

## Лекция №3

### Тема: Электрохимическая коррозия металлов.

#### План

1. Механизм электрохимической коррозии.
2. Термодинамика электрохимической коррозии.
3. Необратимые потенциалы металлов.
4. Поляризация электродных процессов.
5. Кинетика анодной реакции.

1. **Электрохимическая коррозия** – это процесс самопроизвольного разрушения металлических материалов вследствие электрохимического взаимодействия их с окружающей электролитически проводящей средой, при которой ионизация атомов металла и восстановление окислительного компонента коррозионной среды протекают не в одном акте, и их скорости зависят от величины электродного потенциала корродирующего металла.

Электрохимическая коррозия является наиболее распространенным типом коррозии металлов. По электрохимическому механизму корродируют металлы в контакте с растворами электролитов (морская вода, растворы кислот, щелочей, солей, расплавы солей и щелочей). В обычных атмосферных условиях и в земле металлы корродируют также по электрохимическому механизму, так как на их поверхности имеется пленка влаги с растворенными компонентами воздуха и земли.

Электрохимическая коррозия – гетерогенный и многостадийный процесс.

Первопричина электрохимической коррозии – термодинамическая неустойчивость металлов в данной коррозионной среде.

Все коррозионные процессы протекают с уменьшением свободной энергии и потому совершаются самопроизвольно. Однако в практическом отношении более существенно установление не принципиальной возможности коррозионного процесса, а скорости этого процесса в заданных условиях. Учение о коррозии металлов в качестве основной задачи ставит именно этот вопрос – о скорости коррозии и влияющих на нее факторах.

Впервые идею об электрохимическом механизме коррозии высказал швейцарский химик Де ля Рив в 1830 г. Он наблюдал разрушение в растворе соляной кислоты цинка и его сплавов, содержащих 10 % олова, свинца, меди и железа, и установил, что скорость растворения цинка возрастает с увеличением в нем примесей. Это дало возможность предположить, что поверхность металла дифференцирована на катодные (примесь) и анодные (цинк) участки и представляет собой систему микрогальванических элементов. Поэтому сплавы растворяются значительно быстрее, чем чистые металлы. Эта идея была зарегистрирована в качестве открытия. Статья Де ля Рива, которую он представил в том же году Международному обществу философии и естественным наукам, послужила основой для создания современной по тому времени теории коррозии металлов и в настоящее время считается классической. Идея Де ля Рива, к сожалению, скоро и надолго была забыта. Лишь в начале прошлого столетия она становится общепризнанной, получив надежное экспериментальное подтверждение. Теория микрогальванических элементов развита в работах Г.В.Акимова и его сотрудников. Их представления о механизме коррозионного процесса реальны и не утратили значения и в настоящее время, хотя, исходя из теории микрогальванических элементов, нельзя, например, объяснить коррозию металлов высокой степени чистоты.

С электрохимической точки зрения коррозия металлов – это не простое окисление металлов, так как этот переход должен сопровождаться сопряженно идущим восстановительным процессом. В результате ионизации металла освобождаются электроны



и роль второго сопряженного восстановительного процесса состоит в их ассимиляции подходящим окислителем  $Ox$  с образованием устойчивого соединения  $Red$ :



Ионизация металла (анодная реакция) и процесс восстановления окислительного компонента коррозионной среды (катодная реакция) – это электрохимические процессы. Следовательно, трактовка процессов коррозии металлов в электролитически проводящей коррозионной среде возможна лишь на базе электрохимической кинетики.

В отличие от химических реакций электрохимические процессы контролируются не только концентрацией реагирующих веществ, температурными и другими параметрами, но и главным образом зависят от электродного потенциала корродирующего металла. Это в равной мере относится и к анодному, и к катодному процессам.

На рис. 1 представлена принципиальная схема электрохимического разрушения металла. На анодных участках (-) атомы металла теряют  $n\bar{e}$  и в раствор переходят образовавшиеся ионы  $Me^{n+}$ , а освободившиеся электроны перемещаются от анодных участков к катодным (+). Из раствора к катодным участкам подходят молекулы окислителя (деполяризатора)  $Ox$  и присоединяют  $n\bar{e}$ , образуется восстановленная форма окислителя –  $Red$ .

Таким образом, электрохимическая коррозия на неоднородной (гетерогенной поверхности) металла аналогична работе короткозамкнутого гальванического элемента.

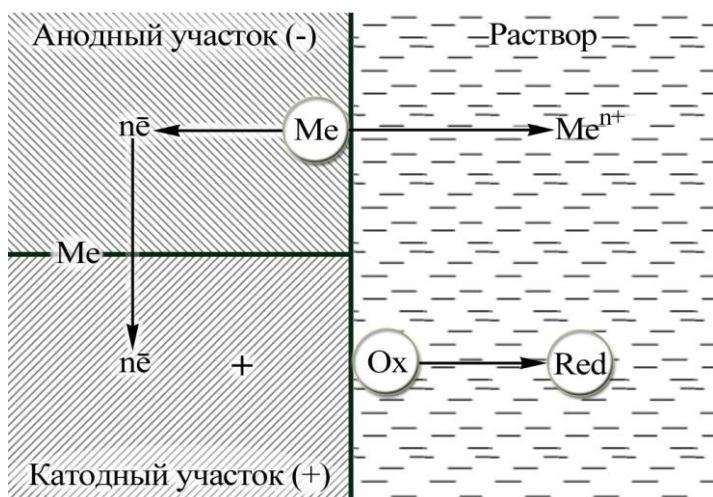


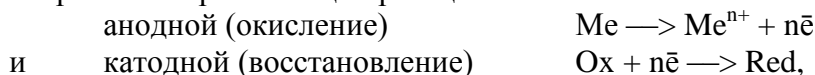
Рисунок 1 – Схема электрохимического коррозионного процесса

Подводя итог вышесказанному, можно выделить следующие особенности электрохимического механизма коррозии металлов:

- 1) Электрохимический процесс коррозии можно представить как два одновременно протекающих, но в значительной степени независимых электродных процесса: анодный (ионизация металла) и катодный (ассимиляция избыточных электронов окислителем);
- 2) Кинетика анодного и катодного процессов, а следовательно, и скорость коррозии зависит от величины электродного потенциала металла;
- 3) Электродные процессы локализуются на различных участках металлической поверхности, где их протекание облегчено;
- 4) Установить материальные потери процесса возможно преимущественно на анодных участках.

