Записки Ленинградского орденов Ленина и Трудового Красного Знамени горного института им. Г. В. Плеханова, том XXXVI, вып. 3, 1958 г.

ВЛИЯНИЕ СВЕТА НА ЗАЩИТНЫЕ ПЛЕНКИ, ОБРАЗУЮЩИЕСЯ ПРИ КОРРОЗИИ МЕТАЛЛОВ

З. Е. Лобанова и *А. И. Николаева*

Пассивация металлов в процессе коррозии происходит при адсорбции кислорода и других элементов и соединений (адсорбционная пассивация) и при образовании поверхностных пленок, представляющих химические соединения металлов (фазовая пассивация). Адсорбционную пассивацию можно рассматривать как первую стадию фазовой.

В работах последних лет исследовались изолирующие и полупроводниковые свойства поверхностных пленок, образующихся при фазовой пассивации металла. Для некоторых объектов была обнаружена униполярная проводимость [1]. В определенных условиях в этих пленках при освещении происходят фотопроцессы, известные в литературе под названием фотогальванического эффекта. Этот эффект применялся в настоящей работе в качестве метода исследования.

Метод исследования заключался в измерениях потенциалов испытуемых электродов в различных электролитах в темноте и на свету.

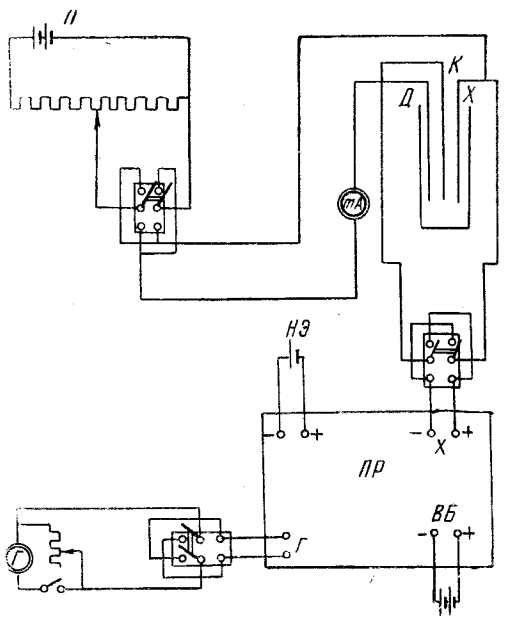


Рис. 1. Измерительная схема:
Х—испытуемый электрод; *Д*—вспомогательный электрод; *К*—электрод сравнения; *П*—поляризационная схема

Темновой потенциал электрода $П_т$ — и его световой потенциал $П_ф$ сравнивались с потенциалом стандартного каломельного электрода в насыщенном растворе KCl. Изменение разности потенциалов $(П_ф - П_т)$ соответствовало, таким образом, изменению потенциала испытуемого электрода под влиянием света. Измерения производились с помощью потенциометра типа ППТВ1 с точностью до 10^{-4} *в*. Для измерения

фототоков $I_ф$ и в качестве нулевого прибора применялся гальванометр типа МЭП с токовой чувствительностью $1{,}1 \cdot 10^{-9}$ *мм/м* (рис. 1).

Источником света служила киноламна мощностью 900 *вт*. Свет фокусировался на поверхности электрода с помощью конденсора, линзы и диафрагм в виде кружка диаметром 5—8 *мм*. При поляризации током от внешнего источника э. д. с. применялся вспомогательный платиновый электрод.

Объектом излучения служили защитные пленки, образующиеся на медных электродах в процессе коррозии.

Все произведенные опыты делятся на две серии: в первой рассматривается влияние ионов I и Br на фотопроцессы в галоидных соединениях меди, во второй — влияние непрерывного облучения на защитные пленки, образующиеся на электродах в процессе их электрохимической коррозии.

1. Галлоидные соединения меди. Как показало изучение фотогальванического эффекта на окислах, полученных при высокотемпературном окислении меди в атмосфере воздуха, в различных электролитах проявлялись фототоки различных знаков. Положительные значения фототоков оказались связанными с поверхностными слоями окислов, на которых адсорбировались ионы кислорода или Cl^-, отрицательные—адсорбцией ионов OH^- при щелочной реакции электролита [2]. Чтобы исключить влияние посторонних ионов фотоэффект исследовался в растворах, содержавших анионы I^- и Br^-, в которых происходило предварительное окисление электрода.

