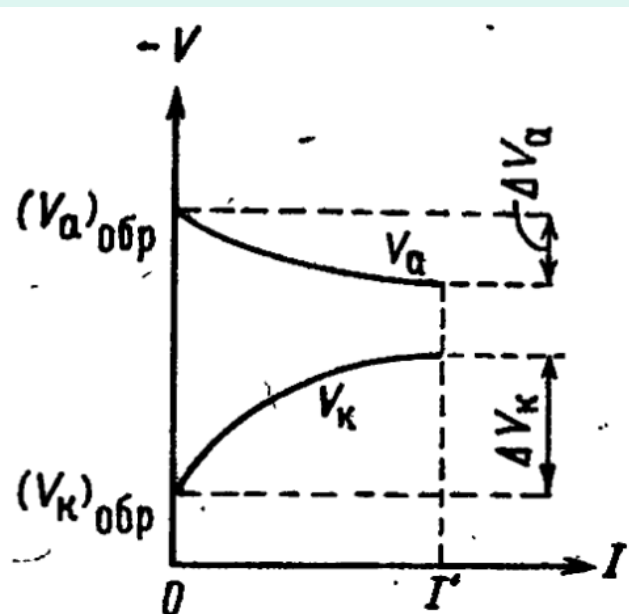


## 4.3 ПОЛЯРИЗАЦИЯ ЭЛЕКТРОДНЫХ ПРОЦЕССОВ

### 4.3.1 Поляризация электродов и ее причины

$$I' \neq \frac{(V_K)_{обр} - (V_A)_{обр}}{R}$$

$$I' = \frac{V_K - V_A}{R}$$



Изменения потенциалов анода и катода гальванического элемента с увеличением силы протекающего между ними тока

$$V_a = (V_a)_{обр} + \Delta V_a$$

$$V_k = (V_k)_{обр} - \Delta V_k$$

$V_a$  и  $V_k$  - эффективные потенциалы, установившиеся при данном значении тока

$\Delta V_a$  и  $\Delta V_k$  - смещение потенциалов анода и катода

Это изменение (сближение) потенциалов, приводящее к уменьшению силы тока - **поляризация.**

