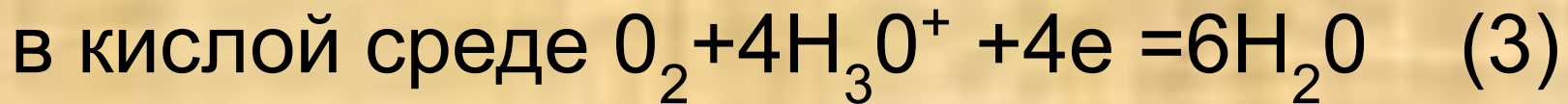
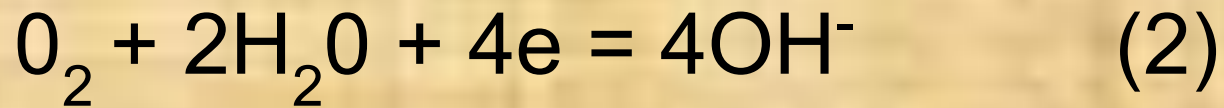
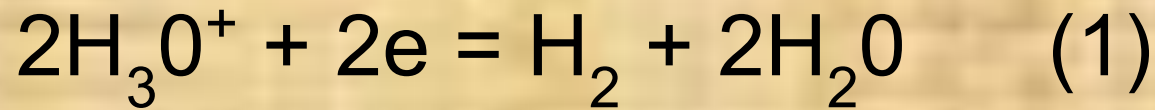


КАТОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ КОРРОЗИИ МЕТАЛЛА

Лекция 4

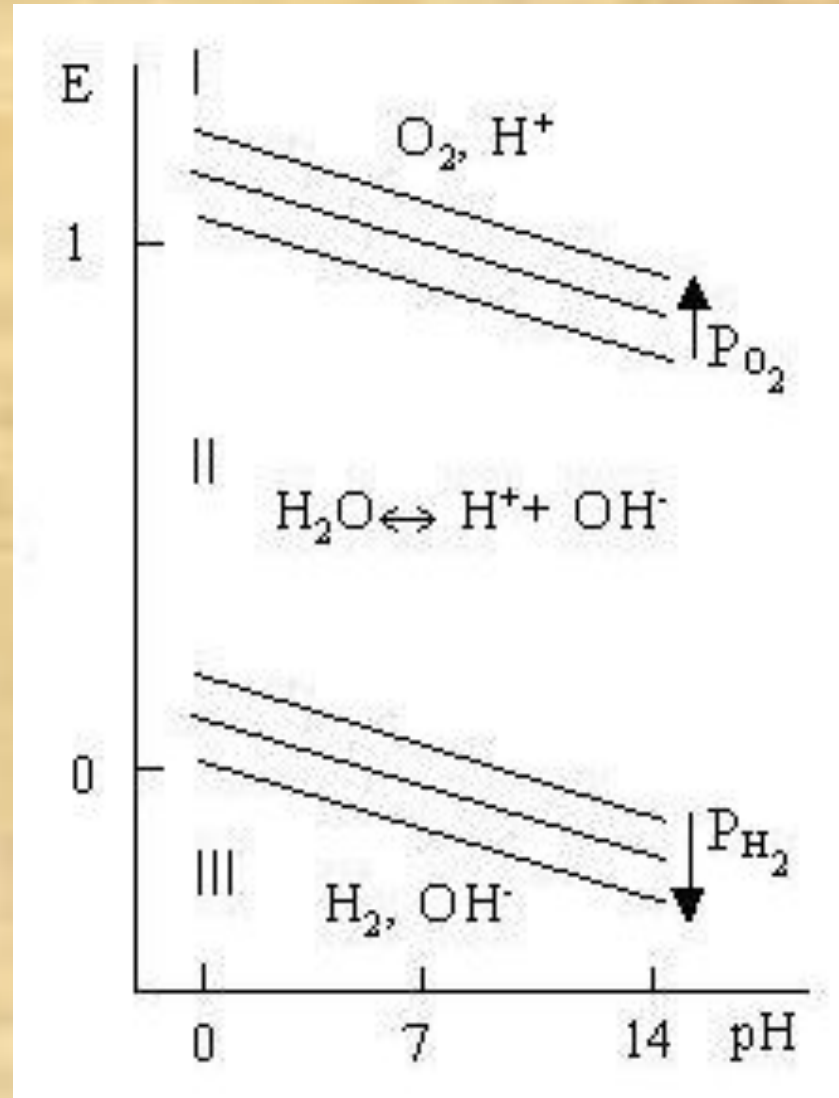
Наиболее часто встречающимися окислителями являются O_2 , а в кислых средах H_3O^+ -ионы. Поскольку равновесные потенциалы водородного (1) и кислородного (2),(3) электродов зависят от рН, термодинамическую оценку возможности протекания реакций можно рассмотреть с помощью диаграммы Пурбе E-рН для воды .