## 2. Термодинамика электрохимической коррозии

Процесс электрохимической коррозии представляет собой совокупность двух сопряженно протекающих реакций:



где Ox – деполаризатор (окислитель), присоединяющий  $n$  электронов, освобождающихся в результате анодной реакции (ионизации металла), Red – восстановленная форма окислителя.

Термодинамическую возможность протекания электрохимической коррозии можно определить по изменению свободной энергии Гиббса

$$\Delta G = -nFE, \quad (1)$$

где  $F$  – число Фарадея;

$E$  – разность потенциалов, характеризующих катодную и анодную реакции:

$$E = \varphi_k - \varphi_a. \quad (2)$$

В соответствии с уравнением Нернста:

$$\varphi_k = \varphi_{\text{Ox/Red}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}}, \quad (3)$$

$$\varphi_a = \varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln a_{\text{Me}^{n+}}, \quad (4)$$

где  $\varphi^0$  – стандартные потенциалы;

$R$  – универсальная газовая постоянная;

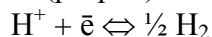
$T$  – абсолютная температура;

$a$  – активность соответствующих ионов.

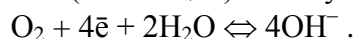
Величины стандартных электродных потенциалов  $\varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^0$  различных металлов позволяют приближенно судить о термодинамической нестабильности металлов: чем более электроотрицателен потенциал металла, тем он активнее. Вместе с тем эти величины не являются, естественно, показателями реальной устойчивости металлов. Например, потенциал алюминия более чем на 1 В отрицательнее потенциала железа ( $\varphi_{\text{Al}^{3+}/\text{Al}} = -1,66$  В,  $\varphi_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} = -0,44$  В). Тем не менее изделия из алюминиевых сплавов устойчивы в обычной атмосфере и в нейтральных средах, в то время как скорость коррозии железа в этих условиях значительна. Это объясняется тем, что коррозия алюминия тормозится образованием на его поверхности оксидной пленки.

Реакция катодной деполаризации протекает при взаимодействии освобождающихся электронов с ионами (водорода, металла, анионами кислот), с нейтральными молекулами (кислородом, пероксидом водорода, галогенами), нерастворимыми оксидами и гидроксидами, с органическими соединениями.

В водных растворах окислителями (деполаризаторами), как правило, являются ионы водорода и молекулы кислорода. Поэтому **основные катодные реакции** следующие: восстановление (разряд) ионов водорода (водородная деполаризация)



и восстановление (ионизация) молекул кислорода (кислородная деполаризация)



На рис. 2 представлена диаграмма потенциал – рН, позволяющая определить возможность протекания коррозии с водородной и кислородной деполаризацией.

Исходя из уравнения (3), выражение для расчета равновесного потенциала реакции водородной деполаризации имеет вид

$$\varphi_{\text{H}^+/\text{H}_2} = \varphi_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0 + 2,3(RT/nF) \lg a_{\text{H}^+} / P_{\text{H}_2}^{1/2},$$

где  $\varphi_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0 = 0,0$  В,  $n = 1$ .

Когда  $P_{H_2} = 1$  атм, и с учетом того, что  $-\lg a_{H^+} = \text{pH}$ , для температуры  $25^\circ\text{C}$  получим

$$\varphi_{H^+/H_2}^0 = -0,059 \text{ pH}. \quad (5)$$

При изменении pH на единицу потенциал водородного электрода изменяется на 59 мВ. Потенциал кислородного электрода положительнее водородного на 1,23 В:

$$\varphi_{O_2/OH^-}^0 = 1,23 - 0,059 \text{ pH}. \quad (6)$$

В кислой среде ( $\text{pH} < 7$ ), если  $\text{pH} = 0$ , то  $\varphi_{H^+/H_2}^0 = 0,0 \text{ В}$ ,  $\varphi_{OH^-/O_2}^0 = 1,23 \text{ В}$ .

В нейтральной среде ( $\text{pH} = 7$ )  $\varphi_{H^+/H_2}^0 = -0,415 \text{ В}$ ,  $\varphi_{OH^-/O_2}^0 = 0,815 \text{ В}$ .

В щелочной среде ( $\text{pH} > 7$ ), если  $\text{pH} = 14$ , то  $\varphi_{H^+/H_2}^0 = -0,83 \text{ В}$ ,  $\varphi_{OH^-/O_2}^0 = 0,40 \text{ В}$ .

Таким образом, учитывая конкретные анодную и катодную реакции, пользуясь уравнениями (1) и (2), можно следующим образом определить возможность протекания процесса коррозии.

Коррозия возможна, если  $\Delta G < 0$ , то есть если  $\varphi_k > \varphi_a$ . Коррозия невозможна, если  $\varphi_k < \varphi_a$ . На диаграмме (рис. 2) приведены линии равновесного потенциала водородного (линия 1) и кислородного (линия 2) электродов, рассчитанные по уравнениям (5) и (6), и отмечены значения стандартных потенциалов некоторых металлов. Металлы, потенциалы которых расположены выше линии 1, могут корродировать под действием окислителей  $H^+$  ( $H_3O^+$ ) и растворенного  $O_2$ , так как  $\varphi_{Me} < \varphi_{H^+/H_2}$  и тем более  $\varphi_{Me} < \varphi_{O_2/OH^-}$ . Если потенциал металла находится между линиями 1 и 2, то металл может корродировать только с кислородной деполяризацией ( $\varphi_{Me} < \varphi_{O_2/OH^-}$ ). Металлы, потенциалы которых ниже линии 2, корродировать не должны. Они будут корродировать только в том случае, если в растворе будет находиться более сильный окислитель, чем  $H^+$  и  $O_2$ , потенциал восстановления которого будет положительнее потенциалов этих металлов.

