. «Бюл. изобретений и товарных знаков», 1965, № 7
22. Антропов Л. И. и др. Тезисы докл. Всесоюз. научн. конф. «Пути развития и последние достижения в области прикладной электрохимии». Л. 1971, 176; Обз. информация. «Новые ингибиторы коррозии и их применение в промышленности», Киев, 1972
23. Лошкарев М. А., Ростовцева В. К., Аврунина А. М. Тр. Днепропетр. хим.-технол. ин-та. Вып. V. 1956, 135
24. Лошкарев М. А., Аврунина А. М. Тр. Днепропетр. хим.-технол. ин-та, Вып. VI. 1958, 12
25. Антропов Л. И., Погребова И. С. Сб. «Ингибиторы кислотной коррозии». Киев. 1965, с. 79
26. Антропов Л. И., Вржосек Г. Г., Погребова И. С., Уварова И. В. «Вестн. Киевск. политехн. ин-та, серия хим. машиностр. и технологии», 1968, № 5, 182
27. Антропов Л. И., Вржосек Г. Г., Панасенко В. Ф. Сб. «Ингибиторы кислотной коррозии». Киев, 1965, с. 23

28. Титова И. Е., Горбунова Т. А., Подлесняк Н. П. «Защита металлов», 1967, 3, 635
29. Indelli A., Paskardi G. «Gazz. chim. ital.», 1955, 83, 555
30. Gatos H. «Nature», 1958, 181, 1060
31. Blomgren E., Bockris J. O'M. «J. Phys. Chem.», 1959, 63, 1475
32. De C. P. «Nature», 1958, 180, 803
33. Montel G. «Corros. et anticorros.», 1963, 11, 420
34. Elze J., Fischer H. «J. Electrochem. Soc.», 1952, 99, 259; «Metalloberfläche», 1954, 8A, 177
35. Григорьев В. П., Антропов Л. И. «Тр. Новочерк. политехн. ин-та», 1958, 47/61, 115, 259
36. Путилова И. П., Балезин С. А., Баранник В. П. Ингибиторы коррозии металлов. М., 1958
37. Иофа З. А., Никифорова Ю. А., Батраков В. В. Тр. III Междунар. конгресса по коррозии металлов. Том II. М., 1966, с. 38
38. Иофа З. А., Ляховецкая Э. И., Шарифов К. «Докл. АН СССР», 1952, 84, 543
39. Антропов Л. И., Погребова И. С., Дремова Г. И. «Электрохимия», 1972, 8, 108
40. Иофа З. А. Тр. респ. конф. по влиянию органических веществ на катодное восстановление и анодную ионизацию металлов. Днепропетровск, 1970
41. Szklarska-Smialowska. «Corrosion», 1969, 17, 283
42. Хитров В. А., Коняев Б. Я. «Защита металлов», 1967, 3, 184
43. Зоуу G. «Allg. Chem. Phys.», 1903, (7) 29, 145; 1906, (8) 8, 291; цит. по [75]
44. Антропов Л. И. Сл. «Проблемы коррозии и защита металлов» М., Изд-во АН СССР, 1965, с. 3
45. Антропов Л. И., Погребова И. С., Дремова Г. И. «Защита металлов», 1971, 7, 3
46. Фрумкин А. Н., Багоцкий В. С., Иофа З. А., Кабанов Б. Н. Кинетика электродных процессов. Изд-во МГУ, 1952
47. Nackerman H., Hurd P. First Intern. Congress on Metallic Corrosion. London, 1962, 166
48. Погребова И. С., Антропов Л. И. «Укр. хим. ж.», 1971, 37, 998
49. Мачавариани Д. Н. Дисс. канд. хим. наук. М., 1971
50. Алуmia А. Р., Пальм Г. В. Двойной слой и адсорбция на твердых электродах. Изд-во Тартуского гос. ун-та, 1970, с. 64
51. Dahms, Green. «J. Electrochem. Soc.», 1963, 110, 1075
52. Bockris, Green, Swinkels. «J. Electrochem. Soc.», 1964, 111, 743
53. Багоцкая И. А. Дисс. докт. хим. наук., М., 1969
54. Фрумкин А. Н. Тр. совещания по электрохимии. М., 1959
55. Гуренков Б. С. «Ж. физ. химии», 1956, 30, 1830
56. Frumkin A. N. «Z. phys. Chem.», 1925, 116, 466; 1926, 35, 792
57. Петров А. П., Савицкая О. П. Физико-химическая механика материалов, 1970, № 1, 113
58. Герович М. А., Поляновская Н. С. «Научн. докл. высшей школы, Химия и хим. технол.», 1958, № 4, 651
59. Zwięzłowska J. «Roczn. Chem.», 1964, 38, 663, 1169, 1195, 1367; 1965, 39, 101
60. Дяткина С. Л., Дамаскин Б. Б. «Электрохимия», 1966, 2, 1340; 1969, 5, 1241
61. Дамаскин Б. Б., Дяткина С. Л., Венкатесан В. К. «Электрохимия», 1969, 5, 524
62. Дамаскин Б. Б., Каганович Р. И., Герович С. Я., Дяткина С. Я. «Электрохимия», 1969, 5, 507
63. Погребова И. С. Дисс. канд. хим. наук. Киев, 1970
64. Антропов Л. И. «Защита металлов», 1966, 3, 279
65. Антропов Л. И., Погребова И. С., Бабиц А. А., Вржосек Г. Г., Дремова Г. И. Сб. «Ингибиторы коррозии и электроосаждение металлов». Днепропетровск, 1971, с. 3
66. Тенникова Т. И. Курс теоретических основ органической химии. Л., Изд-во НТХЛ, 1962, 130
67. Кукоз Ф. И., Антропов Л. И. «Ж. физ. химии», 1958, 32, 2295
68. Girst L. Trans. Philadelphia, Symp. on Electrode Proc. The Electrochem. Soc., 1959, № 9, 294
69. Nüßberg H. W., Wolf C. «Collect. Czech. Chem. Commun.», 1965, 30, 3997
70. Ключкина А. Д., Дамаскин Б. Б. «Изв. АН СССР», 1963, 1002
71. Дамаскин Б. Б., Сурвило А. А., Васина С. Я., Федорова А. И. «Электрохимия», 1967, 3, 825
72. Frumkin A. N. «Erdel Exakt. Naturwiss.», 1928, 7, 256
73. Schutman J. H., Ridal E. K. «Proc. Roy. Soc.», 1941, A130, 259, 270, 284
74. Осипов О. А., Минкин В. И. Справочник по дипольным моментам. М., Изд-во «Высшая школа», 1965
75. Фрумкин А. Н., Дамаскин Б. Б. Сб. «Современные аспекты электрохимии». М., Изд-во «Мир», 1967, 170
76. Лейкис Д. И. «Тр. респ. конф. по влиянию орг. веществ на катодное восстановление и анодную ионизацию металлов». Днепропетровск, 1970, 58
77. Дамаскин Б. Б. «Электрохимия», 1969, 5, 1771
78. Дамаскин Б. Б. «Докл. АН СССР», 1964, 156, 128
79. Титова И. Е., Семерикова И. И. «Ж. физ. химии», 1964, 37, 1671
80. Григорьев В. П., Осипов О. А. Тр. III. Междунар. конгресса по коррозии металлов. Том II. М., 1968, с. 47
81. Решетников С. М. «Защита металлов», 1969, 5, 234
82. Йосида Т. Тр. III Междунар. конгресса по коррозии металлов. Том II. М., 1968, с. 131
83. Григорьев Н. В., Мачавариани Д. Н. «Электрохимия», 1969, 5, 87
84. Пуллериц Р. Я., Пальм Г. В., Паст В. Э. Сб. Двойной слой и адсорбция на твердых электродах. Изд-во Тартуского гос. ун-та, 1968, стр. 125
85. Алуmia А. Р., Сальве М. А., Пальм Г. В. Сб. «Влияние органических соединений на катодное выделение и анодную ионизацию металлов». Днепропетровск, 1960, 62
86. Григорьев В. П. «Защита металлов», 1965, 1, 436
87. Антропов Л. И., Вржосек Г. Г., Дремова Г. И., Панасенко В. Ф., Погребова И. С. «Защита металлов, 1970, 6, 440
88. Iofa Z. A. «Proceedings 2nd European Symposium of Corrosion Inhibitors. Ferrara, 1965, 151
89. Федоров Ю. В. Тр. III Междунар. конгресса по коррозии металлов. Том II. М., 1968, с. 150
90. Абдуллин И. А., Головин В. А., Гудин Н. В. Сб. «Двойной слой и адсорбция на твердых электродах». Том. I. Изд-во Тартуского гос. ун-та, 1970, с. 52
91. Подловченко Б. И., Дамаскин Б. Б. «Электрохимия», 1972, 8, 297
92. Гудин Н. В., Читнаев Е. Л., Березина С. И. «Тр. Казанск. хим. технол. ин-та им. С. М. Кирова», 1969, вып. 40, ч. 1, с. 3
93. Антропов Л. И. «Ж. физ. химии», 1952, 26, 1688; 1953, 37, 161
94. Jataoka H., Fischer H. «Electrochim. acta», 1965, 10, 679
95. Watts R. I., Tobin. «Philos. Mag.», 1961, 61, 133
96. Bockris J. O'M., Kita H. «J. Electrochem. Soc.», 1961, 108, 776
97. Neusler K. E. «Z. Elektrochem.», 1958, 62, 582

98. Bockris J. O' M., Drazic D., Despic A. R. «Electrochim. acta», 1961, 4, 325
99. Колотыркин Я. М. «Защита металлов», 1967, 2, 131
100. Брунауэр С., Коурленд Л., Кантро Д. Сб. «Межфазовая граница на твердых телах.» М., Изд-во «Мир», 1970, с. 77
101. Фрумкин А. Н. Сб. «Основные вопросы современной теоретической электрохимии». М., Изд-во «Мир», 1965, с. 302
102. Gierst L. Cinétique d'approche et réaction d'électrodes irréversible. Université de Bruxelles, 1958
103. Müller K., Lorenz W. I. «Z. phys. Chem.», 1961, 27, 23
104. Weber J., Koutecký, Koryta J. «Z. Electrochem.», 1958, 63, 583
105. Finley, Hackerman N. «J. Electrochem. Soc.», 1958, 107
106. Hackerman N. «J. Electrochem. Soc.», 1958, 105, 41; «Corrosion», 1962, 18, № 1; № 9
107. Стромберг А. Г., Загайнова Л. С. «Докл. АН СССР», 1954, 97, 106
108. Стромберг А. Г., Загайнова Л. С. «Ж. физ. химии», 1957, 31, 1042
109. Иофа З. А. «Ж. физ. химии», 1939, 13, 1435; 1945, 19, 118; «Вестн. МГУ», 1956, № 2, 139
110. Иофа З. А., Фрумкин А. Н. «Ж. физ. химии», 1944, 18, 268
111. Николаева-Федорович Н. В., Фокина М. А., Петрий О. А. «Докл. АН СССР», 1958, 122, 639
112. Колотыркин Я. М., Медведева Л. А. «Ж. физ. химии», 1951, 25, 1365; 1955, 29, 1477
113. Антропов Л. И., Мельников В. И. Дисс. канд. хим. наук. Киев, 1970
114. Красильщиков А. И. «Защита металлов», 1965, 2, 1270
115. Мельников В. И. Тезисы докл. «Коррозионная неделя» Будапешт, 1968
116. Ефимов Е. А., Ерусалимчик И. Г. «Ж. физ. химии», 1958, 32, 1907
117. Петренко А. Т., Антропов Л. И. «Ж. физ. химии», 1962, 36, 1527
118. Погребова И. С., Антропов Л. И. Сб. «Травление и обезжиривание труб из сталей и сплавов». М., Изд-во «Металлургия», 1967, 28
119. Николаева-Федорович Н. В., Кейс Х. Э. Сб. «Влияние органических веществ на катодное выделение и анодную ионизацию металлов». Днепропетровск, 1970, с. 19
120. Колотыркин Я. М. Сб. «Проблемы физической химии». Вып. 2. 1959, 50
121. Колотыркин Я. М., Бунэ «Ж. физ. химии», 1947, 21, 58
122. Петренко А. Т. «Электрохимия», 1965, 1, 849
- 1965, 1, 849
123. Neugeborský J. «Chem. listy», 1937, 31, 440; «Collect. Czech. Chem. Commun.», 1937, 9, 273, 345
124. Фрумкин А. Н., Андреева Е. П. «Докл. АН СССР», 1953, 90, 417
125. Лошкарев М. А., Крюкова А. А. «Ж. физ. химии», 1949, 23, 1457
126. Stackelberg M. и др. «Z. Elektrochem.», 1958, 62, 834, 839
127. Майрановский С. Г. «Успехи химии», 1964, 23, 78
128. Kaesche N. Die Korrosion der Metalle. Heidelberg, New-York, Berlin, 1966
129. Antropov L. I. «Corros. Sci.», 1967, 7, 707
130. Унни В. К. В., Рама Чер. Т. Л. Тр. III Междунар. конгресса по коррозии металлов. Том II. 1968, с. 136
131. Анощенко И. П. «Тр. Новочерк. политехн. ин-та». 1954, 25/39, 43; Сб. «Ингибиторы коррозии». 1957, 2, 45
132. Подобаев И. И., Курбатов Ф. К. «Теплоэнергетика», 1964, 4, 73
133. Антропов Л. И., Савгира Ю. А. Тр. III Междунар. конгресса по коррозии металлов. Том II. 1968, с. 54
134. Kaesche N., Hackerman N. «J. Electrochem. Soc.», 1958, 105, № 4, 1951

УДК 621.785.52:669

КОНТАКТНЫЙ ОБМЕН (ЦЕМЕНТАЦИЯ) МЕТАЛЛОВ

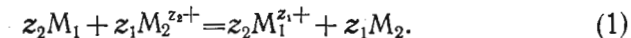
Л. И. АНТРОПОВ, М. И. ДОНЧЕНКО

1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ПРОЦЕССА ЦЕМЕНТАЦИИ

1.1. Определение основных понятий и классификация реакций контактного обмена

Контакт металла M_1 с раствором или расплавом, содержащим соединение другого, более электроположительного металла M_2 , приводит обычно к окислению первого и восстановлению второго металлов.

Если ионы металла M_2 восстанавливаются до нулевой валентности с одновременным переходом M_1 в ионное состояние, то такой процесс принято называть цементацией или контактным обменом. В простейшем случае, когда M_2 выделяется в виде осадка на поверхности M_1 , реакцию цементации можно описать следующим уравнением:



В более общем случае следует учесть возможность образования сплава M_1-M_2 и наложение на основную реакцию (1) некоторых побочных реакций.

Таким образом, контактный обмен или цементация представляет собой процесс вытеснения металла M_2 из раствора или расплава его соединения другим, более электроотрицательным металлом M_1 .

Реакция цементации имеет промышленное применение. В гидрометаллургии этот процесс используют для очистки растворов от примесей и извлечения металлов [1—5], в аналитической химии — для выделения или определения малых количеств металлов [6—9], в гальванотехнике — для получения металлических покрытий [10—15], в полиграфии — для изготовления печатных форм [16, 17].

Сравнительная характеристика цементационных процессов в гальванотехнике и гидрометаллургии

Характеристика процесса	Гальванотехника	Гидрометаллургия
Основные задачи	Устранение контактного выделения металлов в процессе электроосаждения или получение плотных контактных осадков	Наиболее полное выделение металла из раствора, интенсификация процесса
Растворение цементирующего металла	Незначительное	Почти полное
Площадь цементирующего металла	Сравнительно невелика	Велика (применяется порошок, стружка и т. д.)
Продолжительность процесса	От секунд до получаса	Несколько часов
Концентрация ионов осаждающегося металла	Практически постоянна во времени	Уменьшается в ходе процесса
Скорость процесса	Отождествляется с плотностью тока контактного обмена	Выражается через изменение во времени концентрации ионов электроположительного металла
Внешний поляризующий ток	Накладывается на ток контактного обмена при электроосаждении металлов	Отсутствует

Весьма часто контактный обмен является нежелательным процессом. Например, коррозия может усиливаться в присутствии ионов электроположительного металла из-за их восстановления до металлического состояния и образования коррозионных гальванопар с основным металлом [18—21]; выделение контактного осадка способно препятствовать получению прочно сцепленных с основой электролитических покрытий [22—27] и т. д.

Во всех случаях реакции цементации являются электрохимическими [28, 29], т. е. представляют собой сумму двух электродных реакций: анодной — окисление металла M_1 , и катодной — восстановление катионов $M_2^{z_2+}$ *



В гидрометаллургии M_1 обычно называют цементирующим, а M_2 — цементируемым металлом, в аналитической химии чаще применяют термины окисляющийся и восстанавливающийся, а в гальванотехнике — растворяющийся и осаждающийся металлы. В общем правомерно использование любого из этих терминов.

Различают два типа процессов контактного обмена в зависимости от того, образуют ли металлы в результате реакции однофазную или двухфазную (многофазную) систему. В первом случае получаются однородные сплавы, поверхность которых гомогенна и эквипотенциальна [31]. Так происходит вытеснение металла из раствора амальгамой [32—37] или галламой [38—40] более электроотрицательного металла или цементация в расплавах [41]. Второй тип реакций отличается образованием твердого осадка M_2 на поверхности M_1 .

Выделение примесей M_2 в гидрометаллургии совершается обычно с образованием рыхлых дендритообразных осадков, слабо связанных с основой, в то время как гальванические контактные покрытия — относительно плотные, обладающие более или менее прочным сцеплением с подложкой.

Качество осадка — не единственное отличие процессов цементации в условиях гидрометаллургии и гальванотехники; можно отметить и другие специфические особенности (см. табл. 1), хотя в обоих случаях процесс основан на реакции вытеснения (1).

* Восстановлению могут подвергаться и анионы металла M_2 . Не исключена возможность, что при определенных условиях контактного обмена на электрохимический процесс в какой-то мере может накладываться химическое растворение, подобно тому, как это наблюдается при коррозии металлов [30].

В литературе приведены многочисленные сведения о механизме и кинетике контактного обмена в применении к гидрометаллургии; эти сведения обобщены в ряде работ [31, 42—45]. В гальванотехнике вопросам теории контактного обмена посвящено ограниченное число исследований [46—50]; основное внимание уделялось подбору составов электролитов, позволяющих улучшить сцепление осадка с подложкой. В связи с этим в данном обзоре наиболее подробно рассматривается кинетика образования плотных и тонких контактных осадков при получении металлопокрытий.

Контактное осаждение защитных или декоративных покрытий следует отличать от других способов получения металлических покрытий без внешнего тока [29, 51]. На рис. 1 схематично показаны три основных варианта бестокового осаждения металлов.

а) *Контактный обмен.* В этом процессе, отвечающем уравнению (1), принимают участие ионы двух металлов M_1 и M_2 , причем равновесный потенциал системы $M_1^{z_1+} - [M_1]$ отрицательнее равновесного потенциала системы $M_2^{z_2+} - [M_2]$. Как один из примеров контактного обмена можно при-

вести реакцию вытеснения меди из растворов ее простых солей металлическим железом

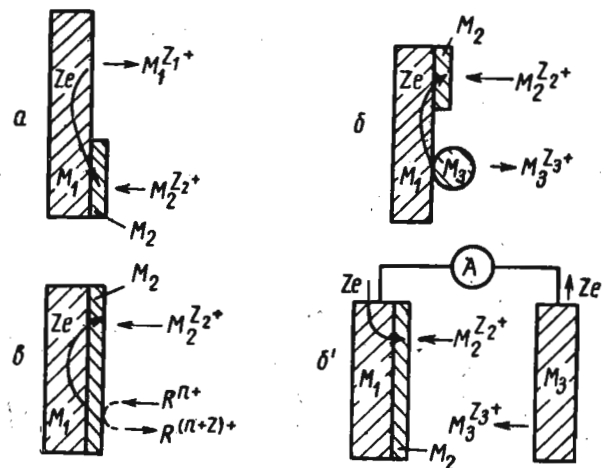
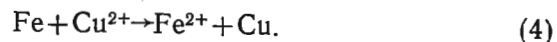
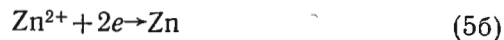


Рис. 1 Схема получения металлических покрытий контактным способом.
а — обменное осаждение, б, б' — «внутренний электролиз», в — «восстановительное» осаждение.

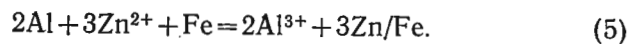


б) «Внутренний электролиз» [51]. Это процесс выделения металла M_2 на поверхности M_1 за счет электронов, полученных при окислении металла M_3 , равновесный потенциал которого в данных условиях отрицательнее, чем равновесные потенциалы первых двух металлов. «Внутренний электролиз» реализуется при создании прямого (рис. 1б) или электрического (рис. 1б') контактов между металлами M_1 и M_3 , когда оба они погружены в раствор, содержащий ионы восстанавливающегося компонента M_2 . В данном случае металл M_3 , растворяясь, выполняет роль протектора по отношению к металлу M_1 , на поверхности которого происходит разряд ионов $M_2^{Z_2+}$.

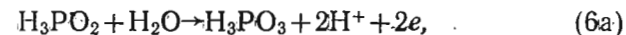
Примером «внутреннего электролиза» может служить так называемое контактное цинкование железа в присутствии алюминия:



или



в) «Восстановительное» или «химическое» осаждение [52]. Здесь выделение одного металла на поверхности другого (или на неметаллической активированной поверхности) происходит за счет сопряжения с реакцией окисления какого-либо находящегося в растворе компонента-восстановителя. В роли восстановителей применяются самые различные соединения — гипофосфит, гидразин, формальдегид и т. д.; металл основы (M_1) является катализатором окислительно-восстановительного процесса [53]. В качестве примера «восстановительного» осаждения можно привести химическое никелирование [51]



или



Все перечисленные способы получения покрытий основаны на окислительно-восстановительных реакциях [54], в результате которых катионы $M_2^{Z_2+}$ восстанавливаются до металла. Особенность контактного обмена состоит в том, что одна из сопряженных реакций сводится к растворению металла-подложки.

1.2. Механизм процесса контактного выделения металлов

Сама природа процесса цементации неизбежно приводит к пористости [17, 44, 47, 55, 56] контактного осадка. Образование сплошного слоя металла M_2 привело бы к прекращению растворения M_1 , а следовательно, и всего процесса. Формирование контактного осадка должно поэтому рассматриваться с учетом необходимости сохранения в нем некоторого числа пор или просветов. Предполагается, что образующийся в начальной стадии контактного обмена тонкий с просветами слой осадка распространяется затем и по поверхности с сокращением площади просветов и превращением их в поры и, главным образом, в направлении, перпендикулярном поверхности раздела металл-среда. Дальнейшее сокращение размеров и числа пор затрудняется возникающей в них концентрационной поляризацией и уменьшением количества разряжающихся частиц $M_2^{Z_2+}$ [47].

Препятствием к зарастанию пор осадком считается также электростатическое отталкивание образующихся ($M_2^{Z_2+}$) и разряжающихся ($M_2^{Z_2+}$) катионов [44]. Образование в порах нерастворимых продуктов анодной реакции еще больше ограничивает проникновение ионов $M_2^{Z_2+}$ [10] через поры к раство-

ряющимся участкам, а меньшее перенапряжение выделения металла на однородной подложке [57, 58] способствует осаждению его на образовавшихся ранее центрах кристаллизации.

Наблюдение процесса цементации с помощью микроскопа показало [5, 59], что увеличение количества катодной фазы действительно происходит за счет роста первоначальных ее зародышей, число которых практически неизменно.

Примерная картина образования плотного контактного осадка, отвечающая этим представлениям, показана на рис. 2. В момент погружения M_1 в раствор, содержащий ионы M_2^{z+} , на поверхности электрода возникают центры кристаллизации металла M_2 (рис. 2а). Переход от состояния а к б характеризуется

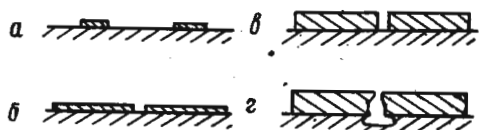


Рис. 2 Схема образования плотного контактного осадка.

а—появление первых кристаллов фазы M_2 , б—распространение осадка на поверхности M_1 , в—рост толщины осадка без изменения его площади, г—растравливание поверхности M_1

как увеличением толщины осадка, так и распространением его по поверхности электрода, т. е. катодная реакция протекает не только на металле M_2 , но и на некоторых участках металла M_1 . Преимуществом M_2 как катода перед M_1 является меньшее перенапряжение разряда ионов M_2^{z+} на однородной подложке и отсутствие электростатического отталкивания катионов M_1^{z+} и M_2^{z+} . Постепенно ширина пор в осадке уменьшается, а глубина растет, что приводит к возникновению в них диффузионных ограничений катодного, а затем и анодного процессов. При некотором соотношении глубины и ширины пор осаждение M_2 на M_1 прекращается (рис. 2б) и площади катодных и анодных участков принимают постоянные значения. Дальнейшее выделение M_2 приводит только к увеличению толщины осадка (рис. 2в). Следовательно, в ходе контактного выделения металла поверхность электрода перераспределяется в сторону увеличения площади катода и уменьшения площади анода, хотя общая поверхность остается постоянной:

$$S_k + S_a = 1, \quad (6)$$

где S_k и S_a — доли площади, приходящиеся на катодные и анодные участки поверхности. Равенство (6) нарушается при длительном процессе за счет растравливания поверхности M_1 или частичного расширения верхних слоев осадка M_2 (рис. 2г), т. е. $S_k + S_a > 1$ и увеличивается во времени.

Если восстанавливающийся металл полностью закроет поры осадка ($S_k = 1$), то контактный обмен прекращается и потенциал электрода (компромиссный потенциал) принимает значение, соответствующее равновесному потенциалу электроположительного компонента в данном растворе. Таким образом, пока в контактном осадке существуют поры, процесс цементации может продолжаться, но скорость его с увеличением толщины осадка может снижаться [16, 60]. Особенно велико влияние осадка, если замедленной стадией контактного обмена является диффузия, так как условия диффузии в пористой пленке иные, чем в объеме раствора [31, 61]. Действительно, если скорость цементации контролируется отводом ионов растворяющегося металла, то толщина и пористость осадка непосредственно влияют на скорость процесса. Например, при анодном диффузионном контроле контактного осаждения меди на железо по мере увеличения толщины и уменьшения пористости осадка скорость процесса непрерывно снижается [62, 63].

При катодном диффузионном контроле образующийся осадок тормозит реакцию только до тех пор, пока осаждение происходит в его порах. Когда металл выделяется на внешней стороне покрытия, увеличение его толщины уже не замедляет процесса [9, 57, 59]. Так, при контактном выделении серебра на меди из азотнокислого раствора (10 г/л $AgNO_3$), где лимитирующей стадией является подвод ионов Ag^+ , ток контактного обмена в ходе процесса увеличивается [64, 65].

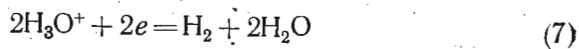
2. УСЛОВИЯ ПРОТЕКАНИЯ ПРОЦЕССА ЦЕМЕНТАЦИИ

2.1. Побочные реакции, сопровождающие цементацию металлов

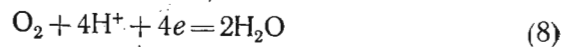
Величины стандартных потенциалов металлов дают первое представление о возможности протекания контактного обмена [6, 9, 66, 67], а именно, в ряду напряжений каждый предыдущий металл должен вытеснять последующий из водных растворов его солей. Однако, в реальных условиях потенциалы металлов могут значительно отличаться от стандартных величин. В случае образования комплексов порядок расположения металлов в ряду напряжений изменяется и определяется соотношением соответствующих констант нестойкости. Например, ряд напряжений в цианистых электролитах [68] отличается от ряда напряжений, составленного по стандартным потенциалам металлов. О направлении цементации следует судить поэтому не по стандартным, а по равновесным потенциалам металлов, участвующих в реакции. Но и в этом случае вряд ли можно надеяться построить с помощью методов термодинамики полную теорию цементации,

так как это явление не отвечает равновесию и может сопровождаться рядом побочных необратимых реакции [42]. Среди них наибольшее значение имеют а) образование сплавов двух или нескольких металлов [67—72]; б) коррозия металлов, при которой деполаризаторами являются водородные ионы, растворенный кислород или другие окислители [73—77]; в) пассивация поверхности реагирующих металлов [66, 78]; г) осаждение гидроксидов или основных солей металлов M_1 и M_2 [43].

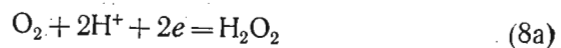
В реальных условиях цементации потенциалы восстановления кислорода и ионов водорода часто оказываются более положительными, чем потенциалы реагирующих металлов [57, 79—81]. Тогда помимо реакции (3) следует учесть протекание других катодных процессов. Так, в кислой среде оказываются возможными реакции



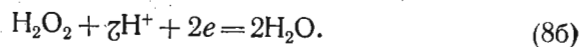
и



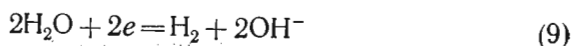
или



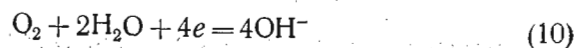
и



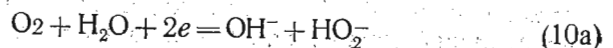
В щелочной среде следует считаться с наложением реакций



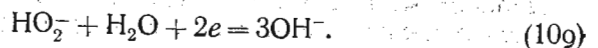
и



или



и



Выделение водорода (в случае небольшой величины перенапряжения его на реагирующих металлах и достаточно отрицательного компромиссного потенциала) может происходить со скоростью, сравнимой со скоростью разряда ионов электроположительного металла [61, 82]. Напротив, скорость восстановления кислорода обычно невелика из-за малой концентрации его в электролите и ограничивается, как правило, стадией транспортировки [31].

2. 2. Влияние природы металла и состава раствора на скорость выделения водорода

Условием для выделения водорода при коррозии является выполнение неравенства

$$\varepsilon_{\text{H}}^{\text{P}} - \varepsilon_{\text{M}} > 0, \quad (11)$$

где $\varepsilon_{\text{H}}^{\text{P}}$ — равновесный потенциал водородного электрода в данной среде ε_{M} — стационарный потенциал корродирующего металла.

В случае цементации водород может выделяться как на осаждающемся, так и на растворяющемся металлах. Если электропроводность раствора велика, а осадок образует плотное и тонкое покрытие, то роль омических потерь при работе пары $M_1 - M_2$ незначительна и вся поверхность приобретает один и тот же компромиссный потенциал.

$$\varepsilon_{\text{c}} = \varepsilon_{\text{M1}} = \varepsilon_{\text{M2}} = \varepsilon_{\text{M1}}^{\text{P}} + \eta_{\text{M1}} = \varepsilon_{\text{M2}}^{\text{P}} - \eta_{\text{M2}}, \quad (12)$$

где $\varepsilon_{\text{M1}}^{\text{P}}$ и $\varepsilon_{\text{M2}}^{\text{P}}$ — равновесные потенциалы реагирующих металлов, η_{M1} — перенапряжение растворения M_1 , η_{M2} — перенапряжение восстановления M_2 . Величина отклонения равновесного потенциала водородного электрода от компромиссного потенциала контактного обмена определяет перенапряжение процесса восстановления водородных ионов (или воды), сопровождающего основную реакцию вытеснения

$$\varepsilon_{\text{H}}^{\text{P}} - \varepsilon_{\text{c}} = \eta_{\text{H}} \quad (13)$$

Уравнение (13) справедливо для обоих компонентов реакции цементации, но скорость выделения водорода при одном и том же перенапряжении различна на металлах M_1 и M_2 . Согласно уравнению Тафеля это различие определяется величинами констант a и b .

$$\eta_{\text{H}} = a_{\text{H1}} + b_{\text{H1}} \lg i_{\text{H1}} = a_{\text{H2}} + b_{\text{H2}} \lg i_{\text{H2}} \quad (14)$$

Наклоны тафелевских кривых b_{H} для большинства (за некоторым исключением) металлов близки по величине. Следовательно, скорости реакции (7) или (9) зависят в основном от величины a_{H} , а именно: если $a_{\text{H1}} > a_{\text{H2}}$, то $i_{\text{H1}} < i_{\text{H2}}$ и наоборот.

В ходе контактного обмена компромиссный потенциал электрода смещается в положительную сторону, что вызывает снижение скорости выделения водорода (уравнение (13)), т. е. величин i_{H1} и i_{H2} . Однако общее количество выделившегося водорода зависит не только от скоростей реакций на каждом из металлов, но и от их площадей. В зависимости от соотношения постоянных Тафеля для M_1 и M_2 возможны три частных случая.

$$a) a_{\text{H1}} > a_{\text{H2}}$$

При таких условиях возникновение фазы электроположительного металла облегчает реакцию (7) или (9), так как водород выделяется на M_2 со скоростью i_{H_2} , превышающей начальную i_{H_1} . Примером может служить контактное выделение Co и Ni на Zn из сернокислого раствора [67]. С другой стороны, сдвиг компромиссного потенциала в положительную сторону тормозит восстановление ионов водорода (или воды) на обоих металлах. Общее количество выделившегося водорода может расти или уменьшаться во времени в зависимости от величины разности a_{H_1} и a_{H_2} , скорости увеличения площади электроположительного металла и величины смещения компромиссного потенциала.

$$б) a_{H_1} = a_{H_2}.$$

В этом случае изменение природы поверхности электрода само по себе не повлияло бы на скорость выделения водорода, но увеличение площади более благородного металла сдвигает компромиссный потенциал в положительную сторону, что приводит к уменьшению величины i_H .

$$в) a_{H_1} < a_{H_2}.$$

Здесь торможение процесса выделения водорода в ходе цементации наиболее заметно, так как действие двух факторов — увеличения площади фазы M_2 и сдвига компромиссного потенциала в положительную сторону — складывается. Такой случай реализуется при контактном обмене пары Fe—Cu в кислых растворах, так как перенапряжение водорода на железе меньше [83], чем на меди, при той же скорости его выделения

$$\eta_{H,Fe} = 0,70 + 0,12 \lg i, \quad (15)$$

$$\eta_{H,Cu} = 0,87 + 0,12 \lg i. \quad (16)$$

Область потенциалов контактного обмена пары Fe—Cu находится в пределах от $-0,44$ до $+0,33$ в. Наибольшая скорость побочной реакции разряда ионов водорода соответствует потенциалу $-0,44$ в и может быть вычислена для обоих металлов по уравнению

$$e_c = -0,44 = e_H^p - a - b \lg i = -b^0 pH - a - b \lg i. \quad (17)$$

При pH 0, например, из уравнения (17) следует

$$-0,44 = -0,70 - 0,12 \lg i_{H,Fe},$$

$$i_{H,Fe} = 6,85 \cdot 10^{-3} \text{ а/см}^2,$$

$$-0,44 = -0,87 - 0,12 \lg i_{H,Cu},$$

$$i_{H,Cu} = 2,63 \cdot 10^{-4} \text{ а/см}^2.$$

При сдвиге потенциала, например, до $-0,1$ в эти величины снижаются более чем на два порядка и составляют соответственно: $i_{H,Fe} = 10^{-5} \text{ а/см}^2$, $i_{H,Cu} = 4 \cdot 10^{-7} \text{ а/см}^2$.