В опыте I окисление электрода происходило в 1N растворе иода в спирту, т. е. в присутствии свободного иода. При этом на поверхности электрода происходила кристаллизация CuI из раствора благодаря его малой растворимости в спирту.

Опыт. 1. Окисление в 1N растворе I в спирту
Электролит 0,05

$П$, *в*	$П_ф - П_т$, *мв*
—0,3339	12,4

В опыте 2 CuI образовалась при анодной поляризации электрода в KI. В процессе поляризации $П_ф - П_т$ постепенно нарастало. После прекращения поляризационного тока отрицательное значение $П_т$ росло и соответственно увеличивалось $П_ф - П_т$.

Опыт 2. Окисление электрода при анодной поляризации в KI 0,05 N

$П_т$, *в*	$I_{пол.}$ 0,05 *мА* $П_ф - П_т$, *МВ*
—0,2888	0,7
—0,2876	0,8
—0,2871	0,9
—0,2870	1,0
—0,2866	1,3
—0,2834	1,6
—0,2833	1,6
$I_{пол.} = 0$	
—0,3326	7,3

При длительном окислении электрода в 0,01N KI (опыт 3) фототок нарастал с увеличением отрицательного значения $П_т$. Фототок проявлялся в момент, практически совпадающий с моментом освещения, принимая максимальное значение через 3—5 сек. (значение фототока приведено в делениях шкалы гальванометра).

Опыт 3. Окисление в 0,05 N KI

Время, мин	$П_т$, *в*	Фототок
0	—0,3310	0
5	—0,3330	10
10	—0,3334	80
15	—0,3350	107
20	—0,3352	110
30	—0,3367	136
35	—0,3371	143
40	—0,3381	155

При окислении в течение двух суток $П_ф - П_т$ достигает 11,2 *мв*. После катодной поляризации током $I_{пол.} = 0{,}05$ *мА*. $П_ф - П_т$ возрос от 11,4 до 22,5 *мв*.

При нагревании электролита $П_т$ изменялся в сторону положительных значений и фототок уменьшался (рис. 2). Спектральная характеристика фототока, типичная для всех рассмотренных образцов и полученная с помощью монохроматора (рис. 3), имеет максимум в области длин волн около 6000 *Å*.

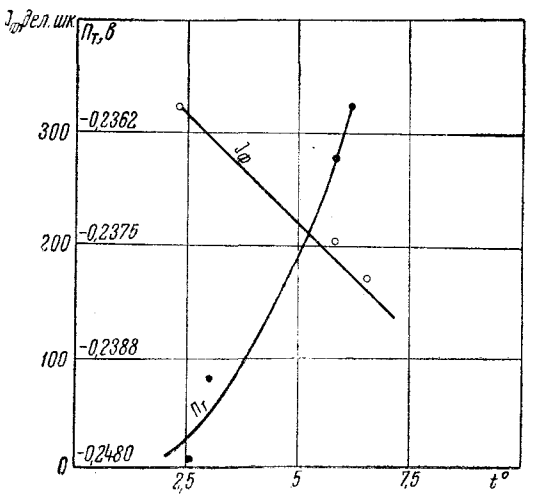


Рис. 2. Зависимость $П_т$ и $I_ф$ от температуры электролита. Электрод окислен в 0,05N KI. Электролит KI 0,05N

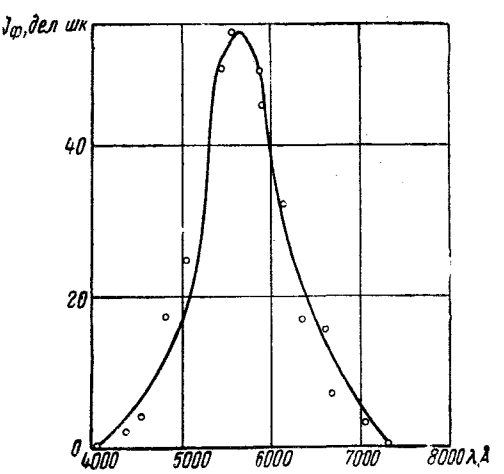


Рис. 3. Спектральная характеристика фототока. Электрод окислен в 0,05N KI. Электролит KI

Влияние растворенных в электролите газов показано в опыте 4. При избытке кислорода в растворе $П_т$ смещался в сторону положительных значений, вытесняя ионы галоида, $П_ф - П_т$ уменьшалась, при вытеснении кислорода азотом $П_т$ становился более отрицательным и $П_ф - П_т$ возрастала.