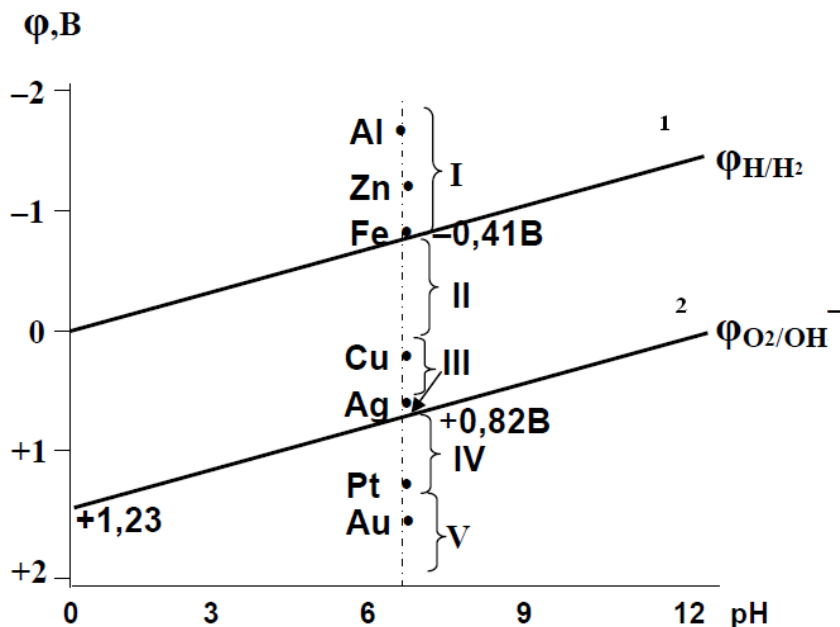


Рисунок 2 – Зависимость потенциалов водородного и кислородного электродов от pH среды

Таким образом, сопоставляя равновесные потенциалы металла и предполагаемого окислителя, можно сделать вывод о вероятности коррозионного процесса.

### 3. Необратимые потенциалы металлов.

Уравнение Нернста (4) позволяет определить величину потенциала металла, погруженного в раствор собственных ионов. В этом случае (рис. 3 а) происходит обмен ионами между металлом и раствором ( $Me \leftrightarrow Me^{n+} + n\bar{e}$ ), причем скорости перехода в прямом  $I_a$  и обратном  $I_k$  направлениях равны между собой и равны току обмена  $I_0$ :

$$I_a = I_k = I_0. \quad (7)$$

Отнесенный к единице поверхности ток обмена представляет собой плотность тока обмена  $i_0$  при  $20^{\circ}\text{C}$ :

	Fe	Cu	Ni	Ag
Раствор	FeSO <sub>4</sub>	CuSO <sub>4</sub>	NiCl <sub>2</sub>	AgNO <sub>3</sub>
$i_0, \text{A}/\text{cm}^2$	$1 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$10^{-7}-10^{-8}$	$3,2 \cdot 10^{-5}$

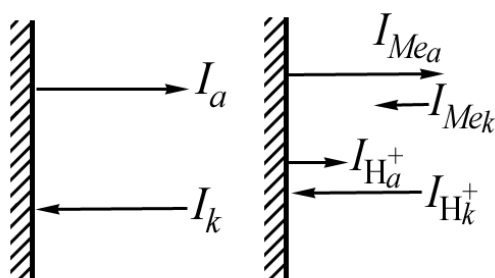


Рисунок 3 – Анодный и катодный токи, возникающие при обратимом (а) и необратимом (б) потенциалах

Если металл погружен в раствор собственных ионов, устанавливается обратимое (равновесное) значение потенциала. Такие условия характеризуются уравнением (7), когда прямой и обратный процессы обеспечиваются перемещением через границу металл-раствор только одного сорта ионов – ионов металла. В этом случае не наблюдается потерь металла ( $\Delta m = 0$ ).

В реальных условиях, когда металл корродирует, процесс обмена ионами не осуществляется только одним сортом ионов (рис.3 б). При этом анодный процесс обеспечивается в основном ионами металла, а катодный – ионами водорода. Установившийся при этом не изменяющийся во времени потенциал называется необратимым или стационарным. **Необратимый потенциал** – это потенциал металлического электрода, при котором анодный процесс осуществляется несколькими различными ионами. При таком значении потенциала сохраняется равенство анодных и катодных токов:

$$I_{Mea} + I_{H^+_a} = I_{Mek} + I_{H^+_k}.$$

В этом случае  $I_{Mea} > I_{Mek}$  и, следовательно, происходит убыль массы металла ( $\Delta m > 0$ ).

Необратимые электродные потенциалы нельзя вычислить по уравнению Нернста (4); их можно определить только опытным путем. На их величину влияет очень много факторов. Как показано Г.В. Акимовым, наибольшее влияние оказывает химическая природа металла. Для разных металлов необратимый потенциал может изменяться в пределах 4 В. Механическая обработка поверхности металла, а также абсорбция растворенных в электролите газов, изменяет необратимый потенциал металлов в пределах 1 В. Механические напряжения изменяют потенциал на сотые и десятые доли вольта. Химическая природа и концентрация раствора изменяют необратимый потенциал от 0,1 до 1 В, изменение температуры на  $10^{\circ}\text{C}$  изменяет потенциал на сотые вольта.

В таблице 1 приведены электродные потенциалы некоторых металлов в 3 % растворе NaCl.