Ускорению реакции выделения водорода способствует не только установление более отрицательного потенциала, но и сдвиг равновесного потенциала водородного электрода в положительную сторону (уравнение (17)), т. е. понижение pH. Практически, при цементации меди железом из концентрированных по ионам Cu^{2+} растворов компромиссный потенциал быстро стремится к стационарному потенциалу меди в данном электролите и выделение водорода обнаружить не удается. При малых концентрациях солей меди цементация происходит в области более отрицательных потенциалов [58] и выделение водорода протекает с заметной скоростью, особенно при высокой кислотности электролита [49, 75, 84].

В некоторых случаях повышение кислотности может привести к полному прекращению цементации [77, 85], т. е. к замене катодной реакции выделения металла реакцией выделения водорода.

Побочным результатом восстановления водородных ионов при контактном обмене является понижение кислотности в приэлектродном слое раствора, в результате чего могут осажаться гидроксиды и основные соли реагирующих металлов. Расчеты показали, например, что в кислой среде возможно количественное восстановление цинком ионов Fe^{3+} до металла, но практически восстановление происходит только до двухвалентного состояния, так как образующаяся гидрозакись железа выпадает в осадок [43]. Образование основных соединений цементируемых металлов может протекать и как самостоятельный процесс при достаточно высоком начальном pH электролита [9, 86, 87].

2.3. Пассивация электроотрицательного компонента

Контактный обмен иногда затрудняется или прекращается в результате пассивации электроотрицательного металла [66, 78, 87, 88]. Так, например, Be, Al, Ni в связи с их пассивацией не вытесняют из растворов нитратов такие электроположительные металлы, как Cu, Ag, Hg [6]. По этой же причине медь почти не цементируется никелем и в сернокислых растворах [47].

Можно предположить, что пассивное состояние электроотрицательного металла может быть достигнуто в ходе цементации при достаточном смещении компромиссного потенциала в положительную сторону.

Препятствием к пассивации анодного компонента системы может служить осаждение катодного компонента на предельном токе с образованием губчатого осадка, что осуществляется при значительной разности равновесных потенциалов реагирующих металлов и малой концентрации ионов $M_2^{z_2+}$ в

растворе. Губчатый осадок оставляет открытой большую часть поверхности M_1 и смещение компромиссного потенциала в положительную сторону оказывается настолько малым, что металл M_1 остается в активной области. Электроотрицательный металл M_1 не пассивируется и в этом случае, когда M_2 осаждается со скоростью, меньшей предельной, и образует плотное покрытие с небольшими порами в активной области растворения M_1 . Тогда при некотором соотношении размеров пор и скоростей частных реакций, дальнейшее распространение осадка по поверхности электрода прекращается. Рост осадка только в глубь раствора оставляет постоянными площади катода и анода, а также потенциал электрода, и область пассивации электроотрицательного компонента может не достигаться.

Таким образом, возможность пассивации цементирующего металла в ходе процесса определяется не только взаимным расположением и параметрами частных поляризационных кривых, но и характером образующегося осадка.

Пассивация электроотрицательного металла и образование нерастворимых основных соединений электроположительного металла еще раз указывают на то, что ряд напряжений не всегда применим для предсказания возможности цементационного процесса [4, 43].

2.4. Изменение концентраций реагирующих металлов в ходе цементации

Состав раствора для получения гальванических покрытий не претерпевает существенных изменений во времени. Это объясняется незначительным растворением металла-подложки, небольшой длительностью процессов и применением высоких концентраций осаждающегося компонента. Убыль восстанавливающегося металла при электроосаждении восполняется обычно благодаря растворению анодов, а также путем периодической корректировки электролита.

В гидрометаллургии, где цементация производится из растворов с малой концентрацией соли восстанавливающегося металла, процесс ведется длительное время до полного истощения электролита и сопровождается заметным растворением металла-цементатора. Поэтому в ходе процесса равновесный потенциал восстанавливающегося компонента смещается в отрицательную, а равновесный потенциал окисляющегося компонента — в положительную сторону [43]. Когда потенциалы обоих металлов сравняются, наступит равновесие системы и процесс прекратится [5, 85].

$$e_1^0 + \frac{RT}{z_1 F} \ln a_{M1} = e_2^0 + \frac{RT}{z_2 F} \ln a_{M2} \quad (18)$$

где e_1^0 и e_2^0 — стандартные потенциалы металлов, участвующих в реакции; a_{M1} и a_{M2} — активности ионов этих металлов в электролите; z_1 и z_2 — число электронов, участвующих в реакции, остальные величины имеют общепринятые значения.

Из уравнения (18) следует, что

$$\frac{a_{M1}^{1/z_1}}{a_{M2}^{1/z_2}} = e^{\left(\frac{e_{M2}^0 - e_{M1}^0}{RT} F \right)} \quad (19)$$

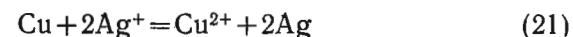
Таким образом, равновесное соотношение активностей ионов металлов зависит здесь только от температуры электролита [5]. Используя уравнение (19), можно рассчитать соотношение активностей, при котором процесс цементации завершится. Например, для контактного осаждения серебра на меди при температуре 25°С [43] из уравнения

$$0,80 + 0,058 \lg a_{Ag^+} = 0,34 + 0,029 \lg a_{Cu^{2+}} \quad (20)$$

следует, что

$$a_{Cu^{2+}}/a_{Ag^+}^2 = 7,94 \cdot 10^{15},$$

т. е. реакция



должна протекать почти до полного выделения серебра. На практике равновесное состояние цементационной системы обычно не достигается, так как с увеличением количества осажденного металла процесс обычно замедляется и приостанавливается раньше, чем сделаются равными потенциалы металлов.

Определение изменения во времени концентраций реагирующих компонентов [48, 67, 89—92] позволяет рассчитать константу скорости реакции вытеснения k . Реакцию считают псевдомономолекулярной, [66, 70, 77, 93—95], т. е. процесс должен подчиняться уравнению 1-го порядка [91, 96]:

$$k = \frac{V}{tS} \ln \frac{c_0}{c_0 - c_x} \quad (22)$$

где c_0 — исходная концентрация ионов цементируемого металла в растворе, c_x — количество металла, осажденного из единицы объема раствора за время t , V — объем электролита, S — площадь поверхности электрода.

Справедливость уравнения (22) подтверждается исследованиями процессов цементации меди и серебра на вращающемся железном диске из хлоридных и сульфатных растворов [90], меди цинком из $CuCl_2$ [79], никеля и кобальта цинком из серноокислых электролитов [67], хрома медью из $CrCl_3$ [97] и др. Известны, однако, случаи когда не наблюдается соответствия кинетики контактного обмена ни с уравнением первого, ни с уравнением высших порядков [44]. Возможно, это

растворе. Губчатый осадок оставляет открытой большую часть поверхности M_1 и смещение компромиссного потенциала в положительную сторону оказывается настолько малым, что металл M_1 остается в активной области. Электроотрицательный металл M_1 не пассивируется и в этом случае, когда M_2 осаждается со скоростью, меньшей предельной, и образует плотное покрытие с небольшими порами в активной области растворения M_1 . Тогда при некотором соотношении размеров пор и скоростей частных реакций, дальнейшее распространение осадка по поверхности электрода прекращается. Рост осадка только в глубь раствора оставляет постоянными площади катода и анода, а также потенциал электрода, и область пассивации электроотрицательного компонента может не достигаться.

Таким образом, возможность пассивации цементирующего металла в ходе процесса определяется не только взаимным расположением и параметрами частных поляризационных кривых, но и характером образующегося осадка.

Пассивация электроотрицательного металла и образование нерастворимых основных соединений электроположительного металла еще раз указывают на то, что ряд напряжений не всегда применим для предсказания возможности цементационного процесса [4, 43].

2.4. Изменение концентраций реагирующих металлов в ходе цементации

Состав раствора для получения гальванических покрытий не претерпевает существенных изменений во времени. Это объясняется незначительным растворением металла-подложки, небольшой длительностью процессов и применением высоких концентраций осаждающегося компонента. Убыль восстанавливающегося металла при электроосаждении восполняется обычно благодаря растворению анодов, а также путем периодической корректировки электролита.

В гидрометаллургии, где цементация производится из растворов с малой концентрацией соли восстанавливающегося металла, процесс ведется длительное время до полного истощения электролита и сопровождается заметным растворением металла-цементатора. Поэтому в ходе процесса равновесный потенциал восстанавливающегося компонента смещается в отрицательную, а равновесный потенциал окисляющегося компонента — в положительную сторону [43]. Когда потенциалы обоих металлов сравниваются, наступит равновесие системы и процесс прекратится [5, 85].

$$e_1^0 + \frac{RT}{z_1 F} \ln a_{M_1} = e_2^0 + \frac{RT}{z_2 F} \ln a_{M_2} \quad (18)$$

где e_1^0 и e_2^0 — стандартные потенциалы металлов, участвующих в реакции; a_{M_1} и a_{M_2} — активности ионов этих металлов в электролите; z_1 и z_2 — число электронов, участвующих в реакции, остальные величины имеют общепринятые значения.

Из уравнения (18) следует, что

$$\frac{a_{M_1}^{1/z_1}}{a_{M_2}^{1/z_2}} = e^{\left(\frac{e_{M_2}^0 - e_{M_1}^0}{RT} F \right)} \quad (19)$$

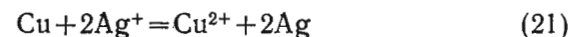
Таким образом, равновесное соотношение активностей ионов металлов зависит здесь только от температуры электролита [5]. Используя уравнение (19), можно рассчитать соотношение активностей, при котором процесс цементации завершится. Например, для контактного осаждения серебра на меди при температуре 25°С [43] из уравнения

$$0,80 + 0,058 \lg a_{Ag^+} = 0,34 + 0,029 \lg a_{Cu^{2+}} \quad (20)$$

следует, что

$$a_{Cu^{2+}}/a_{Ag^+}^2 = 7,94 \cdot 10^{15},$$

т. е. реакция



должна протекать почти до полного выделения серебра. На практике равновесное состояние цементационной системы обычно не достигается, так как с увеличением количества осажденного металла процесс обычно замедляется и приостанавливается раньше, чем сделаются равными потенциалы металлов.

Определение изменения во времени концентраций реагирующих компонентов [48, 67, 89—92] позволяет рассчитать константу скорости реакции вытеснения k . Реакцию считают псевдомономолекулярной, [66, 70, 77, 93—95], т. е. процесс должен подчиняться уравнению 1-го порядка [91, 96]:

$$k = \frac{V}{tS} \ln \frac{c_0}{c_0 - c_x}, \quad (22)$$

где c_0 — исходная концентрация ионов цементируемого металла в растворе, c_x — количество металла, осажденного из единицы объема раствора за время t , V — объем электролита, S — площадь поверхности электрода.

Справедливость уравнения (22) подтверждается исследованиями процессов цементации меди и серебра на вращающемся железном диске из хлоридных и сульфатных растворов [90], меди цинком из $CuCl_2$ [79], никеля и кобальта цинком из сернокислых электролитов [67], хрома медью из $CrCl_3$ [97] и др. Известны, однако, случаи когда не наблюдается соответствия кинетики контактного обмена ни с уравнением первого, ни с уравнением высших порядков [44]. Возможно, это

объясняется погрешностью вычисления константы скорости реакции из-за непрерывного изменения площадей катодных и анодных участков [9]. При получении контактных покрытий в гальванотехнике, где концентрация ионов осаждающегося металла постоянна в течение всего процесса, определение порядка реакции контактного обмена не представляет особого интереса.

3. ЗАМЕДЛЕННАЯ СТАДИЯ КОНТАКТНОГО ОБМЕНА МЕТАЛЛОВ

Процесс цементации состоит из таких последовательных стадий, как подвод окислителя (ионов электроположительно-го металла) к поверхности электрода, реакция обмена (1) и отвод продуктов растворения (ионов электроотрицательного металла) [5, 97]. Реакция обмена является суммой двух сопряженных электрохимических процессов, каждый из которых в свою очередь проходит через ряд последовательных стадий. В соответствии с различным торможением частных электродных реакций, цементация может проходить с преимущественным катодным или анодным контролем [12].

При исследовании цементации в гидрометаллургии обычно различают активационные и диффузионные затруднения процесса без разграничения возможных замедленных стадий катодной или анодной реакций [57, 91, 98-99]. Диффузионный контроль означает, что лимитирующей стадией является транспортировка ионов восстанавливающегося или растворяющегося металлов. Активационный контроль свидетельствует о том, что скорость определяется самой реакцией обмена (1). В последнем случае замедленными могут быть [100]: 1) реакция перехода, т. е. перенос носителя заряда из одной фазы в другую через двойной слой, или собственно электрохимическая стадия; 2) гомогенная или гетерогенная химическая реакция, скорость которой не зависит от потенциала электрода; 3) кристаллизация, включающая в себя различные этапы построения или разрушения кристаллической решетки.

3.1. Методы определения замедленной стадии процесса контактного обмена

Одним из методов, позволяющим определить природу замедленной стадии контактного обмена, является применение в качестве цементатора дискового вращающегося электрода [101]. Характер зависимости скорости реакции (v) от числа оборотов (n) в степени $1/2$ служит основой для определения замедленной стадии. Если эта зависимость линейна, то процесс протекает с диффузионным контролем катодной или анодной реакции. В условиях гидрометаллургических процес-

сов замедленным чаще бывает подвод ионов электроположительно-го металла [70, 77, 94, 102], так как концентрация их в растворе невелика; растворяющийся металл имеет большую площадь и поляризуется незначительно. При достаточно больших скоростях вращения диска диффузионная кинетика может смениться активационной, что характеризуется отклонением зависимости $v-n^{1/2}$ от линейной [68, 103].

Другим распространенным способом исследования контактного обмена служит выявление температурной зависимости константы скорости реакции. По наклону прямой $\lg k-1/T$ определяется энергия активации процесса

$$U = -R \frac{d \lg k}{d(1/T)}. \quad (23)$$

Малое ее значение (порядка 3 ккал/моль) свидетельствует о диффузионном, а большое (10 ккал/моль и более) — об активационном контроле [70, 83, 90, 96, 97].

Повышение температуры может вызвать смену природы лимитирующей стадии и соответствующее изменение величины энергии активации реакции. На зависимости $\lg k-1/T$ появляется излом; уменьшение наклона прямой означает переход процесса из активационной в диффузионную область [61, 89], а увеличение — наоборот, смену диффузионного контроля активационным [66, 72].

Температурно-кинетический метод, как и метод вращающегося диска, не дает ответа на вопрос о том, какой из частных процессов (анодный или катодный) в большей степени контролирует скорость цементации и какая именно стадия (электрохимическая, химическая или кристаллизационная) является замедленной. Более полные сведения об этом можно получить из электрохимических измерений, чаще всего используемых при изучении контактного обмена в условиях гальванотехники [62, 104, 105]. Электрохимический метод основан на сопоставлении частных поляризационных кривых катодного и анодного процессов с областью потенциалов, в которой проходит контактный обмен.

В зависимости от условий проведения процесса возможны различные случаи кинетики процесса, обусловленные определенным сочетанием электрохимического, диффузионного или смешанного контроля частных реакций. Основными типами кинетики можно считать следующие:

- 1) обе частные реакции протекают с электрохимическим контролем (рис. 3а),
- 2) одна из частных реакций или обе контролируются диффузией (рис. 3б),
- 3) проявляются и электрохимические и диффузионные ограничения обоих электродных процессов (рис. 3в).

С помощью электрохимических измерений было обнаружено, что контактный обмен пары Fe—Cu в электролите, содержащем 180 г/л $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и 75 г/л H_2SO_4 , проходит с анодным, а пары Cu—Ag в растворе состава: AgNO_3 —10 г/л, HNO_3 —6 г/л—с катодным диффузионным контролем [63, 65].

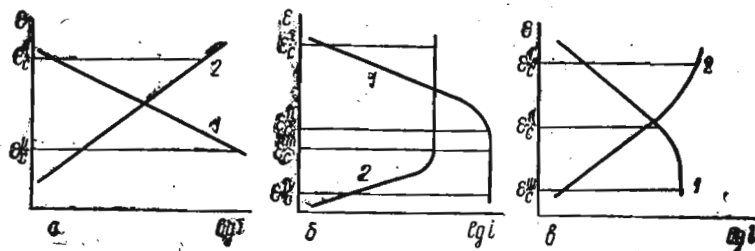


Рис. 3 Анодная (1) и катодная (2) поляризационные кривые частных электродных процессов при контактном обмене
 а—скорости обеих реакций лимитируются электрохимическими затруднениями;
 б—катодная (в области потенциалов от E_c^{II} до E_c^{III}), анодная (от E_c^{III} до E_c^{IV}) или обе реакции (от E_c^{II} до E_c^{III}) протекают с предельными скоростями;
 в—реакции проходят с электрохимическим, смешанным или диффузионным контролем. В области потенциалов от E_c^{II} до E_c^{III} анодная реакция лимитируется электрохимической стадией.

3.2. Влияние концентрации восстанавливаемых ионов и характера осадка на природу замедленной стадии контактного обмена

Природа замедленной стадии определяется различными факторами, среди которых заметное место занимает концентрация соли восстанавливаемого металла c_0 [5, 68, 99].

При низких значениях c_0 замедленной стадией обычно является диффузия разряжающихся ионов [38]. Повышение c_0 снижает катодные диффузионные ограничения в результате роста предельного тока восстановления металла и скорость процесса начинает определяться другой стадией—замедленностью электрохимической реакции, отвода продуктов анодного растворения и т. д.

Такую закономерность нетрудно проследить на примере контактного вытеснения меди железом из сернокислых растворов. С увеличением концентрации соли меди (рис. 4) скорость катодной реакции при одном и том же потенциале растет, в то время как скорость растворения железа остается почти неизменной. Сопоставление поляризационных кривых с

кривыми компромиссный потенциал— время (рис. 5) показывает, что в электролите, содержащем 5, 10 и 20 г/л сернокислой меди, стадией, определяющей скорость контактного обмена, является диффузия ионов меди, а анодная реакция протекает с активационным контролем.

При более высоких концентрациях (40—90 г/л $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) можно выделить три стадии цементации. В начале процесса катодная реакция протекает с диффузионным, а анодная—со смешанным диффузионно-электрохимическим контролем, затем анодная реакция начинает лимитироваться диффузией, а катодная протекает со смешанным контролем.

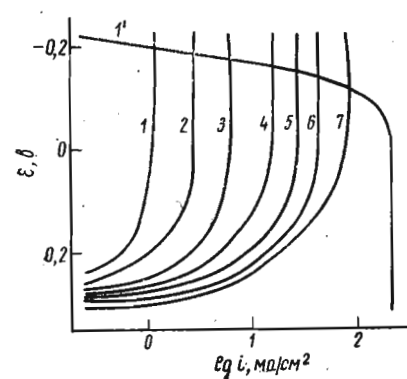


Рис. 4 Анодная (1') поляризационная кривая на железе в H_2SO_4 (75 г/л) и катодные кривые на меди в растворах, содержащих 75 г/л H_2SO_4 и $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в количестве (г/л) 1—5, 2—10, 3—20, 4—40, 5—60, 6—90 и 7—180.

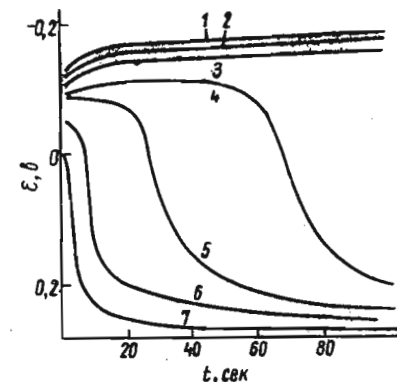


Рис. 5 Изменение потенциала железного образца во времени при погружении в раствор, содержащий 75 г/л H_2SO_4 и $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в количестве (г/л): 1—5, 2—10, 3—20, 4—40, 5—60, 6—90, 7—180.

На завершающем этапе контактного обмена анодная реакция лимитируется диффузией, а катодная—электрохимической стадией.

При содержании в электролите 180 г/л $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ анодный диффузионный контроль возникает почти сразу после погружения железа в раствор.

Таким образом, кинетика цементации различна в зависимости от концентрации ионов электроположительного металла c_0 . Поэтому снижение c_0 в ходе реакции, характерное для цементационных процессов в гидрометаллургии, как правило, влечет за собой появление катодных диффузионных ограничений [42]. Если c_0 постоянна во времени (в условиях гальванотехники), то смена лимитирующей стадии в ходе процесса может быть вызвана смещением потенциала электрода в положительную сторону. В этом случае катодный диффузионный контроль наблюдается на начальной стадии реакции,

когда компромиссный потенциал наиболее отрицателен [22]. Конечный этап протекает чаще с анодным диффузионным контролем.

На природу замедленной стадии контактного обмена влияют также толщина и характер контактного осадка. При достаточной толщине и плотности осадка скорость процесса может определяться диффузией, а при малой толщине, высокой пористости или непрерывном удалении восстанавливающегося продукта — электрохимической реакцией [44, 106].

3.3. Кинетические уравнения процесса цементации металлов

Процесс цементации, в зависимости от природы замедленной стадии, может описываться различными кинетическими уравнениями. Экспериментальные данные, относящиеся к активационной области контактного обмена, часто согласуются с уравнениями 1-го порядка — уравнение (22), т. е. отвечаю линейной зависимости между $\ln[c_0/(c_0 - c_x)]$ и t

$$\ln \frac{c_0}{c_0 - c_x} = \frac{ktS}{V}. \quad (22a)$$

Если изменение концентрации восстанавливающегося компонента выразить через долю прореагировавшего вещества α

$$\alpha = c_x/c_0, \quad (24)$$

то уравнение (22) преобразуется в

$$\alpha = 1 - e^{-\frac{kSt}{V}}. \quad (22b)$$

Берман [44] предложил иное уравнение, выражающее толщину осадка h как функцию времени t в условиях активационного контроля

$$h = AV\sqrt{t}, \quad (25)$$

где A — коэффициент пропорциональности, зависящий от природы металлов и состава раствора.

При выводе уравнения (25) автором [44] были сделаны следующие допущения.

1. Ток контактного обмена и разность потенциалов катода и анода цементационных пар связаны законом Ома. Следовательно, поверхность электрода не эквипотенциальна.

2. Разность потенциалов между катодными и анодными участками в ходе процесса постоянна (так же как и сопротивление электролита) и прямо пропорциональна разности равновесных потенциалов металлов. Это может оправдываться для установившегося во времени процесса.

3. Разность равновесных потенциалов металлов примерно равна разности их стандартных потенциалов

$$\Delta\epsilon^p = \Delta\epsilon^0, \quad (26)$$

т. е. в уравнении

$$\Delta\epsilon^p = \Delta\epsilon^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{c_{M2}^{1/z_2}}{c_{M1}^{1/z_1}}, \quad (27)$$

где c_{M2} и c_{M1} — концентрации ионов восстанавливающегося и растворяющегося металлов, второе слагаемое правой части не учитывается. Это справедливо при близких величинах c_{M2}^{1/z_2} и c_{M1}^{1/z_1} , например, в некоторый средний промежуток времени при выделении примесей металлов. В начале процесса цементации $c_{M2}/c_{M1} \rightarrow \infty$, в конце его $c_{M2}/c_{M1} \rightarrow 0$. Очевидно, что в этих предельных случаях уравнение (26), а следовательно, и уравнение (25) неприменимы. При получении гальванических покрытий, когда растворение электроотрицательного компонента незначительно, соотношение $c_{M2}/c_{M1} \rightarrow \infty$ сохраняется в течение всего процесса и уравнение (25) оказывается несправедливым. Таким образом, это уравнение имеет ограниченное применение.

Для подтверждения своих теоретических выводов Берман использовал некоторые результаты, полученные другими авторами [43, 79, 91], и показал, что они подчиняются уравнению (25). Такое согласие, однако, лишь кажущееся. Так, например, в работе Плаксина и Суворовской [91], данные которых описываются формулой (25), указывается на катодный диффузионный контроль, а не активационный, в предположении которого эта формула была выведена. Доказывая справедливость уравнения (25), Берман ссылается на его согласие с формулой Кудры и Гитман [107], связывающей концентрацию ионов осаждающегося металла и промежуток времени, проходящий до возникновения рыхлых осадков. Следует, однако, иметь в виду, что рыхлые осадки образуются чаще при наличии заметных диффузионных ограничений катодного процесса. Прямолинейная зависимость $h - \sqrt{t}$ свидетельствует скорее о диффузионном, а не об активационном контроле скорости цементации.

Действительно, уравнение, выведенное ранее Франк-Камецеком [108] для описания процессов, протекающих с замедленной диффузией вещества через твердую пленку продуктов реакции, совпадает с формулой (25).

Более общее соотношение, учитывающее как скорость самой химической реакции, так и скорость диффузии реагирующих веществ, получено Казеевым [109] на основе термодинамики химических процессов. Основное уравнение, выведенное им, имеет вид

$$c_t = (c_p - c_0)(1 - e^{-at^b}) + c_0, \quad (28)$$

где c_t — значение некоторого параметра состояния системы ко времени t , c_0 — исходное значение параметра c при $t=0$, c_p — конечное значение параметра c при $t \rightarrow \infty$, a и b — кинетические параметры процесса.

Если выбрать в качестве основного параметра состояния величину концентрации реагирующего вещества и ввести долю прореагировавшего вещества α , определяя ее как

$$\alpha = \frac{c_t - c_0}{c_p - c_0},$$

то уравнение (28) можно записать в виде

$$\alpha = 1 - e^{-at^b}. \quad (28a)$$

Мампель [110], применяя вероятностный закон, вывел частный случай уравнения (28), пригодный для описания частоты появления кристаллических зародышей на пластинке больших размеров; другой частный случай рассмотрел Колмогоров применительно к кристаллизации расплавов [111].

Когда параметр $b > 1$, процесс проходит в кинетической области, при $b < 1$ — в диффузионной [112]. При $b = 1$ уравнение (28a) превращается в (22b), т. е. в уравнение скорости реакции первого порядка.

Величина a , как было показано Саковичем [113], связана с константой скорости соотношением

$$k = ba^{1/b}. \quad (29)$$

При использовании уравнения (28a) для описания цементации никеля и кобальта железом из хлоридных растворов [61] оказалось, что при 24 и 60° С $b = 1$, при 100° С $b < 1$, а при 80° С кинетика процесса меняется во времени: сначала наблюдается активационный ($b = 1$), а затем диффузионный ($b < 1$) контроль скорости реакции. Изменение в кинетике процесса характеризуется появлением перелома на прямой $-\lg(1-\alpha) - t$.

В диффузионной области процесса цементации при достаточно малых значениях b , величина $at^b < 1$; разложив в ряд уравнение (28), можно ограничиться первыми двумя членами его.

Тогда

$$\alpha = at^b. \quad (30)$$

Уравнения Бермана и Франк-Каменецкого являются частными случаями уравнения (30) при $b = 1/2$. Подобное же уравнение описывает опытные данные по кинетике восстановления меди на железе из серноокислого электролита с образованием плотных осадков [50]

$$\Delta m = a't^{b'}, \quad (30a)$$

где Δm — привес меди на электроде. Между величинами α , Δm и h существует линейная зависимость. Коэффициенты пропорциональности определяются объемом электролита, размерами электрода и удельным весом металла.

Кинетика контактного обмена, протекающего со смешанным контролем, анализировалась также Ротиняном и Дроздовым [106]. Предпосылкой для вывода кинетического уравнения служило допущение о равенстве скоростей диффузии и химической реакции, причем предполагалось, что цементация является реакцией первого порядка. Толщина диффузионного слоя отождествлялась с толщиной образующегося осадка, пропорциональной количеству прореагировавшего вещества. Следовательно, диффузионные ограничения осаждения металла на внешней стороне покрытия не учитывались. На основе этого допущения было получено уравнение

$$M = \frac{1}{t} \ln \frac{c_0}{c_0 - c_x} - \beta \frac{c_x}{t}, \quad (31)$$

в котором M — константа скорости процесса; β — коэффициент торможения, зависящий, так же как и M , от константы скорости реакции k и коэффициента диффузии вещества. Авторами [106] показано, что в случае активационного контроля цементации, когда скорость диффузии велика по сравнению со скоростью реакции вытеснения, $\beta \rightarrow 0$, а $M \rightarrow k$ и уравнение (31) превращается в (22), т. е. соответствует реакции 1-го порядка. Уравнение (31) подтверждено экспериментально в работах [61, 97].

Были предложены и другие эмпирические и полуэмпирические уравнения, описывающие кинетику цементационного процесса. В качестве одного из примеров таких эмпирических соотношений можно привести формулу

$$h = A \lg t, \quad (32)$$

которой подчиняется увеличение толщины осадка h в процессе выделения меди и никеля на алюминии [16].

Многообразие форм кинетических уравнений, используемых для характеристики экспериментальных данных, весьма затрудняет сопоставление этих результатов и указывает на отсутствие единой точки зрения на процесс цементации [112]. С другой стороны, одни и те же опытные данные можно описать уравнениями, полученными на основе совершенно различных предпосылок [61].

4. КОНТАКТНЫЙ ОБМЕН КАК АНАЛОГ ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО ЭЛЕМЕНТА

При цементации с выделением твердой фазы электродные реакции пространственно разделены. Свободные электроны, образовавшиеся на поверхности растворяющегося металла в

результате анодной реакции, переходят на катод — осадок восстанавливающегося металла [5, 114]. Исходя из таких представлений, процесс цементации можно уподобить гипотетическому гальваническому элементу [16, 68, 85, 102, 115, 116]. При этом скорость контактного обмена $i_{ко}$ характеризуется суммарной силой тока местных элементов и зависит от разности потенциалов электродов и омического сопротивления электролита [5, 43, 81, 117, 118]

$$i_{ко} = \frac{\varepsilon_k - \varepsilon_a}{R} = \frac{\varepsilon_k^p - \varepsilon_a^p}{R + P_k + P_a}, \quad (33)$$

где ε_k и ε_a — потенциалы катодных и анодных участков поверхности металлов при цементации; R — омическое сопротивление микропар; ε_k^p и ε_a^p — равновесные потенциалы металлов, служащих катодом и анодом, в данном электролите; P_k и P_a — поляризуемости катода и анода. Определив ток контактного обмена, нетрудно рассчитать [57] количество выделившегося в единицу времени металла

$$m = \frac{A i_{ко}}{zF}, \quad (34)$$

где A — атомный вес цементируемого металла.

Для этой цели Помосов и Починков [58] предложили использовать видоизмененную формулу

$$m = \frac{A I_{цем} n}{zF}, \quad (35)$$

где $I_{цем}$ — величина тока, проходящего через одну цементационную пару, рассчитанная по уравнению, подобному (33), n — число цементационных пар.

Использование формулы (35) для проведения расчетов затруднено, так как число цементационных пар неизвестно, а $I_{цем}$ может быть различным для каждой микропары. Произведение $I_{цем} n$ следовало бы заменить поэтому на сумму

$\sum_{n=1} I_{цем}$, которая выражает скорость контактного обмена в токовых единицах.

$$i_{ко} = \sum_{n=1}^n I_{цем}. \quad (36)$$

Вычислению тока контактного обмена по уравнению (33) препятствует тот факт, что все входящие в него величины изменяются во времени [67]. При длительной цементации равновесные потенциалы металлов сближаются в результате изменения концентрации их ионов в растворе [5, 43, 85]. Поляризуемости катодных и анодных участков изменяются во времени в связи с перераспределением площадей электродов

по мере роста осадка [57, 119]. Эти осложнения почти не обнаруживаются при работе гальванического элемента, но сопровождают любой процесс контактного обмена вплоть до установления стационарного состояния.

Омическое сопротивление цементационных пар R также непостоянно. Основное влияние на величину R оказывает толщина и пористость контактного осадка и изменение состава электролита в его порах. При плотном и тонком осадке $R \rightarrow 0$ и вся поверхность электрода поляризуется до одного и того же потенциала [33, 42, 120, 121]. Это соответствует моменту короткого замыкания гальванического элемента, но короткозамкнутые цементационные пары, в отличие от гальванических, могут работать в таком режиме длительное время.

При диффузионном контроле контактного обмена уравнение (33) вообще неприменимо, так как $i_{ко}$ в этом случае не зависит от потенциалов катода и анода, а определяется скоростью переноса ионов $M_1^{z_1+}$ или $M_2^{z_2+}$ [9].

Таким образом, проведение аналогии между цементационными и гальваническими элементами и использование формулы (33) целесообразно лишь для качественного определения влияния различных факторов на скорость контактного обмена. Вычисление тока контактного обмена по формуле (33), как указывал Стендер [57], было бы возможно с помощью поляризационных диаграмм при постоянных и известных площадях катодных и анодных участков поверхности. Изменение этих величин во времени и отсутствие внешней цепи — основные отличия цементации от работы гальванического элемента.

5. КОНТАКТНЫЙ ОБМЕН КАК ЧАСТНЫЙ СЛУЧАЙ КОРРОЗИИ МЕТАЛЛОВ

5.1. Сравнение цементационного процесса с некоторыми типами местной коррозии

Цементацию можно рассматривать как процесс коррозии электроотрицательного металла, где реакцией деполяризации является восстановление ионов электроположительного металла [22, 46, 57]. Наличие на корродирующей поверхности двух фаз обуславливает появление некоторых общих закономерностей для процессов цементации и контактной коррозии. К ним можно отнести следующее: 1) в обоих случаях образуются короткозамкнутые элементы, анодом которых служит менее благородный, а катодом — более благородный металл; 2) скорость контактной коррозии (как и цементации) в значительной мере определяется соотношением площадей катода и анода [122]; 3) электроды биметаллических систем при

малых размерах элементов поляризуются до одного и того же потенциала [123]; 4) действие коррозионных и цементационных элементов удобнее изучать не на моделях пар металлов, а методом внешней поляризации, так как это приводит к тому же эффекту, что и присоединение к одному из металлов второго, отличающегося электродным потенциалом; 5) присоединение более благородного металла теоретически может перевести анод в пассивное состояние, хотя на практике это редко реализуется, так как катодный процесс протекает обычно с большей поляризацией и потенциал его приближается к потенциалу анода [123].

В то же время цементация отличается от контактной и от других видов местной коррозии своеобразием реакции деполаризации (выделение металла из раствора) и быстрым изменением во времени площадей катода и анода. Помимо того, при цементации доступ электролита к аноду через поры контактного осадка затруднен и катодные и анодные реакции протекают на разных участках, тогда как в условиях контактной коррозии оба электрода равнодоступны для электролита и на каждом из них совмещаются катодные и анодные процессы.