Опыт 4. Окисление в 1N растворе I в спирту

Электролит KI 0,001		
Газ	$П_т$, *в*	$П_ф - П_т$, *мв*
—	—0,2860	5,1
N_2	—0,2897	7,1
0_2	—0,2761	2,2

В опыте электрод покрывался слоем CuBr при анодной поляризации в 0,01N KBr. Соответственно с изменением $П_т$ электрода в 0,01N растворе KBr в сторону отрицательных значений возрастал $I_ф$. При

Опыт 5. Окисление при анодной поляризации в 0,01N KBr, $I_{пол.} = 0,5$ *мА*

$П_т$, *в*	Фототок
—0,1020	10
—0,1041	50
—0,1044	65
—0,1045	64
—0,1046	62
—0,1047	61

повторных облучениях $I_ф$ несколько уменьшался. При непрерывном освещении в течение 10—15 мин. в фокусированном свете электрод, покрытый CuBr и увлажненный KBr 0,01N, чернел, причем наиболее резкое почернение совпадало с изображением нитей лампы на поверхности CuBr. У почерневшего электрода $П_т$ сохранял прежнее значение, но $I_ф$ резко уменьшалось — от 60 до 10 делений шкалы.

Итак, во всех рассмотренных случаях потенциал электрода в растворах KI становился более отрицательным, постепенно приближаясь к некоторому постоянному значению. Темновые потенциалы различных испытанных образцов отличались исключительной воспроизводимостью. Изменение $П_т$ объясняется специфическими адсорбционными процессами [1], которые в растворах галоидных солей имеют анионный характер. На поверхности электрода адсорбируются гидратированные ионы I^- или Br^-, в то время как ионы K^+ остаются в растворе [3]. Анионы прочнее связываются решеткой окисла благодаря бо́льшим размерам и бо́льшей поляризуемости. В растворах галоидных солей поверхностный слой имеет состав Cu(Cux) x (где x—анион) и электрод принимает потенциал, в основном связанный с типом электролита [4, 5]. Влияние ионов электролита и растворенного в нем кислорода атмосферного воздуха показано на рис. 4.

По способности влияния на потенциал медного электрода кислород и галоиды, в основном Cl, рассматриваются в электрохимии как антагонисты. Изменение $П_т$ электрода в воде в сторону положительных значений обусловлено адсорбцией кислорода, связь которого с электродом имеет дипольный характер [4, 5].

При пропускании в электролит струи кислорода, вытесняются ионы I^-, азот вытесняет из электролита кислород. В соответствии с изменениями $П_т$ меняется величина фотоэффекта. Нагревание электролита сопровождается увеличением отрицательных значений $П_т$ и уменьшением величины фототока (рис. 2).

При объяснении фотопроцессов слои CuI^- и $CuBr^-$ с адсорбированными на их поверхности ионами I^- и Br^- рассматриваются как

реальные кристаллические решетки со свойствами полупроводников. Наличие границы раздела кристаллического твердого тела с электролитом приводит к образованию в решетке кристалла поверхностных уровней с энергией в запрещенной области между заполненной зоной и зоной проводимости [6, 7].

Ионы галоида адсорбируются на микродефектах решетки таким образом, что электроны I^- оказываются втянутыми в решетку. При поглощении кванта света слоем полупроводника электрон I^- переходит на более высокий энергетический уровень к протону гидратной оболочки I^-

$$I^- \cdot H_{20} \xrightarrow{(h\nu)} I + OH^- + H.$$

Можно полагать, что процесс обратим, и при затемнении электрон возвращается к исходному уровню энергии, так как при повтор-

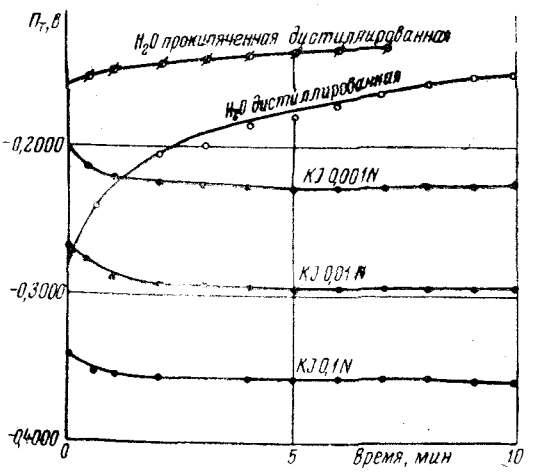


Рис. 4. Изменение темнового потенциала электрода, окисленного в 1N растворе I в спирту

ных облучениях слой CuI заметно не меняется и величина фототока не уменьшается. Поглощающим свет комплексом служит слой $[CuI]\,I^-_{H_2O}$ с максимумом поглощения в области длин волн порядка 6000 Å. Для системы (CuBr) Br^- фотопроцессы необратимы.

