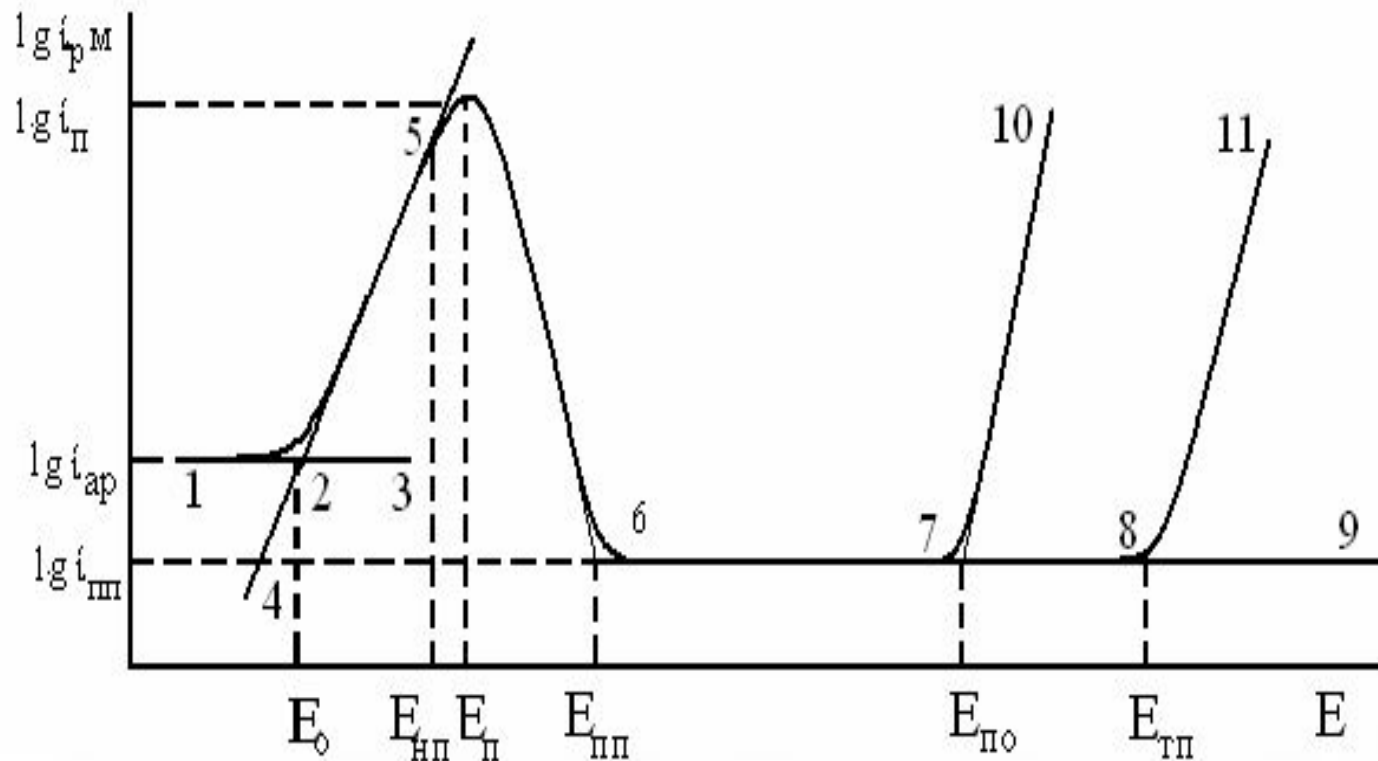


Анодные процессы при коррозии металлов

Лекция 7

Полная анодная поляризационная кривая



- аномального растворения (1, 2, 3),
- электрохимического активного растворения (4, 2, 5),
- пассивации (5, 6),
- пассивного состояния (6, 7, 8, 9)
- выход из пассивного состояния по механизмам локальной депассивации (питтингообразования) (7, 10)
- по механизму транспассивации (8, 11).