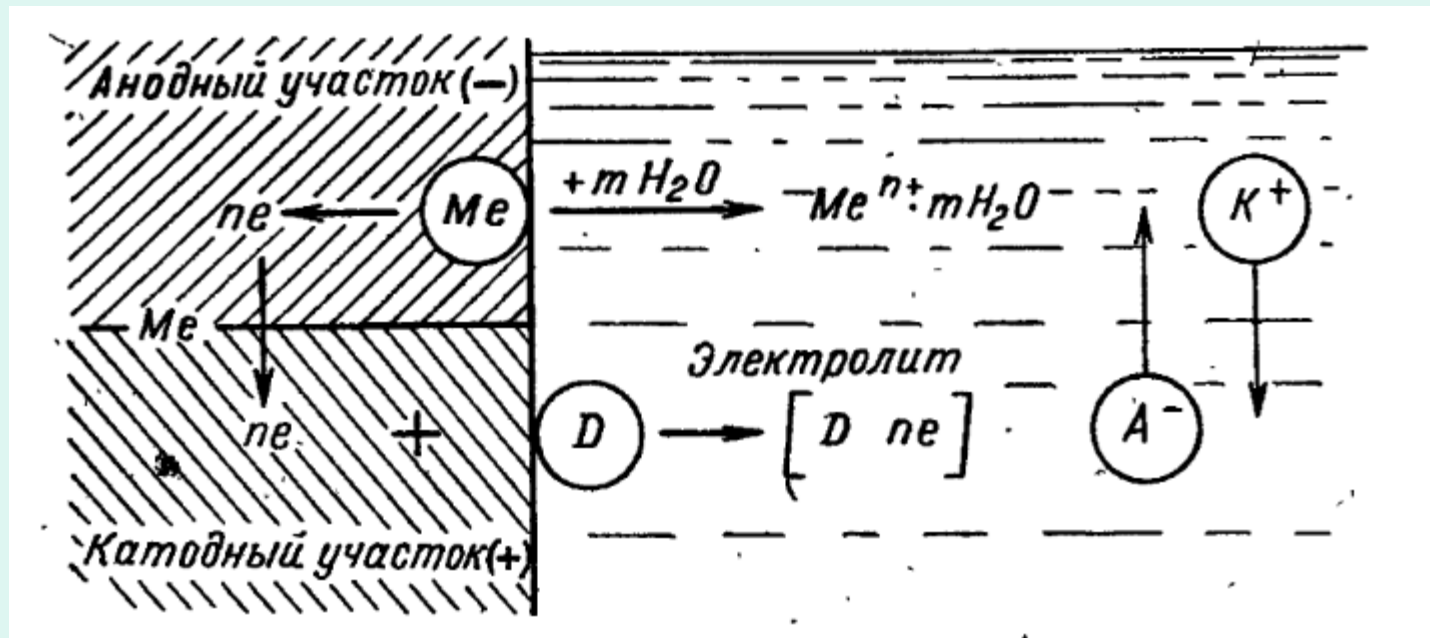


Схема ЭХК процесса

Поляризация является следствием отставания электродных процессов от перетока электронов в гальваническом элементе.

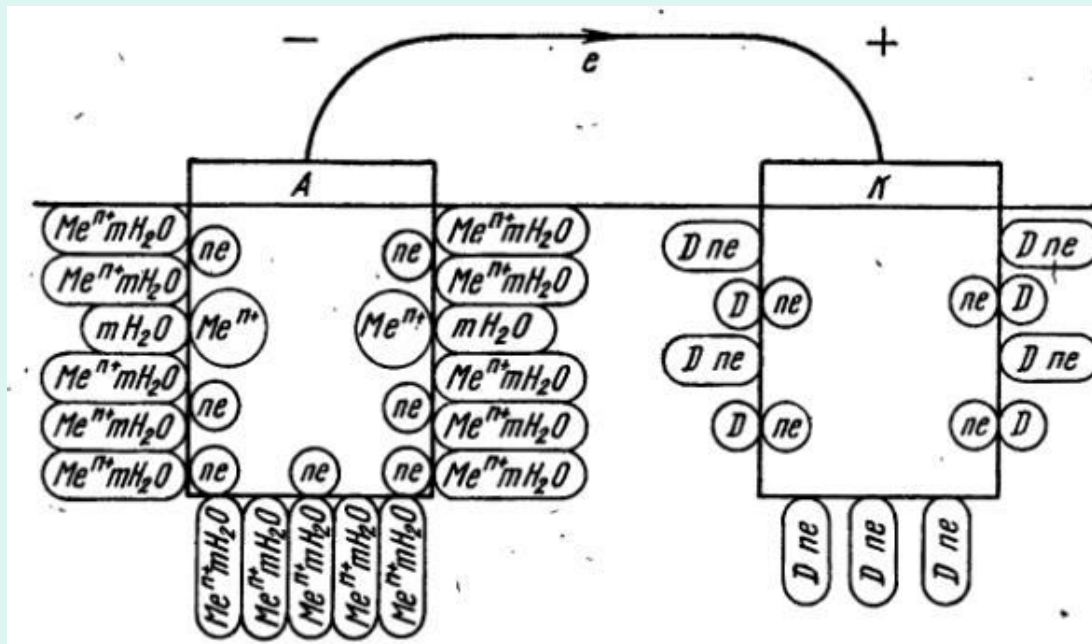


Схема анодной и катодной поляризации в гальваническом элементе

Скорость электрохимического коррозионного процесса

$$\text{Коррозионный ток Me} = \frac{\text{Движущая сила процесса}}{\text{Торможение процесса}} = \frac{\Delta G_T}{R + P} = \frac{E_{\text{обр}}}{R + P} = \frac{(V_{\text{к}})_{\text{обр}} - (V_{\text{а}})_{\text{обр}}}{R + P}$$

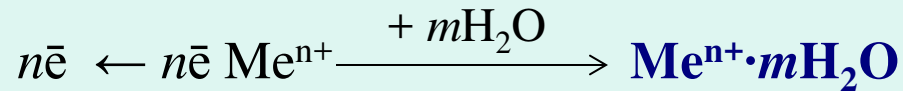
$R$  - омическое сопротивление корродирующей системы;

$P$  - поляризационное сопротивление системы (сопротивление протеканию электродных процессов).