При катодной поляризации на поверхности электрода выделяются ионы H^+, облегчающие разрядку ионов I^-.

Хотя нагревание электролита, как и освещение электрода, сопровождается изменением Π_T в сторону положительных значений, нельзя отождествлять фотодесорбцию с тепловой десорбцией. Действительно, изменения фотопотенциала следуют немедленно вслед за освещением так скоро, как это допускается инерцией измерительного прибора, т. е. меньше чем за 1 сек., и эффект нагревания при этом ничтожен. Влияние температуры следует объяснить степенью адсорбции ионов галоида на поверхности электрода.

2. Влияние освещения на защитные пленки, образующиеся при коррозии медных электродов в растворах. Методика, применявшаяся во второй серии опытов, чрезвычайно проста, а все исследование следует рассматривать как первую попытку к разрешению поставленной задачи.

Исследуемый образец помещался в опытный сосуд, закрытый черным кожухом с отверстием, через которое производилось облучение электрода. Во всех вариантах опытов освещалась одна из поверхностей электрода, обратная же оставалась затемненной. Таким образом, для обеих поверхностей все условия окисления, за исключением освещения были одинаковы. Электроды окислялись в растворах $CuSO_4$ небольших концентраций со слабокислой реакцией. В различных опытах окисление происходило при большем или меньшем доступе воздуха к металлу.

Темновые потенциалы электродов, окисленных при данных условиях, как правило, невоспроизводимы.

В растворах сернокислых солей потенциал электрода определяется в основном природой электрода.

Знаки фотоэффекта не одинаковы для различных участков поверхности. При освещении окисла нефильтрованным светом знак фототока почти всегда меняется, не достигая максимума.

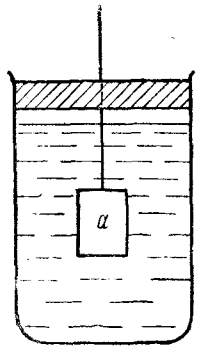


Рис. 5. Окисление меди при отсутствии притока атмосферного воздуха

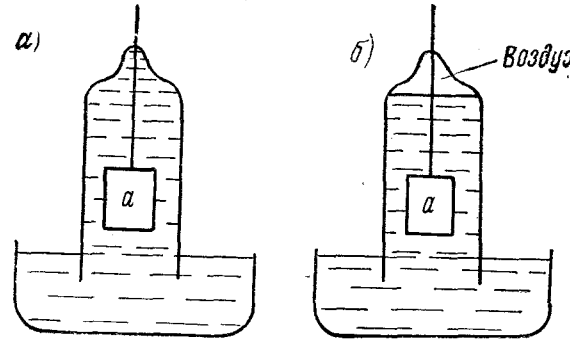


Рис. 6. Окисление меди при наличии притока воздуха

Фотопотенциал, определяемый с помощью сравнительно инерционного метода, дает суммарное значение эффектов обоих знаков.

Опыт 6. (рис. 5). Окисление без доступа атмосферного воздуха в 0,01N $CuSO_4$

а) $П_т = 0{,}0109$ $I_ф = 500$

б) $П_т = 0{,}0100$ $I_ф = 40$

После опыта обе поверхности облучались в течение суток

а) $П_т = 0{,}0038$ $П_ф - П_т = 1{,}5$ *мв*

б) $П_т = 0{,}0037$ $П_ф - П_т = 1{,}5$ *мв*

Опыт 7А (рис. 6, *а*). Окисление при ограниченном доступе воздуха к электроду в 0,01N $CuSO_4$ в течение 14 дней

а) $П_т = -0{,}0039$ $П_ф - П_т = -26{,}1$ *мв*

б) $П_т = -0{,}0037$ $П_ф - П_т = -16{,}3$ *мв*

Опыт 7В (рис. 6, *б*). Окисление при ограниченном доступе воздуха, но больше, чем в опыте 7А, в 0,01N $CuSO_4$ в течение 7 дней

а) $П_т = -0{,}0051$ *в* $П_ф - П_т = -0{,}5$ *мв*

б) $П_т = -0{,}0058$ *в* $П_ф - П_т = 2{,}2$ *мв*

Как видно из данных опытов 7А и В при одинаковом притоке воздуха к электродам абсолютная величина фотоэффекта отрицатель-

ного знака для облучения поверхности *а* больше, чем для поверхности *б*. В темноте эффекты на обеих сторонах образца одинаковы. В опыте 7В на поверхности *б* явно проявляется $П_ф - П_т$ положительного знака.