В этом смысле цементация ближе к питтинговой коррозии, где анодом локального гальванического элемента служит активная поверхность металла в питтинге, а катодом — пассивная поверхность этого же металла [124, 125]. Здесь, как и при контактном обмене, проникновение электролита к аноду затруднено и электродные реакции идут на разных участках. Анодное растворение металла происходит в питтинге, а катодное восстановление кислорода или других окислителей (Fe^{3+} , Cu^{2+} , Hg^{2+}) — на поверхности окисной пленки.

При питтингообразовании, несмотря на высокую электропроводность среды, наблюдаются заметные градиенты потенциала вдоль поверхности. В цементационных процессах потенциалы катода и анода также могут отличаться друг от друга, если образуются губчатые, дендритообразные, толстые осадки или если электропроводность раствора невелика (например, в неводных средах [45]).

Одним из основных отличий цементации от питтинговой коррозии можно считать то, что катодом цементационного элемента является поверхность выделившегося электроположительного металла, а в условиях коррозии — окисленная поверхность основного металла.

Контактный обмен близок по своей природе и к процессу щелевой коррозии биметаллических систем, где особенности электрохимического поведения металлов обусловлены в основном различием в условиях подвода к ним коррозионной среды. Анодное растворение металла происходит в зазоре, а катодная реакция деполаризации протекает на внешней сто-

роне другого металла. Следовательно, общим между контактными обменом и щелевой коррозией является то, что катодные и анодные реакции протекают на разных металлах. Накопление в щели продуктов коррозии, как и в порах плотного контактного осадка, уменьшает активную поверхность анода, увеличивает сопротивление системы и ограничивает подвод электролита [123].

Таким образом, контактный обмен, как и рассмотренные виды местной коррозии, протекает с образованием локальных элементов. К нему поэтому может быть применена теория гетерогенной коррозии, с учетом специфических особенностей, свойственных контактному обмену.

5.2. Основные соотношения между параметрами контактного обмена

Аналогия между цементацией и коррозией позволяет использовать коррозионные диаграммы для оценки некоторых параметров контактного обмена. Расчетные формулы были получены Антроповым [22, 46, 62, 104, 121] на основе следующих соображений. Общая скорость контактного обмена, как и коррозии, определяется скоростями частных электродных реакций

$$i_{\text{ко}} = i_{\text{к}} S_{\text{к}} = i_{\text{а}} S_{\text{а}}, \quad (37)$$

где $i_{\text{ко}}$ — ток контактного обмена, отнесенный к единице геометрической поверхности электрода; $S_{\text{к}}$, $S_{\text{а}}$ — доли площади, занятые катодом и анодом; $i_{\text{к}}$, $i_{\text{а}}$ — истинные плотности токов катодной и анодной реакций.

Из уравнения (37) следует, что отношение скоростей частных электродных процессов обратно пропорционально отношению площадей, на которых они происходят

$$\frac{i_{\text{к}}}{i_{\text{а}}} = \frac{S_{\text{а}}}{S_{\text{к}}}. \quad (38)$$

Если при образовании тонкого плотного осадка вся поверхность электрода активна, т. е.

$$S_{\text{к}} + S_{\text{а}} = 1, \quad (39)$$

то, зная скорости частных процессов, можно вычислить общую скорость цементации и истинные величины $S_{\text{к}}$ и $S_{\text{а}}$

$$i_{\text{ко}} = \frac{i_{\text{к}} i_{\text{а}}}{i_{\text{к}} + i_{\text{а}}}, \quad (40)$$

$$S_{\text{к}} = \frac{i_{\text{а}}}{i_{\text{к}} + i_{\text{а}}}, \quad (41)$$

$$S_{\text{а}} = \frac{i_{\text{к}}}{i_{\text{к}} + i_{\text{а}}}. \quad (42)$$

Величины i_k и i_a определяются по поляризационным диаграммам при известном потенциале катода и анода. В случае эквипотенциальной поверхности расчеты производятся при одном и том же компромиссном потенциале.

Уравнения (37)—(42) в сочетании с частными поляризационными кривыми катодной и анодной реакций с успехом применяются при исследовании контактного выделения металлов в гальванотехнике [12, 49, 56, 120, 126].

5.3. Применение коррозионных диаграмм к процессам цементации

Для вычисления скорости контактного обмена по формуле (40) применяются коррозионные диаграммы в координатах потенциал—плотность тока. Пересечение поляризационных кривых в этих координатах показывает величину $i_{ко}$ только в момент равенства площадей катодных и анодных участков. Геометрическое определение скорости контактного обмена в любой момент времени было бы возможно с помощью поляризационных диаграмм в координатах потенциал—сила тока, но следует учесть, что в ходе процесса соотношение площадей S_k и S_a изменяется и соответственно меняются [31] поляризационные характеристики системы. На рис. 6 представлены три состояния системы $M_1/M_1^{z_1+}$, $M_2^{z_2+}/M_2$, отвечающие увеличению площади контактного осадка: $S_k' < S_k'' < S_k'''$. На первом этапе площадь катода мала и поляризуемость его велика по сравнению с поляризуемостью анода. Компромиссный потенциал ϵ_c' пары $M_1—M_2$ близок к стационарному потенциалу растворяющегося металла, а ток контактного обмена невелик. На среднем этапе площадь катода возросла и величины S_k и S_a стали одного порядка. Скорость процесса заметно увеличилась, а потенциал ϵ_c'' принял некоторое среднее значение между стационарными потенциалами обоих металлов. К концу процесса площадь анода, равная площади пор контактного осадка, стала значительно меньше площади катода, в результате чего поляризация анодного процесса оказалась выше, чем катодного. Следовательно, потенциал пары $M_1—M_2$ (ϵ_c''') сдвигается к стационарному потенциалу электроположительного металла, а ток контактного обмена вновь уменьшается.

Таким образом, компромиссный потенциал и скорость цементации являются функциями не только состояния и природы металлов и электролита, но и площади поверхности катодных и анодных участков. По мере роста площади осадка компромиссный потенциал смещается в положительную сторону, а ток контактного обмена проходит через максимум.

Появление дополнительной катодной реакции вносит некоторые изменения в кинетику контактного обмена. Если, например, при возникновении фазы M_2 оказалось возможным выделение на ней водорода (рис. 7а), то скорость анодного

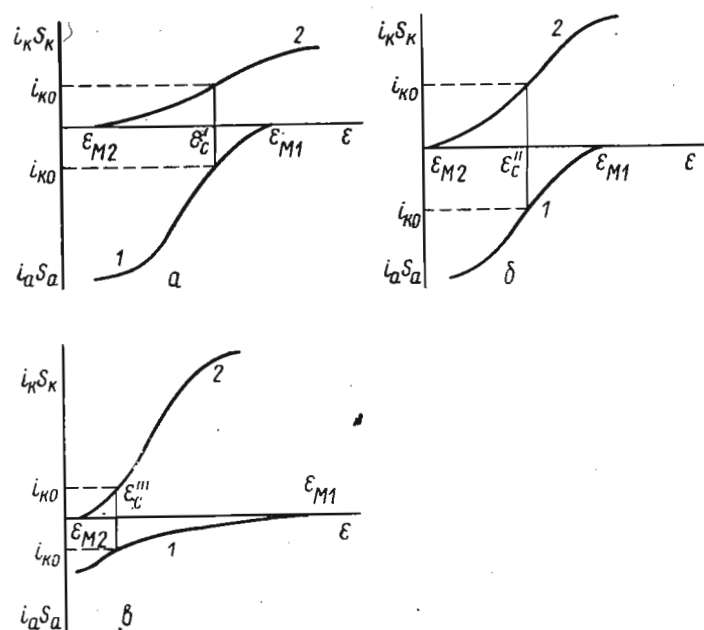


Рис. 6 Коррозионные диаграммы для контактного обмена в системе $M_1—M_2$ при различных соотношениях площадей катодных и анодных участков. 1 — анодная поляризационная кривая на металле M_1 , 2 — катодная кривая на металле M_2 :

$$\begin{aligned} a - S_k \ll S_a, \\ б - 0 < S_k < S_a, \\ в - S_k \gg S_a. \end{aligned}$$

растворения M_1 увеличивается и становится равной сумме скоростей обеих катодных реакций. В то же время компромиссный потенциал сдвигается в положительную сторону, а скорость выделения M_2 уменьшается. При некоторых параметрах катодных поляризационных кривых возможен случай (рис. 7б), когда разряд электроположительного металла прекращается полностью.

Побочная реакция восстановления кислорода также замедляет осаждение металла, но в меньшей степени, так как скорость ее лимитируется диффузией растворенного кислорода и сравнительно мала (рис. 7в).

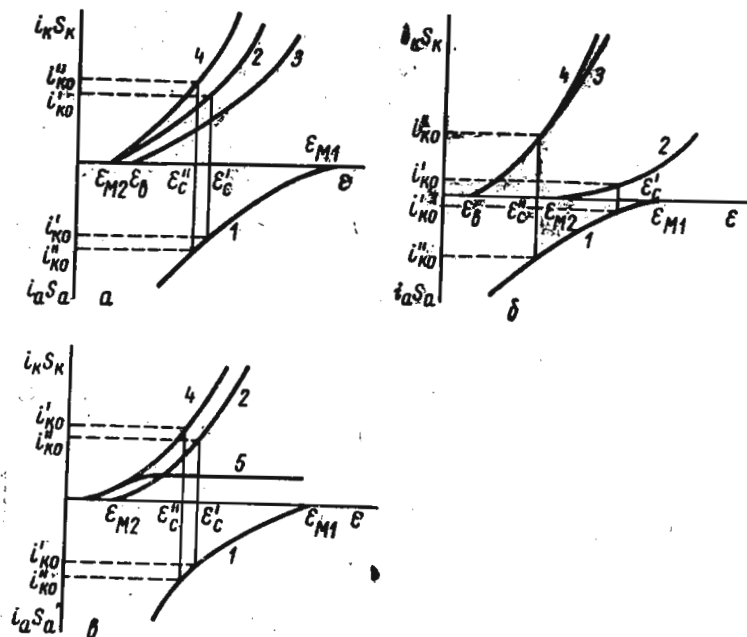


Рис. 7 Поляризационные диаграммы контактного выделения M_2 на M_1 , при наличии побочной реакции выделения водорода (а, б) и восстановления кислорода (в)
 1—анодная поляризационная кривая на металле M_1 , 2—катодная поляризационная кривая на металле M_2 , 3—катодная кривая выделения водорода на M_2 , 4—суммарная катодная поляризационная кривая, 5—катодная поляризационная кривая восстановления O_2 ;
 i_{k0} —ток контактного обмена в отсутствие побочной катодной реакции;
 i'_{k0} —ток контактного обмена при наличии побочной катодной реакции.

5.4. Некоторые кинетические закономерности контактного обмена металлов

Контактное выделение металла характеризуется увеличением во времени площади катодных участков и уменьшением — анодных (до установления стационарного состояния). Увеличение отношения S_k/S_a приводит к смещению компромиссного потенциала в положительную сторону и соответствующему замедлению катодной и ускорению анодной частных реакций. Ток контактного обмена, как это следует из коррозионных диаграмм, проходит через максимум.

Вывод о наличии экстремальной скорости процесса вытекает и из уравнения (37). Так как в начале ($S_k=0$) и в конце ($S_a=0$) процесса скорость контактного обмена близка к

нулю ($i_{k0}=0$), то в ходе цементации величина тока контактного обмена проходит хотя бы через один максимум.*

Для определения положения точки максимума необходимо продифференцировать уравнение (40) по i_a (или по i_k) и решить уравнение $f'(i_a)=0$

$$\frac{di_{k0}}{di_a} = \frac{(i_k + i_a) \left(\frac{di_k}{di_a} i_a + i_k \right) - i_k i_a \left(\frac{di_k}{di_a} + 1 \right)}{(i_k + i_a)^2} \quad (43)$$

Отсюда

$$i_a^2 \frac{di_k}{di_a} + i_k^2 = 0 \quad (44)$$

Учитывая соотношение (38), можно показать, что в точке максимума

$$\frac{i_k^2}{i_a^2} = \frac{S_a^2}{S_k^2} = - \frac{di_k}{di_a} \quad (45)$$

Таким образом, параметры процесса при максимальном токе контактного обмена определяются видом функциональной зависимости $i_k=f(i_a)$. Действительно, скорости частных катодной и анодной реакций не являются независимыми; на эквипотенциальной поверхности электрода каждому значению i_a однозначно соответствует некоторая величина i_k . Характер зависимости $i_k=f(i_a)$ определяется взаимным расположением и параметрами частных поляризационных кривых.

Например, в случае чисто электрохимического контроля обеих частных реакций поляризационные кривые описываются уравнениями

$$\epsilon_k = a'_k - b'_k \ln i_k, \quad (46)$$

$$\epsilon_a = a'_a + b'_a \ln i_a, \quad (47)$$

При $\epsilon_k = \epsilon_a$ (условие эквипотенциальности)

$$i_k = \frac{e^{\frac{a'_k - a'_a}{b'_k}}}{\frac{b'_a}{b'_k} i_a} \quad (48)$$

* Аналогичное изменение коррозионного тока в зависимости от площадей катода и анода отмечал Штерн [127]; график функции $I_{кор} = f(S_k, S_a)$ имеет вид параболы.

Дифференцирование уравнения (48) по i_a дает

$$\frac{di_k}{di_a} = \frac{\frac{a'_k - a'_a}{b'_k} b'_a e}{\frac{b'_a + b'_k}{b'_k i_a}} \quad (49)$$

Совместное решение уравнений (45), (48), (49) позволяет найти параметры контактного обмена в точке максимума:

$$\frac{i_k^2}{i_a^2} = \frac{\frac{a'_k - a'_a}{b'_k} b'_a e}{\frac{b'_a + b'_k}{b'_k i_a}} = e \frac{2(a'_k - a'_a)}{2b'_a} \quad (50)$$

$$i_a = \left(\frac{b'_k}{b'_a} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{b'_k}{b'_k + b'_a} \frac{a'_k - a'_a}{e^{b'_k + b'_a}} \quad (51)$$

$$i_k = \left(\frac{b'_a}{b'_k} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{b'_a}{b'_k + b'_a} \frac{a'_k - a'_a}{e^{b'_k + b'_a}} \quad (52)$$

$$\frac{i_a}{i_k} = \frac{S_k}{S_a} = \frac{b'_k}{b'_a} \quad (53)$$

Для вычисления максимального тока контактного обмена $i_{ко, макс.}$ необходимо значения i_a и i_k (из (51), (52)) подставить в формулу (40)

$$i_{ко, макс.} = \frac{\left(\frac{b'_k}{b'_a} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{b'_k}{b'_k + b'_a} \frac{a'_k - a'_a}{e^{b'_k + b'_a}} \cdot \left(\frac{b'_k}{b'_a} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{b'_a}{b'_k + b'_a} \frac{2(a'_k - a'_a)}{e^{b'_k + b'_a}}}{e^{\frac{a'_k - a'_a}{b'_k + b'_a}} \cdot \left(\frac{b'_k}{b'_a} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{b'_k}{b'_k + b'_a} \cdot \left(1 + \frac{b'_a}{b'_k} \right)} \quad (54)$$

После некоторого преобразования

$$i_{ко, макс.} = \frac{\frac{b'_k}{b'_k + b'_a} \frac{b'_a}{b'_k + b'_a} \frac{a'_k - a'_a}{b'_k + b'_a}}{\frac{b'_k}{b'_k + b'_a} e} \quad (55)$$

Из формул для вычисления i_a , i_k и $i_{ко, макс.}$ нетрудно определить и значения S_k и S_a в точке максимума

$$S_k = \frac{b'_k}{b'_k + b'_a} \quad (56)$$

$$S_a = \frac{b'_a}{b'_k + b'_a} \quad (57)$$

Таким образом, в случае замедленной электрохимической стадии цементации для каждой пары металлов существует вполне определенный максимальный ток контактного обмена, наблюдаемый в момент, когда отношение площадей катодных и анодных участков поверхности становится равным отношению наклонов частных поляризационных кривых. Все параметры контактного обмена в точке максимума определяются только поляризационными характеристиками металлов в данной среде [105]. Формулы для вычисления этих параметров, представленные в табл. 2, выведены для следующих трех различных типов кинетики цементации.

1. Катодная и анодная реакции протекают с чисто электрохимическим контролем (рис. 3а).

2. В течение всего процесса скорость одной или обеих реакций лимитируется диффузией (рис. 3б). В этом случае процесс проходит три стадии.

а) В области потенциалов между ϵ'_c и ϵ''_c катодная реакция протекает с предельной скоростью

$$i_k = i_{kd} \quad (58)$$

а анодная — со смешанным контролем

$$\epsilon_a = a'_a + b'_a \ln i_a + b'_a \ln (1 + ki_a), \quad (59)$$

где $k = \frac{\delta(1-t_+)}{zFD_+c_0}$, δ — толщина диффузионного слоя, t_+ — число переноса ионов растворяющегося металла, D_+ — коэффициент диффузии этих ионов, c_0 — концентрация их в объеме раствора.

б) В более положительной области потенциалов, находящейся между величинами ϵ'_c и ϵ''_c , обе реакции проходят с максимальными скоростями

$$i_k = i_{kd}$$

$$i_a = i_{a, макс.} \quad (60)$$

в) При смещении компромиссного потенциала в положительную сторону от ϵ_c^m до ϵ_c^{IV} скорость анодной реакции максимальна и определяется уравнением (60), а скорость катодного процесса зависит как от диффузионных, так и от электрохимических ограничений

$$\epsilon_k = a'_k - b'_k \ln i_k + b'_k \ln(1 - i_k/i_{kd}). \quad (61)$$

3. Анодная реакция лимитируется электрохимической стадией — уравнение (47), а катодная протекает со смешанным диффузионно-электрохимическим контролем (рис. 3в, область потенциалов между ϵ_c^I и ϵ_c^II).

Из табл. 2 следует, что параметры контактного обмена при максимальной его скорости определяются для первого типа кинетики постоянными Тафеля частных поляризационных кривых, для второго — величинами предельных токов электродных реакций, а для третьего типа — постоянными Тафеля и предельным диффузионным током катодного процесса.

Сравнив уравнения (55) и (56) с уравнениями (66) и (69) (табл. 2), можно прийти к заключению, что снятие катодных диффузионных ограничений увеличивает максимальный ток контактного обмена и смещает точку максимума в сторону меньшей площади катодных участков (рис. 8). Форма кривой

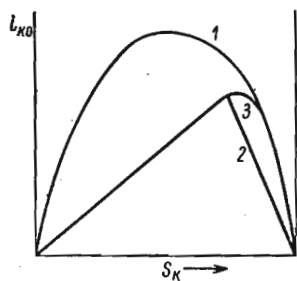


Рис. 8 Зависимость тока контактного обмена от доли площади катодных участков для различных типов кинетики процесса.

1 — электрохимический контроль обеих электродных реакций; 2 — диффузионный контроль одной из частных реакций; 3 — смешанный электрохимически диффузионный контроль

$i_{ko} = f(S_k, S_a)$ зависит от характеристик поляризационных кривых катодной и анодной реакций контактного обмена. Аналитическое выражение этой функции, так же как и функций $\epsilon_c = f(S_k, S_a)$, $i_{ko} = f(\epsilon_c)$, можно получить решением системы уравнений поляризационных кривых для различных типов кинетики совместно с формулами (37), (39). Результаты решения сведены в табл. 3.

Из табл. 3 следует, в частности, что взаимосвязь между током контактного обмена и компромиссным потенциалом отлична от тафелевской даже для чисто электрохимического контроля обеих частных реакций (уравнение (74)). В то же время в некоторых работах отмечается [10, 16, 128], что при

Таблица 2

Параметры контактного обмена при максимальной его скорости для различных типов кинетики процесса

Параметры процесса	Тип кинетики		
	1	2	3
$i_{ko, макс.}$	$\frac{\frac{b'_k}{b'_k + b'_a} \frac{a'_k - a'_a}{b'_k + b'_a} e}{\frac{b'_k}{b'_k + b'_a} \frac{a'_k - a'_a}{b'_k + b'_a} e} \quad (55)$	$\frac{i_{a, макс.} \cdot i_{kd}}{i_{a, макс.} + i_{kd}} \quad (62)$	$\left(\frac{b'_k}{b'_a}\right) \frac{\frac{b'_k}{b'_k + b'_a} \frac{a'_k - a'_a}{b'_k + b'_a} e}{\frac{b'_k}{b'_k + b'_a} \frac{a'_k - a'_a}{b'_k + b'_a} e} \cdot \frac{1}{\frac{b'_k}{b'_k + b'_a} \frac{a'_k - a'_a}{b'_k + b'_a} e} + \frac{b'_k}{b'_a} + 1 \quad (66)$
i_k	$\left(\frac{b'_a}{b'_k}\right) \frac{\frac{b'_a}{b'_k + b'_a} \frac{a'_k - a'_a}{b'_k + b'_a} e}{\frac{b'_a}{b'_k + b'_a} \frac{a'_k - a'_a}{b'_k + b'_a} e} \quad (52)$	$i_{kd} \quad (58)$	$\frac{\frac{a'_k - a'_a}{b'_k + b'_a} e}{\frac{b'_k}{b'_k + b'_a} \frac{a'_k - a'_a}{b'_k + b'_a} e} \left(\frac{b'_k}{b'_a}\right) + e \frac{1}{i_{kd}} \quad (67)$
i_a	$\frac{\frac{b'_k}{b'_k + b'_a} \frac{a'_k - a'_a}{b'_k + b'_a} e}{\left(\frac{b'_k}{b'_a}\right) \frac{b'_k}{b'_k + b'_a} \frac{a'_k - a'_a}{b'_k + b'_a} e} \quad (51)$	$i_{a, макс.} \quad (60)$	$\left(\frac{b'_k}{b'_a}\right) \frac{\frac{b'_k}{b'_k + b'_a} \frac{a'_k - a'_a}{b'_k + b'_a} e}{\frac{b'_k}{b'_k + b'_a} \frac{a'_k - a'_a}{b'_k + b'_a} e} \quad (68)$

Параметры процесса	Тип кинетики		
	1	2	3
S_k	$\frac{b'_k}{b'_k + b'_a} \quad (56)$	$\frac{i_{a, \text{макс.}}}{i_{a, \text{макс.}} + i_{kd}} \quad (63)$	$\frac{\frac{b'_k}{b'_k + b'_a} \cdot \frac{a'_k - a'_a}{b'_k + b'_a} \cdot e^{-\frac{b'_k}{b'_k + b'_a} \cdot i_{kd}} + \frac{b'_k}{b'_a}}{\frac{b'_k}{b'_k + b'_a} \cdot \frac{a'_k - a'_a}{b'_k + b'_a} \cdot e^{-\frac{b'_k}{b'_k + b'_a} \cdot i_{kd}} + \frac{b'_k}{b'_a}} \quad (69)$
S_a	$\frac{b'_a}{b'_k + b'_a} \quad (57)$	$\frac{i_{kd}}{i_{a, \text{макс.}} + i_{kd}} \quad (64)$	$\frac{1}{\frac{b'_k}{b'_k + b'_a} \cdot \frac{a'_k - a'_a}{b'_k + b'_a} \cdot e^{-\frac{b'_k}{b'_k + b'_a} \cdot i_{kd}} + \frac{b'_k}{b'_a}} \quad (70)$
$\frac{S_k}{S_a}$	$\frac{b'_k}{b'_a} \quad (53)$	$\frac{i_{a, \text{макс.}}}{i_{kd}} \quad (65)$	$\frac{b'_k}{b'_a} + \left(\frac{b'_k}{b'_a} \right) \cdot \frac{a'_k - a'_a}{b'_k + b'_a} \cdot e^{-\frac{b'_k}{b'_k + b'_a} \cdot i_{kd}} \quad (71)$

Таблица 3

Взаимосвязь между величинами e_c , i_{ko} , S_k и S_a при контактном обмене для трех типов кинетики процесса

Функции	Тип кинетики		
	1	2	3
$i_{ko} = f(S_k, S_a)$	$\frac{b'_k}{b'_k + b'_a} \cdot \frac{b'_a}{b'_k + b'_a} \cdot \frac{a'_k - a'_a}{b'_k + b'_a} \cdot e^{-\frac{b'_k}{b'_k + b'_a} \cdot i_{kd}} \quad (72)$	<p>а) $i_{ko} = i_k \cdot S_k \quad (75)$</p> <p>б) $i_{ko} = \text{const} = i_{ko, \text{макс.}} \quad (76)$</p> <p>в) $i_{ko} = i_{a, \text{макс.}} \cdot S_a \quad (77)$</p>	$\frac{b'_k}{b'_k + b'_a} \cdot \frac{a'_k - a'_a}{b'_k + b'_a} \cdot e^{-\frac{b'_k}{b'_k + b'_a} \cdot i_{kd}} \cdot S_a \quad (84)$
$e_c = f(S_k, S_a)$	$e_c = \frac{a'_k b'_a + a'_a b'_k}{b'_k + b'_a} + \frac{b'_k \cdot b'_a}{b'_k + b'_a} \ln \frac{S_k}{S_a} \quad (73)$	<p>а) $e_c = a'_a + b'_a \ln i_{kd} + b'_a \ln \left(\frac{S_k}{S_a} + k i_{kd} \frac{S_k^2}{S_a^2} \right) \quad (78)$</p> <p>б) $e_c \neq f(S_k, S_a) \quad (79)$</p> <p>в) $e_c = a'_k - b'_k \ln(i_{a, \text{макс.}} \cdot i_{kd}) + b'_k \ln \left(\frac{S_k}{S_a} i_{kd} - i_{a, \text{макс.}} \right) \quad (80)$</p>	$e_c = a'_k + b'_k \ln \left(\frac{a'_a - e_c}{b'_a} \cdot e^{-\frac{b'_k}{b'_k + b'_a} \cdot i_{kd}} \right) \quad (85)$
$\frac{1}{i_{ko}} = f(e_c)$	$\frac{1}{i_{ko}} = e^{-\frac{a'_a - e_c}{b'_a} + \frac{e_c - a'_k}{b'_k}} \quad (74)$	<p>а) $\frac{1}{i_{ko}} = \frac{1}{i_{kd}} + \sqrt{\frac{2k}{1 + 4ke} \cdot \frac{e_c - a'_a}{b'_a}} - 1 \quad (81)$</p> <p>б) $\frac{1}{i_{ko}} \neq f(e_c) \quad (82)$</p>	$\frac{1}{i_{ko}} = e^{-\frac{a'_a - e_c}{b'_a} + \frac{e_c - a'_k}{b'_k}} + e^{-\frac{b'_k}{b'_k + b'_a} \cdot i_{kd}} \quad (86)$
			$\frac{1}{i_{ko}} = \frac{1}{i_{a, \text{макс.}}} + \frac{1}{i_{kd}} + e^{-\frac{e_c - a'_k}{b'_k}} \quad (83)$

цементации существует полулогарифмическая зависимость между ϵ_c и $i_{ко}$. Можно показать, что это справедливо в том случае, когда истинные скорости катодного и анодного процессов являются величинами разного порядка. Из уравнения

$$\frac{1}{i_{ко}} = \frac{1}{i_k} + \frac{1}{i_a} \quad (40a)$$

следует, что если $i_a \gg i_k$, то $i_{ко} \approx i_k$ и наоборот,

если $i_k \gg i_a$, то $i_{ко} \approx i_a$,

т. е. общая скорость цементации близка к скорости более медленной частной реакции. Тогда полулогарифмическая зависимость $\epsilon - \lg i_k$ или $\epsilon - \lg i_a$ переносится и на функцию $\epsilon_c = f(i_{ко})$ с коэффициентами уравнения Тафеля, описывающего один из электродных процессов. Это, однако, не служит доказательством активационного контроля скорости цементации.

Сравнивая аналогичные уравнения для различных типов кинетики контактного обмена (табл. 2, 3), можно заметить, что из более общих уравнений (тип 3) можно получить частные (типы 1, 2б и 2в) путем предельных переходов. Отсутствие предельного катодного тока ($i_{kd} \rightarrow \infty$) приводит к первому частному случаю; постоянство скоростей частных электродных реакций ($a'_a \rightarrow \infty$, $b'_a \rightarrow \infty$, $a'_k \rightarrow \infty$, $b'_k \rightarrow \infty$) — к случаю 2б; постоянство анодной плотности тока ($a'_a \rightarrow \infty$, $b'_a \rightarrow \infty$) — к случаю 2в.

Справедливость этого утверждения можно проиллюстрировать на примере перехода от уравнения (85) к (80) (табл. 3). Из уравнения анодной поляризационной кривой (47) следует, что

$$\ln i_a = \frac{\epsilon_a}{b'_a} - \frac{a'_a}{b'_a}, \quad (47a)$$

$$\lim_{\substack{a'_a \rightarrow \infty \\ b'_a \rightarrow \infty}} \ln i_a = \lim_{b'_a \rightarrow \infty} \frac{\epsilon}{b'_a} - \lim_{\substack{a'_a \rightarrow \infty \\ b'_a \rightarrow \infty}} \frac{a'_a}{b'_a} = \ln i_{a, \text{макс.}}$$

$$\lim_{\substack{a'_a \rightarrow \infty \\ b'_a \rightarrow \infty}} \frac{a'_a}{b'_a} = -\ln i_{a, \text{макс.}} \quad (87)$$

Подстановка выражения (87) в (85) дает

$$\lim_{\substack{a'_a \rightarrow \infty \\ b'_a \rightarrow \infty}} \epsilon_c = a'_k + b'_k + \ln \left(\frac{S_k}{S_a} e^{\ln \frac{1}{i_{a, \text{макс.}}} - \frac{1}{i_{kd}}} \right)$$

и, следовательно

$$\epsilon_c = a'_k - b'_k \ln (i_{a, \text{макс.}} \cdot i_{kd}) + b'_k \ln \left(\frac{S_k}{S_a} i_{kd} - i_{a, \text{макс.}} \right). \quad (80)$$

Такие предельные переходы могут служить проверкой правильности вывода уравнений, данных в табл. 2 и 3.

5.5. Цементация как частный случай коррозии металлов

Выведенные соотношения (табл. 2, 3) еще раз подчеркивают аналогию между процессами контактного обмена и коррозии. Так, например, цементация, подчиняющаяся кинетике типа (1), соответствует коррозии двух контактирующих металлов, лимитируемой только электрохимическими факторами. Для характеристики такого коррозионного процесса Штерном [127] получены некоторые уравнения, аналогичные представленным в табл. 3. Так, потенциал корродирующей пары металлов, по Штерну, является линейной функцией логарифма отношения S_k/S_a — уравнение (73). Изменение перенапряжения коррозионного процесса в зависимости от площадей катода и анода совпадает с изменением компромиссного потенциала в ходе контактного выделения металлов. По Штерну,

$$\frac{d\eta}{dS_k} = \frac{1}{2,3} \frac{b_k b_a}{b_k + b_a} \cdot \frac{S_k + S_a}{S_k S_a}. \quad (88a)$$

Дифференцирование уравнения (69) позволяет получить

$$\frac{d\epsilon_c}{dS_k} = \frac{b'_k b'_a}{b'_k + b'_a} \cdot \frac{1}{S_k S_a} \quad (88б)$$

Разница между этими уравнениями заключается лишь в том, что сумма долей площадей катодных и анодных участков при цементации постоянна и равна 1.

Одно и то же уравнение справедливо также для тока контактного обмена и для коррозионного тока при чисто электрохимической кинетике этих процессов

$$\frac{d \lg i_{ко}}{dS_k} = \frac{d \lg I_{кор.}}{dS_k} = \frac{b_k S_a - b_a S_k}{(b_k + b_a) S_k S_a}. \quad (89)$$

График зависимости $I_{кор.} - S_k, S_a$ представляет собой параболу [18, 127, 129] с максимумом в точке $S_k = S_a$ (при равных b_k и b_a). Наибольшее изменение тока происходит при малых значениях S_k и S_a [127, 130]. Все это справедливо и для контактного обмена, но наклоны частных поляризационных кривых обычно отличаются друг от друга ($b'_k \neq b'_a$). Тогда точку максимума следует определять по уравнениям (51) — (53), (55) — (57) и парабола $i_{ко} = f(S_k, S_a)$ или $I_{кор.} = f(S_k, S_a)$ оказывается неравнобочной.

Приведенное сопоставление контактного обмена и коррозии металлов при электрохимическом контроле дает основание предполагать, что закономерности, выведенные для других типов кинетики цементации, можно использовать для описания соответствующих случаев коррозии двух контактирующих металлов.

Процесс коррозии технических металлов (основной металл и металлы-примеси) можно рассматривать как совокупность различных по своим параметрам катодных и анодных реакций [131]. Для определения потенциала и тока коррозии в отсутствие диффузионных ограничений используются уравнения Тафеля и условие равенства скоростей катодных и анодных процессов

$$i_{\text{кор.}} = \sum_k i_{k\text{к}} S_i = \sum_a i_{a\text{л}} S_i. \quad (90)$$

Аналогичный подход применим и в случае цементации. Следует учитывать однако, что при коррозии на каждом из металлов реализуются и анодные (растворение металла) и катодные (восстановление присутствующих в растворе окислителей) реакции, в то время как при цементации на анодных участках происходит только растворение M_1 , а на катодных — осаждение M_2 . Таким образом, уравнение (37) является лишь частным случаем уравнения (90), а контактный обмен — частным случаем контактной коррозии металлов.

6. ВЛИЯНИЕ СОСТАВА РАСТВОРА И УСЛОВИЙ ПРОВЕДЕНИЯ ПРОЦЕССА ЦЕМЕНТАЦИИ НА ЕГО СКОРОСТЬ

6.1. Зависимость скорости контактного обмена от концентрации ионов восстанавливающегося металла

Концентрация разряжающихся ионов в растворе c_0 является одним из наиболее важных факторов, обуславливающих ход цементации [11, 132—134]. Сведения о влиянии c_0 на скорость цементации разноречивы. Систематизируя их, можно заметить, что ускорение контактного обмена с ростом c_0 [18, 49, 91, 96, 135] происходит в разбавленных, а замедление [136—138] — в более концентрированных по ионам цементуемого металла растворах. Общая зависимость скорости процесса v от c_0 проходит через максимум [48, 138]. Относительно первоначального подъема кривой существует мнение [49, 67, 82, 90], что в разбавленных растворах, где замедленной стадией является диффузия ионов $M_2^{z_2^+}$, ускорение цементации с повышением c_0 вызвано ростом катодного предельного тока.

Дальнейшее увеличение содержания в растворе соли электроположительного металла может перевести реакцию из

диффузионной области в активационную [38, 42, 68]. В этом случае подъем кривой $v-c_0$ [97] может быть вызван снижением поляризации катодной реакции [58, 136] и более быстрым распространением осадка по поверхности электрода [50], т. е. ростом $S_{\text{к}}$.