Указанные области при изменении состава раствора, сплава и температуры могут частично исчезать. При снижении pH и увеличении $[Cl^-]$ пассивная область сокращается; увеличение температуры расширяет участок аномального растворения; уменьшение содержания хрома в легированной стали снижает активное растворение, сокращает пассивную область, увеличивает E_p , E_{pp} , i_p и i_{pp} и устраняет транспассивацию.

Способы получения полной кривой

1. С помощью потенциостата
2. Измерение последовательно
меняющихся j при варьировании $E_{кор}$ за
счет введения в раствор (или растворы)
различных Ox и увеличения $[Ox]$. Чем
более эффективен Ox (больше $\rho E_{Ox/R}$,
 $i_{Ox/R}$ и меньше b_k) тем более
положителен $E_{кор}$.

Активное растворение

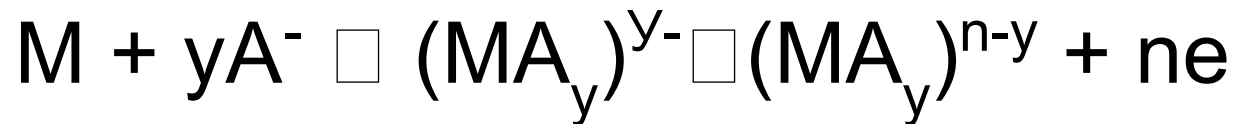
Растворение металла - с т а д и й н ы й процесс, идет с образованием низковалентных частиц. Наряду с электрохимическими стадиями протекают химические, хемосорбция компонентов раствора (растворителя и анионов) обычно предшествует стадии переноса заряда. Реакции протекают по механизму комплексообразования.

При АР анодная поляризация может быть вызвана замедленностью ионизации или диффузии. Причина концентрационной поляризации - накопление M^{2+} в приэлектродном слое, замедленный подход к поверхности комплексообразователя или образование на ней пленки нерастворимых продуктов. Могут реализоваться *области предельного анодного тока или даже кривые типа представленной на рис. с максимумом $i_{рм}$* , если пленка с ростом E или времени повышает защитные свойства (солевой пассивация). *Заторможенность фазового превращения*, т.е. разрушения твердой фазы проявляется преимущественно в большей скорости растворения электрода на углах и ребрах.

Влияние анионов

Изменяют строение ДЭС и образуют с ионами металла поверхностные комплексы и в объеме раствора.

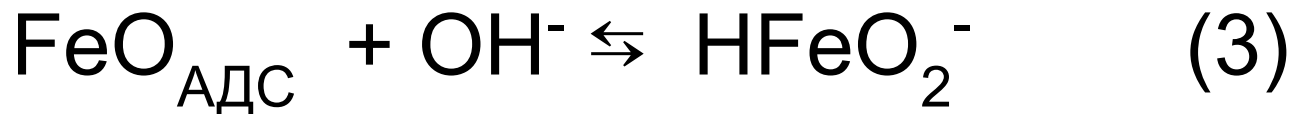
Ионизация M протекает по стадиям:



В зависимости от соотношения прочностей связей **M-M**, **M-A** и **A-растворитель** анионы могут стимулировать или ингибировать растворение.

Если прочность связи М-А и А-растворитель выше, чем М-М, анионы ускоряют процесс. Если связь М-М и М-А прочнее, чем А-растворитель, анионы тормозят процесс. При прочности связи А-растворитель выше, чем М-А анионы почти не влияют на растворение.