Таблица 1 – Электродные потенциалы металлов в 3 % растворе NaCl (по Г.В. Акимову)

Металл	Электродный потенциал, В		Металл	Электродный потенциал, В	
	начальный	конечный		начальный	конечный
Zn	-0,83	-0,83	Pb	-0,39	-0,26
Al	-0,63	-0,63	Ni	-0,13	-0,02
Cd	-0,58	-0,52	Cu	+0,02	+0,05
Fe	-0,34	-0,50	Ag	+0,24	+0,20
Cr	-0,02	+0,23	Ti	+0,10	+0,10

Таким образом, реальный коррозионный процесс характеризуется величиной необратимого (стационарного) значения потенциала, при котором одновременно протекает анодная и катодная реакции.

#### 4. Поляризация электродных процессов.

Если замкнуть между собой два обратимых электрода при сопротивлении электролита между ними и во внешней цепи R и измерить идущий через них ток, то последний окажется меньше расчетного:  $\Gamma < I$ . Здесь I определяется уравнением

$$I = \frac{\varphi_k^0 - \varphi_a^0}{R}, \quad (8)$$

где  $\varphi_k^0$ ,  $\varphi_a^0$  – соответственно равновесные потенциалы катода и анода ( в отсутствие тока).

Так как омическое сопротивление R с течением времени меняется мало, то основная причина отклонения  $\Gamma$  от I связана с тем, что при прохождении тока потенциалы катода и анода изменяются. Если будем измерять потенциал каждого электрода ( $\varphi_k$ ,  $\varphi_a$ ) по мере увеличения проходящего через них тока, то обнаружим, что потенциал анода смещается в положительную сторону от равновесного потенциала (возрастает), а потенциал катода становится отрицательнее, то есть уменьшается ( рис.4). Смещение (сдвиг) потенциала электрода от его равновесного значения при прохождении через границу раздела фаз тока данной плотности называется **электродная поляризация  $\Delta\varphi$** . Изменение потенциала катода называется **катодная поляризация  $\Delta\varphi_k$** , а анода – **анодная поляризация  $\Delta\varphi_a$** . Количественно поляризация определяется величиной сдвига потенциала электрода от его равновесного значения.



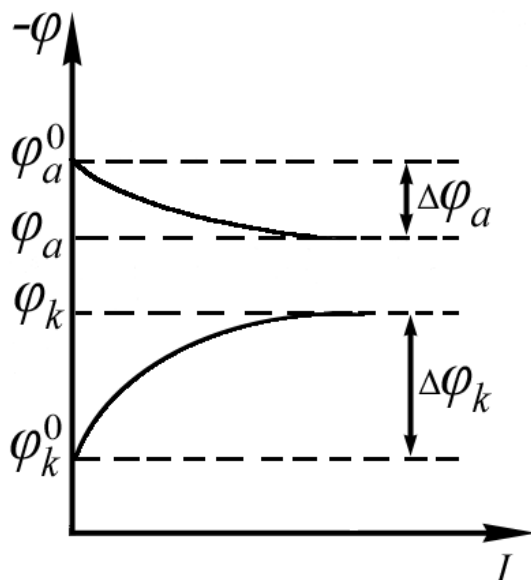


Рисунок 4 – Изменение потенциалов анода ( $\varphi_a$ ) и катода ( $\varphi_k$ ) гальванического элемента с ростом тока, протекающего между электродами

Величина электродной поляризации для катодного процесса  $\Delta\varphi_k = \varphi_k^0 - \varphi_k$ , а для анодного –  $\Delta\varphi_a = \varphi_a - \varphi_a^0$ .

Поляризация наблюдается для любых электрохимических процессов (при работе гальванических элементов, при электролизе и коррозии металлов). Возникновение электродной поляризации связано непосредственно с той стадией процесса, которая определяет скорость всего процесса, то есть с наиболее замедленной стадией при последовательном протекании всех стадий. Установление природы каждой стадии, числа стадий и, конечно, наиболее медленной стадии составляет основную задачу кинетики электродных реакций.

В зависимости от того, какая стадия является скоростью определяющей, различают поляризацию: концентрационную, электрохимическую, химическую.

Наиболее замедленными могут быть транспортные процессы: доставка исходных компонентов из раствора к межфазной границе или, наоборот, удаление продуктов электродной реакции от границы раздела в раствор. Такие процессы осуществляются в основном за счет диффузии компонентов в соответствующем направлении, при этом происходит изменение его концентрации в приэлектродном пространстве. Возникающий при этом сдвиг потенциала называют **концентрационной поляризацией**.

Поляризацию электрода, обусловленную замедленностью самой электрохимической реакции, называют **перенапряжением**. Различают катодное  $\eta_k$  и анодное  $\eta_a$  перенапряжения:

$$\eta_k = \varphi_k^0 - \varphi_k, \quad \eta_a = \varphi_a - \varphi_a^0.$$

Перенапряжение имеет место для любых электрохимических процессов. Перенапряжение выделения или растворения металлов, как правило, невелико. Однако, наблюдаются случаи, когда оно становится значительным. Например, при выделении железа из 1 н раствора его сульфата оно составляет 0,24 В, а при выделении кобальта – 0,28 В. Наиболее высокие значения перенапряжения наблюдаются в случае электролитического выделения водорода ( $\eta_{H_2}$ ) и кислорода ( $\eta_{O_2}$ ). Наиболее изучено перенапряжение выделения водорода на металлических катодах.

Наряду с электрохимическими реакциями в многостадийном электродном процессе могут быть чисто химические реакции, константы скорости которых не зависят от

потенциала. Такая реакция может протекать гомогенно (в растворе) или гетерогенно (на поверхности электрода). Если скорость такой химической реакции затруднена, то возникающую поляризацию электродов можно назвать химической.