$$\begin{aligned} {}_pE_{\text{H}^+/\text{H}_2} &= RT/2F \ln([\text{H}^+]^2 / P_{\text{H}_2}) = \\ &= -0,029 \lg P_{\text{H}_2} - 0,058 \text{ pH} \end{aligned} \quad (4)$$

$$\begin{aligned} {}_pE_{\text{O}_2/\text{OH}^-} &= {}_pE^0 + RT/4F \ln(P_{\text{O}_2} / [\text{OH}^-]^4) = \\ &= 1,23 + 0,014 \lg P_{\text{O}_2} - 0,058 \text{ pH} \end{aligned} \quad (5)$$

Диаграмма Пурбе



На диаграмме, разделенной линиями $pE=f(pH)$ имеются области термодинамической устойчивости O_2 , H_2 , а также воды, диссоциирующей на H^+ и OH^- . В соответствии с этим, в области I должно происходить электролитическое выделение O_2 и растворение H_2 , в области II - растворение O_2 и H_2 и в области III - выделение H_2 и растворение O_2 .

Если E_p металла находится в области I, он не может корродировать ни с водородной, ни с кислородной деполяризацией, а для коррозии нужен более сильный окислитель; в области II металл корродирует только с кислородной деполяризацией и в области III - со смешанной кислородно-водородной деполяризацией.

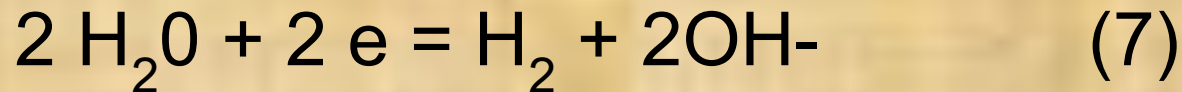
Поляризационные кривые

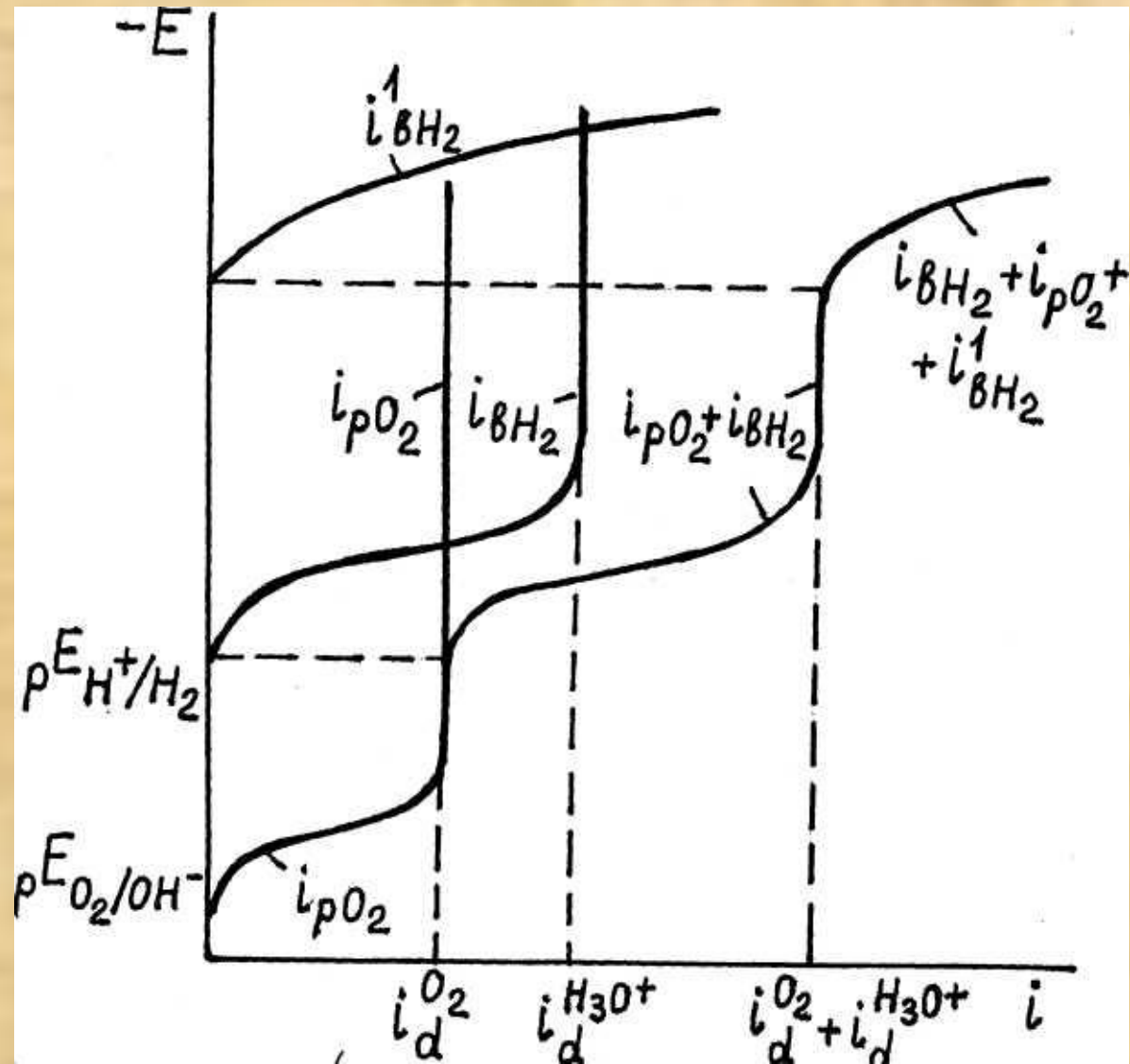
Скорость катодных реакций зависит от E по кинетическому уравнению:

$$E = E_{Ox/R} - (a + b \lg i_{BR}) + b \lg(1 - i_{BR} / i_d^{ox}) \quad (6)$$

где b - const. Парциальные кривые выделения H_2 и растворения O_2 , а также суммарная кривая смешанной кислородно-водородной деполяризации для сред, близких к нейтральным, представлены на рис. Кривая $E - i_{H_2}^1$ характеризует

кинетику выделения водорода из воды:





Этот процесс протекает, когда при $i_d^{H_3O^+}$ поверхностная концентрация H_3O^+ равна 0. Поэтому равновесный бестоковый потенциал для этой системы не реализуется.

В кислых средах $i_d^{H_3O^+}$ не достигается и выделения водорода из молекул воды не происходит.

Хотя ионизация O_2 заторможена ($i^o_{O_2/OH^-} = 10^{-5} - 10^{-7} \text{ А} \cdot \text{М}^{-2}$),

Кислородная деполяризация обычно протекает в области предельного диффузионного тока из-за низкой растворимости O_2 , малого D , а также отсутствия миграции и дополнительной конвекции. Кривые на рис. даны в предположении применимости ПНЭР. Но при совместном протекании кислородной и водородной деполяризации выделяющиеся пузырьки водорода за счет принудительной конвекции уменьшают толщину диффузионного слоя, но обескислороживают электролит, а прилипшие к электроду пузырьки экранируют его поверхность.

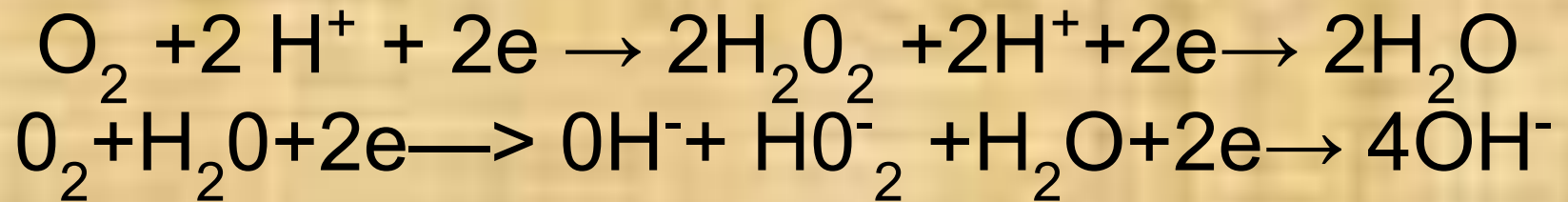
В первые промежутки времени i_{dO_2} несколько растёт за счёт первого фактора, который является наиболее быстродействующим, а затем практически возвращается к исходному значению за счёт компенсации указанных, эффектов.