В опыте 8 окисление электрода происходило при значительно большем притоке воздуха через тонкий слой электролита при горизонтальном расположении образца и освещении его верхней поверхности, причем приток воздуха к поверхности *а* был сравнительно более свободен.

Опыт 8 (рис. 7). Окисление в 0,01N $CuSO_4$ в течение 8 суток

а) $П_т = 0{,}0020$ *в* $\quad П_ф - П_т = 0{,}3$ *мв*, $I_ф = 180$

б) $П_т = 0{,}0023$ *в* $\quad П_ф - П_т = -1{,}2$ *мв*, $I_ф = -500$

Окисление при тех же условиях в темноте в течение 8 суток

а) $П_т = 0{,}0132$ *в* $\quad П_ф - П_т = 2{,}2$ *мв*

б) $П_т = 0{,}0132$ *в* $\quad П_ф - П_т = -1{,}3$ *мв*.

В обоих вариантах опыта 8 на верхнем слое образцов при относительно большом притоке кислорода воздуха $П_ф - П_т$ имел положительный знак, на нижнем же слое отрицательный. Если бы приток кислорода был одинаков, то следовало бы ожидать более отрицательного значения $П_ф - П_т$ для верхнего слоя, как это имело место в опытах 6 и 7. Незначительные изменения $П_т$ в каждом опыте находятся в пределах погрешности наблюдений.

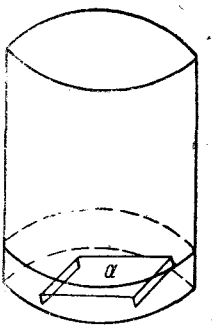


Рис. 7. Окисление меди в тонком слое электролита

При окислении в 0,1 N $CuSO_{4(00.7)}$ электрод уже через сутки покрывался слоем окисла малахитово-зеленого цвета. При одновременном облучении одной из поверхностей на ней обнаруживался небольшой $I_{ф-}$, тогда как $I_{ф-}$ на поверхности *б* достигал очень больших положительных значений.

Опыт 9. Окисление в 0,1N $CuSO_4$ в течение суток

а) $П_т = 0{,}0051$ *в* $\quad I_ф = 40$

б) $П_т = -0{,}0056$ *в* $\quad I_ф = 600$

$П_ф - П_т = 6$ *мв*.

При перенесении электрода в свежий раствор той же концентрации фотоэффект принимал положительный знак для обеих поверхностей электрода.

Так как пассивация электрода происходит параллельно с развитием коррозионных процессов, при объяснении полученных результатов необходимо исходить из основных положений теории коррозии. Согласно классической теории электрохимической коррозии, это явление в большинстве случаев связано с гетерогенностью металлической поверхности, благодаря чему на ней можно выделить локальные элементы, состоящие из анодных и катодных участков.

Электрохимическое растворение металлов может быть схематически представлено тремя основными процессами [8]: 1) анодный процесс перехода положительных ионов металла в раствор и возник-

новение некомпенсированных электронов у анодных участков металла; 2) переход электронов от анодных участков к катодным и соответственное перемещение катионов и анионов в электролите; 3) ассимиляция на катодных участках электронов ионами или с молекулами раствора, которые играют роль деполяризаторов.

В присутствии кислорода происходит его ионизация, образование ионов OH^- и раствор вблизи катодных участков становится щелочным [9]

$$O_2+4e+2H_2O \rightarrow 4OH^-.$$

Электрохимическая неоднородность медного электрода возможна благодаря неравномерному притоку кислорода воздуха к различным участкам его поверхности. На окисленном электроде локальные аноды и катоды соответствуют участкам с различной степенью окисления. Форма адсорбции кислорода на этих участках не одинакова. На анодах при кислой реакции среды возможна адсорбция ионов кислорода O^- или O_2^-, на катодных же участках она мало вероятна вследствие преимущественной адсорбции ионов OH^-.