Необходимо отметить, что в последнее время вместо термина «поляризация» стали использовать термин «перенапряжение» с соответствующими обозначениями  $\eta_k$  и  $\eta_a$ . Так, концентрационную поляризацию называют перенапряжением диффузии, электрохимическую – перенапряжением перехода, а химическую поляризацию – перенапряжением реакции. Перечисленные виды перенапряжения могут возникнуть в определенных условиях, и в теории электрохимической коррозии они являются важнейшими.

## 5. Кинетика анодной реакции

Термодинамические данные позволяют определить лишь возможность протекания коррозии, а ее реальная опасность определяется конкретными условиями протекания коррозионного процесса. Поэтому необходимо рассмотреть кинетику этого процесса, состоящего из двух сопряженно протекающих реакций – анодной и катодной.

Рассмотрим кинетику анодной реакции. Именно она и приводит к материальным потерям. Ее результат можно количественно определить, например, по убыли массы образца корродирующего металла.

Скорость электрохимической реакции характеризуется величиной тока  $I$  или величиной плотности тока  $i$ . Это следует из закона Фарадея, в соответствии с которым изменение массы  $dm$  пропорционально электрохимическому эквиваленту  $k_{\text{э}}$ , величине тока  $I$  и времени  $dt$ . Так как скорость реакции – это изменение массы во времени,

отнесенной к единице поверхности  $\frac{dm}{d\tau \cdot S}$ , то  $\frac{dm}{d\tau \cdot S} = k_{\text{э}} \frac{I}{S}$  или  $\frac{dm}{d\tau \cdot S} = k_{\text{э}} i$ , где  $i$  - плотность тока – отношение силы тока к величине поверхности электрода.

Электрохимический эквивалент  $k_{\text{э}}$  для данной реакции величина постоянная, то очевидно, что плотность тока  $i$  характеризует скорость электрохимической реакции.

Для описания кинетики анодной реакции следует учесть, что энергия активации и, следовательно, скорость электрохимического процесса зависят от величины электродного потенциала. Поэтому энергию активации  $W_a$  прямого ( $\text{Me} \rightarrow \text{Me}^{n+} + n\bar{e}$ ) и обратного ( $\text{Me}^{n+} + n\bar{e} \rightarrow \text{Me}$ ) перехода ионов металла можно выразить следующим образом:

$$W_a = W_a^0 - \beta nF\varphi, \quad (9)$$

$$W_k = W_k^0 + \alpha nF\varphi. \quad (10)$$

В этих уравнениях  $W_a^0$  и  $W_k^0$  – часть энергии активации, не зависящая от изменения потенциала;  $\beta$  и  $\alpha$  – коэффициенты переноса, учитывающие долю влияния потенциала на анодную и катодную реакции. При этом

$$\alpha + \beta = 1.$$

В соответствии с уравнениями  $V_p = k_p \cdot C \exp[-\frac{W}{RT}]$ , (9) и (10) скорости прямого  $i_a$  и обратного  $i_k$  переходов можно выразить уравнениями:

$$(11)$$

$$i_a = k_a \exp\left[\frac{\beta nF\varphi}{RT}\right], \quad (12)$$

$$i_k = k_k [Me^{n+}] \exp\left[-\frac{\alpha nF\varphi}{RT}\right],$$

где  $k_a$  и  $k_k$  – константы скорости анодного и катодного переходов;  $[Me^{n+}]$  – концентрация ионов металла.



Значения потенциала  $\varphi$  можно представить как сумму величины равновесного потенциала  $\varphi_p$  и величины сдвига потенциала  $\Delta\varphi$  ( $\varphi = \varphi_p + \Delta\varphi$ ). Учитывая это и введя соответствующие поправки в константы  $k_a$  и  $k_k$ , можно в уравнениях (11) и (12) заменить значение потенциала на  $\Delta\varphi$ . Тогда суммарная скорость процесса составит

$$i_A = i_a - i_k = k_a \exp\left[\frac{\beta n F \varphi}{RT}\right] - k_k [M e^{n+}] \exp\left[-\frac{\alpha n F \varphi}{RT}\right]. \quad (13)$$

В условиях равновесия  $\Delta\varphi = 0$  и скорости катодной и анодной реакций равны между собой и равны плотности тока обмена  $i_0$ , то есть  $i_0 = i_k = i_a$ , и на основании уравнений (11) и (12) можно записать

$$i_0 = k_a = k_k [M e^{n+}].$$

Подставляя выражения для плотности тока обмена в уравнение (13), получаем

$$\begin{aligned} i_A &= i_0 \exp\left[\frac{\beta n F \Delta\varphi}{RT}\right] - i_0 \exp\left[-\frac{\alpha n F \Delta\varphi}{RT}\right] = \\ &= i_0 \left\{ \exp\left[\frac{\beta n F \Delta\varphi}{RT}\right] - \exp\left[-\frac{\alpha n F \Delta\varphi}{RT}\right] \right\}. \end{aligned} \quad (14)$$

При значительном сдвиге потенциала в положительную сторону преимущественно протекает анодная реакция, поэтому можно пренебречь вторым членом в уравнениях (13) и (14):

$$(15)$$

$$i_A = k_a \exp\left[\frac{\beta n F \Delta\varphi}{RT}\right]$$

или

$$(16)$$

$$i_A = i_0 \exp\left[\frac{\beta n F \Delta\varphi}{RT}\right].$$

Из уравнений (15) и (16) следует, что скорость анодной реакции ионизации металла тем выше, чем выше ток обмена и больше величина сдвига потенциала- перенапряжение. В логарифмической зависимости данное уравнение будет иметь вид:

$$\ln i_A = \ln k_a + \frac{\beta n F \Delta\varphi}{RT} \quad \text{или в десятичном логарифмировании имеем: } \lg i_A = k' + \frac{\beta n F \Delta\varphi}{RT}, \quad \text{где}$$

$$k' = \frac{\ln k_a}{2,3}. \quad \text{Если обозначить } \frac{2,3RT}{\beta n F} \text{ через } b, \text{ тогда}$$

$$\Delta\varphi = a' + b \lg i_A, \quad \text{где } a' - \text{ константа, а } b - \text{ производная от } b = \frac{d \lg i_A}{d\varphi}$$

Зависимость перенапряжения  $\Delta\varphi$  от  $\lg i_A$  была установлена Тафелем получило название **уравнение Тафеля**

$$\Delta\varphi = a' + b \lg i_A.$$

Величину  $b$  – называют Тафелевым наклоном имея ввиду наклон линейных кривых в координатах  $\varphi - \lg i$ . Понятие наклон означает, что при увеличении плотности тока в 10 раз (что соответствует изменению этой величины в логарифмическом исчислении на 1), потенциал электрода в мВ изменяется на величину  $b$ .