### Причины анодной поляризации:

1. Замедленность анодной реакции коррозии металла

(перенапряжение ионизации металла)



2. Замедленность диффузии ионов металла от поверхности в объем раствора (концентрационная поляризация анода)

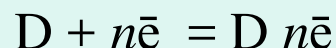
3. Возникновение анодной пассивности

Процессы, уменьшающие анодную поляризацию - деполяризационные процессы.

Вещества, осуществляющие эти процессы - анодные деполяризаторы ( $\text{NH}_3$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ).

### Причины катодной поляризации:

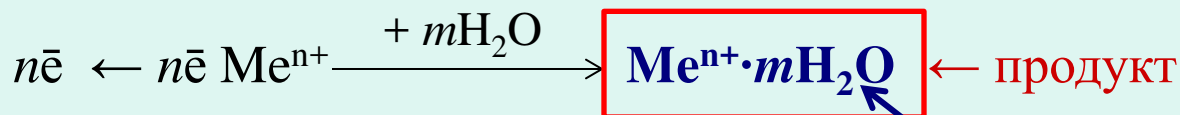
1. Замедленность катодной деполяризационной реакции  
(*перенапряжение реакции катодной деполяризации*)



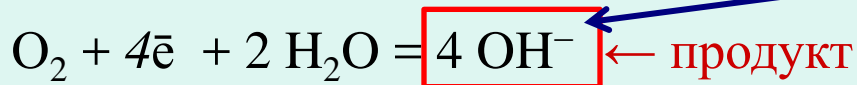
2. Замедленность диффузии деполяризатора из объема электролита к катодной поверхности или продукта катодной деполяризационной реакции в обратном направлении (*концентрационная поляризация катода*).

### 4.3.2 Вторичные процессы и продукты ЭХК металлов и их влияние на поляризацию

Анодная реакция ионизации металла



Катодная реакция ассимиляции  $\bar{e}$



Первичные  
продукты

Первичные  
процессы ЭХК

Вторичные процессы ЭХК – взаимодействие первичных продуктов друг с другом или электролитом и растворёнными в нём газами с образованием пленок – вторичных продуктов коррозии.

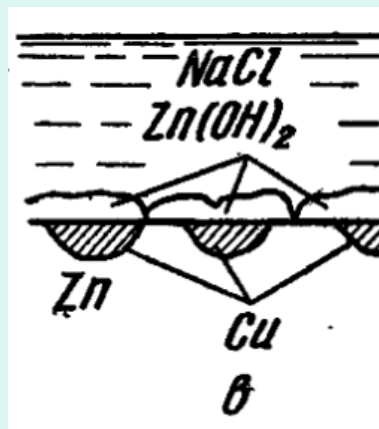
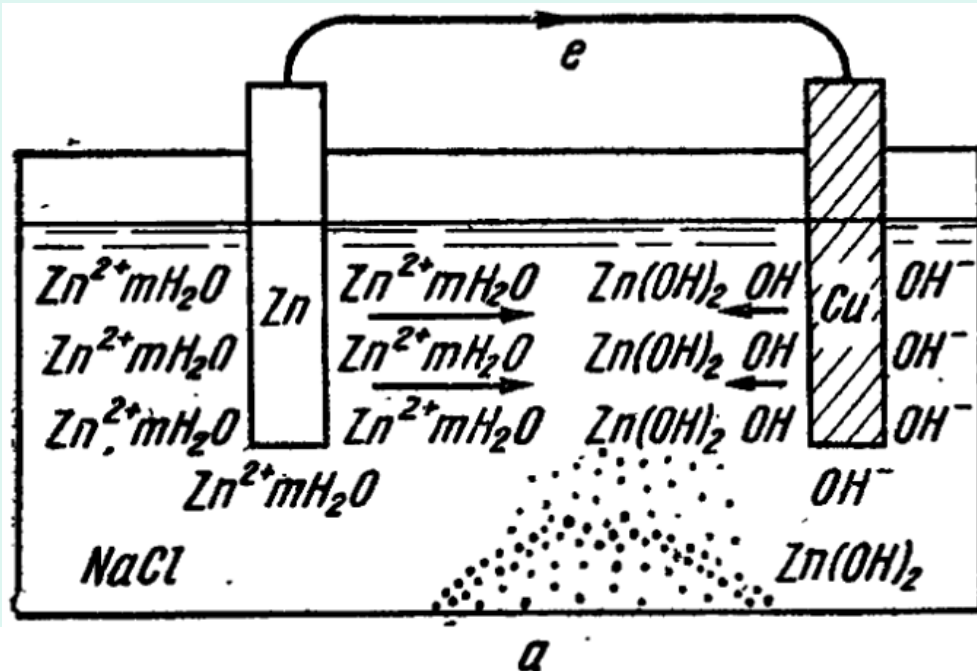
## Вторичные процессы ЭХК