Замедление контактного обмена при дальнейшем увеличении концентрации ионов $M_2^{z_2^+}$ не получило однозначного объяснения. Шармайлис и Матулис [48] предполагают, что спад кривой $v-c_0$ при выделении меди из CuSO_4 на железе обусловлен торможением побочной катодной реакции восстановления ионов водорода. Снижение долевого участия водорода в катодном процессе было подтверждено экспериментально измерением отношения эквивалентов выделившейся меди и растворившегося железа. Но выделение водорода — не единственная причина появления заметного максимума тока контактного обмена, так как эта реакция составляет лишь малую долю катодного процесса, а его общая скорость снижается по сравнению с максимальным значением в несколько раз. В работах других авторов [136—138] вообще не упоминается о выделении водорода. Во всех случаях замедление цементации с ростом c_0 наблюдается при образовании плотных малопористых покрытий в области потенциалов, близких к стационарному потенциалу электроположительно-го компонента. Это, по-видимому, связано с отсутствием катодных диффузионных ограничений и с возникновением торможения анодного растворения подложки в порах осадка.

Для проверки такого предположения исследовалось контактное выделение меди на железе из сернокислых растворов. Сопоставление частных поляризационных кривых с зависимостью компромиссного потенциала от времени для различных концентраций $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (рис. 4,5) показало, что при содержании соли до 20 г/л процесс проходит с катодным диффузионным контролем. Скорость осаждения меди постоянна во времени и равна предельной диффузионной плотности тока. В более концентрированных растворах такая кинетика наблюдается лишь в некоторый начальный период, тем более короткий, чем выше c_0 .

Ток контактного обмена, в случае замедленной диффузии ионов $M_2^{z_2^+}$, равен произведению $i_{\text{кд}} S_{\text{к}}$ (уравнение (75), табл. 3). Для всех исследованных растворов изменение $S_{\text{к}}$ не оказывает заметного влияния на скорость цементации, так как медный осадок покрывает большую часть поверхности железа уже в первую секунду ($S_{\text{к}}=0,7-0,8$). Следовательно, величина $i_{\text{кд}}$ определяется значением предельного диффузионного тока восстановления меди, который возрастает пропорционально концентрации ее ионов.

Ускорение контактного обмена сопровождается смещением компромиссного потенциала в положительную сторону и ростом анодной плотности тока до своего предельного значения

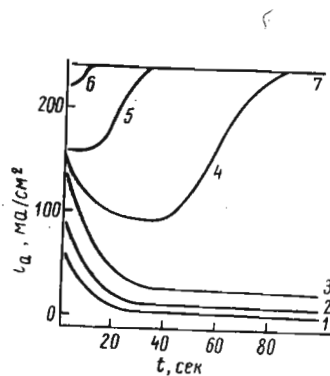


Рис. 9 Изменение во времени плотности анодного тока при контактном обмене пары Fe—Cu в растворе, содержащем 75 г/л H_2SO_4 и $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ в количестве (г/л): 1—5, 2—10, 3—20, 4—40, 5—60, 6—90 и 7—180.

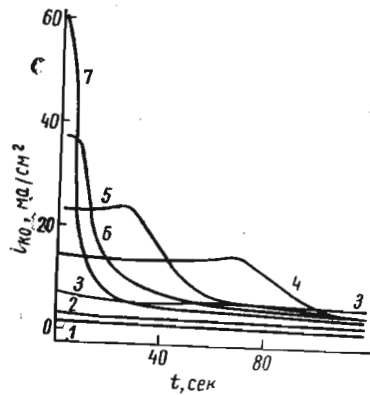


Рис. 10 Изменение во времени тока контактного обмена пары Fe—Cu в растворах, содержащих 75 г/л H_2SO_4 и $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ в количестве (г/л): 1—5, 2—10, 3—20, 4—40, 5—60, 6—90 и 7—180.

чения $i_a, \text{макс.}$ (рис. 9). При анодном диффузионном контроле скорость цементации определяется в основном площадью анодных участков S_a (уравнение (77), табл. 3), так как величина $i_a, \text{макс.}$ практически не зависит от концентрации

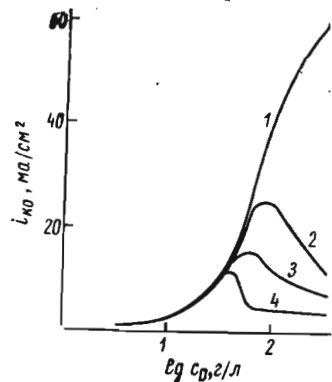


Рис. 14 Зависимость тока контактного обмена пары Fe—Cu от концентрации $CuSO_4 \cdot 5H_2O$. Время от начала процесса (сек): 1—2, 2—10, 3—20 и 4—80.

ионов электроположительного компонента. Уменьшение площади пор в результате снижения катодной поляризации по мере увеличения c_0 [50, 58, 136] вызывает замедление всего процесса. Таким образом, характер изменения тока контактного обмена в зависимости от c_0 обусловлен природой замедленной стадии. Если на кривых скорость контактного обмена — время, полученных в растворах указанных составов (рис. 10), сделать сечения, относящиеся к различным промежуткам времени от начала создания контакта металла M_1 с электролитом, и построить зависимости $i_{ko}—lgc_0$, то оказывается,

что в самом начале процесса наблюдается непрерывный рост i_{ko} с повышением c_0 . Но, начиная с шестой секунды, кривые $i_{ko}—lgc_0$ проходят через максимум, сдвигающийся во времени в сторону меньших концентраций (рис. 11). Нисходящая ветвь этих кривых связана с наступлением анодного диффузионного контроля.

6.2. Влияние условий проведения процесса на его скорость

Заметное влияние на скорость контактного обмена оказывает кислотность среды. Роль её может быть различной в зависимости от следующих факторов.

1. Природа цементирующего металла

Одни металлы более интенсивно растворяются в кислоте, другие — в щелочной среде. Высокая скорость их растворения увеличивает вероятность протекания контактного обмена. Например, повышение pH от 7 до 9 ускоряет контактное выделение серебра на меди из сульфатно-аммониевого электролита [24], но такое же изменение pH тормозит контактный обмен в системе Ni—Pt.

2. Способность реагирующих металлов к образованию гидратов окислов и основных солей

Восстановление цементируемого компонента до ионов низкой валентности, образующих нерастворимые основные соединения при данном pH, снижает выход металла по току. Кроме того, осаждение в порах осадка основных соединений восстанавливающегося или окисляющегося металла тормозит и анодную реакцию цементации. В этих случаях введение дополнительного количества кислоты ускоряет контактный обмен [61, 87].

3. Возможность выделения водорода

Выделение водорода, наблюдающееся при увеличении кислотности среды, снижает долю реакции восстановления металла в катодном процессе [9, 67, 77, 82, 90] и повышает pH приэлектродного слоя [48]. Замедление осаждения металла при высокой кислотности связывают именно с этими явлениями. Известны случаи, когда при высокой кислотности раствора цементация полностью прекращается [85, 91].

4. Поляризация частных электродных процессов

Влияние pH на электроосаждение и ионизацию металлов может быть различным в зависимости от их природы и исследуемой области pH. При контактном осаждении меди

на железо из кислых растворов снижение рН приводит к торможению катодной и ускорению анодной реакций [58, 91, 137]. Изменение общей скорости процесса определяется преобладающим влиянием одной из частных реакций и кривая скорости процесса — рН проходит через максимум [50, 56].

5. Характер образующегося осадка

Изменение кислотности электролита оказывает заметное воздействие на пористость осадка [11, 49, 50, 58, 87], т. е. на величины S_k и S_a , определяющие в сочетании с i_k и i_a ток контактного обмена (уравнение (37)). Григорьев и Попов [56] показали, что снижение рН раствора для меднения железа уменьшает пористость осадка, но увеличивает истинную скорость растворения железа в его порах, вследствие чего зависимость $i_{ко}$ — рН проходит через максимум. Высокая пористость контактных покрытий и интенсивное растворение анодного металла являются причиной недостаточного сцепления осадка с основой. Поэтому в случае протекания процесса контактного обмена при электроосаждении металлов важное значение для качества гальваноосадков приобретает подбор кислотности электролита [11, 48, 50, 58].

6. Влияние рН на диффузию ионов восстанавливающегося металла

Епископосян [77, 90, 96] считает, что скорость диффузии соли восстанавливающегося компонента увеличивается при введении кислоты согласно теории Аррениуса о диффузии солевых смесей. Поэтому снижение рН ускоряет цементацию, проходящую с катодным диффузионным контролем.

В реальных условиях контактного обмена влияние рН раствора на кинетику этого процесса может быть обусловлено одной или сочетанием нескольких из указанных явлений. Их наложение друг на друга приводит к разнообразным зависимостям скорости контактного обмена от рН. Известно, что при снижении рН скорость процесса может расти [32, 61, 87, 139—141], падать [25, 48, 49, 136, 137] или проходить через максимум [50, 56, 58, 77, 90, 91].

Существенное влияние на протекание процесса цементации оказывает температура раствора. Повышение температуры обычно приводит к интенсификации процесса [39, 96, 142]. В случае диффузионных ограничений это связано с увеличением скорости диффундирующих частиц в результате уменьшения вязкости и плотности среды [66, 82, 91], а в чисто активационной области [97] со снижением перенапряжения выделения металла [5, 43] или (в случае неэквивалентной поверхности электрода) увеличением электропровод-

ности раствора [5]. Изменяется и скорость побочных реакций. Например, скорость выделения водорода растет при нагревании электролита, а восстановления кислорода (в случае открытых сосудов) — уменьшается, так как снижается его растворимость [43].

Движение электролита в зависимости от характера контроля процесса контактного обмена оказывает различное воздействие. Если катодная реакция лимитируется диффузией, то увеличение скорости движения электролита или повышение числа оборотов дискового вращающегося электрода ускоряет процесс [43, 66, 91]. Зависимость между скоростью цементации (v) и угловой скоростью вращения диска (ω) описывается в этом случае [96] уравнением Левича

$$v = 0,68 \cdot D^2 / 3\nu^{-1/6} S C_0 \omega^{1/2}, \quad (91)$$

где D — коэффициент диффузии ионов осаждающегося металла, ν — кинематическая вязкость раствора, S — площадь поверхности вращающегося диска.

Если замедленной стадией цементации является электрохимическая реакция, то перемешивание не оказывает влияния на ее скорость [66]. В условиях анодного диффузионного контроля ток контактного обмена обусловлен микродиффузией продуктов реакции в порах осадка и также не зависит от перемешивания [48]. Если контактный обмен сопровождается процессом восстановления кислорода, то перемешивание увеличивает скорость этого процесса и снижает количество восстановившегося металла.

Увеличение электропроводности раствора ускоряет контактное осаждение металлов [5, 42], если поверхность электрода не эквивалентна и ток цементационных пар изменяется в соответствии с формулой (33). Однако повышение электропроводности за счет содержания в растворе кислоты иногда оказывает и обратное действие вследствие возникновения побочной реакции выделения водорода. Введение других соединений для снижения сопротивления электролита также может затормозить контактный обмен, так как при этом увеличивается ионная сила раствора и активности реагирующих металлов могут измениться таким образом, что разность равновесных потенциалов катода и анода уменьшится [43].

Скорость цементации как гетерогенной реакции зависит и от величины поверхности раздела фаз [61, 66, 82, 143]. Поэтому для интенсификации процессов очистки растворов от примесей или выделения малых количеств металлов цементующий компонент применяют в виде порошка, пыли, губки, гранул [1, 4, 58, 144, 145].

Таким образом условия протекания процесса контактного обмена металлов во многом определяют следующие факторы.

7.2. Весовой метод

Весовые измерения просты и воспроизводимы, если образующийся осадок произвольно не осыпается, но может сниматься без растворения металла подложки. По привесу M_2 и убыли M_1 рассчитывают количество грамм-эквивалентов этих металлов l_1 и l_2 . Если $l_1 = l_2 = l$, то цементация проходит без побочных реакций. Тогда изменение веса образца в ходе процесса однозначно определяет количества прореагировавших металлов M_1 и M_2 .

$$\Delta m = l \left(\frac{A_2}{z_2} - \frac{A_1}{z_1} \right), \quad (92)$$

где A_2/z_2 и A_1/z_1 — соответственно величины грамм-эквивалентов металлов M_2 и M_1 .

Видоизменение уравнения (92) позволяет рассчитать количество растворившегося Δm_1 и выделившегося Δm_2 металлов

$$\Delta m_i = \frac{\frac{A_i}{z_i}}{\frac{A_2}{z_2} - \frac{A_1}{z_1}} \Delta m. \quad (93)$$

Если параллельно протекают несколько катодных и анодных реакций, то сумма эквивалентов веществ, участвующих в катодном процессе Σl_k , равна сумме эквивалентов веществ, участвующих в анодном процессе Σl_a

$$\Sigma l_k = \Sigma l_a. \quad (94)$$

Здесь для нахождения скорости контактного обмена необходимо раздельное определение Δm_1 и Δm_2 . По разности этих величин можно судить об удельном весе побочных реакций [11, 48].

Иногда осадок металла M_2 невозможно снять без растворения основного металла. В этом случае приходится растворять весь образец и анализировать полученный раствор, что усложняет методику эксперимента.

Как аналитический, так и весовой методы дают непосредственное значение количества прореагировавших металлов. Для определения мгновенных значений тока контактного обмена кривую $\Delta m_1 - t$ ($\Delta m_2 - t$) необходимо пересчитать на количество электричества и продифференцировать [49, 56].

Погрешности в весовых измерениях возникают из-за накопления в порах осадка продуктов растворения металла подложки [48]. К недостаткам весового метода следует отнести также плохую воспроизводимость на начальной стадии процесса (до трех секунд). Кроме того, весовой метод, как и аналитический, не дает сведений о кинетике процесса без дополнительных экспериментов.

1. Природа металлов, потенциалы их в данной среде, перенапряжение на них водорода, способность их к пассивации, величина произведения растворимости их гидратов окислов.

2. Характеристики поляризационных кривых частных электродных реакций.

3. Способность металлов взаимодействовать друг с другом с образованием твердых растворов или интерметаллидов.

4. Природа раствора, pH, электропроводность, наличие в растворе комплексообразователей, окислителей, способность вызывать пассивацию или депассивацию металлов.

5. Температура раствора, скорость перемешивания, величина поверхности раздела фаз.

7. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СКОРОСТИ КОНТАКТНОГО ОБМЕНА

Выбор того или иного метода исследования кинетики цементации обусловлен спецификой данного процесса, условиями его проведения, целью исследований.

7.1. Определение изменения концентраций реагирующих металлов в ходе процесса

Такой метод целесообразно применять в случае небольшой начальной концентрации ионов металла M_2 , когда изменение во времени содержания в растворе обоих компонентов реакции вытеснения наиболее ощутимо. Через определенные промежутки времени производится отбор проб из электролита, которые анализируют на содержание осаждающегося или растворяющегося металла объемным [89, 90, 92, 96], колориметрическим [43, 48, 61, 79], полярографическим [66] или другими способами [44, 135, 146]. Если анализ производится и на растворяющийся, и на осаждающийся металлы, можно определить наличие побочных реакций. Дифференцирование кривой количество металла — время позволяет найти скорость процесса.

При использовании описанного метода необходимо подобрать такие условия, чтобы изменение объема электролита при отборе проб не влияло на ход процесса. К недостаткам метода следует отнести то, что он не дает прямых сведений о кинетике процесса и для определения замедленной стадии приходится проводить серию опытов при разных скоростях перемешивания и различных температурах. Кроме того, этот метод вообще непригоден, если концентрация осаждающегося металла велика и изменение ее, особенно в первый момент времени, незначительно [46].

В этом случае более удобен весовой метод [10, 12, 24, 25, 47, 49, 73, 138], определяющий привес осаждающегося и убыль растворяющегося металла.

7.3. Метод короткого замыкания пары металлов

Электрохимические измерения токов цементационных пар и потенциалов образующих их металлов позволяют не только определить скорость процесса, но и судить о роли, которую играет катодная или анодная реакции в общем токе системы [102].

Моделирование короткозамкнутой цементационной пары применяется довольно широко [18, 23, 73, 115, 116] и осуществляется путем погружения в исследуемый электролит пары металлов, замкнутых на токоизмерительный прибор. Ток между электродами быстро падает, а потенциалы сближаются до некоторой постоянной разности, обусловленной сопротивлением системы. Для определения зависимости потенциал—ток для каждого электрода во внешнюю цепь пары вводят и затем постепенно уменьшают до нуля дополнительное сопротивление [23, 102, 115]. Экстраполяция катодных и анодных кривых до их пересечения позволяет найти максимальный ток системы и потенциал, отвечающий короткому замыканию гальванического элемента. При наличии диффузионных ограничений частных реакций потенциалы металлов резко изменяются с увеличением тока и экстраполяция поляризационных кривых может внести значительные погрешности в определение потенциала и тока короткого замыкания. В этом случае величины ϵ и I короткозамкнутой цементационной пары можно измерить, компенсируя с помощью внешнего источника тока омическое сопротивление системы и поляризуя оба металла до одного и того же потенциала [5, 12].

Для компенсации сопротивления внешней цепи гальванопары применяется [147] так называемая «схема с нулевым сопротивлением», но в этом случае внутреннее сопротивление гальванопары остается заметным, так как расстояния между электродами оказываются значительно большими, чем в цементационных парах [46]. Чтобы исключить наложение на работу моделируемого элемента процесса контактного обмена, электроотрицательный металл погружают в раствор, подобный исследуемому, но не содержащий ионов электроположительного металла. Катодное и анодное пространства разделяют диафрагмой или шлифом, в результате чего внутреннее сопротивление системы становится ещё большим. Для моделирования короткозамкнутого цементационного элемента следует поэтому использовать схему с компенсацией как внешнего, так и внутреннего сопротивления системы [148]. Эта схема позволяет измерить компромиссный потенциал и ток контактного обмена, соответствующий определенным площадям катода и анода. Ввиду того, что в реальном цементационном процессе отношение S_k/S_a увеличивается во времени, необходимо создать ряд гальванопар с

различными площадями электродов. Такой эксперимент был поставлен [105] для изучения контактного выделения меди на железе из раствора, содержащего 180 г/л $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и 75 г/л H_2SO_4 (основной раствор).

В ячейку с разделенными катодным и анодным пространствами помещались треугольные образцы металлов, участвующих в контактном обмене. Медь находилась в основном растворе и поляризовалась катодно, а железо, погруженное в H_2SO_4 (75 г/л), поляризовалось анодно. Путем погружения образцов на различную глубину менялось соотношение площадей катода и анода так, чтобы сумма их оставалась постоянной. Медный образец постепенно опускался, а железный извлекался из электролита для имитации роста площади катодных участков при цементации. Для каждой величины S_k/S_a замерялся ток и потенциал электродов при коротком замыкании пары.

Следует отметить, что условия осаждения и растворения металла на границе электролит—воздух или на острие треугольного образца несколько отличаются от условий на обычной погруженной поверхности. Более точные результаты получаются при использовании пар образцов железа и меди различной площади, полностью погруженных в электролит, хотя оба метода дают в общем согласующиеся результаты.

Зависимости величин $i_{\text{ко}}$ и ϵ_c , измеренных методом короткого замыкания пары Fe—Cu, от S_k представлены на рис. 12. Кривая $i_{\text{ко}}—S_k$ (кривая 1) состоит из двух участков, описываемых уравнениями

$$i_{\text{ко}} = 83S_k \quad (95)$$

и

$$i_{\text{ко}} = 240 - 240S_k = 240S_a \quad (96)$$

Сравнив эти уравнения с зависимостью (37), можно прийти к выводу, что на первом участке процесс проходит с постоянной скоростью катодной, а на втором — анодной реакции. Постоянная скорость электродного процесса при изменении потенциала наблюдается обычно при достижении предельного тока. Следовательно, при контактном обмене пары Fe—Cu катодный диффузионный контроль (при $i_{\text{ка}} = 83 \text{ ма/см}^2$) сменяется анодным, когда скорость растворения железа достигает максимального в данных условиях значения ($i_{\text{а, макс.}} = 240 \text{ ма/см}^2$). Максимальный ток обмена наблюдается при $S_k = 0,743$ и составляет

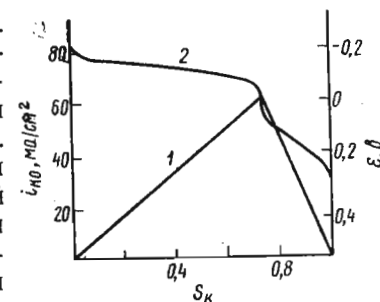


Рис. 12 Зависимость 1 — тока контактного обмена и 2 — потенциала от площади катодных участков в системе Fe/H₂SO₄, CuSO₄·5H₂O/Cu

61,6 ма/см²). В этой точке резко изменяется характер зависимости $\epsilon_c - S_k$ (рис. 12, кривая 2). Для ее первого участка применимо уравнение

$$\epsilon = -0,129 + 0,04 \lg \left[\frac{S_k}{S_a} + 0,965 \left(\frac{S_k}{S_a} \right)^2 \right], \quad (97)$$

а для второго

$$\epsilon = -0,09 + 0,1 \lg \left(83 \frac{S_k}{S_a} - 240 \right). \quad (98)$$

Уравнения (97) и (98) соответствуют протеканию контактного обмена в условиях чисто диффузионной кинетики (табл. 3, тип 2).

С помощью полученных экспериментальных данных (рис. 12) и кривой потенциал—время (рис. 5) можно рассчитать временные зависимости $i_{ko}-t$; S_k, S_a-t ; i_k, i_a-t .

7.4. Метод поляризационных кривых

Параметры процесса контактного обмена и изменение их во времени можно также рассчитать по методу, основанному на аналогии между цементацией и коррозией металлов [22, 46, 62]. Формулы (37)—(42) и поляризационные кривые частных электродных реакций* позволяют установить взаимосвязь величин $\epsilon_c, i_{ko}, i_k, i_a, S_k, S_a$ при условии, что вся поверхность образца активна и эквипотенциальна. Сопоставив полученные данные с кривой ϵ_c-t , можно найти изменение во времени указанных параметров контактного обмена.

Для получения достаточно точных данных о скорости процесса необходимо при снятии поляризационных кривых воспроизводить условия протекания катодной и анодной реакций контактного обмена. В случае быстрого изменения параметров процесса лучшее совпадение с результатами весовых измерений дают расчеты по осциллографическим [12] или потенциодинамическим поляризационным кривым, снятым в таком направлении и с такой скоростью изменения потенциала, которые отвечают реальному процессу цементации [63]. Если цементация проходит длительное время и компромиссный потенциал и ток контактного обмена изменяются медленно, то лучшая сходимость между экспериментальными и расчетными данными наблюдается при использовании гальваностатических поляризационных кривых.

Преимуществом электрохимического метода исследования контактного осаждения металлов является хорошая воспро-

изводимость результатов и возможность использования одних и тех же частных поляризационных кривых для различных комбинаций пар металлов в данном электролите. На основе взаимного расположения поляризационных кривых можно установить характер замедленной стадии при любом значении потенциала поверхности, причем, при соответствующем аппаратурном оформлении метода, кинетические параметры можно определить даже для долей секунды от начала процесса. При большой длительности процесса, при получении толстых губчатых, порошкообразных осадков и применении малой концентрации соли осаждающегося металла нарушаются условия, на которых основан электрохимический метод. Данный метод поэтому находит лишь ограниченное применение в приложении к гидрометаллургическим процессам и в аналитической химии, где необходимо полностью выделить электроположительный металл, но широко используется при исследовании процесса получения гальванических осадков [12, 22, 24, 46, 120, 121, 126].

8. КОНТАКТНЫЙ ОБМЕН В УСЛОВИЯХ НАЛОЖЕНИЯ ВНЕШНЕГО ТОКА

Контактный обмен может происходить не только в «бестоковых» условиях, но и при наложении на металл внешнего поляризующего тока. В этом случае закономерности процесса контактного обмена становятся несколько иными и зависят от направления и величины постоянного тока.

При катодной поляризации ток контактного обмена отожествляется со скоростью растворения металла-анода.

$$i_{ko} = i_a S_a. \quad (99)$$

Скорость катодной реакции состоит из двух слагаемых, отражающих осаждение металла M_2 под действием внешнего тока ($i_{вн}$) и под действием тока цементационных пар

$$i_k S_k = i_{вн} + i_a S_a = i_{вн} + i_{ko}. \quad (100)$$

Из уравнений (99), (100), при условии $S_k + S_a = 1$, следует, что

$$S_k = \frac{i_a + i_{вн}}{i_k + i_a}, \quad (101)$$

$$S_a = \frac{i_k - i_{вн}}{i_k + i_a}. \quad (102)$$

Как и в случае цементации без внешнего тока, истинные скорости катодной и анодной реакций, необходимые для расчетов по формулам (99)—(102), определяют по частным по-

* Катодная поляризационная кривая снимается в исследуемом растворе, а анодная — в том же растворе, но не содержащем ионов осаждающегося металла.

ляризационным кривым. Величину компромиссного потенциала в любой момент времени измеряют, погружая электрод в исследуемый раствор под током $i_{вн.}$. При одном и том же компромиссном потенциале (т. е. при тех же величинах i_k и i_a) пористость контактного осадка, образованного под током, оказывается меньшей, чем без тока, как это видно из сопоставления уравнений (42) и (102), что приводит к замедлению контактного обмена. Торможение цементации с увеличением внешнего тока отмечалось в работе Рябченкова и Герасименко [25].

Уравнение (100) было проверено весовым методом на примере электроосаждения меди из сернокислого электролита на железо при плотностях тока 10—70 $ма/см^2$. Оказалось, что разность между количествами электричества, затраченного

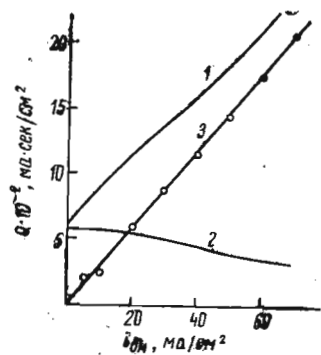


Рис. 13 Количество электричества, затраченное 1 — на осаднение меди, 2 — на растворение железа и 3 — прошедшее по внешней цепи при электроосаждении меди на железе. Кривая 3 построена по данным кулонометрии, кружками показаны значения, полученные при вычитании кривой 2 из кривой 1.

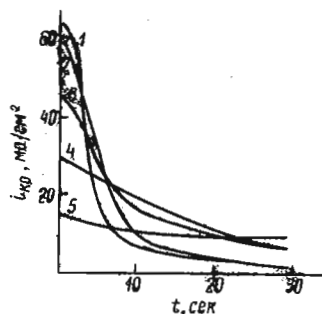


Рис. 14 Изменение во времени тока контактного обмена пары Fe—Cu 1 — без внешнего тока и при наложении внешнего тока величиной ($ма/см^2$): 2—10, 3—30, 4—50 и 5—70.

на осаднение меди и растворение железа, с достаточной точностью совпадает с количеством электричества, прошедшего по внешней цепи (рис. 13). Следует отметить, что хотя с ростом внешнего тока скорость цементации в первые секунды резко падает, установившееся значение $i_{ко}$ оказывается тем выше, чем больше $i_{вн.}$ (рис. 14). В результате этого количество растворившегося за 30 сек железа мало изменяется с увеличением поляризующего тока, что подтверждается и весовыми измерениями (рис. 13).

Формулы, аналогичные (99)—(102), можно получить для процесса анодного растворения металла. В этом случае за

скорость цементации принимается скорость катодной реакции

$$i_{ко} = i_k S_k \quad (103)$$

а анодный ток и доли катодной и анодной поверхности описываются уравнениями:

$$i_a = \frac{i_{вн.} + i_k S_k}{S_a} = \frac{i_{вн.} + i_{ко}}{S_a} \quad (104)$$

$$S_k = \frac{i_a - i_{вн.}}{i_k + i_a} \quad (105)$$

и

$$S_a = \frac{i_k + i_{вн.}}{i_k + i_a} \quad (106)$$

Эти уравнения могут использоваться для исследования работы анодов в электролите, содержащем ионы более благородного металла. Например, если при электроосаждении сплава из двух компонентов M_1 и M_2 в качестве анода работает менее благородный из них M_1 , то наряду с его растворением под действием внешнего анодного тока происходит и контактное растворение за счет выделения на нем металла M_2 .

9. ПОДАВЛЕНИЕ КОНТАКТНОГО ОБМЕНА ПРИ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИИ МЕТАЛЛОВ

В результате наложения контактного обмена на электроосаждение обычно наблюдается ухудшение сцепления гальванических покрытий с основным металлом. В литературе обсуждаются следующие причины этого отрицательного эффекта.

1. Основной металл растворяется под образовавшимся пористым осадком и площадь соприкосновения его с покрытием уменьшается [10, 25, 47, 49, 58, 114].

2. Катодный процесс контактного обмена проходит со скоростью, близкой к предельной, что приводит к образованию губчатого осадка [11, 149].

3. В порах покрытия осаждаются гидролизированные соединения металлов [48].

4. Происходит побочный процесс выделения водорода [73, 74, 84].

В гальванической практике используется ряд методов, направленных на уменьшение или полное устранение вредного влияния процесса контактного обмена на качество электролитического осадка.

1. Ионы осаждающегося металла переводят в состав комплексных солей. При этом потенциал более благородного металла сдвигается в отрицательную сторону настолько далеко, что контактный обмен не происходит [10, 24, 25, 150].

2. Проводится предварительная пассивация поверхности покрываемых изделий [25, 26], что уменьшает интенсивность контактного обмена в отсутствие внешнего тока. В процессе электролиза пленка частично восстанавливается [149, 151, 152] и возникает большое число активных участков, что приводит к равномерному распределению осадка, увеличению площади сцепления основного металла с покрытием и снижению пористости осадка. На основе метода предварительной пассивации была предложена технология меднения стальных деталей из кислых электролитов [114].

3. Перед осаждением основного наносится промежуточное покрытие [25]. Примерами могут служить никелирование стали перед меднением, амальгамирование латуни перед серебрением.

4. В электролит вводятся небольшие количества поверхностноактивных веществ.

Этот метод [22, 62, 104] подавления контактного обмена основан на том, что добавки поверхностноактивных веществ могут замедлить протекание частных электродных реакций, а следовательно, и всего процесса в целом.

Влияние малых количеств добавок на скорость электрохимической реакции обусловлено чаще всего адсорбцией их на металлах. Подбор добавок облегчается при использовании приведенной или ф-шкалы потенциалов [46, 136, 153—157]. Было предложено несколько вариантов кислых электролитов меднения стали, содержащих добавки поверхностноактивных веществ [11, 25, 58, 136, 158—160].

5. Детали загружаются в раствор под током. Величина катодного тока должна быть достаточной для смещения потенциала металла-подложки в отрицательную сторону настолько, чтобы исключалась возможность его анодного растворения. Такой метод дает хорошие результаты, если разность потенциалов металлов невелика (например, в некоторых комплексных электролитах), а поляризация при осаждении электроположительного металла значительна. При интенсивном контактном обмене в простых электролитах полное подавление его требует такой высокой поляризации, что катодный процесс происходит с предельной скоростью и образуется губчатый или порошкообразный осадок [161]. Включение катодного тока большой величины на короткое время («толчок тока») не вызывает выделения порошка и несколько улучшает сцепление осадка с подложкой [149].

Каждый из перечисленных методов подавления контактного обмена имеет свои положительные и отрицательные стороны и выбор того или другого метода (или их комбинации) должен проводиться с учетом конкретных особенностей процесса электроосаждения металлов.