Таким образом, на анодных и катодных участках адсорбция кислорода соответствует различным типам адсорбции. На анодах, представляющих, вероятно, закись меди, связь кислорода с решеткой полупроводника соответствует химической адсорбции. Электроны, принадлежащие Cu_2O, распределяются между решеткой и адсорбированными атомами или молекулами кислорода. При этом в энергетическом спектре появляются уровни энергии, соответствующие поверхностным уровням энергии адсорбированных ионов O^- или O_2^-, расположенные в запрещенной зоне полупроводника. Освещение сопровождается эффектом положительного знака, благодаря фотодесорбции ионов кислорода. Электроны ионов кислорода переходят к более высокому уровню энергии и разряжаются на катионах, присутствующих в растворе со слабо кислой реакцией. Величина $I_{ф+}$ возрастает в соответствии с притоком воздуха к поверхности электрода. Адсорбированные ионы кислорода приводят к пассивации электрода, причем химическая адсорбция кислорода представляет переходную ступень к фазовой пассивации при образовании окисла. Адсорбция гидроксильных ионов на поверхности катодов соответствует физической адсорбции. Ионы OH^- находятся вне системы электрода и индуцируют определенное распределение зарядов в слое окислов. При поглощении кванта света электроны из заполненной зоны полупроводника переходят в зону проводимости, происходит перераспределение индуцированных зарядов, группа OH^- дезориентируется, причем потенциал электрода смещается в сторону отрицательных значений. В обоих случаях полупроводник играет роль фотосенсибилизатора фотоэлектрохимических процессов. Согласно опыту, при длительном облучении возможно необратимое восстановление.

Приведенное объяснение подтверждается предварительными опытами, согласно которым фотоэффекты различных знаков на окислах меди могут быть выделены благодаря характерной для каждого из них спектральной чувствительности. Так, например, для одного из образцов $I_{ф-}$ резко выражен в желтозеленой части спектра и безинерционно нарастает до максимального значения, $I_{ф+}$ велик в красной части спектра, сравнительно мал — в зеленой и во время освещения

меняет знак. Окислы, полученные на меди в 0,1N $CuSO_4$, обнаруживают большой $I_{ф-}$ в синезеленой части и малый — в красной. Эти факты подтверждают представление о гетерогенности поверхности.

Выводы

1. Потенциал электродов, покрытых слоями CuI и CuBr в растворах, содержащих анионы I^- и Br^-, при освещении меняется в сторону положительных значений при десорбции ионов галоидов.

2. Поверхность защитных окисных пленок, образующихся при окислении медных электродов в процессе их коррозии в растворах $CuSO_4$, электрохимически неоднородна, и на ней можно выделить анодные и катодные участки.

3. Катодные участки представляют собой гидроокись меди, на которой адсорбированы ионы OH^-. Освобождение ионов OH^- при освещении этих участков сопровождается изменением потенциала электрода в сторону отрицательных значений.

4. На анодных участках кислород адсорбируется в виде ионов O^- или O_2^-. Фотодесорбция кислорода сопровождается изменением потенциала электрода в сторону положительных значений.

5. Освещение препятствует связыванию кислорода решеткой закиси меди.

Использованная литература

1. Кларк Г. Б. и Акимов Г. В. Исследование защитных пленок на металлах методом измерения электропроводности. Тр. Ин-та физической химии АН СССР, 1952, вып. 4.

2. Лобанова З. Е. Фотогальванический эффект на закиси меди. Зап. ЛГИ, 1953, т. XXIX, вып. 3.

3. Фрумкин А. Н., Багоцкий В. С., Иофа З. А., Кабанов Б. Н. Кинетика электродных процессов. Изд. МГУ, 1952.

4. Акимов Г. В. Основы учения о коррозии и защите металлов. Металлургиздат, 1946.

5. Есин О. и Беклемешова Т. О механизме возникновения потенциала в чужеионных растворах. ЖОХ, 1935, № 4.

6. Волькенштейн Ф. Ф. О некоторых особенностях адсорбции, обусловленной тепловым беспорядком на поверхности кристалла. ЖОХ, 1949, т. XXII, вып. 8.

7. Волькенштейн Ф. Ф. Электронные процессы в реальных кристалах. УФН, 1946, т. XXVIII, вып. 4.

8. Томашов Н. Д. Коррозия металлов с кислородной деполяризацией. АН СССР, 1947.

9. Эванс Ю. Р. Коррозия, пассивация и защита маталлов. М.—Л., 1941.

10. Веселовский В. И. Фотоэлектрохимическое изучение анодных реакций. Тр. Совещания по электрохимии. Изд. АН СССР, 1953.