Катодные ПК могут быть получены с помощью поляризационных $E = f(i)$ и коррозионных $E_{кор} = f(j)$ измерений. Во втором случае такая зависимость информативна только при $j = i_d$ и осложнена химическим взаимодействием M с O_2 , образованием оксида и изменением за счёт этого i_d .

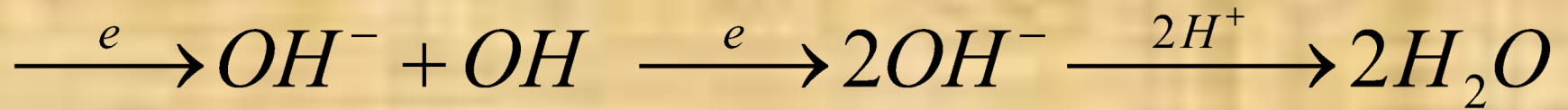
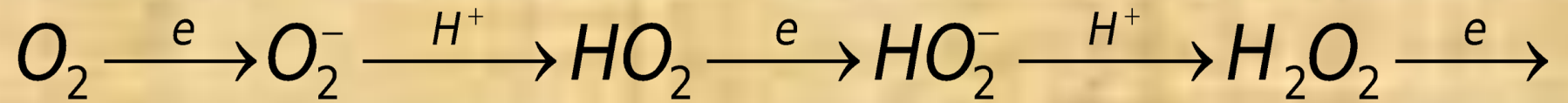
В кинетической области перенапряжение катодных реакций непосредственно зависит от природы M .

Механизм кислородной деполяризации

Суммарные процессы кислородной деполяризации) можно разбить на две двухэлектронные стадии:



или виде одноэлектронных стадий с присоединением протонов:



Этот маршрут процесса доказывается появлением в растворе H_2O_2 .

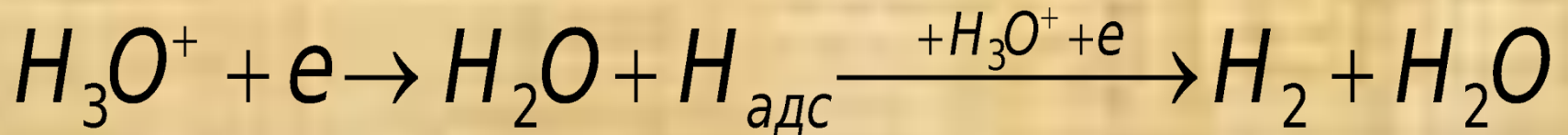
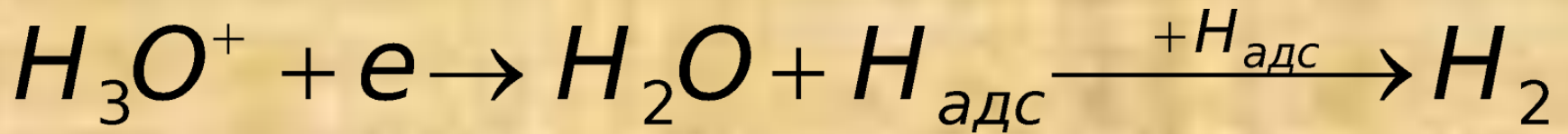
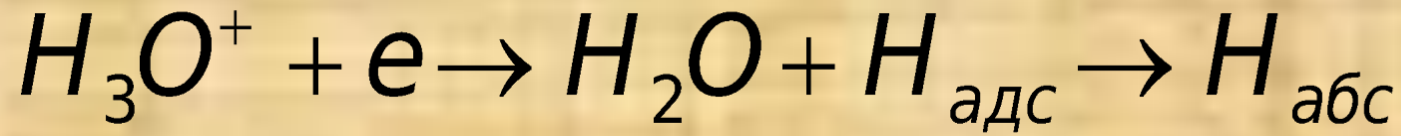
При интенсивном перемешивании раствора или под очень тонкими пленками электролита замедленной может быть стадия присоединения первого электрона и кинетическое уравнение имеет вид:

$$\vec{i}_{O_2} = K[O_2] \exp[-\alpha F (E - \Psi_1) / (RT)]$$

Кинетика и механизмы водородной деполяризации

Водородная деполяризация в кислых средах протекает с электрохимическим или реакционным перенапряжением.