1. Погорелый А. Д. «Изв. высш. учебн. заведений. Цветн. мет.», 1964, 7(1), 66
2. Шевцов П. Л., Цефт А. Л. «Науч. тр. Сиб. н.-и. и проектн. ин-та. Цветн. мет.», 1968, 2, 256
3. Годес А. И., Пантелеев В. Н., Пехович В. А. Порошковая металлургия. Рига, 1966, 58
4. Fisher-Bartelk C., Lange A., Schwabe K. «Electrochim. acta», 1969, 14, 829
5. Денисова Г. М. Сб. «Металлургия цветных и редких металлов». М., Изд-во «Наука», 1967, 215
6. Тананаев Н. А. «Тр. Всес. конгресса по аналит. химии», 1943, 2, 297
7. Козловский М. Т., Цыб П. П., Сперанская Е. Ф. «Тр. комиссии по аналитич. химии АН СССР», 1952, 4(7), 265
8. Коваленко П. Н., Бабенко Н. Л. «Бюл. Всес. хим. об-ва им. Менделеева», 1955, 1, 8
9. Козловский М. Т., Бухман С. П., Малюк А. Т. «Тр. комиссии по аналитич. химии АН СССР», 1952, 4(7), 263
10. Березюк Ю. Н., Казьмин С. Д. «Ж. прикл. химии», 1967, 40, 837
11. Калиновский Е. А., Штанько В. М. Сб. «Химическая технология», 1967, 8, 112
12. Эйчис А. П., Геренрот Ю. Е. Сб. «Химическая технология», 1967, 8, 119
13. Шилова Г. З., Измайлов А. В. «Изв. высш. учебн. заведений. Химия и хим. технол.», 1967, 10, 328
14. Калиновский Е. А., Штанько В. М. Сб. «Химическая технология», 1970, 16, 3
15. Андрищенко Ф. К., Назатерян А. М. Сб. «Некоторые вопросы использования в гальванотехнике неядовитых электролитов». Казань, 1961, с. 17
16. Березюк Ю. Н., Колев А. С. «Сб. ст. картографии», 1965, 7, 47
17. Цветков Н. С., Заречнюк О. С. «Ж. прикл. химии», 1960, 33, 636
18. Брандт А. Г., Кирьяков Г. З. «Тр. ин-та хим. наук АН КазССР. Электроды и электролиты», 1967, 15, 37
19. Frazer M. J., Langstaff R. D. «Brit. Congos. J.», 1967, 2, 11
20. Pandya V. A., Sampat S. S., Vora J. C., Trivedi A. M. «Werkstoffe und Korrosion», 1970, 21, 801
21. Kobaг «Nehézvegyipari kutató ind közl.», 1958, 1, 169
22. Антропов Л. И. «Ж. прикл. химии», 1954, 27, 527
23. Вавилина И. Н., Дорогин В. И., Озеров А. М. Тез. докл. на Всесоюзн. конф. по электрохимии. Тбилиси, 1969, с. 132
24. Попов С. Я., Кудрявцева И. Д. Сб. «Некоторые вопросы теории и практики использования в гальванотехнике неядовитых электролитов». Казань, 1964, с. 144
25. Рябченков А. В., Герасименко А. Н. «Защита металлов», 1966, 2, 711
26. Грицан Д. Н., Шун Д. С. «Ж. прикл. химии», 1959, 32, 1401
27. Каданер Л. И., Масик А. Х., Науменко К. М. Сб. «Некоторые вопросы теории и практики использования в гальванотехнике неядовитых электролитов». Казань, 1964, с. 78
28. Бекетов Н. Н. Избранные произведения по физической химии. Харьков, 1955
29. Кротов И. В., Сергеева А. М. «Ж. прикл. химии», 1970, 43, 1496
30. Колотыркин Я. М., Флорианович Г. М. Итоги науки. Серия химия. Электрохимия. Том 7. М., 1971, с. 5

31. Дроздов Б. В. «Ж. прикл. химии», 1958, 31, 211
32. Козловский М. Т., Драговцева Л. А. «Ж. прикл. химии», 1964, 37, 2055
33. Стромберг А. Г., Картушинская А. И., Жихарев Ю. Н., Назаров Б. Ф. Тез. докл. на Всесоюз. конф. по электрохимии. Тбилиси, 1969, с. 626
34. Гладышев В. П., Рубан Л. М., Петрова Л. П. «Электрохимия», 1969, 5, 1067
35. Гладышев В. П., Петрова Л. П., Козловский М. Т. «Тр. ин-та хим. наук, АН КазССР», 1969, 21, 110
36. Гладышев В. П., Козловский М. Т., Бариков А. Г. «Докл. АН СССР», 1969, 188, 839
37. Спаская Е. К., Якименко Л. М., Ткаченко В. И. Тез. докл. на Всесоюз. конф. по электрохимии. Тбилиси, 1969, с. 611
38. Гусарова Т. Д., Иванова Г. А., Шалавина Е. Л., Пономарев В. Д. Тез. докл. на Всесоюз. межвуз. научн. конф. по теории процессов цветн. мет. Алма-Ата, 1968, с. 188
39. Шалавина Е. Л., Гусарова Т. Д., Пономарев В. Д. «Тр. ин-та металлургии и обогащ. АН КазССР», 1966, 17, 3
40. Пономарева Е. И., Менжулин Ю. Н., Саубенова И. Г. «Тр. ин-та металлургии и обогащ. АН КазССР», 1966, 17, 27
41. Меерсон Г. Н., Сучков А. Б., Олесов Ю. Г., Ермакова Т. Н. «Изв. высш. учебн. заведений. Цветн. мет.», 1963, 6(6), 96
42. Севрюков Н. Н. «Научн. тр. МИЦМ им. М. И. Калинина и ВНИТО», 1952, 22, 44
43. Козловский М. Т., Бухман С. П. «Изв. АН КазССР, сер. хим.», 1951, 4, 101
44. Берман И. А. «Ж. Физ. химии», 1958, 32, 1971
45. Дроздов Б. В., Постникова Е. С. «Ж. прикл. химии», 1960, 33, 2531
46. Федоров Ю. В., Антропов Л. И. «Тр. новочеркасск. политехн. ин-та», 1959, 79, 95
47. Каданер Л. И. «Укр. хим. ж.», 1951, 17, 224
48. Шармайтис Р. Р., Матулис Ю. Ю. «Тр. АН ЛитССР», 1967, 1(48), сер. В, 11
49. Геренрот Ю. С., Эйчис А. П. «Сб. «Химическая технология», 1966, 5, 49
50. Голубчик Е. М. Автореф. дисс. канд. техн. наук. Новочеркасск, 1967
51. Латагуев В. И., Ганай Г. Н., Денисов А. Д. Металлические покрытия химическим способом. Барнаул, 1968, с. 48
52. Лайнер В. И. Современная гальванотехника. М., Изд-во «Металлургия», 1967
53. Горбунова К. М., Никифорова А. А. Физико-химические основы химического никелирования. М., Изд-во АН СССР, 1960
54. Бубнов К. И., Костенич И. Ф., Попов Г. П. Сб. «Химия и химическая технология». Волгоград, 1970, с. 152
55. Дроздов Б. В. Тр. II Всесоюз. конф. по теорет. и прикл. электрохимии. Киев, Изд-во АН УССР, 1949
56. Григорьев В. П., Попов С. Я. «Тр. Новочеркасск. политехн. ин-та», 1962, 133, 37
57. Голубчик Е. М., Скалзубов М. Ф. Сб. «Исследования в области гальванотехники». Новочеркасск, 1965, с. 53
58. Стендер В. В. Прикладная электрохимия. Харьков, Изд-во Харьковского ун-та, 1960
59. Булах А. А., Драчевская Р. К. «Ж. прикл. химии», 1953, 26, 1225
60. Хавский Н. Н., Смирнов Ю. Р. Тез. докл. на Всесоюз. межвуз. конф. по теории процессов цветн. мет. Алма-Ата, 1968, с. 183
61. Крюкова В. Н., Цефт А. Л. «Вестн. АН КазССР», 1960, 16, 188
62. Антропов Л. И., Федоров Ю. В. «Тр. Новочеркасск. политехн. ин-та», 1954, 25(39), 109
63. Антропов Л. И., Дояченко М. И. «Ж. прикл. химии», 1972, 45, 276
64. Антропов Л. И., Донченко М. И. Тез. докл. на Всесоюз. конф. по электрохимии. Тбилиси, 1969, с. 51
65. Донченко М. И., Антропов Л. И. Тез. докл. на научно-техн. конф. СЭВ. Том 2. Москва, 1971, с. 165
66. Башкова Л. Ф., Коваленко П. Н. «Ж. прикл. химии», 1962, 35, 1797
67. Чижиков Д. М., Крейнгауз Б. П. «Изв. АН СССР, сер. хим. наук», 1950, 2, 394
68. Плаксин И. Н. Металлургия благородных металлов. М., Metallurgizdat, 1958, с. 156
69. Блаватник В. М., Зайцева С. И. Тез. докл. на Всесоюз. конф. по электрохимии. Тбилиси, 1969, с. 109
70. Щербаков О. К., Каковский И. А., «Цветн. металлы», 1967, 2, 10
71. Lange A. «Z. Erzbergbau und Metallhüttenwesen», 1965, 18, 242
72. Зайцева С. И., Блаватник В. М. Сб. «21-я научная конф. Ярославск. технол. ин-та». Ярославль, 1969, с. 223
73. Каковкина В. Т., Габидуллина В. К. Сб. «Коррозия и защита конструкционных материалов». Куйбышев, 1968, с. 112
74. Шармайтис Р. Р., Матулис Ю. Ю. «Тр. АН ЛитССР», 1967, 2(49), сер. В, 15
75. Шармайтис Р. Р., Матулис Ю. Ю. Сб. «Исследования в области электроосаждения металлов». Вильнюс, 1968, с. 130
76. Rickard R. S., Fuerstenau M. C. «Trans. Metallurg. Soc. AIME», 1968, 242, 1487
77. Епископосян М. Л., Каковский И. А. «Цветн. металлы», 1965, 10, 15
78. Минадюкова, Милячка. «Acta Fac. reatum natur. Univ. Comenianaе Chm.», 1958, 2, 463
79. Шахов А. С. «Ж. физ. химии», 1936, 8, 325
80. Помосов А. В., Починок А. И. «Изв. высш. учебн. заведений. Цветн. мет.», 1966, 6, 48
81. Суворовская Н. А. Автореф. дисс. канд. техн. наук. М., 1953
82. Дроздов Б. В. «Ж. прикл. химии», 1958, 31, 1048
83. Антропов Л. И. Теоретическая электрохимия. М., Изд-во «Высшая школа», 1969
84. Strauss W., Roth E. «Metalloberfläche», 1957, 9, 281
85. Цефт А. Л., Духанкина Л. С. «Тр. ин-та металлургии и обогащ. АН КазССР», 1962, 4, 14
86. Плетнев С. А., Фишкова Ц. Э. «Прикл. химия», 1936, 9, 1934
87. Коваленко П. Н., Башкова Л. Ф. «Ж. прикл. химии», 1960, 33, 2471
88. Каданер Л. И. «Тр. совещ. по электрохимии». М., АН СССР, 1953, с. 421
89. Дроздов Б. В. «Ж. прикл. химии», 1960, 33, 639
90. Епископосян М. Л., Каковский И. А. «Изв. высш. учебн. заведений. Цветн. мет.», 1966, 1, 34
91. Плаксин И. Н., Суворовская Н. А. «Цветн. металлы», 1948, 3, 40
92. Драчевская Р. К. «Изв. АН КазССР, сер. естеств. и хим. наук», 1963, 5, 121
93. Дроздов Б. В. «Ж. прикл. химии», 1948, 21, 810; 1949, 22, 483
94. Гладышев В. П., Наузырбаев М. К. Тез. докл. на Всесоюз. конф. по электрохимии. Тбилиси, 1969, с. 188

95. Кожевникова Г. И., Пономарева Е. И., Пономарев В. Д. Тез. докл. на Всесоюз. межвуз. конф. по теории процессов цветн. мет. Алма-Ата, 1968, с. 189
96. Епископосян М. Г. «Изв. АН АрмССР, сер. хим. наук», 1964, 17, 447
97. Измайлов А. В., Шилова Г. З. «Изв. высш. учебн. заведений. Химия и хим. технол.», 1967, 10, 551
98. Квятковский А. Н., Вдовкин Г. Г., Кудинов Б. В. Тез. докл. на Всесоюз. межвуз. научн. конф. по теории процессов цветн. мет. Алма-Ата, 1968, с. 185
99. Батырбекова С. А., Цефт А. П., Абланов Н. Д. «Тр. Ин-та металлургии и обогащ. АН КазССР», 1969, 30, 34
100. Феттер К. Электрохимическая кинетика. М., Изд-во «Химия», 1967
101. Левич В. Г. Физико-химическая гидродинамика. М., Физматгиз, 1959
102. Шестакова В. А. «Изв. АН КиргССР, сер. естеств. и техн. наук», 1963, 5, 103
103. Пономарев В. Д., Космачев В. П. «Сб. научн. тр. Казах. горно-мет. ин-та. Горное дело и металлургия», 1953, 7, 110
104. Антропов Л. И., Федоров Ю. В. Тр. совещ. по вопросам влияния поверхностноактивных веществ на электроосаждение металлов. Вильнюс, 1957
105. Донченко М. И., Антропов Л. И. «Ж. прикл. химии», 1972, 45, 291
106. Ротнян А. Л., Дроздов Б. В. «Ж. общей химии», 1949, 19, 1843
107. Кудра О. К., Гитман Е. Б. «Укр. хим. ж.», 1951, 17, 890
108. Франк-Каменский Д. А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М., Изд-во АН СССР, 1947
109. Казеев С. А. Кинетика в приложении к металлосведению М., Оборонгиз, 1956, с. 10
110. Матрел К. «Z. Phys. Chem.», 1940, A187, 43
111. Колмогоров А. Н. «Изв. АН СССР, сер. матем. наук», 1937, 9, 355
112. Болдырев В. В. Методы изучения термического разложения твердых веществ. Томск, Изд-во Томск. гос. ун-та, 1958, с. 60
113. Сакович Г. В. Уч. зап. Томск. гос. ун-та. 1955, с. 26
114. Валежева А. Г., Орлова Л. И., Федотова Н. Я. Электролитическое осаждение меди из кислых электролитов на стали. М., ЦБТИ, 1956
115. Каплун Е. С. «Цветн. металлы, 1950, 3, 37
116. Плаксин И. Н., Суворовская Н. А., Шихова В. В. «Научн. докл. Высш. школы. Металлургия», 1959, 2, 69
117. Помосов А. В., Мурашова И. Б. Тез. докл. на Всесоюз. межвуз. научн. конф. по теории процессов цветн. мет. Алма-Ата, 1968, с. 185
118. Квятковский А. Н., Түленков П. Н., Цефт А. Л., Феофанов В. А., Вдовкин Г. Г. «Тр. ин-та металлургии и обогащ. АН КазССР», 1966, 17, 71
119. Pflug M. J., Keir D. S. «J. Electrochem. Soc.», 1957, 104, 269
120. Григорьев В. И., Попов С. А., Коган В. А. «Ж. прикл. химии», 1962, 35, 1791
121. Антропов Л. И., Артемова З. А., Игнатенко Е. Х., Соловей З. В., Срибный Л. Е. Тр. 3-го междунар. конгресса по коррозии металлов 1966 год. Том 3. М., 1968, с. 343
122. Титов В. А., Белоусов В. В. Сб. «Коррозия и защита конструкционных металлических материалов». М., 1961
123. Розенфельд И. Л. Коррозия и защита металлов. М. Изд-во «Металлургия», 1970
124. Kaesche H. «Corrosion», 1969, 17, 389
125. Desestret A. «Corrosion», 1967, 15, 281
126. Вавилина И. Н., Озеров А. М. Сб. «Химия и химическая технология». Волгоград, 1970, с. 223
127. Stern M. «Corrosion», 1958, 14, 3291
128. Калининский Е. А., Штанько В. М. «Химическая технология», 1971, 18, 90
129. Акимов Г. В., Кларк Г. Б. Тр. совещ. по вопросам коррозии. М., 1940, с. 7
130. Клинов И. Я. Коррозия химической аппаратуры и коррозионно-стойкие материалы. М., Машгиз, 1960
131. Антропов Л. И. «Тр. Новочеркасск. политехн. ин-та», 1954, 25 (39), 5
132. Андреев И. Н., Кульпина Н. В. «Тр. Каз. хим.-технол. ин-та сер. хим. наук», 1967, 36, 584
133. Польшваный И. Р., Сысоев Л. Н. «Тр. ин-та металлургии и обогащ. АН КазССР», 1963, 8, 57
134. Лебедев К. Б., Гусарова Т. Д., Власьева В. Т. «Тр. ин-та металлургии и обогащ. АН КазССР», 1965, 12, 168
135. Спасская Е. К., Якименко Л. М., Ткаченко В. И. «Электрохимия», 1970, 6, 569
136. Вавилина И. Н., Озеров А. М. Сб. «Интенсификация электролитических процессов нанесения металлопокрытий». М., 1970, с. 59
137. Вавилина И. Н., Дорогин В. И., Озеров А. М. Сб. «Химия и химическая технология». Волгоград, 1970, с. 214
138. Пурин Б. А., Озола Э. А. «Защита металлов», 1966, 2, 559
139. Okonishnikov A. M. Metallurgie seltener Metalle und Spurenelemente. Kolloquium. Freiberg, 1964, S. 91
140. Гаркун В. К., Кузин И. А. Тез. докл. на Всесоюз. межвуз. научн. конф. по теории процессов цветн. мет. Алма-Ата, 1968, с. 186
141. Кушевич И. Ф. Автореф. дисс., канд. техн. наук. М., 1970
142. Польшваный И. Р., Сысоев Л. Н. «Тр. ин-та металлургии и обогащ. АН КазССР», 1964, 11, 107
143. Енбаев И. А., Воронина Л. И. «Добыча и обогащ. руд цветн. мет.», 1964, 7(48), 42
144. Батырбекова С. А., Абланов А. Д. «Тр. ин-та металлургии и обогащ. АН КазССР», 1963, 8, 102
145. Пат. США, № 3248212 (1966)
146. Добычин С. А., Алесковский В. Б. «Тр. Ленинград. ин-та им. Ленсовета», 1958, 48, 34
147. Розенфельд И. А., Вашков О. И. «Заводск. лаборатория», 1964, 30, 813
148. Герасимов В. В. «Заводск. лаборатория», 1957, 23, 689
149. Каданер Л. И. «Укр. хим. ж.», 1951, 17, 723
150. Rantschew V., Kosarev Ch. «Metalloberflächen», 1970, 24, 383
151. Каданер Л. И. «Укр. хим. ж.», 1951, 17, 727
152. Каданер Л. И., Масик А. Х. «Ж. физ. химии», 1956, 30, 983; «Докл. АН СССР», 1956, 107, 276; «Ж. прикл. химии», 1957, 30, 998
153. Антропов Л. И. «Ж. физ. химии», 1963, 37, 965; 1951, 25, 1494; Тр. совещ. по электрохимии. М., 1963, с. 38;
154. Антропов Л. И. Приведенная или ф-шкала потенциалов и ее использование при изучении кинетики электрохимических реакций. Ленинград, 1965
155. Вавилина И. Н., Дорогин В. И., Озеров А. М. Сб. «Химия и химическая технология». Волгоград, 1970, с. 219.
156. Антропов Л. И. «Ж. физ. химии», 1954, 28, 1336
157. Antropov L. J. Kinetics of electrode process and null points of metals. New Delhi, Scient. Ind. Res., 1960

158. Дуткинская Е. К. Сб. «Исследования и производственные рекомендации в области электроосаждения металлов». Харьков, Изд-во Харьковск. ун-та, 1964, с. 97
159. Вавилина И. Н., Озеров А. М. Сб. «Химия и химическая технология», Волгоград, 1970, с. 228
160. Вавилина И. Н., Дорогин В. И., Озеров А. М. Тез. докл. на Всесоюз. конф. по электрохимии. Тбилиси, 1969, с. 132
161. Каданер Л. И. Равномерность гальванических покрытий. Харьков, Изд-во Харьковск. ун-та, 1961, с. 366

УДК 620.193.43:669

КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ В РАСПЛАВЛЕННЫХ СОЛЕВЫХ СРЕДАХ И ЗАЩИТА ОТ КОРРОЗИИ

М. В. СМЕРНОВ, И. Н. ОЗЕРЯНАЯ

ВВЕДЕНИЕ

Развитие современной техники настоятельно требует изыскания новых сред для осуществления технологических процессов в более широких температурных интервалах и иных условиях, чем это позволяют водные растворы. В последнее время все большее внимание привлекают к себе расплавленные соли [1]. Они многообразны по химическому составу и при соответствующем подборе позволяют работать при температурах в тысячи градусов. Существенным отличием их является отсутствие ионов водорода, не позволяющих выделить из водных растворов на катоде более электроотрицательные металлы, такие как Ti, Be, Zr, Hf, Th, U и т. п.

Расплавленные соли уже широко используются в производстве щелочных и щелочноземельных металлов, Al, Mg, Be, Ti, Zr и др. Они находят все большее применение в качестве сред для термообработки изделий из металлов и их сплавов. Весьма перспективно использование солевых растворов в крупномасштабной ядерной энергетике как непосредственно в реакторах, в активной зоне и в качестве теплоносителей; так и для переработки ядерного горючего.

Специфическая особенность расплавленных солей заключается в том, что в них могут существовать ионы низших валентностей наряду с обычными. Благодаря этому можно осуществлять бестоковый перенос более электроотрицательных металлов на более электроположительные и тем самым получать весьма эффективные покрытия, как это показано работами Илющенко и др. [2—5]. Расплавленные соли в недалеком будущем найдут применение в качестве электролитов в новых химических источниках тока (в топливных и ре-

генеративных элементах) и ряде других областей новой техники.

Однако промышленное применение тех или иных солевых расплавов неминуемо сталкивается с проблемой коррозии материалов в этих средах. Как бы ни была успешно разработана технология процесса, она не может быть внедрена в производство, если не решен вопрос о коррозии конструкционных материалов. Поэтому не случайно в последнее время в отечественной и зарубежной литературе появились работы, посвященные как исследованию процессов коррозии различных материалов в солевых расплавах, так и возможным мерам защиты от нее. Эти работы еще относительно малочисленны, очень часто ограничиваются лишь констатацией фактов и противоречивы в своих выводах.

В настоящей работе дается обзор литературы по коррозии металлов и сплавов в расплавленных солях, причем делается попытка классификации по объектам исследования и выводам авторов о механизме коррозионных процессов.

В обзор включены работы по коррозии материалов в расплавленных галогенидах, карбонатах, сульфатах, боратах, нитратах и щелочах, так как соединения этого класса можно использовать в качестве компонентов солевого расплава. Литература по коррозии в жидких металлах, шлаках, халькогенидах и силикатах не рассматривается, так как это — область металлургии. Также не рассматривается коррозия в расплавленных кристаллогидратах и кислых солях, поскольку они по своим свойствам близки к концентрированным водным растворам при повышенной температуре.

1. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОРРОЗИИ МЕТАЛЛОВ И ИХ СПЛАВОВ В РАСПЛАВЛЕННЫХ СОЛЯХ

Коррозией обычно интересуются с количественной стороны: какова степень разрушения металла или сплава в данной среде при заданных условиях. При этом определяют количество материала, прокорродировавшего с единицы поверхности за определенное время. Однако неменьший интерес не только с теоретической, но и с практической точки зрения представляет качественная характеристика процесса: характер разрушения металлической фазы, природа образовавшихся продуктов, их распределение по поверхности и в окружающей среде и т. п.

Изучение коррозии в расплавленных солях при высоких температурах в методическом отношении разработано не так глубоко, как для водных сред. Следует отметить, что в первых работах по коррозии в солевых расплавах использовали те же методы, что и для водных растворов. В более поздних

работах они были видоизменены с учетом специфики процесса в расплавленных средах при высокой температуре.

Рассмотрим основные методы исследования коррозии в расплавленных солях.

1.1. Весовой метод

Сущность этого метода сводится к определению изменения веса образца исследуемого металла, подвергаемого воздействию какой-либо расплавленной солевой среды в определенных условиях. При этом фиксируют и величину поверхности металла, и время ее контакта с агрессивной средой. Когда продукты коррозии полностью растворимы в солевой среде, убыль веса образца характеризует непосредственно величину разрушения металла. Однако в эксперименте это будет отвечать действительности лишь в тех случаях, когда при отмывке исследуемого образца от остатков соли не происходит какого-либо разрушения (в том числе и механического) поверхности, а также образования на ней продуктов взаимодействия с водой и другими растворителями, которыми обрабатывался образец перед взвешиванием. Нужно помнить, что в случае химически активных металлов, таких как Zr, Hf, Ti и др., протравленная металлическая поверхность весьма реакционноспособна и при контакте с воздухом покрывается окисными пленками, что может привести к ошибкам в определении истинной величины коррозии этих металлов в солевых средах.

Весовой метод широко используется при измерении коррозии металлов в чистых расплавах галогенидов, в которых продуктами коррозии являются галогениды корродирующих металлов, хорошо растворимые в солевых средах [6—19]. Однако и в этом случае могут быть существенные ошибки в определении истинной величины коррозии, если исходная поверхность образцов покрыта окисными пленками. В условиях одних опытов они могут полностью подтравливаться и механически удаляться с поверхности, в условиях других — частично оставаться. Поэтому для получения воспроизводимых результатов поверхность исследуемых металлов подвергается механической или химической обработке, чтобы снять окисные пленки и возможные загрязнения, которые могут сказаться на величине коррозии. Результаты весового метода не могут быть однозначной характеристикой процессов коррозии в тех расплавах, в которых продукты коррозии частично или полностью нерастворимы. Даже при сильной коррозии вес образца может меняться незначительно, иногда убывая, иногда возрастая [10, 20—22]. Это, в первую очередь, относится к кислородсодержащим расплавам (нитратам [20, 23], карбонатам [22, 24—31], фосфатам [32—34], сульфатам [35, 36]

и др. [37—40]), а также и к галогенидам, находящимся в контакте с кислородом [10, 41]. В подобных случаях истинные значения веса металла могут быть получены либо путем удаления пленки (химически или механически) [26—28], либо путем расчета по данным состава продуктов коррозии и химического анализа расплава [22, 30, 31].

1.2. Аналитический метод

Если продукты коррозии полностью растворимы в солевой среде, то о скорости процесса можно судить по изменению химического состава расплава [10—15, 42—46]. При этом нужно иметь в виду, что наряду с растворенными продуктами коррозии в расплаве могут находиться взвеси, отделившиеся от поверхности образца окисные пленки, а также кусочки металла [41]. Если перед анализом удастся разделить их, то аналитический метод является хорошим дополнением к весовому, позволяя дифференцировать убыль веса образца по характеру продуктов, переходящих в солевую фазу [16, 17, 19, 47—51]. Аналитический метод мало эффективен в тех случаях, когда продукты коррозии или плохо, или полностью нерастворимы в солевой среде и довольно прочно удерживаются на металлической поверхности.

1.3. Метод стационарных потенциалов

В случае коррозии металлов в расплавленных солях, где окислитель и продукты коррозии находятся в ионной форме, стационарный потенциал становится важной количественной характеристикой процесса [11]. Когда при достижении стационарного состояния процесс контролируется диффузией ионов в расплаве, электродный потенциал металла относительно ионов в приэлектродном слое электролита становится равным окислительно-восстановительному потенциалу прилегающей к нему солевой среды. Отсюда следует, что:

$$E_{\text{стац.}} = E_{M^{n+}/M}^* + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{M}{d} \cdot \frac{\delta i_{\text{кор.}}}{nFD_M^{n+}} \right) \quad (1), \text{ где}$$

M — молекулярный вес соли-среды; δ — толщина диффузионного слоя, см; D_M^{n+} — коэффициент диффузии ионов металла в расплаве, см²/сек; d — плотность соли, г/см³; E^* — условный стандартный электродный потенциал металла, в; $i_{\text{кор.}}$ — ток коррозии, а/см²; n — валентность ионов металла в расплаве.

Особая ценность параметра $E_{\text{стац.}}$ заключается в том, что он доступен непосредственному измерению. Зная $E_{M^{n+}/M}^*$ и D_M^{n+} для ионов корродирующего в данной среде металла,

можно вычислить ток (т. е. скорость) коррозии из величины стационарного потенциала:

$$\lg i_{\text{кор.}} = 5040 \frac{n}{T} (E_{\text{стац.}} - E_{M^{n+}/M}^*) + \lg \frac{nFD_M^{n+}d}{\delta M}. \quad (2)$$

Как было показано в ряде работ [11, 13, 15—19, 52, 53], это уравнение удовлетворительно согласуется с результатами определения коррозии весовым и аналитическим методами, если процесс контролируется лишь диффузией в расплаве и протекает в стационарном режиме. Чтобы пользоваться уравнением (2), необходимо знать условный стандартный электродный потенциал корродирующего металла по отношению к его ионам той валентности, с которой он переходит в электролит, а также их коэффициент диффузии при данной температуре. Определение этих величин в зависимости от температуры является самостоятельной задачей. В литературе имеются работы по определению условных стандартных электродных потенциалов Be [54]; Ti [55—57]; Zr [58—61]; Hf [62—65]; Th [66, 67]; U [68—73], Mo [74—77]; Nb [78, 79]; Cr [80, 81]; Fe [82, 83]; V [84—86]; Ce [87, 88]; Mn [89] и др. [90—93], а также коэффициентов диффузии ионов в хлоридных и хлоридно-фторидных расплавах щелочных и щелочно-земельных металлов [94—115].

Методика измерения стационарных потенциалов металлов в расплавленных хлоридах и карбонатах описана в работах [10, 11, 52, 116—119]. Измерения производятся в тех условиях, которые интересуют исследователя. Электрод сравнения нужно брать такой же, относительно которого измерены условный стандартный электродный потенциал, используемый в расчетах. Если применяется хлорный электрод, то его необходимо отделять от основного электродного пространства. При этом диафрагма должна быть достаточно плотной, чтобы исключить попадание хлора в расплав, в котором измеряют стационарный потенциал исследуемого металла.

Когда в качестве окислителя выступают не ионы солевой среды, а примеси, скорость коррозии может контролироваться их диффузией и стационарный потенциал определяется соотношением:

$$E_{\text{стац.}} = E_{\text{окисл./восст.}}^* + \frac{RT}{mF} \ln \left(\frac{nFD_{\text{восст.}}}{\delta i_{\text{кор.}}} \cdot \frac{M_{\text{ср.}}}{d_{\text{ср.}}} \left[\frac{\text{окисл.}}{D_{\text{окисл.}}} - \frac{D_{\text{восст.}}}{D_{\text{окисл.}}} \right] \right), \quad (3)$$

где [окисл.] — концентрация окислителя в расплаве, в мольных долях; $E_{\text{окисл./восст.}}^*$ — формальный окислительно-восстановительный потенциал среды, в; $D_{\text{окисл.}}$ и $D_{\text{восст.}}$ — коэффициенты диффузии окислителя и его восстановленной формы.

Стационарные потенциалы металлических сплавов определяются не только концентрацией потенциалопределяющих

ионов в приэлектродном слое расплава, но также составом поверхностного слоя образца. Таким образом, стационарный потенциал сплава определяется диффузией компонентов не только в жидкой солевой среде, но и в твердой металлической фазе. Дать какое-либо общее количественное выражение стационарных потенциалов сплавов поэтому не представляется возможным.

1.4. Метод поляризационных кривых

Этот метод уже нашел широкое применение при изучении коррозии металлов в водных электролитах. Сущность его описана в ряде работ [120—126].

В расплавленных электролитах, как и в водных, анодная и катодная поляризация проявляется при плотностях тока, превышающих ток саморастворения (коррозии) исследуемого металла. Определяя на опыте анодную и катодную поляризацию металла в зависимости от плотности тока, можно по пересечению поляризационных кривых найти ток коррозии. Было показано, что этот метод дает величины коррозии, вполне удовлетворительно согласующиеся с данными других методов (весового, аналитического и стационарных потенциалов) [10, 11, 13, 15—19, 40, 118, 120, 125, 126]. В расплавленных солях при высоких температурах практически полностью исчезают перенапряжения, связанные с затруднениями непосредственно в актах разряда и перезаряда ионов, а также ионизации металлов, и остается лишь диффузионный контроль поляризации. Поэтому вполне удовлетворительные результаты можно получить при снятии одной анодной поляризационной кривой [15].

Исследование поляризации металлов в расплавленных солевых средах в гальваностатическом и потенциостатическом режимах позволяет сделать ряд определенных выводов относительно характера процесса коррозии. Особенно ценную информацию дают потенциостатические исследования: наблюдение за изменением во времени плотности тока, проходящего через границу раздела металл — расплав, при неизменном потенциале. Когда продукты анодного растворения накапливаются на поверхности металла и нарушают его контакт с электролитом, ток уменьшается. Происходит замедление анодного растворения металла — его пассивация. Метод потенциостатических поляризационных кривых получил широкое применение для изучения пассивации не только в водных средах, но и в расплавленных солях [116, 124, 127—131]. Его методика детально описана в работах Колотыркина и сотр. [132].

Для исследования коррозии можно использовать также метод радиоактивных индикаторов. Таким путем, в частности, была исследована самодиффузия хрома в его сплавах при коррозии их в расплавленных фторидах [133].

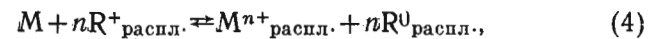
2. КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ КОМПОНЕНТОВ СОЛЕВОЙ СРЕДЫ

Металлы корродируют в расплавленных солевых средах вследствие присутствия окислителей. В качестве таковых могут выступать как составные части самой среды (катионы и комплексные анионы), так и примеси. Следует отметить, что элементарные анионы, как, например, галогенид-ионы (F^- , Cl^- , Br^- , J^-), находясь в предельной степени восстановления, никогда не могут выступать в роли окислителей. В противоположность им комплексные, например кислородсодержащие анионы, очень часто выступают сильными окислителями за счет восстановления входящих в их состав комплексобразователей высоких степеней окисления S^{4+} , S^{6+} , P^{5+} , N^{5+} и т. п. Это обстоятельство следует иметь в виду при выборе композиций солевых сред, а также при объяснении процессов коррозии.

Рассмотрим более подробно коррозию металлов, протекающую под воздействием как катионов, так и анионов солевых расплавов.

2.1. Окисление катионами среды

Всякая расплавленная соль по отношению к любому металлу является агрессивной средой, потому что она содержит катионы, способные восстанавливаться до ионов низших валентностей, элементарного состояния или сплавов с корродирующим металлом. В явном виде этот процесс наблюдается в среде расплавленных галогенидов щелочных металлов, у которых анионы не участвуют в процессе окисления. Катионы щелочных металлов при этом восстанавливаются до нулевой валентности и при высоких температурах растворяются в расплавах [134—139]. Таким образом, продуктом коррозии, протекающей по реакции:



наряду с катионами корродирующего металла, $M^{n+}_{\text{распл.}}$, будут разбавленные растворы щелочных металлов $R^0_{\text{распл.}}$ в солевой среде [141, 142]. Одни авторы [141, 142] полагают, что в таких растворах образуются субионы щелочных металлов типа R_2^+ . Другие [143—145] рассматривают их как атомарные растворы. В последнее время в печати появились высказывания, что подобные растворы можно рассматривать, в известном смысле, как металлические системы с обобществленными электронами проводимости [146, 147]. Корродиру-

ющий металл переходит в солевую фазу в том валентном состоянии, которое отвечает равновесию его с расплавом. Для ряда металлов это ионы не обычных, а низших валентностей, как, например, Ti^{2+} [55—57], Zr^{2+} [58—61], Hf^{2+} [62—65], Fe^{2+} [80, 81, 148, 149], U^{3+} [68—73], Cr^{2+} [81, 91] и т. д. У других металлов преобладают ионы обычных валентностей, как, например, Be^{2+} [54], La^{3+} [150]. В некоторых случаях в расплав в соизмеримых количествах переходят ионы двух валентностей, как, например, Th^{2+} и Th^{4+} [66, 67]. Окислительная способность катионов щелочных металлов убывает в ряду $Li^+ \rightarrow Na^+ \rightarrow K^+ \rightarrow Rb^+ \rightarrow Cs^+$ по мере уменьшения сродства их атомов к электрону. Однако, как показали исследования, такие металлы, как цирконий [11, 13, 17, 52, 151], железо [16, 119, 152], хром [153], молибден [53] и т. д., корродируют сильнее всего в расплаве $CsCl$ и меньше в $NaCl$ и $LiCl$. Это обусловлено тем, что продукты коррозии — ионы Zr^{2+} , Fe^{2+} , Cr^{2+} — образуют значительно более прочные комплексы в $CsCl$ по сравнению с $LiCl$ и равновесие смещается в сторону их появления. Эффект образования более прочных комплексных ионов перекрывает понижение окислительной способности самих катионов щелочных металлов в результате уменьшения сродства к электрону от лития к цезию.

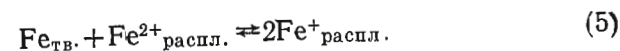
Очень близки к катионам щелочных металлов по окислительным свойствам катионы щелочноземельных металлов. Продуктами их восстановления наряду с растворами $M-MCl_2$ могут быть также субионы типа Sr^+ или Sr_2^{2+} [161, 162], Ba^+ или Ba_2^{2+} [163, 164], Ca^+ или Ca_2^{2+} [162, 165, 166], Mg^+ или Mg_2^{2+} [167—169]. Окислительная способность катионов щелочноземельных металлов также ослабевает в ряду $Mg^{2+} \rightarrow Ca^{2+} \rightarrow Sr^{2+} \rightarrow Ba^{2+}$. В этом же ряду убывает и агрессивность расплавов щелочноземельных металлов, в отличие от расплавов щелочных металлов [19], вследствие меньшей склонности ионов магния, кальция, стронция, бария к комплексообразованию с хлоридами поливалентных металлов.

Катионы щелочных, а также щелочноземельных металлов относятся к наиболее слабым окислителям, поэтому коррозия в их чистых расплавах галогенидов весьма незначительна, как это было показано исследованиями [11—13, 16—19, 46, 52, 53, 151—154, 159, 160]. Однако в случае таких электроотрицательных металлов, как U , Th , Hf , Zr , Ti и т. п., на практике коррозию следует учитывать, особенно, когда невозможно осуществить полностью замкнутые системы металл — солевой расплав [10, 66, 67, 100, 151, 155—158].