Примером процессов, протекающих по стадийному механизму с образованием промежуточных комплексов низковалентных частиц, является растворение Fe, скорость которого обычно растет с pH, а тафелев коэффициент $b_a = 2,3RT/(\beta nF)$ не может быть вычислен с использованием истинного коэффициента переноса $\beta = 0,5$. Для щелочных растворов предложен следующий механизм:



Для неравновесной стадии (2) скорость ионизации железа определяется по уравнению:

$$i_{\text{Fe}} = k[\text{FeOH}_{\text{АДС}}][\text{OH}^-]\exp[\beta FE/(RT)] \quad (5)$$

Для равновесной стадии (1):

$$E = pE_o + RT/F \ln [\text{FeOH}_{\text{АДС}}]/[\text{OH}^-] \quad (6)$$

Откуда следует:

$$[\text{FeOH}_{\text{АДС}}] = \kappa_2 [\text{OH}^-] \exp[FE/(RT)] \quad (7)$$

Полученное при подстановке (7) в (5)
кинетическое уравнение

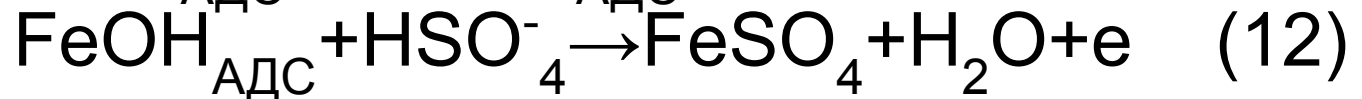
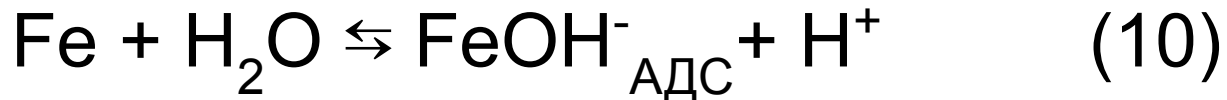
$$i_{\text{Fe}} = \kappa [\text{OH}^-]^2 \exp[(1+\beta)FE/(RT)] \quad (8)$$

дает правильный порядок реакции по OH^- -ионам $(\delta \lg i / \delta \text{pH})_E = 2$ и тафелев коэффициент $(\delta E / \delta \lg i_{Fe})_{\text{pH}} = 2,3RT / \alpha F = 40 \text{ mV}$. Кажущийся коэффициент переноса для стадийных процессов ($\alpha = 1 + \beta$) в общем случае определяется с помощью выражения:

$$= (n - m) / v - L\beta \quad (9)$$

где n -общее число электронов в процессе, m - число быстрых одноэлектронных последующих стадий, v - число переносов электрона в лимитирующей стадии (обычно $v=1$), L - число электронов в лимитирующей стадии.

Механизм растворения Fe в кислых сульфатных средах:



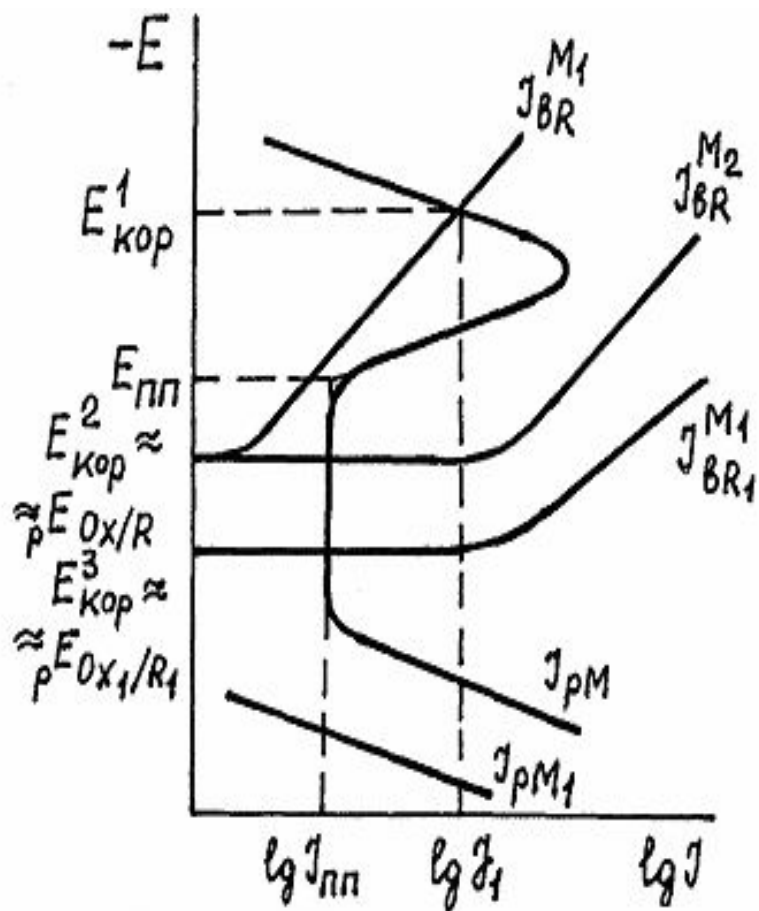
Кинетическое уравнение имеет вид:

$$i_{\text{Fe}} = k[\text{HSO}_4^-][\text{OH}^-] \exp[(2 - \alpha)FE/(RT)] \quad (13)$$

$$\alpha = (2 - 0)/1 - \beta = 2 - \beta.$$

П а с с и в а ц и я и п а с с и в н о е с о с т о я н и е

Резкое снижение i_{pM} при увеличении E за счет его взаимодействия с компонентами раствора называется пассивацией. Металл M_1 можно запассивировать при помощи АП от потенциостата или импульсами тока до $E > E_{pp}$, а также путем «химической» или самопассивации (рис. 2) модифицируя поверхность введением металла M_2 с более низким η катодной реакции ($i_{BR}^{M_2}$ или вводя в раствор более сильный Ох $i_{BR_1}^{M_1}$), или увеличивая $[Ox]$.



Необходимо, чтобы потенциал M находился в пассивной области:

$$E_{\text{пп}} < E(E_{\text{кор}}) < E_{\text{тп}}(E_{\text{по}}) \quad (14)$$

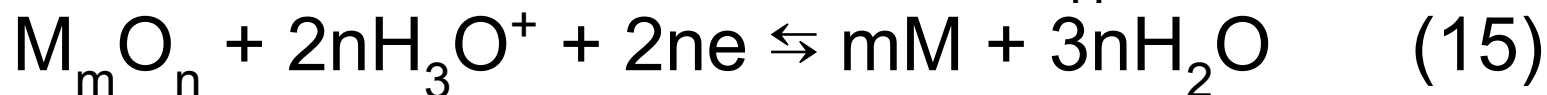
Для «химической» пассивации необходимо соблюдение дополнительных условий:

$$i_{\text{п}} < i_{\text{BR}} \text{ при } E_{\text{п}} \text{ и}$$

$${}_p E_{\text{Ox/R}} > E_{\text{пп}}$$

Пленочная теория пассивации

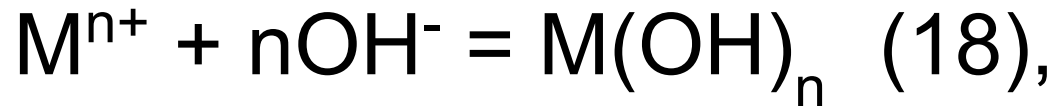
Снижение i_{pM} обусловлено образованием на поверхности металла фазы оксида, обладающей электронной и слабой ионной проводимостью и являющейся энергетическим и механическим барьером. Для оксидного электрода равновесие имеет вид (15) или (16), а равновесный потенциал описывается уравнением (17), которое характеризует зависимость E_{Π} от pH.