Графическую зависимость потенциала от тока (плотности тока) или, наоборот, тока (плотности тока) от потенциала называют **поляризационная кривая** (ПК).

Уравнение (15), которое является уравнением анодной поляризационной кривой, выражено графически на рис.5 а. Если в этих координатах графически выразить уравнения (11) [аналогично (15)] и (16), то это будет выглядеть так, как показано на рис. 5

б. Точка пересечения кривых соответствует равновесному состоянию  $\Delta\varphi = 0$ , а  $\lg i = \lg i_0$ . Наклон анодной кривой –  $RT/\beta nF$ , катодной  $RT/\alpha nF$ .

Если графически суммировать величины токов, то надо учитывать, что при большом сдвиге потенциала от равновесного состояния будет протекать только один процесс – катодный или анодный. Поэтому при суммировании левые части кривых следует учитывать только в области малых отклонений от равновесного потенциала. Результат суммирования представлен на рис. 5 в.

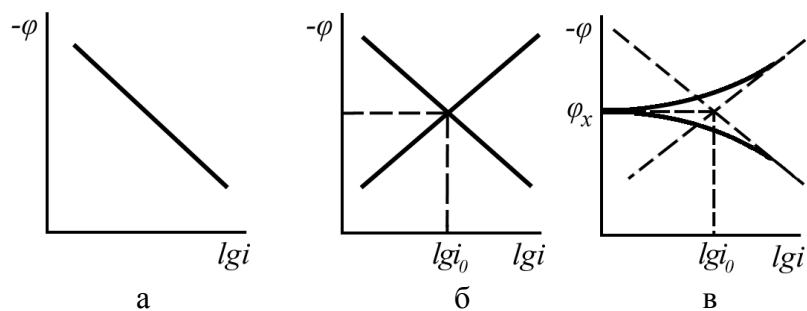


Рисунок 5 – Поляризационные кривые:

а) анодная; б) анодная (1) и катодная (2); в) кривые, полученные в результате суммирования кривых (1) и (2) (см. рис. б)

Итак, разрушение металла протекает в результате анодной реакции. Кинетика этого процесса описывается уравнением (15) и анодной кривой на графике рис. 5 в.

Анодный процесс, как правило, протекает не в одну стадию, обычно это многостадийный процесс. И изучение кинетики таких процессов начинается с экспериментального определения коэффициента **b** в уравнении Тафеля. Далее подбирается стадийная схема и устанавливается медленная стадия, контролирующая суммарный процесс и дающая коэффициент **b**, близкий к экспериментально найденному.

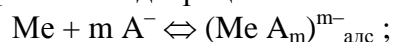
Исследованием стадийности реакций ионизации металлов занимались многие ученые. Теория многостадийных процессов развита в работах К. Феттера и Дж. Бокриса. Наиболее полное экспериментальное обоснование этот вопрос получил в работах В.В. Лосева с сотрудниками (1955 – 1965 гг.).

Итак, рассмотрена кинетика анодной реакции

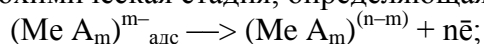
$Me \leftrightarrow Me^{n+} + n\bar{e}$ , то есть кинетика ионизации металла в растворе собственных ионов. В растворах более сложного состава кинетика анодной реакции в значительной мере определяется типом и концентрацией компонентов раствора (молекулами растворителя, анионами электролита).

Согласно современным представлениям анодное растворение металлов идет через образование комплекса металла с анионами (или другими компонентами раствора) в несколько последовательных стадий:

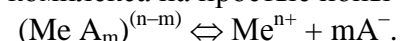
1) специфическая адсорбция анионов на поверхности металла



2) электрохимическая стадия, определяющая скорость всего процесса



3) распад комплекса на простые ионы



Многие экспериментальные данные дают основание заключить, что металлы растворяются с участием анионов, а уравнения, описывающие кинетику растворения металлов, нуждаются в уточнении. Суть этих уточнений состоит в том, что константа скорости процесса ионизации металла, входящая в уравнение (11), в действительности постоянная лишь в определенных интервалах концентраций анионов в растворе.

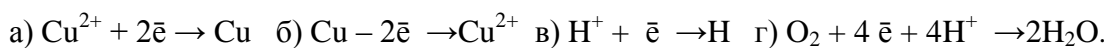
При этом важна роль не только анионов, содержащихся в растворе, но и ионов гидроксила, всегда присутствующих в водных растворах. Кроме того, участие анионов или нейтральных молекул воды в процессе перехода ионов металла в раствор приводит к тому, что из одностадийного этот процесс превращается в последовательность нескольких самостоятельных стадий, в том числе и таких, которые не связаны с переносом заряда, то есть чисто химических. При этом, как и всегда, существует стадия, контролирующая скорость всего процесса. Если такой стадией является химическая реакция, протекающая необратимо, а все остальные равновесны, то это отражается на форме кинетического уравнения.