Коррозия металла должна прекратиться при достижении равновесия между металлической и солевой фазами. Это может наблюдаться лишь в тех случаях, когда продукты коррозии — катионы корродирующего и растворы щелочных метал-

лов — не взаимодействуют ни с материалом контейнера, ни с атмосферой над расплавом, т. е. полностью сохраняются в сфере реакции. Если это условие не соблюдается, то процесс коррозии не затухает, что и наблюдается в обычных условиях [11, 15], прежде всего, в результате улетучивания щелочных и, в меньшей степени, щелочноземельных металлов из солевого расплава, а также взаимодействия их с материалом контейнера и газовой фазой [19]. То же самое может происходить с катионами корродирующего металла.

К этому же типу коррозии относится растворение металлов в их расплавленных галогенидах высших или обычных валентностей [42—44, 170, 171, 172]. Так, например, металлическое железо корродирует (саморастворяется) в расплаве дихлорида железа за счет образования монохлорида [14, 148, 149]:



Когда солевой расплав содержит различные катионы, они все могут выступать в качестве окислителей. Определяющими процесс коррозии из них будут те, которые обладают наибольшей окислительной способностью и присутствуют в достаточных количествах. На практике чаще всего приходится сталкиваться с разбавленными растворами (примесями) галогенидов поливалентных металлов в расплавленных галогенидах щелочных и щелочноземельных металлов. В качестве более сильных окислителей выступают в этих средах катионы высших валентностей [50, 51, 192—199].

Металлы корродируют под воздействием даже собственных ионов, как, например, $Ti-Ti(4+)$ [200], $Zr-Zr(4+)$ [201], $Hf-Hf(4+)$ [202] и т. д. В результате такой коррозии в солевом расплаве образуется равновесная с металлом смесь ионов высших и низших валентностей [54, 62, 64, 76, 79, 81, 86, 88, 92, 93, 203, 204].

Окислительная способность катионов зависит от состава солевой среды. Так, например, в расплавах хлоридов щелочных металлов она уменьшается по мере увеличения радиуса катионов в ряду от $LiCl$ к $CsCl$ за счет стабилизации ионов высшей валентности в результате комплексообразования [13, 16, 34, 119, 173—186]. Устойчивость комплексов зависит также от природы входящих в их состав лигандов, что было показано в ряде работ по коррозии железа [24, 187—189], циркония [17] и других [190, 191].

Когда коррозия вызвана действием ионов более электроположительных металлов, их восстановление может идти не только до низших валентностей, но и до элементарного состояния (так называемая цементация) [197—204]. Часто при высоких температурах свободный металл не выделяется, а образуется сплав с корродирующей основой [199].

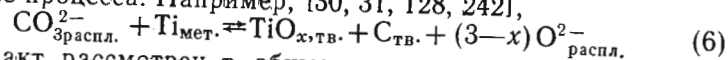
2.2. Окисление анионами среды

В качестве окислителей в расплавах солей могут выступать анионы, когда они содержат в своем составе элементы в более высокой степени окисления. К ним относятся кислородсодержащие анионы поливалентных элементов, соли которых могут существовать в расплавленном состоянии при высоких температурах: карбонаты [21, 22, 24—27, 30, 31, 51, 116, 117, 205—207, 242], сульфаты [9, 35, 36, 175, 208—213], нитраты [20, 23, 119, 214—224], фосфаты [32—35, 39, 40, 183, 225—229], бораты [39, 40, 227—229], щелочи [37, 38, 230—241]. Продукты такой коррозии весьма разнообразны. В результате восстановления деполяризатора могут образовываться как газообразные (CO [26, 31, 51, 116]; N_2 [214, 217, 218]; H_2 [230]), так и твердые вещества (углерод [25, 31, 51]), сульфиды [36, 175, 210], фосфиды [32, 34, 226], карбиды [12], и др.), а также освобождаются ионы O^{2-} , которые с катионами поливалентных металлов образуют, как правило, весьма тугоплавкие, т. е. малорастворимые оксисоединения, выпадающие в осадок.

В индивидуальных или смешанных солях кислородсодержащих кислот (карбонаты, сульфаты, нитраты и т. п.) коррозия металлов сопровождается образованием окислов непосредственно на металлической поверхности [20, 25—35, 116, 209, 215—220, 226, 230].

Окисляющая способность кислородсодержащих солей зависит как от природы и валентности входящих в их состав элементов-комплексобразователей, так и катионов внешней среды. Например, коррозия железа в фосфатных расплавах возрастает в ряду R_3PO_4 — $\text{R}_4\text{P}_2\text{O}_7$ — RPO_3 (где R — щелочной металл) [32—34, 40, 183, 226], и от K^+ к Na^+ и Li^+ [33, 34, 226, 227, 229].

Накопление в расплаве ионов O^{2-} тормозит процесс коррозии не только в результате образования малорастворимых соединений, защищающих поверхность корродируемого металла, но и за счет смещения равновесия реакции, лежащей в основе процесса. Например, [30, 31, 128, 242],



Этот факт рассмотрен в общем виде в ряде работ, авторы которых вводят показатель $p\text{O}^{2-} = -\lg a_{\text{O}^{2-}}$, как существенный фактор, характеризующий окислительную способность расплавов окислов [36, 206, 209, 221, 223, 232, 243—245].

К кислородсодержащим солевым расплавам по коррозионному воздействию на металлы близко примыкают расплавленные щелочи. Они наряду с катионами щелочных металлов R^+ содержат анионы OH^- . Входящий в их состав водород может восстанавливаться до элементарного состояния [230]. Кроме того, как было показано рядом исследователей [232,

233, 236], в расплавленных щелочах под воздействием кислорода воздуха могут образовываться перекисные ионы O_2^{2-} , которые являются энергичными окислителями, дающими с металлами окислы. Окисление анионами OH^- и O_2^{2-} сопровождается образованием ионов кислорода, как и в случае коррозии под воздействием расплавленных кислородсодержащих солей.

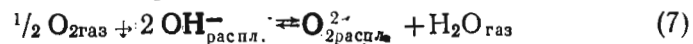
3. КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ В СОЛЕВЫХ РАСПЛАВАХ ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ РАСТВОРЕННЫХ В НИХ ГАЗОВ

Известно, что газы растворяются в солевых расплавах. Если растворение протекает без химического взаимодействия (например, в случае благородных газов, азота [247—250] и т. п. [251—253]) или с незначительным специфическим взаимодействием (например, хлор в расплавленных хлоридах щелочных и щелочноземельных металлов [254—267], хлористый водород [19, 268—272] и т. п.), то растворимость их возрастает с повышением температуры. При ярко выраженном химическом взаимодействии растворяемого газа с солевой средой, как, например, четыреххлористого титана в расплавах хлоридов цезия [274], рублидия [275] и калия [276, 277], растворимость с повышением температуры уменьшается. Когда растворенный газ может выступать в роли окислителя по отношению к металлу, его растворы в расплавленных солях вызывают коррозию последнего; причем даже в отсутствие непосредственного контакта с газовой средой.

3.1. Окисление кислородом

С практической точки зрения наибольший интерес представляет коррозия металлов в солевых расплавах, контактирующих с воздухом [10, 38, 41, 45, 119, 177, 232, 277—286]. Во многих расплавленных солях кислородсодержащих кислот (карбонатах, сульфатах, фосфатах, нитратах и др.) кислород растворяется без химического взаимодействия с солевой средой [286] и окисление протекает непосредственно с его растворенными частицами, вступающими в контакт с металлической поверхностью. Именно этим объясняется коррозия таких металлов, как платина [21, 29, 38, 116, 232, 233, 288, 289], серебро [21, 38, 47, 232, 233, 288, 290, 291] и их сплавы [29, 116, 292] в карбонатных [21, 29, 47, 289—291], щелочных [38, 232, 233] и т. п. расплавах, анионы которых не способны к окислению этих металлов. Как было показано на примере карбонатов [205, 206], коррозия таких металлов практически прекращается, как только исключается доступ кислорода к расплаву.

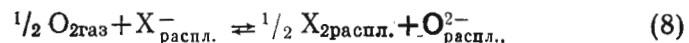
В расплавленных щелоках растворенный кислород, взаимодействуя с OH^- , образует* ионы O_2^{2-} :



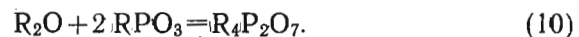
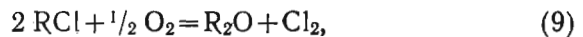
[232, 293, 294].

По имеющимся в литературе данным, их концентрация при 410° достигает 3 вес. % в NaOH и 54 вес. % в KOH [293]. Они и выступают в качестве деполаризаторов, окисляя металлы до окислов и образуя в расплаве ионы O^{2-} . Поэтому в щелоках, имеющих контакт с кислородом, коррозия может протекать довольно быстро и не только за счет высокой концентрации окислителя, но и в результате растворения окислов с поверхности корродируемых металлов в сильнощелочной среде [234].

В расплавленных галогенидах щелочных и щелочноземельных металлов равновесие реакции обмена:



где X — галоген, сильно смещено влево, особенно в случае фторидов и хлоридов [41]. Поэтому в качестве окислителя выступает непосредственно растворенный кислород. Если же в расплаве присутствуют многозарядные катионы металлов, которые образуют весьма тугоплавкие, т. е. малорастворимые окислы, равновесие (8), за счет связывания ионов O^{2-} смещается в сторону выделения свободных галогенов. Они и выступают в качестве непосредственных окислителей металлов [10, 41]. Ионы могут связываться также кислородсодержащими анионами с меньшим числом лигандов, что было показано работами Воскресенской [295] и Кочергина [183, 225, 226, 229, 296] на примерах коррозии железа и титана в смешанных галогенидо-фосфатных расплавах, где идут реакции



При этом может также выделяться свободный хлор, количество которого возрастает с усилением контрполяризующего действия катионов R^+ .

В расплавленных хлоридах щелочных металлов растворимость хлора возрастает в ряду от LiCl к CsCl [256, 263, 267]. Такие растворы являются энергичными окислителями многих металлов. Скорость процесса контролируется лишь транспортировкой растворенного газа от поверхности расплава к металлу, поскольку все хлориды хорошо взаиморастворимы. Подобная коррозия, в частности, протекает в электролизерах

* Кроме перекисных возможно также образование надперекисных ионов O_2^- , например, при взаимодействии кислорода с расплавом KOH (прим. ред.).

для получения металлов путем электролиза расплавленных хлоридов без диафрагм, разделяющих анодные и катодные пространства ванны. Она проявляется в уменьшении выхода по току катодного металла.

В расплавленных бромидов и йодидов хлор при растворении вытесняет свободный галоген (Br_2 или I_2), который выступает в качестве непосредственного окислителя.

В расплавленных кислородсодержащих солях, которые сами не окисляются под воздействием хлора, коррозию также вызывает растворенный газ. Однако в случае поливалентных металлов, катионы которых образуют с кислородсодержащими анионами тугоплавкие, т. е. труднорастворимые соединения, в объеме расплава или на поверхности корродирующего металла в качестве конечных продуктов получают окисления [40, 226, 227]. Подобным же образом протекает коррозия и в смешанных фторидно-окисных или хлоридно-окисных расплавах [32—34, 39, 183, 225, 226, 229].

3.2. Окисление ионами водорода (HCl) в хлоридных расплавах

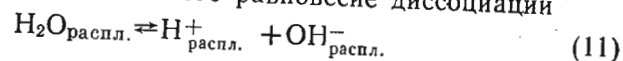
Подобно водным растворам в расплавленных солях в качестве сильного окислителя могут выступать ионы водорода. Они имеются в большом количестве в расплавленных кислых солях, таких как RHSO_4 , RH_2PO_4 , R_2HPO_4 , RHF_2 и т. п., которые по существу действуют как свободные кислоты. Следует отметить, что эти соединения устойчивы в жидком состоянии лишь только при относительно низкой температуре и разлагаются при ее повышении за счет улетучивания или кислоты, или ангидрида. К этому классу соединений по их коррозионному действию близко примыкают легкоплавкие кристаллогидраты солей сильных кислот и слабых оснований, как, например, $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, которые при плавлении подвергаются гидролизу с образованием основных солей или окислов и свободных кислот, вызывающих коррозию контактирующих с ними металлов [297, 298, 304].

При высоких температурах ионы водорода можно ввести в расплавленные галогениды, растворяя в них галогеноводороды. Как показали исследования, растворимость хлористого водорода повышается с температурой в расплавах хлоридов щелочных металлов [270, 272] и остается практически неизменной в расплавах хлоридов щелочноземельных металлов [19]. Несмотря на то, что растворимость хлористого водорода незначительна в таких расплавах, коррозия металлов в них сильно возрастает в результате окисляющего действия ионов водорода [18, 299, 300]. Кажущийся стандартный электродный потенциал водородного электрода в расплавленных

хлоридах щелочных металлов имеет величину более положительную, чем многие металлы [272]. При высоких температурах водород может не выделяться в свободном состоянии, а образовывать с корродирующими металлами твердые растворы или даже гидриды [18, 299, 300].

3.3. Влияние воды на коррозию металлов в расплавленных солевых средах

Чаще всего ионы водорода вносятся в солевые расплавы с водой, входящей в состав кристаллогидратов, а также поступающей из атмосферы или из контактирующих с расплавом материалов (не обязательно влажных, но содержащих химически связанную воду, которая освобождается при высоких температурах [301, 302]). Сама вода в солевых расплавах диссоциирует на ионы H^+ и OH^- . Причем равновесие этой реакции зависит от среды. В расплавах, содержащих многозарядные катионы, ионы OH^- связываются с образованием либо комплексных ионов, либо нерастворимых тугоплавких соединений. В результате этого равновесие диссоциации



смещается в сторону образования ионов водорода, которые и выступают в качестве окислителей [6, 302—304].

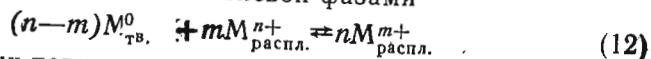
Большой цикл работ по изучению коррозии металлов в расплавах, содержащих элементы воды, был проведен Кочергинным и сотр. [7, 23, 173—176, 178, 179, 181, 216, 306—309].

Таким образом, усиление коррозии в расплавленных солях под воздействием влаги по существу связано с их способностью подвергаться гидролизу при высоких температурах. Степень гидролиза определяется, прежде всего, прочностью связи катионов среды с ионами OH^- и O^{2-} . При прочих равных условиях она возрастает с увеличением ионного момента (e/r , A^{-1}) катиона.

4. КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ ЗА СЧЕТ БЕСТОКОВОГО ПЕРЕНОСА

4.1. Бестоковый перенос, сопровождающийся сплавообразованием

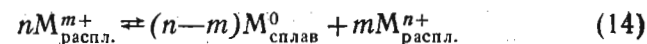
Многие металлы обмениваются с расплавленными солевыми электролитами ионами не одной, а нескольких валентностей [55—73, 80, 81, 91, 148, 149], особенно в случае, если с расплавом контактируют два и более металла. При равновесии между металлической и солевой фазами



(где $n > m$) их потенциалы становятся равными:

$$E_{M^{n+}/M}^* + \frac{RT}{nF} \ln a_{M^{n+}} = E_{M^{m+}/M}^* + \frac{RT}{mF} \ln a_{M^{m+}} = E_{M^{n+}/M^{m+}}^* + \frac{RT}{(n-m)F} \ln \frac{a_{M^{n+}}}{a_{M^{m+}}} \quad (13)$$

Это означает, что солевой расплав приобретает восстановительные свойства металла и может подвергаться подобно ему воздействию окислителей. В качестве таковых могут выступать, в частности, ионы других, более электроположительных металлов, с которыми данный металл образует сплавы (интерметаллиды или твердые растворы). Сплавообразование происходит за счет диспропорционирования ионов низкой валентности:



При этом образуются ионы высших валентностей (M^{n+}). Окислительно-восстановительный потенциал солевого расплава повышается. Попадая вновь на более электроотрицательный металл, ионы высших валентностей окисляют его (12). Окислительно-восстановительный потенциал расплава снова понижается до равновесного электродного потенциала корродирующего металла. По сути дела, при таком процессе коррозии происходит бестоковый перенос металла, осуществляемый его ионами низкой валентности, на другие металлы, с которыми металл образует сплавы. Скорость этого процесса зависит от многих факторов: температуры, перемешивания солевого расплава, величины поверхности металлов, находящихся в контакте с солевой средой, расстояния между ними, разности их химической активности и т. п. Все это было детально изучено Илющенко и сотр. на примерах получения бериллиевых, силицидных, боридных и других покрытий на ряде металлов и сплавов [311—315].

Этот вид коррозии нужно иметь в виду при электролитическом рафинировании таких электроотрицательных металлов, как титан, цирконий, гафний, торий и т. п. в расплавленных электролитах. В результате сплавообразования могут меняться механические и другие свойства конструкционных материалов электролизеров, соприкасающихся с расплавленным солевым электролитом [12, 19].

4.2. Перенос металлов за счет разности температур

Коррозия металлов за счет бестокового переноса может происходить также при наличии температурного градиента, так как равновесие реакций (12) и (14) смещается в ту или иную сторону с изменением температуры. Если с повышением температуры равновесие (12) смещается в сторону образования ионов низкой валентности, то в расплаве, находя-

щется в равновесии с корродируемым металлом при какой-то одной температуре, при снижении температуры за счет смещения равновесия реакции может выделяться металл. При обратной температурной зависимости смещения равновесия выделение металла происходит в более горячей зоне, как это имеет место в случае титана (равновесие реакции $Ti_{тв.} + 2Ti_{распл.}^{3+} \rightleftharpoons 3Ti_{распл.}^{2+}$ в среде расплавленных хлоридов щелочных металлов при повышении температуры смещается влево) [10, 56, 192, 195, 196].

Металл может выделяться в объеме расплава. Зарождение новой фазы облегчается, если оно протекает на твердой поверхности стенок сосуда или частицах, находящихся в расплаве. Этот процесс был использован рядом исследователей как способ нанесения металлических покрытий не только на металлы, но и на неметаллические материалы: фарфор, стекло и т. п. [278, 279, 316]. Следует упомянуть, что Страуманис [278, 279] связывал такой перенос титана с процессом механического диспергирования металла в солевом расплаве с последующим осаждением его на твердых поверхностях.

Перенос металла с одних участков поверхности на другие, при наличии температурного градиента, может происходить и в тех случаях, когда металл образует в расплаве ионы лишь одной валентности, как, например, серебро в хлоридных и карбонатных расплавах [153, 290, 317—320]. Это происходит в результате того, что горячие участки имеют более положительные потенциалы и функционируют как аноды ($Ag_{тв.}^0 - e \rightarrow Ag_{распл.}^+$), а более холодные, как катоды ($Ag_{распл.}^+ + e \rightarrow Ag_{тв.}^0$). Электроны при этом переходят внутри металлической фазы с горячих участков на холодные. Такая коррозия, не изменяя массы металла, может очень сильно изменить рельеф его поверхности. Горячие участки растворяются, а на более холодных образуются наросты, иногда в виде рыхлых дендритообразных осадков.

5. КОРРОЗИЯ СПЛАВОВ В РАСПЛАВЛЕННЫХ СОЛЯХ

Металлические сплавы обмениваются с солевой средой ионами всех металлов, входящих в их состав. В условиях стационарной диффузии, когда прилегающие друг к другу поверхностные слои металлической и солевой фаз находятся в термодинамическом равновесии, соотношения активностей компонентов в той и другой становятся равными. Следовательно, более электроотрицательные компоненты сплавов переходят в электролит в относительно больших количествах, чем благородные. Происходит селективное обеднение ими поверхностного слоя сплава. При этом может меняться его фазовый состав и структура [30, 321—327]. Как было пока-

зано [322—324], легированные стали в расплавленных хлоридах щелочных и щелочноземельных металлов теряют таким путем хром. Это сопровождается понижением твердости поверхностного слоя, образованием в нем микропустот за счет слияния вакансий.

Скорость селективного удаления электроотрицательных компонентов сплавов в солевых расплавах контролируется более медленной диффузией в твердой металлической, а не жидкой солевой фазе. Она понижается со временем по мере увеличения толщины диффузионного слоя. Следует иметь в виду, что в большинстве случаев определяющей является диффузия не по объему зерен, а по их границам [30, 322].

Коррозия сплавов в некотором отношении аналогична коррозии индивидуальных металлов. Так, например, если металл пассивируется в данной солевой среде, то пассивация может сохраниться и тогда, когда он входит в состав сплава. Это наблюдали ряд исследователей при изучении коррозии сплавов в расплавленных солях кислородсодержащих кислот [22, 30, 210, 215, 218, 330—332].

6. ТЕРМОДИНАМИКА И КИНЕТИКА КОРРОЗИОННЫХ ПРОЦЕССОВ В РАСПЛАВЛЕННЫХ СОЛЯХ

Многие расплавленные соли: галогениды, карбонаты, нитраты, сульфаты и т. п. — по своей природе представляют типичные ионные жидкости. Поэтому взаимодействие с ними металлов имеет ярко выраженный электрохимический характер [7, 8, 10, 11, 15, 30, 33, 47, 119] и сопровождается ионным обменом между металлической и солевой фазами.

При высоких температурах практически полностью исчезает перенапряжение, связанное с затруднениями в электрохимических актах электронных переходов (при ионизации металлов, перезаряде и разряде ионов). Вследствие этого анодный (ионизация металлов) и катодный (восстановление деполяризатора) процессы могут протекать как на одних и тех же, так и на различных участках поверхности корродирующего металла. Какой из предполагаемых процессов будет лежать в основе коррозии и с какой скоростью будет протекать процесс в данных условиях, можно судить из более детального рассмотрения термодинамики и кинетики соответствующих реакций.

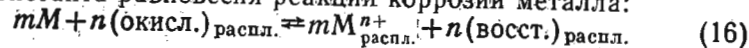
6.1. Термодинамика коррозионных процессов

При достижении равновесия электродный потенциал корродирующего металла становится равным окислительно-восстановительному потенциалу окружающей солевой среды:

$$E_{M^{n+}/M}^0 + \frac{RT}{nF} \ln a_{M^{n+}} = E_{\text{окисл./восст.}}^0 + \frac{RT}{mF} \ln \frac{a_{\text{окисл.}}}{a_{\text{восст.}}}, \quad (15)$$

где $a_{M^{n+}}$, $a_{\text{окисл.}}$ и $a_{\text{восст.}}$ — активности соответственно, ионов корродирующего металла, окисленной и восстановленной форм окислителя в расплаве, а m — изменение валентности окислителя при восстановлении его корродирующим металлом.

Константа равновесия реакции коррозии металла:



равна:

$$K_{\text{кор.}} = \frac{a_{M^{n+}}^m \cdot a_{\text{восст.}}^n}{a_{\text{окисл.}}^n} \quad \text{или} \quad \ln K_{\text{кор.}} = \frac{nmF}{RT} (E_{\text{окисл./восст.}}^0 - E_{M^{n+}/M}^0). \quad (17)$$

Она определяется разностью между формальным окислительно-восстановительным потенциалом среды $E_{\text{окисл./восст.}}^0$ и стандартным электродным потенциалом корродирующего металла $E_{M^{n+}/M}^0$ [11, 333—337].

На практике чаще всего имеют дело с коррозией в расплавленных солях, не содержащих в исходном состоянии ионов корродирующего металла. Было показано многочисленными работами [338—340], что, если концентрация потенциалопределяющих ионов ниже 5—8 мол.%, то их коэффициенты активности остаются практически постоянными (в пределах точности измерений электродных потенциалов до $\pm 0,01$ в). В тех случаях, когда концентрация окислителя также мала или, наоборот, велика и постоянна (как, например, при окислении катионами щелочных и щелочноземельных металлов в их расплавленных галогенидах), можно пользоваться без большой ошибки выражением для условной константы равновесия реакции (16), которая равна:

$$K^* = \frac{f_{\text{окисл.}}^n}{f_M^{m+} \cdot f_{\text{восст.}}^n} \cdot K = \frac{[M^{n+}]^m \cdot [\text{восст.}]^n}{[\text{окисл.}]^n}; \quad (18)$$

или

$$\ln K^* = \frac{nmF}{RT} (E_{\text{окисл./восст.}}^* - E_{M^{n+}/M}^*). \quad (19)$$

Здесь $[M^{n+}]$; $[\text{окисл.}]$ и $[\text{восст.}]$ — концентрации, соответственно, ионов корродируемого металла, окисленной и восстановленной форм окислителя, в мольных долях; $f_{M^{n+}}$, $f_{\text{окисл.}}$ и $f_{\text{восст.}}$ — их коэффициенты активности в расплаве, которые остаются постоянными; $E_{\text{окисл./восст.}}^*$ — условный окислительно-восстановительный потенциал; а $E_{M^{n+}/M}^*$ — условный стандартный электродный потенциал корродирующего металла. Эти потенциалы связаны со стандартными элект-

родными равенствами:

$$E_{\text{окисл./восст.}}^* = E_{\text{окисл./восст.}}^0 + \frac{RT}{mF} \ln \frac{f_{\text{окисл.}}^*}{f_{\text{восст.}}^*}, \dots, \quad (20)$$

а

$$E_{M^{n+}/M}^* = E_{M^{n+}/M}^0 + \frac{RT}{nF} \ln f_{M^{n+}}^*. \quad (21)$$

Здесь f^* — предельные значения коэффициентов активности компонентов реакции в разбавленных растворах (для катионов щелочных и щелочноземельных металлов, выступающих в роли окислителей в их расплавленных галогенидах, коэффициенты активности равны единице).

Когда условный стандартный электродный потенциал металла имеет более отрицательную величину, чем условный формальный окислительно-восстановительный потенциал среды, равновесие реакции коррозии (16) сильно смещено в сторону образования ионов (соединений) корродирующего металла. При благоприятных условиях (свободном доступе окислителя и отводе продуктов реакции) коррозия идет с полным разрушением (растворением) металла, что имеет место, например, при коррозии всех металлов в хлоридных расплавах, через которые непрерывно продувается хлор или хлористый водород.

Если же условный стандартный потенциал металла $E_{M^{n+}/M}^*$ имеет более положительную величину, чем условный формальный окислительно-восстановительный потенциал среды $E_{\text{окисл./восст.}}^*$, то равновесная концентрация ионов корродирующего металла в расплаве невелика и коррозия практически прекращается даже при свободном доступе окислителя, когда не обеспечивается беспрепятственный отвод продуктов коррозии из сферы реакции. Примером может служить коррозия металлов в среде расплавленных галогенидов щелочных и щелочноземельных металлов, протекающая под воздействием только их катионов.

Значения условных стандартных электродных потенциалов ряда металлов в расплавленных хлоридах лития, натрия, калия, а также эвтектической смеси $3\text{LiCl}-\text{KCl}$ и эквимольной смеси $\text{NaCl}-\text{KCl}$ были определены экспериментально по отношению к хлорному электроду сравнения Смирновым и сотр. [54—59], [61—67, 70, 71, 73—79, 81—83] и приведены в табл. 1 и 2 для 800—1200° К.

Такахаси получил значения стандартных электродных потенциалов Ag, Pb, Zn, Cd, Co, Ni, Mn, Mg в расплавленной эвтектической смеси хлоридов лития и калия для 773° К [341]. Ряд исследователей определили величины стандартных электродных потенциалов урана [68, 69, 72], ванадия [84, 85], марганца [89], иттрия [92], неодима [93] в расплавленных

Таблица 1

Условные стандартные потенциалы некоторых металлов, водорода и хлора в расплавах хлоридов лития, натрия, калия при различных температурах, в

M ⁿ⁺ /M	LiCl				NaCl		KCl	
	900° K	1000° K	1100° K	1200° K	1100° K	1200° K	1100° K	1200° K
Th ⁴⁺ /Th	-2,34	-2,29	-2,24	-2,19	-2,34	-2,28	-2,43	-2,37
U ³⁺ /U	-2,29	-2,23	-2,17	-2,11	-2,25	-2,19	-2,33	-2,26
Th ²⁺ /Th	-2,22	-2,17	-2,11	-2,06	-2,20	-2,14	-2,28	-2,21
Be ²⁺ /Be	-2,05	-2,00	-1,94	-1,89	-2,06	-2,00	-2,17	-2,11
Hf ⁴⁺ /Hf	-1,86	-1,80	-1,74	-1,68	-1,87	-1,80	-2,02	-1,93
Zr ⁴⁺ /Zr	-1,86	-1,80	-1,74	-1,68	-1,85	-1,79	-1,97	-1,90
Ti ²⁺ /Ti	-1,85	-1,81	-1,77	-1,72	-1,86	-1,82	-1,94	-1,88
Ti ³⁺ /Ti	-1,76	-1,73	-1,70	-1,67	-1,82	-1,78	-1,93	-1,89
Hf ²⁺ /Hf	-1,86	-1,80	-1,74	-1,69	-1,83	-1,77	-1,91	-1,84
Zr ²⁺ /Zr	-1,78	-1,72	-1,66	-1,60	-1,77	-1,70	-1,88	-1,80
Ti ⁴⁺ /Ti	-1,53	-1,48	-1,43	-1,38	-1,55	-1,50	-1,67	-1,63
Fe ²⁺ /Fe	-1,17	-1,14	-1,11	-1,08	-1,23	-1,20	-1,36	-1,31
Mo ³⁺ /Mo	-0,88	-0,83	-0,78	-0,73	-0,91	-0,86	-1,05	-1,00
Fe ³⁺ /Fe	-0,71	-0,71	-0,71	-0,71	-0,83	-0,82	-0,94	-0,92
Mo ²⁺ /Mo	-0,76	-0,70	-0,64	-0,58	-0,73	-0,67	-0,82	-0,78
H ⁺ /H ₂	—	—	—	—	-0,52	-0,50	-0,62	-0,61
Cl ₂ /Cl ⁻	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

Таблица 2

Условные стандартные электродные потенциалы некоторых металлов и хлора в расплавленной эвтектике 3LiCl—KCl и эквивалентной смеси NaCl—KCl при различных температурах, в

M ⁿ⁺ /M	3 LiCl—KCl					NaCl—KCl		
	800°K	900°K	1000°K	1100°K	1200°K	1000°K	1100°K	1200°K
Th ⁴⁺ /Th	-2,52	-2,46	-2,40	-2,34	-2,28	-2,45	-2,39	-2,32
U ³⁺ /U	-2,41	-2,35	-2,30	-2,25	-2,19	-2,36	-2,29	-2,22
Th ²⁺ /Th	-2,28	-2,32	-2,26	-2,20	-2,14	-2,31	-2,25	-2,19
Be ²⁺ /Be	-2,23	-2,17	-2,12	-2,07	-2,01	-2,16	-2,11	-2,05
Zr ⁴⁺ /Zr	-2,14	-2,08	-2,01	-1,94	-1,88	-2,07	-2,00	-1,93
Hf ⁴⁺ /Hf	-2,11	-2,04	-1,96	-1,88	-1,81	-2,03	-1,95	-1,87
Zr ⁴⁺ /Zr ²⁺	-2,07	-2,00	-1,93	-1,86	-1,79	-1,99	-1,92	-1,85
Ti ²⁺ /Ti	-2,01	-1,96	-1,91	-1,86	-1,81	-1,86	-1,81	-1,76
Ti ³⁺ /Ti	-1,93	-1,89	-1,86	-1,83	-1,79	-1,89	-1,85	-1,82
Hf ²⁺ /Hf	-2,03	-1,97	-1,90	-1,83	-1,77	-1,95	-1,88	-1,81
Zr ²⁺ /Zr	-1,99	-1,92	-1,85	-1,78	-1,71	-1,91	-1,84	-1,76
Ti ⁴⁺ /Ti	-1,69	-1,65	-1,60	-1,56	-1,51	-1,64	-1,59	-1,55
Fe ²⁺ /Fe	-1,35	-1,32	-1,28	-1,24	-1,21	-1,34	-1,30	-1,26
Mo ³⁺ /Mo	-1,07	-1,02	-0,97	-0,92	-0,87	-1,03	-0,98	-0,93
Fe ³⁺ /Fe	-0,86	-0,85	-0,84	-0,83	-0,82	-0,92	-0,91	-0,89
Fe ⁺ /Fe	-0,91	-0,88	-0,84	-0,80	-0,77	-0,89	-0,85	-0,82
Mo ²⁺ /Mo	-0,89	-0,83	-0,78	-0,73	-0,67	-0,82	-0,77	-0,72
Cl ₂ /Cl ⁻	-0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

хлоридах щелочных и некоторых других металлов, в расплавленной эвтектической смеси MgCl₂—NaCl—KCl [80, 90, 91] и др. [342]. Джанз и сотр. [205] рассчитали из термодинамических данных значения электродных потенциалов ряда металлов в тройной эвтектической смеси карбонатов лития, натрия, калия по отношению к карбонатному электроду сравнения при 600°. Их значения приведены в табл. 3.

Таблица 3

Металл	Электродный потенциал металла E°, в	Металл	Электродный потенциал металла E°, в
Ba	-2,90	Zn	-0,89
Li	-2,87	Fe	-0,66
Ca	-2,59	Co	-0,39
K	-2,45	Ni	-0,34
Na	-2,43	Pt	+0,52
Mg	-2,41	Ag	+0,55
Mn	-1,38	Au	+0,84

В одной и той же солевой среде по своей склонности к коррозии металлы можно расположить в ряды, которые имеют тот же порядок, как и вышеприведенные ряды напряжений.

Некоторые исследователи строят эти ряды из экспериментальных данных по коррозии [29], по стационарным потенциалам [116, 117, 119, 206] и поляризационным кривым [116, 117]. Однако такие ряды в отличие от рядов напряжений характеризуют не термодинамическую вероятность данного процесса коррозии, а его фактическое течение в каких-то конкретных условиях, определяемых кинетическими факторами (диффузией и т. д.).

Коррозионное воздействие солевой среды на металлы определяется ее окислительно-восстановительным потенциалом. Так, в хлоридных расплавах, когда в качестве окислителя выступает растворенный в ней хлор, окислительно-восстановительный потенциал среды определяется его парциальным давлением в газовой фазе над расплавом:

$$E_{\text{окисл./восст.}} = E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{P_{\text{Cl}_2}}{a_{\text{Cl}^-}^2} \quad (22)$$

Можно положить условно для всех чисто хлоридных расплавов активность ионов хлора равной единице и считать потенциал хлорного электрода при P_{Cl₂}=1 атм равным нулю.

Тогда $E^0_{\text{Cl}_2^-/\text{Cl}^-} = 0$ и

$$E_{\text{окисл.}/\text{восст.}} = \frac{RT}{2F} \ln P_{\text{Cl}_2}. \quad (23)$$

Для характеристики окислительно-восстановительного потенциала солевых систем, содержащих окисные ионы, многие исследователи ввели показатель pO^{2-} , подобно рН в водных растворах [21, 36, 205, 209, 221, 223, 232, 236, 243, 305, 335]. В общем случае он равен

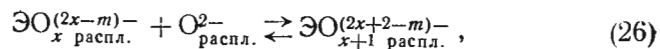
$$pO^{2-} = -\lg a_{O^{2-}}. \quad (24)$$

В расплавах с низкой концентрацией ионов O^{2-} , когда их коэффициенты активности становятся практически постоянными, кислородный показатель можно положить равным

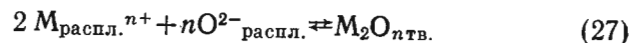
$$pO = -\lg [O^{2-}]. \quad (25)$$

С повышением кислородного показателя возрастает окислительно-восстановительный потенциал системы O_2/O^{2-} в солевых расплавах.