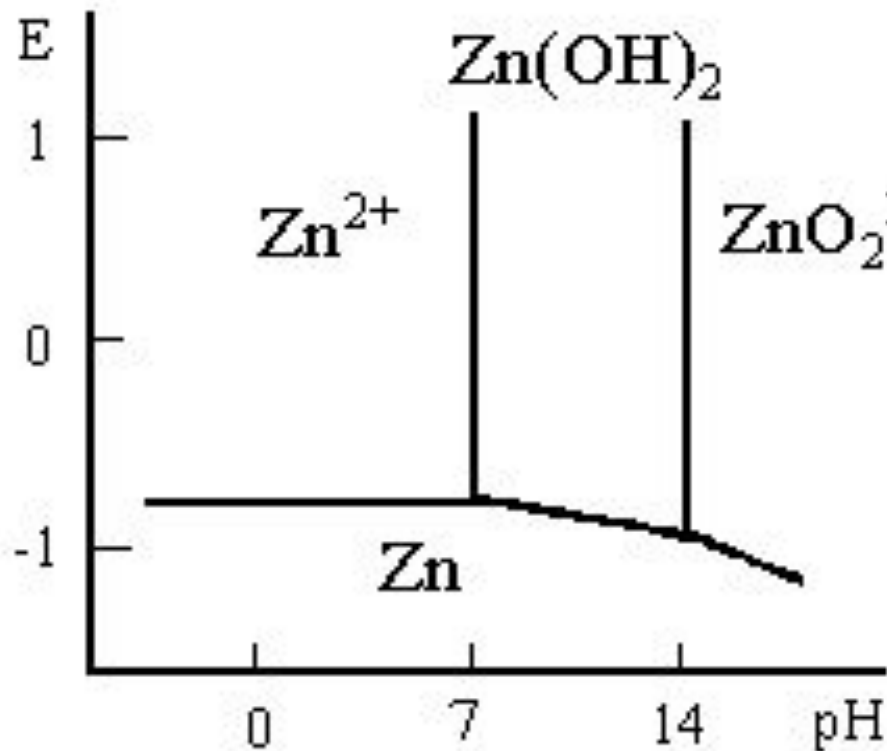
$$E_p = E^0 - 0,058 \cdot pH \quad (17)$$

Слабая зависимость $i_{пп}$ от E объясняется компенсацией двух эффектов: ростом $i_{рМ}$ с E и повышением защитной способности пленки при увеличении E за счет ее утолщения и уплотнения. Наличие оксидных пленок доказано экспериментально, установлен их состав, а пассивные электроды моделируются оксидными, свидетельством чего является аналогичная (17) зависимость $E_{п}$ от pH . Масса пассивирующего оксида растет с E .

Для определения области пассивного состояния металлов в первом приближении используются диаграммы Пурбе $E - pH$. В таких системах реализуется электрохимические равновесия, которым отвечают горизонтальные линии независимости ${}_p E_{M^{n+}}$ от pH , электрохимические равновесия типа (15), (16), где ${}_p E$ зависит от pH (наклонные линии), а также химические равновесия:



где равновесный pH не зависит от E (вертикальные линии).



На диаграмме имеются области (иммунности) металла (Zn), активного растворения (Zn^{2+} и ZnO_2^{2-}) и возможной пассивности ($Zn(OH)_2$), если пленка обладает достаточными защитными свойствами. Классические диаграммы Пурбе не учитывают изменения положения областей при наличии анионов-активаторов (Cl^- , SO_4^{2-} и др.), а также несовпадения значений $E_{нп}$ и $E_{пп}$ и вообще области активного растворения.

Формирование пленки начинается при E_p оксидного электрода, а область устойчивого пассивного состояния начинается при $E_{пп}$. Обычно на диаграммах E - pH между всеми областями имеется несколько параллельных прямых, отвечающих разным $[M^{n+}]$.

Адсорбционная теория

Пассивность обусловлена хемосорбцией компонентов раствора (O). Растворение металла тормозится за счет блокировки активных центров поверхности и изменения энергетического состояния поверхностных атомов, а также изменения строения ДЭС.