Образование вторичного продукта коррозии Zn в водном растворе NaCl:

а — осадка  $Zn(OH)_2$  при работе гальванической пары Zn-Cu;

б — пленки  $Zn(OH)_2$  в месте контакта Zn-Cu и осадка;

в — пленки  $Zn(OH)_2$  при работе микропар Zn-Cu.



## 4.4 Анодный процесс электрохимической коррозии металлов

### Анодная реакция ионизации металла:

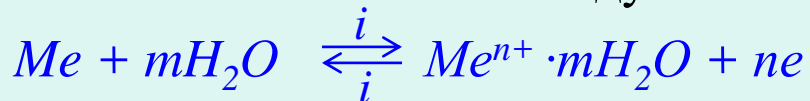
- По Нернсту (1890 г.):



- По Л.В. Писаржевскому, Н.А. Изгарышеву и др. (применительно к водным растворам):



- По А.Н. Фрумкину (теория необратимых (стационарных) электродных потенциалов металлов), электрохимическое саморастворение (коррозия) металла является результатом нарушения равновесного обмена катионами между металлом и раствором:



и протекает со скоростью  $i_a = \vec{i} - \overleftarrow{i}$ , которая в случаях, когда  $\vec{i} \gg \overleftarrow{i}$ , становится приближенно равной скорости частной анодной реакции, т. е.  $i_a \approx \vec{i}$ .



### Анодные реакции, протекающие с участием металла и водного раствора:

- $Me = Me^{n+}(\text{водн}) + ne;$
- $Me + nH_2O = Me(OH)_m(\text{T})\downarrow + nH^+ + ne;$
- $Me + nOH^- = Me(OH)_m(\text{T})\downarrow + ne;$
- $Me + nH_2O = MeO_n^{n-}(\text{водн}) + 2nH^+ + ne;$
- $Me + nOH^- = MeO_n^{n-}(\text{водн}) + nH^+ + ne.$

$Me^{n+}(\text{водн})$  и  $MeO_n^{n-}(\text{водн})$  – растворимые в воде катионы и соответственно оксианионы, ассоциированные с соответствующим числом молекул воды;

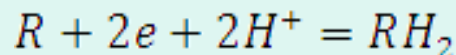
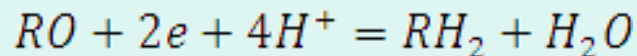
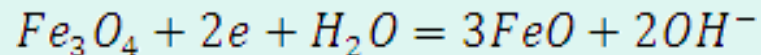
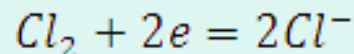
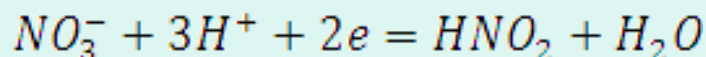
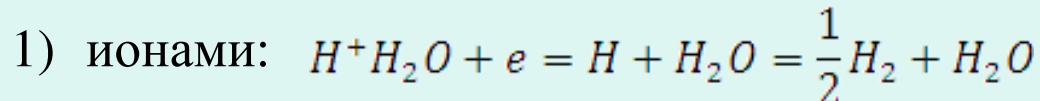
$Me(OH)_m(\text{T})$  — слабо растворимая твердая гидроокись, способная гидратироваться или терять молекулы воды с образованием мономерных или полимерных окислов или гидроокислов.

## 4.5 Катодные процессы электрохимической коррозии металлов

В зависимости от вида деполяризатора могут быть коррозионные процессы:

- 1) с кислородной деполяризацией (КД);
- 2) с водородной деполяризацией (ВД).