Кислородный показатель, с другой стороны, характеризует связывание ионов либо в комплексные анионы:



либо в тугоплавкие, т. е. малорастворимые, окисные соединения:



Здесь Э — комплексобразователь с валентностью m , как, например, $S(6+)$ или $C(4+)$ и др., x — число окисных лигандов в комплексе, M^{n+} — катионы корродирующего металла с валентностью n . Чем прочнее связываются кислородсодержащие ионы, тем выше кислородный показатель [205].

6.2. Кинетика коррозионных процессов в расплавленных солевых средах

Между корродирующим металлом и прилегающим к нему слоем солевого расплава достаточно быстро устанавливается термодинамическое равновесие, при котором электродный потенциал металла становится равным окислительно-восстановительному потенциалу непосредственно окружающей его солевой среды:

$$E_{M^{n+}/M}^* + \frac{RT}{nF} \ln [M^{n+}]^s = E_{\text{окисл.}/\text{восст.}}^* + \frac{RT}{mF} \ln \frac{[\text{окисл.}]^s}{[\text{восст.}]^s}. \quad (28)$$

Здесь $[M^{n+}]^s$, $[\text{окисл.}]^s$ и $[\text{восст.}]^s$ — концентрации (в мольных долях) ионов металла, окисленной и восстановленной форм окислителя в прилегающем к металлической поверхности слое расплава. Прилегающий к металлу слой расплава, однако, не находится в равновесии со всем объемом среды. В

силу этого коррозия не прекращается, когда устанавливается стационарное равновесие. Она продолжается, но уже со скоростью, определяемой диффузией окислителя к металлу и продуктов его коррозии в объем расплава.

В тех случаях, когда концентрации ионов корродирующего металла и восстановленной формы окислителя в расплаве практически равны нулю, а концентрация окислителя поддерживается неизменной, можно записать из условий линейной диффузии для тока коррозии равенства:

$$i_{\text{кор.}} = nFD_{M^{n+}} \frac{c_{M^{n+}}^s}{\delta} = nFD_{\text{восст.}} \frac{c_{\text{восст.}}^s}{\delta} = nFD_{\text{окисл.}} \frac{c_{\text{окисл.}} - c_{\text{окисл.}}^s}{\delta}. \quad (29)$$

Они являются прямым следствием условия термодинамического равновесия между корродирующим металлом и соответствующими ионами в прилегающем к нему слое расплава, так как продукты коррозии M^{n+} и восстановленная форма окислителя образуются одновременно и притом в строго определенном отношении.

С практической точки зрения наибольший интерес представляет равенство, связывающее скорость коррозии металла, выраженную через ток — $i_{\text{кор.}}$, $a/\text{см}^2$, с величинами условного стандартного электродного потенциала — $E_{M^{n+}/M}^*$, и коэффициента диффузии ионов $D_{M^{n+}}$ в данной среде. Из условий линейной диффузии следует, что концентрация ионов M^{n+} , выраженная в $g\text{-ион}/\text{см}^3$ расплава в приэлектродном слое, равна

$$c_{M^{n+}}^s = \frac{\delta \cdot i_{\text{кор.}}}{nFD_{M^{n+}}}. \quad (30)$$

или, переходя к концентрации (в мольных долях)

$$[M^{n+}]^s = \frac{M}{d} \cdot \frac{\delta \cdot i_{\text{кор.}}}{nFD_{M^{n+}}}. \quad (31)$$

Здесь M и d — молекулярный вес и плотность солевой среды. Подставляя это значение в выражение для стационарного потенциала корродирующего металла

$$E_{\text{стац.}} = E_{M^{n+}/M}^* + \frac{RT}{nF} \cdot \ln [M^{n+}], \quad (32)$$

получаем для тока коррозии уравнение (2)

$$\lg i_{\text{кор.}} = 5,040 \frac{n}{T} (E_{\text{стац.}} - E_{M^{n+}/M}^*) + \lg \frac{nFD_{M^{n+d}}}{\delta M}, \quad (2)$$

которое, как уже говорилось, можно использовать для определения скорости коррозии по значениям стационарного потенциала.

Фактическая плотность тока коррозии отвечает номинальной (рассчитанной на единицу геометрической поверхности металла), если реакция (16) протекает равномерно по всей металлической поверхности. Это происходит тогда, когда она совершенно однородна и анодные (растворение металла) и катодные (восстановление депольризатора) процессы протекают без локализации. В реальных условиях, особенно в случае химически активных металлов, их поверхность всегда покрыта тонкими окисными пленками, которые могут быть существенным препятствием для протекания коррозионного процесса. В результате этого фактическая плотность тока коррозии может стать значительно выше номинальной и привести к неравномерному разрушению (растворению) металла, которое происходит преимущественно по границам зерен [10, 18, 52, 119, 226, 296, 297].

Скорость коррозии возрастает при уменьшении толщины диффузионного слоя. Это было показано экспериментально при изучении влияния перемешивания на коррозию циркония в хлоридном расплаве [344].

Интенсивность перемешивания солевого расплава при изменении концентрации, обусловленная разностью температур или конвекцией, зависит от вязкости среды [33].

Перемешивание играет существенную роль для переноса окислителей (хлора, кислорода) из газовой фазы через солевой расплав к корродирующему металлу.

При незначительном перемешивании процесс коррозии локализуется на границе раздела трех фаз: металл—солевая среда—газовая фаза. Коррозия металла в газовой фазе со временем замедляется, вследствие накопления на корродируемой поверхности продуктов реакции. Если же они растворимы в солевом расплаве, то на границе фаз металл корродирует сильнее, чем в газовой среде и в объеме расплава [6, 7, 20].

Коррозия усиливается при повышении температуры за счет ускорения диффузии как окислителя, так и продуктов реакции [13, 15—17, 118, 174, 175, 179, 181, 226, 299, 305]. С уменьшением градиента концентрации в прилегающем к металлу слое расплава она ослабевает. Если бы весь объем солевого расплава мог прийти в равновесие с металлом, то коррозия прекратилась бы полностью. Однако, в действительности этого не происходит. Равновесие реакции (16) все время нарушается как за счет подвода новых порций окислителя, так и ухода продуктов реакции, которые очень часто весьма реакционноспособны или летучи (как, например, растворы щелочных и щелочноземельных металлов, субионы корродирующих металлов) [137, 345].

Процесс коррозии осложняется, когда его продукты нерастворимы частично или полностью в солевом расплаве и

накапливаются на поверхности корродирующего металла [17, 27, 346]. Это происходит особенно часто при коррозии многих металлов в солевых расплавах под воздействием кислорода [10, 41, 278, 282, 286], а также других окислителей в среде расплавленных кислородсодержащих солей (карбонатах, сульфатах, нитратах, фосфатах и т. д.) [21, 31, 36, 40, 154].

Если продукты коррозии образуют плотный слой на поверхности металла и не проводят электрический ток, то процесс коррозии практически прекращается или сильно замедляется по мере уплотнения осадка. Если же они обладают достаточной электропроводностью, как например, низшие окислы переходных металлов, то процесс коррозии меняет свой характер: ионный обмен между металлом и расплавом заменяется обменом между окисными фазами и расплавленной солью [347, 348]. При этом скорость процесса коррозии в целом начинает контролироваться более медленной диффузией в твердых фазах (например, окисных) — металла из глубинных слоев к поверхностному и обратной диффузией окислителя (например, кислорода) от поверхности контакта с соевым расплавом в объем этих фаз [22, 27, 30, 118, 242]. В известном смысле такой процесс коррозии подобен окислению металла в газовой фазе [121, 122].

7. ПАССИВАЦИЯ МЕТАЛЛОВ В РАСПЛАВЛЕННЫХ СОЛЯХ

Пассивация (ослабление коррозии со временем вплоть до полного ее прекращения) металлов в солевых расплавах может происходить в результате образования на их поверхности плотных слоев нерастворимых продуктов реакции. Это, как правило, тугоплавкие вещества, образующиеся в процессе коррозии металла, достаточно прочно сцепленные с его поверхностью.

В расплавах галогенидов пассиваторами могут быть относительно тугоплавкие субгалогениды [49]. В смешанных фторидно-галогенидных расплавах при относительно низких температурах — фториды металлов обычных валентностей и их комплексные соединения [17, 346]. В этих солевых средах происходит лишь частичная пассивация, вследствие того, что указанные соединения не образуют плотных пленок, полностью закрывающих поверхность металла. Кроме того, многие из них обладают достаточно высокой электронной проводимостью, и процесс ионного обмена с расплавом продолжается за счет диффузии ионов металла в пленках.

Пассивация металлов чаще проявляется в солевых расплавах, содержащих окисные ионы или кислородсодержащие комплексные анионы SO_4^{2-} , NO_3^- , CO_3^{2-} и т. п. [119, 152]. Торможение процесса коррозии наступает в результате образо-

вания на поверхности корродирующего металла тугоплавких окислов, малорастворимых в расплавленной соли. Они накапливаются в процессе самой коррозии, замедляя его со временем. Это могут быть низшие окислы, которые часто образуют плотные и хорошо сцепленные с основой слои [27, 31, 118, 128, 219, 350]. Наличие электронной проводимости у слоев из низших окислов приводит к тому, что коррозия не прерывается даже в тех случаях, когда эти слои достаточно плотные [30, 349—354]. Ионный обмен идет за счет диффузии в твердых окисных фазах металла к границе с расплавом, а кислорода — от нее к металлу. При коррозии сплавов иногда образуются не индивидуальные окислы, а их твердые растворы или химические соединения типа шпинелей [21, 30, 129, 207, 210, 231, 234]. В тех случаях, когда пассивирующие слои содержат амфотерные или кислотные окислы, а в расплаве в значительных количествах присутствуют кислород- или гидроксилсодержащие ионы, пассивация металла может уменьшиться или исчезнуть полностью, вследствие образования переходящих в расплав кислородсодержащих комплексных ионов (ферритов, титанатов, цирконатов и т. д.) [31, 356].

Пассивация таких благородных металлов, как платина, палладий, иридий, золото и т. п., обусловлена присутствием на их поверхности слоя хемосорбированного кислорода, а не отдельных окисных фаз [21, 356]. Кислород может адсорбироваться на поверхности таких металлов как из газовой фазы [130], так и из солевых расплавов, в частности, при разряде кислородсодержащих анионов [116, 288, 289, 356].

8. ЗАЩИТА МЕТАЛЛОВ ОТ КОРРОЗИИ В СОЛЕВЫХ РАСПЛАВАХ

В литературе имеются скудные сведения по вопросам защиты металлов от коррозии в солевых расплавах. В отличие от водных растворов в расплавленных солевых средах при высоких температурах все процессы сильно активизируются. В качестве окислителей выступают такие агенты, которые при низких температурах практически индифферентны (материалы контейнера, бестоковый перенос металлов за счет диспропорционирования ионов низших валентностей [3, 11, 19] и т. п.). Пленки из продуктов коррозии, образующиеся на поверхности металлов, обладают меньшими защитными свойствами, вследствие взаимодействия как с металлической основой, так и с окружающей солевой средой. Их плотность и сцепление с металлом механически нарушаются при значительных и, особенно, резких изменениях температуры. Все это снижает эффективность пассивации как меры защиты металлов от коррозии в расплавленных солях. Действительно,

в литературе имеются работы, в которых делаются попытки защитить металлы от коррозии в солевых расплавах путем их анодной пассивации [129, 219, 351, 357]. Однако полного подавления коррозии таким путем пока что достигнуть не удалось.

Более перспективна катодная защита, особенно в случае не очень электроотрицательных металлов (железа, его сплавов, никеля и т. д. [119, 205, 304, 323, 341, 355]). Нужно иметь в виду, что при катодной защите, даже в отсутствие деполяризующих примесей, на катоде происходит разряд катионов солевой среды, например щелочных или щелочноземельных металлов. Их растворы в расплавах термически неустойчивы. В результате этого катодная защита может сопровождаться улетучиванием щелочного металла (сильно возрастающим с повышением температуры) и значительным расходом электроэнергии (10^{-3} — 10^{-2} а/см²). В солевых расплавах нельзя катодную поляризацию заменить контактом с более отрицательным металлом, как это часто делается в водных растворах в целях защиты. Более электроотрицательный металл в результате бестокового переноса через расплавленную соль будет сплавляться с «защищаемым» металлом не только в местах их непосредственного контакта, но и по всей поверхности более электроположительного металла [311—315].

Обзор литературы по коррозии металлов в солевых расплавах показывает, что эта проблема еще далека от сколько-нибудь удовлетворительного решения. По многим важным вопросам, касающимся природы процессов, их термодинамики и кинетики, среди исследователей нет единого мнения. Недостаточно разработана экспериментальная часть коррозионных испытаний. Некоторые исследователи проводят эксперименты в таких условиях, которые не позволяют сделать однозначные выводы относительно процессов, лежащих в основе наблюдаемых эффектов.

Таким образом, еще многое нужно сделать для того, чтобы найти пути к созданию действительно эффективных способов защиты металлов и их сплавов от коррозии в солевых средах при высоких температурах. Уже многие области современной техники испытывают в этом настоятельную потребность.

ЛИТЕРАТУРА

1. Littlewood R. «Brit. Chem. Eng.», 1962, 7, № 10, 768
2. Анфиногенов А. И., Смирнов М. В., Илющенко Н. Г., Беляева Г. И. «Тр. Ин-та электрохимии Урал. фил. АН СССР», 1962, вып. 3, 83
3. Корнилов Н. И., Илющенко Н. Г. «Тр. Ин-та электрохимии Урал. фил. АН СССР», 1966, вып. 8, 73
4. Авт. свид. № 206270 от 2.12.1967

5. Илющенко Н. Г., Анфиногенов А. И., Корнилов Н. И. Физическая химия и электрохимия расплавленных солей и шлаков. Л., Изд-во «Химия», 1968, 118
6. Гурович Е. И. «Ж. прикл. химии», 1954, 27, № 4, 395
7. Кочергин В. П., Кабилов А. В., Скорнякова Г. И. «Ж. прикл. химии», 1954, 27, № 9, 945
8. Кочергин В. П., Пожидаева Г. А., Старцева Н. А. «Изв. высш. учебн. заведений. Химия и хим. технол.», 1960, 3, № 5, 892
9. Smrčekk, Sekerka I., Seifert V. «Chem listy», 1956, 50, № 5, 721
10. Смирнов М. В., Юшина Л. Д., Логинов Н. А. «Тр. Ин-та электрохимии Урал. фил. АН СССР», 1961, вып. 2, 135
11. Смирнов М. В., Володин В. П., Озеряная И. Н. «Докл. АН СССР», 1964, 155, № 2, 418
12. Блинова В. А., Озеряная И. Н., Беляева Г. И., Константинова Е. В. «Тр. Ин-та электрохимии Урал. фил. АН СССР», 1966, вып. 9, 109
13. Володин В. П., Смирнов М. В., Озеряная И. Н. «Защита металлов», 1967, 3, № 2, 193
14. Смирнов М. В., Покровский А. В., Логинов Н. А. «Тр. Ин-та электрохимии Урал. фил. АН СССР», 1969, вып. 13, 19
15. Озеряная И. Н., Тхай В., Смирнов М. В., Самарина В. А., Булер П. И. Деп. № 1871—70 от 26.VI.1970
16. Смирнов М. В., Красильникова Н. А., Озеряная И. Н. «Тр. Ин-та электрохимии Урал. фил. АН СССР», 1970, вып. 16, 78
17. Озеряная И. Н., Володин В. П., Смирнов М. В. «Защита металлов», 1969, 5, № 2, 230
18. Озеряная И. Н., Тхай В., Смирнов М. В. Деп. № 2681—71 от 12.III.1971 г.
19. Тхай В. Автореф. дисс. канд. хим. наук. Свердловск, 1971
20. Гурович Е. И., Штокман Г. П. «Ж. прикл. химии», 1956, 29, вып. 9, 1358
21. Janz G. J., Conte A., Neuenschwander E. «Corrosion», 1963, 19, № 8, 292
22. Озеряная И. Н., Степанов Г. К., Манухина Т. И., Беляева Г. И. «Тр. Ин-та электрохимии Урал. фил. АН СССР», 1964, вып. 5, 79
23. Кочергин В. П., Дружинина Е. П., Меньшинина Г. В., Асанова Э. П. «Ж. прикл. химии», 1960, 33, вып. 7, 1580
24. Кочергин В. П., Игнатова Н. И. «Ж. неорган. химии», 1961, 6, № 9, 2126
25. Емельянов Б. В., Смирнов М. В., Урусова З. Ф. «Тр. по химии и хим. технол. Горьковск. ун-та», 1961, вып. 3, 675
26. Кочергин В. П., Бормотова И. В., Пряхина Н. М., Асанова Э. П. «Ж. прикл. химии», 1961, 34, вып. 6, 1258
27. Кочергин В. П., Кокоурова Э. Г. «Ж. неорган. химии», 1962, 7, вып. 11, 2563
28. Смирнов М. В., Логинов Н. А., Циовкина Л. А. Физическая химия расплавленных солей и шлаков. М., Металлургиздат, 1962, 337
29. Janz G. J., Conte A. «Corrosion», 1964, 20, № 7, 237
30. Озеряная И. Н., Манухина Т. И., Беляева Г. И., Буракова Э. А., Смирнов М. В. «Защита металлов», 1966, 2, вып. 6, 700
31. Озеряная И. Н., Финкельштейн С. Д., Манухина Т. И., Пенягина О. П., Смирнов М. В. «Защита металлов», 1967, 3, № 5, 581
32. Кочергин В. П., Колосова Р. К. «Ж. прикл. химии», 1965, 38, № 12, 2832
33. Кочергин В. П., Пичугова Г. М., Шеврина З. А., Романова Г. А. «Изв. высш. учебн. заведений, Химия и хим. технол.», 1967, 10, № 12, 1327
34. Кочергин В. П., Шеврина З. А., Бернер В. В. «Изв. высш. учебн. заведений. Химия и хим. технол.», 1967, 10, № 3, 288
35. Круглов А. Н., Каверзин Е. К., Кочергин В. П. «Уч. зап. Урал. гос. ун-та», 1969, № 92, сер. хим., вып. 2, 50
36. Vaudo G., Tamba A. «Brit. Cogros. J.», 1969, 4, № 3, 129—132
37. Делимарский Ю. К., Зарубицкий О. Г., Павленко И. Г. «Ж. прикл. химии», 1965, 38, № 12, 2835
38. Rahmel A., Kruger H. «Werkst. Korros.», 1967, 18, № 3, 193
39. Кочергин В. П., Малетина Л. Е. «Ж. прикл. химии», 1964, 37, № 8, 1837
40. Кочергин В. П., Романова Г. А., Альшанцева Л. И., Оводова Т. А. «Уч. зап. Урал. гос. ун-та», 1969, № 92, сер. хим., вып. 2, 21
41. Володин В. П., Смирнов М. В., Озеряная И. Н. «Тр. Ин-та электрохимии Урал. фил. АН СССР», 1965, вып. 7, 83
42. Смирнов М. В., Усов П. М., Хаземова Т. Ф. «Докл. АН СССР», 1963, 151, № 3, 591
43. Поляченко О. Г. «Ж. неорган. химии», 1968, 13, № 1, 200
44. Делимарский Ю. К., Ромс Ю. Г. «Укр. хим. ж.», 1964, 30, № 5, 457
45. Делимарский Ю. К., Бойко К. М. «Ж. прикл. химии», 1966, 39, № 8, 1737
46. Нарышкин И. И., Юркинский В. П., Морачевский А. Г., Киселева Г. И. «Ж. прикл. химии», 1968, 41, № 1, 208
47. Родигина Э. Н., Степанов Г. К. «Тр. Ин-та электрохимии Урал. фил. АН СССР», 1962, вып. 3, 77
48. Смирнов М. В., Рыжик О. А. «Изв. высш. учебн. заведений. Цветн. мет.», 1965, № 1, 86
49. Ивановский Л. Е., Петенев О. С. «Тр. Ин-та электрохимии Урал. фил. АН СССР», 1969, вып. 12, 66
50. Кочергин В. П., Уфимцева Р. И., Бочкарева Н. Н. «Изв. высш. учебн. заведений. Химия и хим. технол.», 1971, 14, № 1, 61
51. Ostertag H., Scotte A. C. «С. г. Acad. sci.», 1969, 269, № 2, 109—112
52. Володин В. П., Озеряная И. Н., Смирнов М. В. «Тр. Ин-та электрохимии Урал. фил. АН СССР», 1965, вып. 6, 87
53. Смирнов М. В., Рыжик О. А., Савочкин Ю. П. «Защита металлов», 1965, 1, № 3, 335
54. Смирнов М. В., Чукреев Н. Я. «Тр. Ин-та электрохимии Урал. фил. АН СССР», 1962, вып. 3, 3
55. Смирнов М. В., Логинов Н. А., Циовкина Л. А. «Тр. Ин-та электрохимии Урал. фил. АН СССР», 1961, вып. 2, 29
56. Логинов Н. А., Смирнов М. В., Россохин Б. Г. «Тр. Ин-та электрохимии Урал. фил. АН СССР», 1965, вып. 7, 9
57. Россохин Б. Г., Смирнов М. В., Логинов Н. А. «Тр. Ин-та электрохимии Урал. фил. АН СССР», 1966, вып. 8, 13
58. Комаров В. Е., Смирнов М. В., Барабошкин А. Н. «Тр. Ин-та электрохимии Урал. фил. АН СССР», 1960, вып. 1, 17
59. Смирнов М. В., Кудяков В. Я. «Ж. неорган. химии», 1965, 10, вып. 5, 1211
60. Сакакура Томиеси, Кирихара Томоо. «Дэнки кагаку», 1968, 36, № 2, 109—114
61. Кудяков В. Я., Смирнов М. В., Комаров В. Е., Логинов Н. А., Бородина Н. П. «Тр. Ин-та электрохимии Урал. фил. АН СССР», 1970, вып. 15, 10—18

62. Смирнов М. В., Комаров В. Е., Барабошкин А. Н. «Тр. Ин-та электрохимии Урал. фил. АН СССР», 1961, вып. 2, 9
63. Комаров В. Е., Смирнов М. В. «Тр. Ин-та электрохимии Урал. фил. АН СССР», 1961, вып. 2, 19
64. Смирнов М. В., Пузанова Т. А., Логинов Н. А., Панишев В. А. «Тр. Ин-та электрохимии Урал. фил. АН СССР», 1969, вып. 14, 38
65. Смирнов М. В., Пузанова Т. А., Логинов Н. А. «Тр. Ин-та электрохимии Урал. фил. АН СССР», 1971, вып. 17, 61
66. Смирнов М. В., Ивановский Л. Е. «Ж. физ. химии», 1957, 31, 803
67. Кудряков В. Я. и др. «Атомн. энергия», 1968, 24, 5, 449
68. Trzebiatowski W., Kisza A. «Bull. Acad. pol. sci.», 1959, 7, № 11, 781—787
69. Gruen W., Osterjung R. A. «Ann. N. Y. Acad. Sci.», 1960, 79, № 11, 897—907
70. Скиба О. В., Смирнов М. В. «Тр. Ин-та электрохимии Урал. фил. АН СССР», 1961, вып. 2, 3
71. Смирнов М. В., Алексеев В. Н., Комаров В. Е. Физическая химия и электрохимия расплавленных солей и шлаков. Часть I. Киев, Изд-во «Наукова думка», 1969
72. Flengas S. W. «Canad. J. Chem.», 1961, 39, 4
73. Смирнов М. В., Корюшин А. П., Комаров В. Е. «Тр. Ин-та электрохимии Урал. фил. АН СССР», 1967, вып. 10, 67
74. Смирнов М. В., Рыжик О. А. «Тр. Ин-та электрохимии Урал. фил. АН СССР», 1965, вып. 6, 11
75. Рыжик О. А., Смирнов М. В. «Тр. Ин-та электрохимии Урал. фил. АН СССР», 1965, вып. 7, 21
76. Смирнов М. В., Рыжик О. А. «Тр. Ин-та электрохимии Урал. фил. АН СССР», 1965, вып. 7, 28
77. Рыжик О. А., Смирнов М. В. «Тр. Ин-та электрохимии Урал. фил. АН СССР», 1966, вып. 8, 43
78. Ивановский Л. Е., Красильников М. Т. «Тр. Ин-та электрохимии Урал. фил. АН СССР», 1967, вып. 10, 61
79. Красильников М. Т., Ивановский Л. Е. «Тр. Ин-та электрохимии Урал. фил. АН СССР», 1971, вып. 17, 66
80. Gaug H. C., Behl W. K. «Electrochim. acta», 1963, 8, № 3, 107
81. Смирнов М. В., Покровский А. В., Логинов Н. А. «Ж. прикл. химии», 1970, 43, № 10, 2334
82. Смирнов М. В., Покровский А. В., Логинов Н. А. «Тр. Ин-та электрохимии Урал. фил. АН СССР», 1969, вып. 14, 47
83. Смирнов М. В., Покровский А. В., Логинов Н. А. «Тр. Ин-та электрохимии Урал. фил. АН СССР», 1970, вып. 15, 46
84. Laitinen H. A., Ranky I. M. «J. Amer. Chem. Soc.», 1959, 81, № 5, 1053
85. Волейник В. В., Тюмебаев О. Т. Физическая химия и электрохимия расплавленных солей и шлаков. Киев, Изд-во «Наукова думка», 1969
86. Ивановский Л. Е., Котелевский В. А., Раскин Б. Я. «Тр. Ин-та электрохимии Урал. фил. АН СССР», 1970, вып. 15, 42
87. Смирнов М. В., Соколовский Ю. С. «Тр. Ин-та электрохимии Урал. фил. АН СССР», 1964, вып. 5, 33
88. Смирнов М. В., Соколовский Ю. С., Краснов Ю. Н. «Тр. Ин-та электрохимии Урал. фил. АН СССР», 1964, вып. 5, 7
89. Алабышев А. Ф., Каменецкий М. В., Морачевский А. Г., Петров В. А. Физическая химия и электрохимия расплавленных солей и шлаков. Ч. I. Киев, Изд-во «Наукова думка», 1969
90. Gaug H. C., Jindal H. L. «Indian J. Chem.», 1967, 5, № 7, 341
91. Gaug H. C., Jindal H. L. «Electrochim. acta», 1968, 13, № 4, 835
92. Буторов В. П., Ничков И. Ф., Новиков Е. А., Распопин С. П. Физическая химия и электрохимия расплавленных солей и шлаков. Часть I. Киев, Изд-во «Наукова думка», 1969
93. Усов П. М., Буторин В. М. «Электрохимия», 1971, 7, вып. 8, 1161—1163
94. Барабошкин А. Н., Смирнов М. В., Салтыкова Н. А. «Тр. Ин-та электрохимии Урал. фил. АН СССР», 1961, вып. 2, 53
95. Рябухин Ю. М., Укше Е. А. «Докл. АН СССР», 1962, 145, № 2, 366
96. Зосимович Д. П. Физическая химия расплавленных солей и шлаков. М., Металлургия, 1962, 311
97. Смирнов М. В., Баева Т. Ф., Комаров В. Е. «Тр. Ин-та электрохимии Урал. фил. АН СССР», 1962, вып. 3, 59
98. Скиба О. В., Смирнов М. В., Хазимова Т. Ф. «Тр. Ин-та электрохимии Урал. фил. АН СССР», 1963, вып. 4, 11
99. Соколовский Ю. С., Смирнов М. В., Скиба О. В. «Тр. Ин-та электрохимии Урал. фил. АН СССР», 1964, вып. 5, 41
100. Соколовский Ю. С., Смирнов М. В. «Тр. Ин-та электрохимии Урал. фил. СССР», 1964, вып. 5, 17
101. Смирнов М. В., Краснов Ю. Н., Комаров В. Е., Алексеев В. Н. «Тр. Ин-та электрохимии Урал. фил. АН СССР», 1966, вып. 9, 59
102. Tomiyoshi Sakakura. «Дэнки кагаку», 1966, 34, 780
103. Tomiyoshi Sakakura. «J. Electrochem. Soc. Japan», 1967, 35, № 2, 75
104. Делимарский Ю. К., Погребной П. А. «Укр. хим. ж.», 1967, 33, № 12, 1308—1309
105. Caligara F., Martinot L., Duyskaer G. «Bull. Soc. chim. belg.», 1967, 76, № 1-2, 15
106. Caligara F., Martinot L., Duyskaer G. «J. chim. phys. et phys.-chim. biol.», 1967, 64, № 11-12, 1740
107. Ничков И. Ф., Новиков Е. А., Распопин С. П., Корж А. И., Иванов Ю. М. «Электрохимия», 1968, 4, № 5, 584
108. Пименов В. Ф., Баймаков Ю. В. «Электрохимия», 1968, 4, № 11, 1357—1360
109. Делимарский Ю. К., Павленко Н. А. «Укр. хим. ж.», 1969, № 1, 12—16
110. Pointud Y., Hladik J., Morand G. «C. r. Acad. sci.», 1969, 268 C, № 16, 1423—1425
111. Буторов В. П., Новиков Е. А., Волкович А. В., Ничков И. Ф., Распопин С. П., Десятник В. Н. Физическая химия и электрохимия расплавленных солей и шлаков. Киев, Изд-во «Наукова думка», 1969
112. Комаров В. Е., Смирнов М. В., Бородина Н. П., Алексеев В. Н. «Тр. Ин-та электрохимии Урал. фил. АН СССР», 1969, вып. 13, 3
113. Бородина Н. П., Смирнов М. В., Комаров В. Е. «Тр. Ин-та электрохимии Урал. фил. АН СССР», 1971, вып. 17, 56
114. Безукладников А. Б., Безворотный В. А. «Изв. АН СССР. Металлы», 1971, № 1, 64
115. Комаров В. Е., Смирнов М. В., Бородина Н. П. «Тр. Ин-та электрохимии Урал. фил. АН СССР», 1971, вып. 17, 49
116. Janz G., Conte A. «Electrochim. acta», 1964, 9, № 7, 1269
117. Degobert P., Bloch O. «Bull. Soc. chim. France», 1962, № 10, 1887
118. Пенягина О. П., Манухина Т. И., Озеряная И. Н., Смирнов М. В. «Тр. Ин-та электрохимии Урал. фил. АН СССР», 1968, вып. 11, 97

119. Томашов Н. Д., Тугаринов Н. И. Коррозия и защита сталей. М., Машгиз, 1959
120. Акимов Г. В., Томашов Н. Д. «Ж. физ. химии», 1936, 8, № 6, 623
121. Акимов Г. В. Теория и методы исследования коррозии металлов. М., Изд-во АН СССР, 1945
122. Томашов Н. Д. Теория коррозии и защиты металлов. М., Изд-во АН СССР, 1959
123. Фрумкин А. Н., Багоцкий В. С., Иофа З. А., Кабанов Б. Н. Кинетика электродных процессов. М., Изд-во МГУ, 1952
124. Феттер К. Электрохимическая кинетика. Пер. с нем. Ред. Я. М. Колотыркин. М., «Химия», 1967
125. Фрейман Л. И., Макаров В. А., Брыксин И. Е. Потенциостатические методы в коррозионных исследованиях и электрохимической защите. Л., «Химия», 1972
126. Первозкин В. К., Барабошкин А. Н. «Тр. Ин-та электрохимии Урал. фил. АН СССР», 1968, вып. 11, 35
127. Томашов Н. Д., Чернова Г. П. Пассивность и защита металлов от коррозии. М. Изд-во «Наука», 1965
128. Манухина Т. И., Озеряная И. Н., Смирнов М. В., Шаманова Н. Д. «Тр. Ин-та электрохимии Урал. фил. АН СССР», 1970, вып. 14, 91
129. Davis H. J., Kinnibrugh D. R. «J. Electrochem. Soc.», 1970, 117, № 3, 392
130. Скундин А. М., Паланкер В. Ш., Багоцкий В. С. «Электрохимия», 1967, 3, № 2, 240
131. Asakura S., Mukaibo T. «Electrochim. acta», 1968, 13, № 4, 881
132. Колотыркин Я. М. Сб. «Проблемы физической химии». М., Госхимиздат, 1958, вып. 1, 81
133. Grimes W. R., Watson G. M., De Van I. H., Evans R. R. Radioisotopes Phys. Sci. and Ind. Vienna, 1962, 3, 559
134. Johnson J. W., Bredig M. A. «J. Phys. Chem.», 1958, 62, 604
135. Bredig M. A., Bronstein H. R. «J. Phys. Chem.», 1960, 64, 64
136. Dworkin A. S., Bronstein H. R., Bredig M. A. «J. Phys. Chem.», 1962, 66, 572
137. Смирнов М. В., Подлесняк Н. П. «Тр. Ин-та электрохимии Урал. фил. АН СССР», 1968, вып. 11, 101
138. Смирнов М. В., Подлесняк Н. П. «Докл. АН СССР», 1968, 178, 393
139. Смирнов М. В., Подлесняк Н. П. Физическая химия и электрохимия расплавленных солей и шлаков. Часть I. Киев, «Наукова думка», 1969, 371
140. Морачевский А. Г., Бердичевский Н. И. «Ж. прикл. химии», 1969, № 3, 597
141. Смирнов М. В., Кудяков В. Я., Подлесняк Н. П., Озеряная И. Н., Посохин Ю. В. «Тр. Ин-та электрохимии Урал. фил. АН СССР», 1970, вып. 14, 19
142. Смирнов М. В., Подлесняк Н. П. «Тр. Ин-та электрохимии Урал. фил. АН СССР», 1970, вып. 14, 14
143. Subicciotti D. «J. Metals», 1953, 5, 1106
144. Hettich H. «Z. anorgan. und allg. Chem.», 1927, 167, 67
145. Subicciotti D. «J. Amer. Chem. Soc.», 1952, 74, 1198
146. Ольшанский Я. И. «Докл. АН СССР», 1950, 61, 701
147. Lecis C. G., Ducati U., Piontelli R. «Electrochim. metallurg.», 1968, 3, № 2, 164
148. Flengas S. W., Jngraham T. «Canad. J. Chem.», 1958, 36, 12, 1662
149. Kühnl H. Besenbruch. «Z. anorgan. und allg. Chem.», 1966, 345, Hf 5-6, 294
150. Смирнов М. В., Краснов Ю. Н., Хаземов Ф. Ф. «Тр. Ин-та электрохимии Урал. фил. АН СССР», 1964, вып. 5, 53
151. Комаров В. Е., Смирнов М. В., Барабошкин А. Н. «Тр. Ин-та электрохимии Урал. фил. АН СССР», 1962, вып. 3, 25
152. Littlewood R., Argent E. J. «Electrochim. acta», 1961, 4, № 2-4, 155
153. Stern K. H., Krüger J. «J. Phys. Chem.», 1962, 66, № 7, 1311
154. Озеряная И. Н., Красильникова Н. А., Смирнов М. В. «Тр. Ин-та электрохимии Урал. фил. АН СССР», 1972, вып. 18
155. Смирнов М. В., Чукуреев Н. Я., Юшина Л. Д. «Тр. Ин-та электрохимии Урал. фил. АН СССР», 1958, вып. 2, 171
156. Скиба О. В., Смирнов М. В., Рыжик О. А. «Тр. Ин-та электрохимии Урал. фил. АН СССР», 1962, вып. 3, 41
157. Краснов Ю. Н., Смирнов М. В., Комаров В. Е. «Тр. Ин-та электрохимии Урал. фил. АН СССР», 1965, вып. 7, 37
158. Краснов Ю. Н., Смирнов М. В., Комаров В. Е., Алексеев В. Н. «Тр. Ин-та электрохимии Урал. фил. АН СССР», 1966, вып. 9, 65
159. Ивановский Л. Е., Красильников М. Т. «Тр. Ин-та электрохимии Урал. фил. АН СССР», 1961, вып. 2, 79
160. Ивановский Л. Е., Днев В. Н. «Тр. Ин-та электрохимии Урал. фил. АН СССР», 1965, вып. 7, 73
161. Flengas S. W. «J. Chem. Soc.», 1956, 534
162. Dworkin A. S., Bronstein H. K., Bredig M. A. «Disc. Faraday Soc.», 1961, № 32, 188
163. Grjotheim, Ikeuchi H. A. «Acta chem. scand.», 1970, 24, № 3, 985
164. Okada S., Kawane M., Hashini. «Z. Elektrochem.», 1958, 62, 437
165. Ehrlich P., Gentsch L. «Naturwissenschaften», 1953, 40, 460
166. Dworkin A. S., Bronstein H. K., Bredig M. A. «J. Phys. Chem.», 1966, 70, 2384
167. Van Norman J. D., Egan I. I. «J. Phys. Chem.», 1963, 67, 2460
168. Emons H. H., Grothe W., Seyfarth H. H. «Z. anorgan. und allg. Chem.», 1967, 363, № 3-4, 191
169. Grumpelt M., Fischer J., Johnson I. «J. Phys. Chem.», 1968, 72, № 2, 506
170. Карпачев С. В., Стромберг А. Г. «Ж. физ. химии», 1939, 13, 1831
171. Grjotheim K., Grönvold F., Krogh-Moe J. «J. Amer. Chem. Soc.», 1955, 77, 5824
172. Okada M., Voshida K., Hisamatsu J. «J. Electrochem. Soc. Japan.», 1964, 32, № 2, 99
173. Кочергин В. П., Столярова Г. П. «Ж. прикл. химии», 1956, 29, 730
174. Кочергин В. П., Хайбуллина Л. Г., Потапова О. Г. «Ж. неорган. химии», 1957, 1, вып. 11, 2617
175. Кочергин В. П., Богатырева Н. Е. «Научн. докл. высш. школы. Химия и хим. технол.», 1959, № 1, 206
176. Кочергин В. П., Потапова О. Г. «Изв. высш. учебн. заведений. Химия и хим. технол.», 1959, № 3, 407
177. Букун Н. Г., Укше Е. А. Физическая химия и электрохимия расплавленных солей и шлаков. М., Металлургиздат, 1962, 199
178. Кочергин В. П., Красильникова З. А. «Ж. неорган. химии», 1963, 8, вып. 9, 2029
179. Кочергин В. П., Ярутина К. П. «Научн. докл. высш. школы. Химия и хим. технол.», 1958, № 2, 266
180. Кочергин В. П., Попова Н. Н. «Изв. высш. учебн. заведений. Химия и хим. технол.», 1961, 4, № 3, 397