Слабая зависимость $i_{пп}$ от E является следствием компенсации 2-х факторов: увеличения $i_{рм}$ и количества адсорбированного пассиватора с ростом E . В согласии с этим при ступенчатом увеличении E значения $i_{рм}$ сначала резко растут, а затем плавно снижаются.

Теория подтверждается наличием пассивации при адсорбции кислорода в количестве менее монослоя и вытеснением предварительно адсорбированных частиц.

Адсорбцию можно рассматривать как первичный процесс при последующем образовании пленки. Иногда пассивация является следствием образования фазовых и двумерных слоев. Поэтому не следует противопоставлять фазовую и адсорбционно-электрохимическую теорию. В общем случае пассивность обеспечивается пленкой, в том числе воздушнообразованной и хемосорбированным кислородом, ингибитором или растворителем, который способен также электрополимеризоваться.

Транспассивация

Равномерное активное растворение металла, т.е. выход металла из пассивного состояния с ростом анодной поляризации.

С позиций фазовой теории: пленка нерастворимого оксида при низкой степени окисления металла (Cr_2O_3) с ростом E и увеличением степени окисления металла ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) растворяется.

По адсорбционной теории, с ростом E усиливается хемосорбция O , растёт число O -атомов, координирующих с ионом металла, ослабляются связи в решётке металла и образуются хорошо растворимые комплексы с M^{n+} в более высокой степени окисления.

Аномальное растворение

Аномальное

1. $I_{ар} \neq f(E)$
2. Скорость не зависит от природы и C неокислительных анионов (OH^- , SO_4^{2-} , Cl^- и д.р.)
3. Прямое ускорение процесса окислителями.
4. Положительный порядок реакции по H_3O^+ , который является Ox

Электрохимическое

1. $I_{эл} = f(E)$
2. Скорость зависит от природы и C неокислительных анионов
3. Окислители-катодные деполяризаторы не влияют на скорость растворения, но могут увеличивать j за счёт уменьшения $E_{кор}$
4. Отрицательный порядок реакции по H_3O^+ как следствие положительного порядка по OH^-

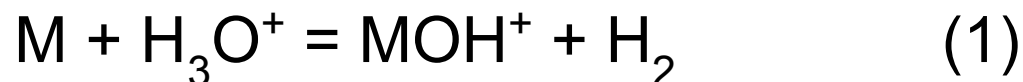
Трактовки аномального растворения

1. Процесс электрохимический, осложненный вторичными явлениями при катодной поляризации. Снижение i_{pM} при катодной поляризации компенсируется ростом рН католита за счёт протекания водородной или кислородной деполяризации или ускорение растворения с ростом E компенсируется снижением активности $Fe(OH)_{адс}$ за счёт повышения степени переноса заряда.

Считают также, что при катодной поляризации снижается энергия активации ионизации M за счёт энергии, освободившейся при разряде H_3O^+ .

2. Химический

Хемосорбция компонентов раствора на М создаёт предпосылку для непосредственного взаимодействия М с Ох в одном акте, например:



С позиции теории реорганизации растворителя протекание двух реакций окисления М и восстановления Ох (H_3O^+ в одном акте (1) может оказаться энергетически более выгодным.

Химический механизм рассматривается как частный случай электрохимического при протекании сопряжённых реакции в одном акте на одном участке поверхности.

3. Концепция химико-электрохимического растворения, по которой химическое (аномальное) и электрохимическое (активное) растворение протекают параллельно и $i_{pM} = i_{ap} + i_{ex}$. При $E < E_o$ $i_{ap} > i_{ex}$ и $i_{pM} = i_{ap}$, а при $E > E_o$ $i_{ex} > i_{ap}$ и $i_{pM} = i_{ex}$ (рис.). Вблизи $E_{кор}$ преобладают электрохимические процессы и величина j_{ex} , найденная из поляризационных кривых путём экстраполяции тафелевых участков на линию $E_{кор}$, правильно характеризуют коррозионную стойкость М.