Активационные стадии включают разряд донора протона и удаление адсорбированных Н-атомов при молизации за счет реакций рекомбинации (2) или электрохимической десорбции (3), либо путем абсорбции (1) диффузии Н-атомов в М.



Природа М оказывает существенное влияние на η_H , например, на ртути и платине равно соответственно $7 \cdot 10^{-9}$ А/м² и 20 А/м². По Антропову, выделение водорода протекает по маршруту разряд-рекомбинация и все М делятся по величине и природе η_H на 3 группы:

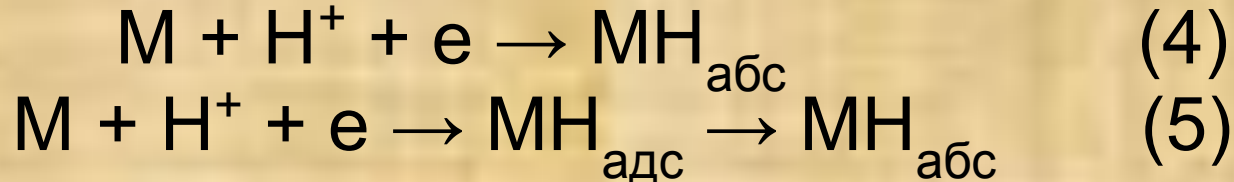
- М группы ртути имеют низкую энергию адсорбции Н-атомов, замедленную стадию разряда и высокое η_H ;
- М группы платины имеют высокую энергию адсорбции Н-атомов, замедленную стадию рекомбинации и низкое η_H ;
- М группы железа занимают промежуточное положение.

По другим представлениям, такой маршрут и механизм имеют только анодно активированные платиновые М. В остальных случаях выделение водорода идёт по маршруту разряд-электрохимическая десорбция с замедленной первой стадией для М группы ртути и , возможно, железа и с замедленной второй стадией для М, хорошо адсорбирующих водород (W, Mo, Nb и Ta).

При замедленных стадиях разряда, электрохимической десорбции и рекомбинации (молизации) выделение водорода при $\eta_H > 120 \text{ мВ}$ описывается прямой. В первых двух случаях $b_K = 2,3RT/(0,5F) = 116 \text{ мВ}$, а в третьем $b_K = 2,3RT/2F = 28 \text{ мВ}$ ($0,5 = \alpha$ - коэффициент переноса, 2 – число атомов H, рекомбинирующих в молекулу). Скорость разряда пропорциональна доли свободной от $\text{H}_{\text{адс}}$ поверхности $(1 - \Theta_H)$, а рекомбинации – доле занятой поверхности Θ_H .

Наводороживание и водородная хрупкость

Наводороживание М (абсорбция водорода М) в результате кислотной коррозии и катодной электрохимической защиты, особенно при перезащите. С учётом межионного расстояния в кристаллической решётке М (10^{-10} м), Н может проникать в М в виде протонов ($r_{\text{H}^+} = 10^{-15}$ м) и реакция (4) конкурирует со стадией разряда или в виде Н-атомов ($r_{\text{H}} = 4 \cdot 10^{-11}$ м) и реакция (5) конкурирует с электрохимической десорбцией (3)



основные теории водородной хрупкости

Теория давления молекулярного водорода в коллекторах ("ловушках") базируется на представлении о проникновении H или H⁺ во внутреннюю полость с последующей молизацией. Молекулы H₂ из-за значительных геометрических размеров не могут покинуть полость, в результате чего повышается давление газа, возникают и развиваются пузыри и трещины. Эта теория описывает необратимую хрупкость низкопрочных сталей при абсорбции значительного количества водорода.

Теория декогезии металла под действием растворенного Н или теория максимальных трехосных напряжений относится к хрупкости высокопрочных сталей при малой абсорбции водорода. Н диффундирует в места концентрации упругих растягивающих напряжений и снижает силы взаимного притяжения ионов металла в кристаллической решетке. Накопление дислокаций и зарождение трещины обычно происходит на границе упругой и пластической деформации.

Существенную роль играют *неметаллические* (оксидные) включения, которые являются центрами зарождения внутренних водородных трещин, возникающих на структурных дефектах - ловушках Н по достижении его критической концентрации.