181. Кочергин В. П., Давыдова В. Г. «Ж. прикл. химии», 1962, 35, № 8, 1765
182. Гурович Е. И. «Ж. прикл. химии», 1960, 33, № 9, 2096
183. Кочергин В. П., Уланова М. С., Негашева Н. М. «Уч. зап. Урал. гос. ун-та», № 92, сер. хим., 1969, вып. 2, 14
184. Белов С. Ф., Скляренко С. И. «Цветн. металлы», 1958, № 11, 37
185. Strauchanis M. E., Huang J. P. Сб. «Проблемы современной металлургии». М. Изд-во ин. лит., 1958, 2, 84
186. Susskind H., Hill F. V., Green L., Kalish S. «Chem. Eng. Progr.», 1960, 56, № 3, 57
187. Грошев Г. Л., Юрлова З. И. «Тр. по химии и хим. технол. Горьковск. гос. ун-та», 1964, вып. 3, 391
188. Ивановский Л. Е., Петенев О. С. «Тр. Ин-та электрохимии Урал. фил. АН СССР», 1966, вып. 8, 95
189. Henderson M., Lewis J., Machin Thompson. «Nature», 1966, 211, № 5052, 966
190. Яценко С. П., Данилин В. Н., Волкова Л. Н. «Ж. физ. химии», 1968, 42, № 4, 874
191. Сорокин Ю. И., Цейтлин Х. Л., Бабицкая С. М., Мерзлухова Л. В. «Защита металлов», 1969, 5, № 5, 536
192. Логинов Н. А., Смирнов М. В., Россохин Б. Г., Циовкина Л. А., Максимов В. С. «Тр. Ин-та электрохимии Урал. фил. АН СССР», 1970, вып. 14, 26
193. Кудяков В. Я. Автореф. дисс. канд. хим. наук. Свердловск, 1965
194. Пузанова Т. А. Автореф. дисс. канд. хим. наук. Свердловск, 1971
195. Kreue W. C., Kellogg H. H. «J. Electrochem. Soc.», 1957, 104, № 8, 504
196. Смирнов М. В., Логинов Н. А. «Изв. сиб. отд. АН СССР», 1962, вып. 4, 64
197. Ничков И. Ф., Распопин С. П., Царев А. Ф. «Атомн. энергия», 1963, 15, № 4, 336
198. Ничков И. Ф., Волкович А. В., Распопин С. П., Аленичев В. Е. «Электрохимия», 1966, 2, № 9, 1101
199. Васин В. Л., Ничков И. Ф., Распопин С. П., Шевцов П. П. «Изв. высш. учебн. заведений. Цветн. мет.», 1968, № 1, 34
200. Волкович А. В., Герчуновский Н. Я., Ничков И. Ф. «Ж. прикл. химии», 1969, 42, № 7, 1651
201. Васин В. Д., Ничков И. Ф., Распопин С. П. «Изв. высш. учебн. заведений. Цветн. мет.», 1969, № 1, 63
202. Ничков И. Ф., Попов А. Н., Распопин С. П., Чернышев В. В. «Изв. высш. учебн. заведений. Цветн. мет.», 1969, № 4, 74
203. Попов А. Н., Ничков И. Ф., Распопин С. П. «Изв. высш. учебн. заведений. Цветн. мет.», 1971, № 1, 88
204. Попов А. Н., Ничков И. Ф., Распопин С. П., Галеев Т. К. «Изв. высш. учебн. заведений. Цвет. мет.», 1971, № 2, 75
205. Ingram M. D., Janz G. J. «Electrochim. acta», 1965, 10, № 8, 783
206. Bartlett H. E., Johnson K. E. «J. Electrochem. Soc.», 1967, 114, № 5, 457
207. Стрекаловский В. Н., Буров Г. В., Озеряная И. Н. «Тр. Ин-та электрохимии Урал. фил. АН СССР», 1965, вып. 6, 131
208. Некрич М. И., Беляев А. К. «Вестн. Харьковск. политехн. ин-та», 1968, № 32 (80), 101
209. Bombaga G., Baudo G., Tamba A. «Corros. Sci.», 1968, 8, № 6, 393
210. Baudo G., Tamba A., Bombaga G. «Corrosion», 1970, 26, № 7, 193
211. Hills G. J. Mechanism Corros. Fuel Impurities Lond Butter Worths, 1963, 583
212. Hart A. B., Cutler A. J., Mathews I. F. «Werkst. Korros.», 1966, 17, № 3, 213
213. Gasior E. «Prace Inst. huth.», 1966, 18, № 6, 357
214. Гурович Е. И., Штокман Г. П. «Ж. прикл. химии», 1957, 30, вып. 10, 1547
215. Гурович Е. И., Штокман Г. П. «Ж. прикл. химии», 1959, 32, вып. 12, 2673
216. Кочергин В. П., Савельев В. Н., Асанова Э. П. «Изв. высш. учебн. заведений. Черн. мет.», 1960, № 10, 132
217. Anderson L. L., Hill G. «Electrochem. Technol.», 1966, 4, № 3-4, 157
218. Антоновская Э. Н., Поздеева А. А. «Защита металлов», 1969, 5, № 5, 575
219. Conte A. «Electrochim. acta», 1966, 11, 1579
220. Conte A., Casadio S. «Ricerca Sci.», 1966, 36, № 6, 433
221. Conte A., Casadio S. «Ricerca Sci.», 1966, 36, № 6, 488
222. Conte A., Campanella L. «Electrochim. metallorum.», 1968, № 2, 183
223. Conte A., Ingram M. D. «Electrochim. acta», 1968, 13, № 7, 1557
224. Нотоя Такэнори, Мидорикава Риндзо. «Дэнки кагаку», 1969, 37, № 4, 291
225. Кочергин В. П., Колосова Р. К. Физическая химия расплавленных солей и шлаков. М., Изд-во «Металлургия», 1965, 348
226. Кочергин В. П., Шеврина З. А., Фомина Т. И. «Защита металлов», 1966, 3, 388
227. Кочергин В. П., Гребенщикова З. А., Романова Г. А. Уч. зап. Урал. гос. ун-та, № 92, сер. хим., 1969, вып. 2, 27
228. Простаков М. Е., Хавренко А. Г., Кочергин В. П. «Уч. зап. Урал. гос. ун-та», № 92, сер. хим., 1969, вып. 2, 58
229. Кочергин В. П., Шеврина З. А., Власова Т. Ф., Степанов А. В. «Уч. зап. Урал. гос. ун-та», № 92, сер. хим., 1969, вып. 2, 66
230. Williams D. D., Grand J., Miller R. «J. Amer. Chem. Soc.», 1956, 78, 5150
231. Литвинцев Ю. А. «Уч. зап. Ярославск. технол. ин-га», 1960, № 5, 183
232. Kruger H. J., Rahmel A., Schwenk W. «Electrochim. acta», 1968, 13, № 3, 625
233. Афанасьев А. С., Гамазов В. П. «Ж. физ. химии», 1964, 38, вып. 12, 2823
234. Кочергин В. П., Аксенова Г. К., Шуликова Г. Г. Травление и обезжиривание труб из сталей и сплавов. М., Металлургия, 1967, 239
235. Кочергин В. П., Бочкарева Н. Н. «Уч. зап. Урал. гос. ун-та», № 92, сер. хим., 1969, вып. 2, 31
236. Goret J., Tremillon V. «Electrochim. acta», 1967, 12, вып. 8, 1065
237. Goret J., Tremillon V. «J. Electroanal. Chem.», 1968, 18, № 3, 277
238. Заруцкий О. Г., Салабай О. А. «Укр. хим. ж.», 1969, вып. 11, 1209
239. Smith G. P., Steidlitz M. E., Hoffman E. E. «Corrosion», 1957, 13, № 9, 29
240. Gregory J. N., Hodge N., Iredale J. V. Repts Atomic Energy Res. Estable NC/M 272. 1956, 1
241. Ford E. «Chem. Prod.», 1957, 20, № 10, 417
242. Манухина Т. И., Пенягина О. П., Озеряная И. Н., Беляева Г. И., Смирнов М. В. «Защита металлов», 1968, 4, № 5, 510
243. Littlewood R. «J. Electrochem. Soc.», 1962, 109, № 6, 525
244. Dubois J., Buvet R. «C. r. Acad. sci.», 1963, 256, № 8, 1762

245. Busson M., Palous S., Buvet R., Millet J. «C. r. Acad. sci.», 1965, 260, 6097
245. Busson M., Palous S., Buvet R., Millet J. «C. r. Acad. sci.», 1965, 261, 720
247. Grims W. R., Smith N. V., Watson G. M. «J. Phys. Chem.», 1958, 62, 682
248. Blander M., Grims W. R., Smith N. V., Watson G. M. «J. Phys. Chem.», 1959, 63, 1164
249. Woelk H. V. «Nukleonik», 1960, 2, 278
250. Cleaver B., Mather D. E. «Trans. Faraday Soc.», 1970, 66, № 574, 2469
251. Bratland D., Grjotheim K., Krohn G., Matzfeldt K. «Acta chem. scand.», 1966, 20, № 7, 1811
252. Безукладников А. Б., Девяткин В. Н., Ильичева О. Н. Деп. ВИНТИ № 1050—69
253. Bratland D., Krohn C. «Acta chem. scand.», 1969, 23, № 5, 1839
254. Wartenberg H. «Z. Electrochem.», 1926, 32, 330
255. Ивановский Л. Е., Степанов Г. К., Красильников М. Т., Петенев О. С. «Изв. Сиб. отд. АН СССР», 1961, 4, 48
256. Рябухин Ю. М. «Ж. неорган. химии», 1962, 7, 1101
257. Лукманова Т. Л., Вильнянский Я. Е. «Изв. высш. учебн. заведений. Химия и хим. технол.», 1966, 4, 537
258. Olander D. R., Samahort J. U. «AIChE. Journal», 1966, 12, 693
259. Скундин А. М., Паланкер В. Ш., Багоцкий В. С. «Электрохимия», 1966, 2, 1453
260. Рябухин Ю. М. «Ж. неорган. химии», 1966, 11, 2415
261. Рябухин Ю. М., Букур Н. Г. «Ж. неорган. химии», 1968, 13, 1141
262. Леонова Л. С., Рябухин Ю. М., Укше Е. А. «Электрохимия», 1969, 5, 464
263. Леонова Л. С. Автореф. дисс. канд. хим. наук. М., 1970
264. Мужжавлев К. Д., Лебедев О. А., Татакин А. Н., Дроняева О. Н. «Цветн. металлы», 1970, № 4, 46
265. Насонов Ю. В. Автореф. дисс. канд. хим. наук. Свердловск, 1971
266. Комаров В. Е., Смирнов М. В., Насонов Ю. В., Кудряков В. Я. «Тр. Ин-та электрохимии Урал. фил. АН СССР», 1969, вып. 12, 50
267. Лукманова Т. Л., Вильнянский Я. Е. «Изв. высш. учебн. заведений. Химия и хим. технол.», 1964, 7, 510
268. Грошев Г. Л., Данов С. М., Шиняева В. С. «Тр. по химии и хим. технол. Горьковский гос. ун-та», 1965, вып. 3, 30
269. Девяткин В. Н., Укше Е. А. «Ж. прикл. химии», 1965, 38, 1612
270. Девяткин В. Н. Автореф. дисс. канд. хим. наук. Ленинград, 1967
271. Mignonsin E. P., Duyskaerts G. «Anal. Lett.», 1969, 2, № 3, 153
272. Красильникова Н. А., Смирнов М. В., Озеряная И. Н. «Тр. Ин-та электрохимии Урал. фил. АН СССР», 1970, вып. 14, 3
273. Смирнов М. В., Максимов В. С. «Тр. Ин-та электрохимии Урал. фил. АН СССР», 1966, вып. 8, 35
274. Максимов В. С., Смирнов М. В. «Ж. прикл. химии», 1966, 39, 931
275. Смирнов М. В., Максимов В. С. «Электрохимия», 1965, 1, 724
276. Максимов В. С., Смирнов М. В. «Тр. Ин-та электрохимии Урал. фил. АН СССР», 1969, вып. 13, 14
277. Gill C. B., Straumanis M. E., Schlechten A. W. «J. Electrochem. Soc.», 1955, 102, № 1, 42
278. Straumanis M. E., Schlechten A. W. «Metall», 1956, 10, 901
279. Straumanis M. E., Chiou Ch. «Z. Electrochem.», 1958, 62, № 2, 201
280. Logan H. L. «Corrosion», 1961, 17, № 4, 109
281. Цудун Такахир, Такагиси, Тецуя, Саката Хитоси, Сакураси Юдзиро. «J. Mining Inst. Kyushu», 1963, 31, № 11, 464
282. Манухина Т. И., Озеряная И. Н., Смирнов М. В. «Тр. Ин-та электрохимии Урал. фил. АН СССР», 1970, вып. 15, 109
283. Пенягина О. П., Озеряная И. Н., Смирнов М. В. «Тр. Ин-та электрохимии Урал. фил. АН СССР», 1970, вып. 15, 114
284. Bozso-Kaptau V., Krivian L., Riba D. «Corros. Week 41-st Manifest Europ. Federat. Corros. Budapest 1968». 1970, 1045
285. Kasiviswanathan T. C., Vasu K. I. «J. Electrochem. Soc. India», 1970, 19, № 1, 9
286. Schenke M., Broers G. H. J., Ketelaar J. A. A. «J. Electrochem. Soc.», 1966, 113, № 4, 404
287. Janz G. J. «J. Electrochem. Soc.», 1961, 108, № 7, 669
288. Janz G. J., Colom F., Saegusa F. «J. Electrochem. Soc.», 1960, 107, № 7, 581
289. Janz G. J., Neuenschwander E., Conte A. «Corros. Sci.», 1963, 3, 177
290. Schwenke M., Broers G. H. J. 5th International Power Source Symposium held at Brighton Sussex 20—22 Sept. 1966
291. Пашков Ю. М., Тюриков Г. С. «Защита металлов», 1970, 6, № 5, 597
292. Rahmel A., Kruger H. J. «Z. phys. Chem. (BRD)», 1967, 55, 25
293. Lux H., Kuhn R., Niedermaier T. «Z. anorgan. und allg. Chem.», 1959, 298, № 5-6, 285
294. Минкевич Э. М., Карпенко В. Г., Книгавко И. П., Грот Л. С. «Ж. прикл. химии», 1963, 36, 109
295. Маркина И. Б., Воскресенская И. К. «Ж. неорган. химии», 1967, 12, 779
296. Кочергин В. П., Коршунова М. К., Уланова М. С., Шеврина З. А. «Ж. неорган. химии», 1969, 14, 520
297. Кочергин В. П., Шеврина З. А., Горбунов Ю. Н. «Защита металлов», 1966, 2, № 2, 188
298. Dirmeik L. D. «Corrosion», 1969, 25, № 4, 180
299. Красильникова Н. А., Смирнов М. В., Озеряная И. Н. ВИНТИ, деп. № 302—68
300. Красильникова Н. А., Смирнов М. В., Озеряная И. Н., Шаманова Н. Д. «Тр. Ин-та электрохимии Урал. фил. АН СССР», 1970, вып. 15, 102
301. Edeleanu C., Gibson I. G. «J. Appl. Chem.», 1962, 12, № 7, 305
302. Krohn C. Rappt. Nord Korrosionsmoete. 3. Oslo. 1961, 6
303. Littlewood R., Argent E. «Electrochim. acta», 1961, 4, № 2—4, 114
304. Девяткин В. К., Укше Е. А. «Ж. прикл. химии», 1961, 35, вып. 6, 1328
305. Володин В. П., Озеряная И. Н., Смирнов М. В. «Тр. Ин-та электрохимии Урал. фил. АН СССР», 1966, вып. 8, 99
306. Кочергин В. П., Гарпиненко М. С., Скорнякова О. Н., Мишулина М. Ш. «Ж. прикл. химии», 1956, 29, вып. 4, 566
307. Кочергин В. П., Пожидаева Г. А., Старцева Н. А. «Изв. высш. учебн. заведений. Химия и хим. технол.», 1960, 3, № 5, 892
308. Кочергин В. П., Савельев В. Н., Ивановская Э. Ф., Асанова Э. П. Физическая химия и электрохимия расплавленных солей и шлаков. М., Металлургия, 1962, 215
309. Кочергин В. П., Савина Р. Е. «Ж. прикл. химии», 1963, 36, вып. 3, 537
310. Colom F., Bodalo A. «Collection», 1971, 36, № 2, 674
311. Илющенко Н. Г., Анфиногенов А. И., Беляева Г. И.,

- Плотникова А. Ф. и др. «Тр. Ин-та электрохимии Урал. фил. АН СССР», 1968, вып. 11, 57
- ✓ 312. Анфиногенов А. И., Илющенко Н. Г., Беляева Г. И., Финкельштейн С. Д. «Тр. Ин-та электрохимии Урал. фил. АН СССР», 1968, вып. 11, 67
- ✓ 313. Анфиногенов А. И., Беляева Г. И., Илющенко Н. Г. «Ж. прикл. химии», 1971, 44, № 1, 87
314. Илющенко Н. Г., Новокрещенов Ю. В., Анфиногенов А. И. «Тр. Ин-та электрохимии Урал. фил. АН СССР», 1970, вып. 14, 97
- ✓ 315. Беляева Г. И., Анфиногенов А. И., Илющенко Н. Г., Финкельштейн С. Д. «Тр. Ин-та электрохимии Урал. науч. центра АН СССР», 1971, вып. 17, 131
316. Гопаенко В. Г., Подушкин Д. И. Сб. «Исследования в области химии силикатов и окислов», М.-Л., «Наука», 1965, 234
317. Stern K. «Corros. Technol.», 1963, 110, № 9, 231
318. Stern K. «Metal. Ind.», 1963, 102, № 18, 623
319. Chauvin G., Corion H., Jarny P. «Metaux (Corros. Ind.)», 1968, 44, № 517, 330
320. Chauvin G., Corion H., Jarny P. «Corros. Sci.», 1970, 10, № 2, 91
321. Bakish R., Kern F. «Corrosion», 1960, 16, № 1, 89
322. Edeleanu C., Gibson I. J., Meredith J. E. «J. Iron and Steel Inst.», 1960, 196, № 1, 59
323. Степанов С. И., Качина-Пулло Е. Б. «Ж. прикл. химии», 1962, 35, № 8, 1852
324. Степанов С. И., Синева В. М. «Ж. неорган. химии», 1963, 8, вып. 7, 1702
325. Степанов С. И. «Защита металлов», 1971, 7, № 1, 35
326. Shirley H. T. Mechanism corros fuel impurities. London, Butterworths, 1963, 617
327. Gleekman L. W. «Chem. Engrg.», 1963, 70, № 23, 217
328. Miller P. D., Stigelmeyer W. N. AEC Accession N 2744, Rept NBMJ-x-325 Avail. OTS, 16 (1964).
329. Кочергин В. П., Бочкарева Н. Н., Ярышева И. А. «Защита металлов», 1970, 6, вып. 4, 457
330. Манухина Т. И., Озеряная И. Н., Смирнов М. В. «Защита металлов», 1969, 5, № 2, 228
331. Davis H. J., Kinnibrugh D. R. «J. Electrochem. Soc.», 1970, 117, № 3, 392
332. Асано Масатоси, Кимура Матосукэ. «J. Iron and Steel Inst. Jap.», 1961, 47, № 10, 1557
333. Володин В. П., Смирнов М. В., Озеряная И. Н. Физическая химия и электрохимия расплавленных солей и шлаков. Киев, Изд-во «Наукова думка», 1970, 234
334. Edeleanu K., Littlewood R. «Electrochim. acta», 1960, 3, 195
335. Littlewood R., Argent E. J. First Congress. Metal. Corros. London, 1962, 91
336. Ramachandra J. V. P. «J. Electrochem. Soc. Indian», 1970, 19, № 4, 149
337. Рыжик О. А. «Тр. Тамбовск. ин-та хим. машиностр.», 1970, вып. 4, 290
338. Кудяков В. Я., Смирнов М. В. «Тр. Ин-та электрохимии Урал. фил. АН СССР», 1965, вып. 6, 19
339. Смирнов М. В., Кудяков В. Я. «Изв. высш. учеб. заведений. Цветн. мет.», 1965, № 5, 82
340. Логинов Н. А., Смирнов М. В., Россохин Б. Г. «Ж. прикл. химии», 1969, 42, № 10, 2241

В. М. Новаковский

УДК 620.193.013

Обоснование и начальные элементы электрохимической теории растворения окислов и пассивных металлов. «Коррозия и защита от коррозии» (Итоги науки и техники), 1972 г., 2, с. 6—26, библи. 53

Статья содержит краткий обзор смежных разделов науки, которые необходимо учитывать при определении сущности электрохимического механизма растворения твердых соединений или покрытых ими пассивных металлов. Анализируются условия реализации этого механизма, его особенности, представляющие интерес для теории пассивности металлических и окисных электродов.

УДК [620.197.3:669]:620.193.41

Л. И. Антропов, И. С. Погребова

Связь между адсорбцией органических соединений и их влиянием на коррозию металлов в кислых средах. «Коррозия и защита от коррозии». (Итоги науки и техники) 1972 г., 2, с. 27—112, библи. 134

Рассмотрены: механизм действия ингибиторов коррозии металлов, включающий их адсорбцию на поверхности корродирующего металла; особенности частных электрохимических реакций, лежащих в основе процесса коррозии; влияние адсорбированных частиц на процесс.

УДК 621.785.52:669

Л. И. Антропов, М. И. Донченко

Контактный обмен (цементация) металлов. «Коррозия и защита от коррозии.» «Итоги науки и техники», 1972 г., 2, 113—170, библи. 161

Дана общая характеристика процесса цементации; рассмотрены условия его протекания, роль контактного обмена, влияние состава раствора и других факторов на скорость протекания процесса.

М. В. Смирнов, И. Н. Озеряная

УДК 620.193.43:669

Коррозия металлов в расплавленных солевых средах и защита от коррозии. «Коррозия и защита от коррозии» (Итоги науки и техники), 1972 г., 2, 171—209, библи. 357

Рассмотрены методы определения коррозии металлов и их сплавов в расплавленных солях: весовой, аналитический, стационарных потенциалов и поляризационных кривых, а также коррозия металлов под воздействием газов (кислорода, хлористого водорода), растворенных в расплавленных солях. Обсуждаются процессы бестокового переноса металла катодными низших валентностей. Значительное внимание уделено термодинамике и кинетике коррозионных процессов. Приводятся данные по пассивации металлов и защите их от коррозии при высоких температурах в расплавах.

341. Takahashi Masao. «J. Electrochem. Soc. Jap. Overseas Ed.», 1960, 28, № 10—12, 253
 342. Liu C. H. «J. Phys. Chem.», 1962, 66, 164
 343. Pourbaix M. «Corrosion», 1969, 25, № 6, 267
 344. Володин В. П., Озерьяная И. Н., Смирнов М. В. «Защита металлов», 1968, 4, № 6, 718
 345. Поляченко О. Г., Сонин В. И., Новиков Г. И. «Ж. физ. химии», 1969, 43, № 9, 2407
 346. Ивановский Л. Е., Петенев О. С. «Цветн. металлы», 1963, № 9, 65
 347. Озерьяная И. Н., Пенягина О. П., Смирнов М. В. Физическая химия и электрохимия расплавленных солей и шлаков. Киев, «Наукова думка», 1969, 241
 348. Озерьяная И. Н., Манухина Т. И., Смирнов М. В. Физическая химия и электрохимия расплавленных солей и шлаков. Киев, «Наукова думка», 1969, 245.
 349. Hardy-Grena C., Ayogadro A., Wurm J. «J. Nucl. Mater.», 1968, 25, № 3, 296
 350. Conte A., Campanella L. «Electrochem. metallorum.», 1968, 3, № 2, 183
 351. Пенягина О. П. Автореф. дисс. канд. хим. наук. Свердловск, 1970
 352. Делимарский Ю. К., Зарубицкий О. Г., Павленко И. Г. «Ж. прикл. химии», 1965, 38, № 12, 2835
 353. Делимарский Ю. К., Зарубицкий О. Г., Омельченко О. А., Будник В. Г. «Ж. прикл. химии», 1968, 41, № 4, 741
 354. Шатинский В. Ф. Сб. «Влияние рабочих сред на свойства материалов». Киев, «Наукова думка», 1964, вып. 3, 13
 355. Matson L. K. «Corrosion», 1966, 22, № 7, 194
 356. Озерьяная И. Н., Смирнов М. В., Манухина Т. И., Пенягина О. П., Красильникова Н. А., Тхай В. Сб. «Высокотемпературная коррозия и защита от нее». М., «Наука» (в печати).
 357. Пенягина О. П., Озерьяная И. Н., Смирнов М. В., Шибанов Б. С. «Тр. Ин-та электрохимии Урал. науч. центра АН СССР», 1971, вып. 17, 87
-

СОДЕРЖАНИЕ

В. М. Новаковский

Обоснование и начальные элементы электрохимической теории растворения окислов и пассивных металлов

Раздельный переход ионов как необходимое, но недостаточное условие электрохимического растворения	7
Растворение реального окисла и металла, как окислительно-восстановительные процессы	10
Химическое и электрохимическое растворение окисла	12
Электрохимические акты растворения компонентов окисла как акты окисления или восстановления остающейся твердой фазы	14
Влияние валентности окисла на его пассивирующие свойства и растворение	15
Выделение кислорода и перепассивация	17
Самопроизвольное изменение поверхностного состава и самопассивация растворяющегося окисла	18
Взаимные превращения поверхностных окислов, их окислительно-восстановительные потенциалы и потенциалы пассивации	23
Хемосорбционные слои и пассивирующая пленка	24
Литература	24

Л. И. Антропов, И. С. Погребова

Связь между адсорбцией органических соединений и их влиянием на коррозию металлов в кислых средах

1. Роль адсорбции органических соединений в процессах ингибирования коррозии металлов	27
1.1. Приведенная, или Ф-шкала потенциалов и ее применение к явлениям адсорбции на электродах	28
1.2. Использование приведенной шкалы потенциалов для оценки влияния природы металла и коррозионной среды на условия адсорбции органических ингибиторов	30
1.3. Специфическая адсорбция первого рода и возможность ее оценки с помощью приведенной шкалы потенциалов	36
2. Некоторые закономерности адсорбции соединений пиридинового и анилинового рядов на ртути из кислых растворов	38
2.1. Общая характеристика адсорбции азотсодержащих органических веществ на границе ртуть — раствор	38
2.2. Ориентация частиц адсорбата на границе ртуть — раствор	46
2.3. Влияние размеров и строения частиц органических веществ на их адсорбционную активность на границе ртуть — раствор	54
2.4. Выбор изотермы, наиболее удовлетворительно описывающей опытные данные по адсорбционному равновесию	57

3. Связь между адсорбцией органических соединений на ртути и их ингибирующим действием при кислотной коррозии металлов	63
3.1. Установление количественной взаимосвязи между ингибирующим действием добавок и их поверхностной адсорбцией на ртути в случае физической адсорбции и специфической адсорбции первого рода	63
3.2. Специфическая адсорбция второго рода и возможность ее оценки с помощью приведенной шкалы потенциалов	72
4. Использование ртути в качестве эталонного металла при выяснении роли адсорбции в процессах ингибирования и осложнения, возникающие при этом	74
4.1. Поликристалличность твердых металлов как одна из причин различного адсорбционного поведения добавок на ртути в твердых металлах	75
4.2. Некоторые другие причины, вызывающие различие в адсорбционном поведении одних и тех же веществ на границе раствора со ртутью и твердыми корродирующими металлами	77
5. О механизме действия ингибиторов кислотной коррозии металлов	80
5.1. Влияние органических ингибиторов на скорость кислотного саморастворения и на величину стационарных потенциалов коррозии	81
5.2. Влияние природы и величины водородного перенапряжения на эффективность действия ингибиторов кислотной коррозии металлов	83
5.3. Влияние величины ξ -потенциалов и степени заполнения поверхности (θ) на ингибирующее действие органических соединений	90
5.4. Поверхностная протонизация и ее роль в процессах ингибирования кислотной коррозии металлов	90
Литература	104

Л. И. Антропов, М. И. Донченко

Контактный обмен (цементация) металлов

1. Общая характеристика процесса цементации	113
1.1. Определение основных понятий и классификация реакций контактного обмена	113
1.2. Механизм процесса контактного выделения металлов	117
2. Условия протекания процесса цементации	119
2.1. Побочные реакции, сопровождающие цементацию металлов	119
2.2. Влияние природы металла и состава раствора на скорость выделения водорода	121
2.3. Пассивация электроотрицательного компонента	123
2.4. Изменение концентраций реагирующих металлов в ходе цементации	124
3. Замедленная стадия контактного обмена металлов	126
3.1. Методы определения замедленной стадии процесса контактного обмена	126
3.2. Влияние концентрации восстанавливающихся ионов и характера осадка на природу замедленной стадии контактного обмена	128
3.3. Кинетические уравнения процесса цементации металлов	130
4. Контактный обмен как аналог гальванического элемента	133
5. Контактный обмен как частный случай коррозии металлов	135
5.1. Сравнение цементационного процесса с некоторыми типами местной коррозии	135
5.2. Основные соотношения между параметрами контактного обмена	137

5.3. Применение коррозионных диаграмм к процессам цементации	138
5.4. Некоторые кинетические закономерности контактного обмена металлов	140
5.5. Цементация как частный случай коррозии металлов	149
6. Влияние состава раствора и условий проведения процесса цементации на его скорость	150
6.1. Зависимость скорости контактного обмена от концентрации ионов восстанавливающегося металла	150
6.2. Влияние условий проведения процесса на его скорость	153
7. Методы определения скорости контактного обмена	156
7.1. Определение изменения концентрации реагирующих металлов в ходе процесса	156
7.2. Весовой метод	157
7.3. Метод короткого замыкания пары металлов	158
7.4. Метод поляризационных кривых	160
8. Контактный обмен в условиях наложения внешнего тока	161
Литература	165

М. В. Смирнов, И. Н. Озерная

**Коррозия металлов в расплавленных солевых средах
и защита от коррозии**

Введение	171
1. Методы определения коррозии металлов и их сплавов в расплавленных солях	172
1.1. Весовой метод	173
1.2. Аналитический метод	174
1.3. Метод стационарных потенциалов	174
1.4. Метод поляризационных кривых	176
2. Коррозия металлов под воздействием компонентов солевой среды	177
2.1. Окисление катионами среды	177
2.2. Окисление анионами среды	180
3. Коррозия металлов в солевых расплавах под воздействием растворенных в них газов	181
3.1. Окисление кислородом	181
3.2. Окисление ионами водорода (HCl) в хлоридных расплавах	183
3.3. Влияние воды на коррозию металлов в расплавленных солевых средах	184
4. Коррозия металлов за счет бестокового переноса	184
4.1. Бестоковый перенос, сопровождающийся сплавообразованием	184
4.2. Перенос металлов за счет разности температур	185
5. Коррозия сплавов в расплавленных солях	186
6. Термодинамика и кинетика коррозионных процессов в расплавленных солях	187
6.1. Термодинамика коррозионных процессов	187
6.2. Кинетика коррозионных процессов в расплавленных солевых средах	192
7. Пассивация металлов в расплавленных солях	195
8. Защита металлов от коррозии в солевых расплавах	196
Литература	197

Технический редактор *А. А. Степанюк*

Т-06859 от 8/V-1973 г. Формат бумаги 60×90¹/₁₆ Тираж 1800 экз.
Печ. л. 13,25 Уч.-изд. л. 13,84 Цена 1 р. 62 к. Заказ 5780.

Производственно-издательский комбинат ВИНТИ. г. Люберцы, Октябрьский пр., 403