Нередко анодное растворение металлов осложняется вторичными явлениями. Так, образование на поверхности корродирующего металла фазовых или адсорбционных солевых или оксидных слоев приводит к пассивации анодного растворения, которая проявляется в ослаблении зависимости его скорости от потенциала, в достижении определенной плотности тока растворения, а иногда и в изменении типа зависимости.

### Тесты №3

1. Как называется «...процесс самопроизвольного разрушения металлических материалов вследствие электрохимического взаимодействия их с окружающей электролитически проводящей средой, при которой ионизация атомов металла и восстановление окислительного компонента коррозионной среды протекают не в одном акте, и их скорости зависят от величины электродного потенциала корродирующего металла»  
а) газовая коррозия ; б) химическая коррозия; в) электрохимическая коррозия ; г) коррозия в неэлектролитах.
2. Как называется процесс восстановления ионов  $H^+$  при электрохимической коррозии?  
а) анодное окисление; б) водородная деполяризация; в) кислородная деполяризация; г) катодная поляризация.
3. Как называется процесс восстановления молекул кислорода при электрохимической коррозии?  
а) анодное окисление; б) водородная деполяризация; в) кислородная деполяризация; г) катодная поляризация.
4. Какой процесс происходит на анодных участках при электрохимической коррозии?  
а)  $Me - n\bar{e} \rightarrow Me^{n+}$ ; б)  $H^+ + \bar{e} \leftrightarrow \frac{1}{2} H_2$ ;  
в)  $O_2 + 4\bar{e} + 2H_2O \leftrightarrow 4OH^-$ ; г)  $H_2O + \bar{e} = \frac{1}{2}H_2 + OH^-$ .
5. Какой процесс происходит при водородной деполяризации в кислой среде при электрохимической коррозии?  
а)  $Me - n\bar{e} \rightarrow Me^{n+}$ ; б)  $H^+ + \bar{e} \leftrightarrow \frac{1}{2} H_2$ ;  
в)  $O_2 + 4\bar{e} + 2H_2O \leftrightarrow 4OH^-$ ; г)  $H_2O + \bar{e} = \frac{1}{2}H_2 + OH^-$ .
6. Какой процесс происходит при водородной деполяризации в нейтральной или щелочной среде при электрохимической коррозии?  
а)  $Me - n\bar{e} \rightarrow Me^{n+}$ ; б)  $H^+ + \bar{e} \leftrightarrow \frac{1}{2} H_2$ ;  
в)  $O_2 + 4\bar{e} + 2H_2O \leftrightarrow 4OH^-$ ; г)  $H_2O + \bar{e} = \frac{1}{2}H_2 + OH^-$ .
7. Какой процесс происходит при кислородной деполяризации в нейтральной или щелочной среде при электрохимической коррозии?  
а)  $Me - n\bar{e} \rightarrow Me^{n+}$ ; б)  $H^+ + \bar{e} \leftrightarrow \frac{1}{2} H_2$ ;  
в)  $O_2 + 4\bar{e} + 2H_2O \leftrightarrow 4OH^-$ ; г)  $H_2O + \bar{e} = \frac{1}{2}H_2 + OH^-$ .
8. Как рассчитать значение равновесного потенциала водородного электрода в зависимости от среды?  
а)  $\varphi_{H^+/H_2}^0 = -0,059pH$ ; б)  $\varphi_{H^+/H_2}^0 = 0,059pH$ ;  
в)  $\varphi_{H^+/H_2}^0 = 1,23 - 0,059 pH$ ; г)  $\varphi_{H^+/H_2}^0 = 1,23 + 0,059 pH$ .
9. Как рассчитать значение равновесного потенциала кислородного электрода в зависимости от среды?  
а)  $\varphi_{O_2/OH^-}^0 = -0,059pH$ ; б)  $\varphi_{O_2/OH^-}^0 = 0,059pH$ ;  
в)  $\varphi_{O_2/OH^-}^0 = 1,23 - 0,059 pH$ ; г)  $\varphi_{O_2/OH^-}^0 = 1,23 + 0,059 pH$ .
10. С какой деполяризацией возможна коррозия железа в кислой среде?  
а) кислородной; б) водородной; в) не корродирует; г) возможна как кислородная так и водородная деполяризации .
11. С какой деполяризацией возможна коррозия железа в щелочной среде?  
а) кислородной; б) водородной; в) не корродирует; г) возможна как кислородная так и водородная деполяризации .
12. С какой деполяризацией возможна коррозия меди в кислой среде?  
а) кислородной; б) водородной; в) не корродирует; г) возможна как кислородная так и водородная деполяризации .
13. С какой деполяризацией возможна коррозия меди в щелочной среде?

- а) кислородной; б)водородной; в) не корродирует; г)возможна как кислородная так и водородная деполяризации .
14. С какой деполяризацией возможна коррозия серебра в кислой среде?  
а) кислородной; б)водородной; в) не корродирует; г)возможна как кислородная так и водородная деполяризации .
15. С какой деполяризацией возможна коррозия золота в щелочной среде?  
а) кислородной; б)водородной; в) не корродирует; г)возможна как кислородная так и водородная деполяризации .
16. Как называется потенциал металлического электрода, при котором анодный процесс осуществляется несколькими различными ионами и при этом равенство анодных и катодных токов осуществляемых катионами металла не сохраняется  $I_{MeA} > I_{MeK}$ .  
а)необратимый; б)равновесный; в)обратимый;г)диффузионный.
17. Как называется потенциал металлического электрода, при котором анодный процесс осуществляется только одним сортом ионов металла и при этом равенство анодных и катодных токов осуществляемых катионами металла сохраняется  $I_{MeA} = I_{MeK}$ .  
а)необратимый; б)равновесный; в)стационарный; г)диффузионный.
18. Какой потенциал металлического электрода не возможно вычислить по уравнению Нернста?  
а)необратимый; б)равновесный; в)обратимый; г)диффузионный.
19. Как называется смещение (сдвиг) потенциала электрода от его равновесного значения при прохождении через границу раздела фаз тока данной плотности  
а) катодная поляризация ; б) анодная поляризация;  
в) электродная поляризация; г) водородная деполяризация.
20. Как изменяется величина потенциала катода при поляризации?:  
а) смещается в направлении положительных значений;  
б) смещается в направлении отрицательных значений;  
в) не смещается; г) равен 0.
21. Как изменяется величина потенциала анода при поляризации?:  
а) смещается в направлении положительных значений;  
б) смещается в направлении отрицательных значений;  
в) не смещается; г) равен 0
22. При каких условиях термодинамически возможна электрохимическая коррозия?  
а)  $\varphi_k < \varphi_a$  б)  $\varphi_k > \varphi_a$  в)  $\varphi_k = \varphi_a$  г)  $\varphi_k < 0$
23. Что такое анодная поляризация?  
а) смещение потенциала от его равновесного значения в отрицательную сторону;  
б) смещение потенциала от его равновесного значения в положительную сторону;  
в) изменение величины тока; г) изменение массы образца.
24. Что такое катодная поляризация?  
а) смещение потенциала от его равновесного значения в отрицательную сторону;  
б) смещение потенциала от его равновесного значения в положительную сторону;  
в) изменение величины тока; г) изменение массы образца.
25. Замедленность какой стадии приводит к возникновению концентрационной поляризации?  
а) диффузионной стадии; б) стадии разряда-ионизации ; в) стадии образования вторичных продуктов; г) стадии распада продуктов коррозии.
25. Замедленность какой стадии приводит к возникновению перенапряжения ионизации?  
а) диффузионной стадии; б) стадии разряда-ионизации ; в) стадии образования вторичных продуктов; г) стадии распада продуктов коррозии.
26. Явление поляризации электродов (анодное и катодное перенапряжение) приводит к ...  
а) уменьшению скорости коррозии ; б) увеличению скорости коррозии; в) быстрому растворению металла; г) быстрому восстановлению металла.
- 27.Какая из приведенных реакций является анодной?



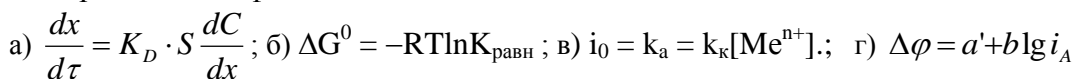
28. С какой деполяризацией протекает атмосферная коррозия железа?

а) с концентрационной; б) с диффузионной; в) с кислородной; г) с водородной.

29. Какое эмпирическое уравнение характеризует зависимость перенапряжения водорода от логарифма плотности тока?

а) уравнение Нернста; б) уравнение Тафеля; в) уравнение Планка; г) уравнение Шредингера.

30. Уравнение Тафеля может быть записано в виде:



31. Уравнение Тафеля устанавливает зависимость ....

а) скорости образования защитной пленки от концентрации кислорода у поверхности металла;

б) значения равновесного потенциала от температуры и концентрации ионов металла;

в) перенапряжения от логарифма плотности тока; г) неравновесного потенциала от перенапряжения.

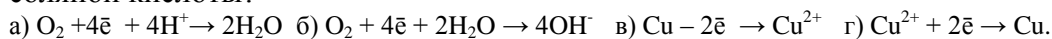
32. Что обозначает величина  $b$  в уравнении Тафеля?

а) скорость диффузии окислителя; б) значение перенапряжения; в) при увеличении плотности тока в 10 раз потенциал электрода изменится на значение  $b$ ; г) при изменении потенциала электрода в 10 раз плотность тока изменится на величину  $b$ .

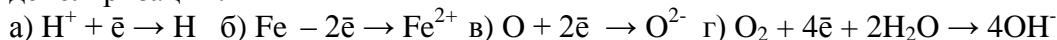
33. Как называют графическую зависимость потенциала электрода от плотности тока?

а) поляризационная кривая; б) диффузионная кривая; в) тафелевый наклон; г) кинетическая кривая.

34. Какая катодная реакция протекает при коррозии меди в аэрированном растворе соляной кислоты?



35. Какая из приведенных реакций является катодной реакцией кислородной деполяризации?



36. Чему равен потенциал цинка в 0,001 М растворе  $\text{ZnSO}_4$  ( $\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0,76\text{В}$ )?

а) +0,76 В б) -0,76 В в) -0,85 В г) +0,85 В

37. Какое эмпирическое уравнение характеризует зависимость перенапряжения водорода от логарифма плотности тока?

а) уравнение Нернста; б) уравнение Тафеля; в) уравнение Планка; г) уравнение Шредингера

38. С какой деполяризацией корродирует медь?

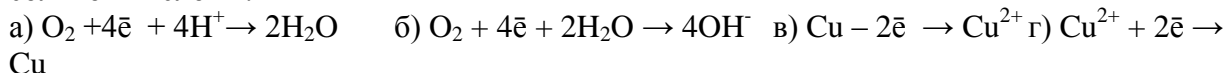
а) с водородной; б) с водородной и кислородной; в) с кислородной; г) с концентрационной;

39. Что позволяют определить коррозионные диаграммы?

а) контролирующий фактор процесса коррозии; б) массу прокорродировавшего металла

в) время коррозии; г) глубину коррозионного поражения

40. Какая катодная реакция протекает при коррозии меди в аэрированном растворе соляной кислоты?



41. Как называются графические зависимости состояния системы «металл – вода» в координатах «электродный потенциал – рН»

а) поляризационные кривые б) кривые перенапряжения в) поляризационные диаграммы.

г) диаграммы Пурбэ.

42. Диаграммы Пурбэ коррозионной стойкости в системе «металл – вода» устанавливают зависимость между:

а) электродного потенциала от рН среды;

б) значением равновесного потенциала от температуры и концентрации ионов металла;

в) перенапряжения от логарифма плотности тока; г) неравновесного потенциала от перенапряжения