**Процесс катодной деполяризации ЭХК металлов может осуществляться:**



### 4.5.1 Коррозионные процессы с кислородной деполяризацией

Процессы коррозии металлов, в которых катодная деполяризация осуществляется растворенным в электролите кислородом по реакции

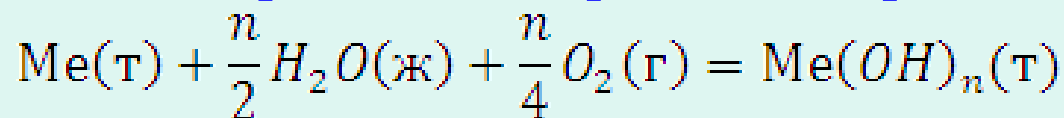


называют процессами коррозии металлов с кислородной деполяризацией (КД).

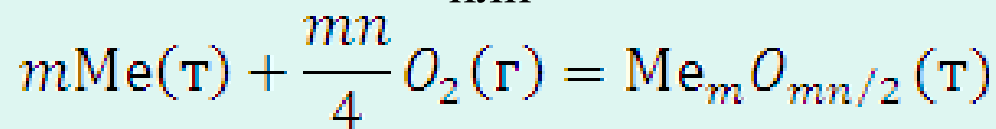
Самопроизвольное протекание процесса коррозии металла с КД возможно, если  $(V_{Me})_{обр} < (V_{O_2})_{обр}$ .

В электролитах, соприкасающихся с атмосферой с  $p_{O_2} = 0,21$  атм.

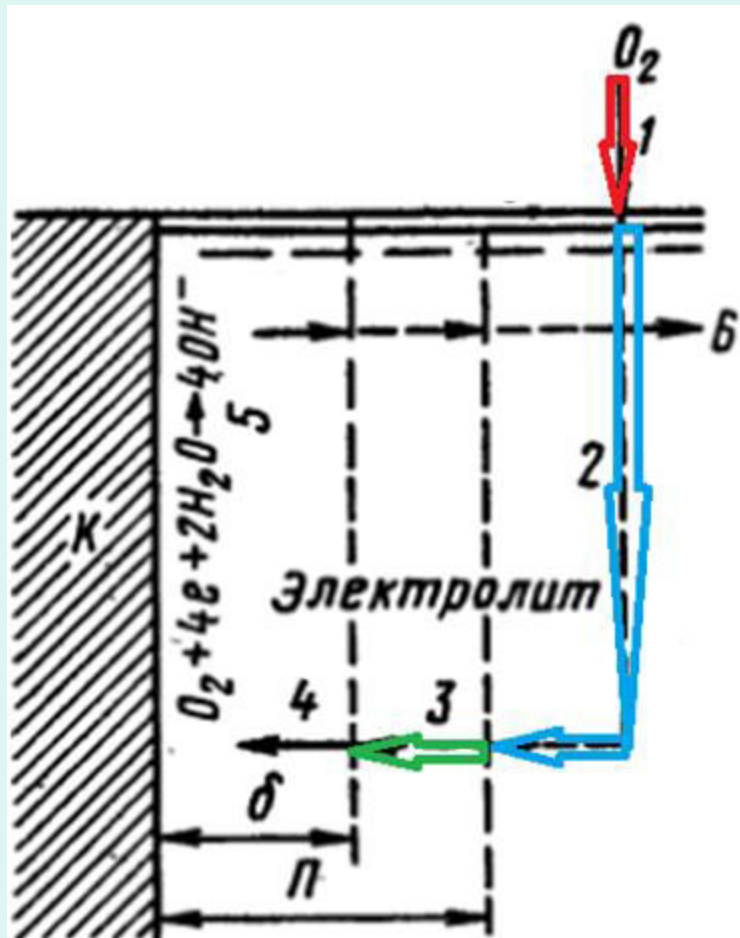
**Коррозионный процесс с КД протекает по реакциям:**



или



## Схема катодного процесса кислородной деполяризации:



1) растворение кислорода воздуха в электролите (прохождение  $O_2$  через поверхность раздела воздух-электролит);

2) перенос растворенного кислорода в объеме электролита в результате движения электролита, обусловленного естественной конвекцией или дополнительным перемешиванием;

3) перенос кислорода в части граничного слоя Прандтля толщиной  $\Pi - \delta$  в результате движения электролита, т.е. конвекции;

$\Pi$  - слой Прандтля;  $\delta$  - диффузионный слой;  $K$  – катодный участок поверхности корродирующего металла;  $v$  — скорость движения электролита;  $l$  - расстояние от 12 катодных участков; 1-6 стадии процесса

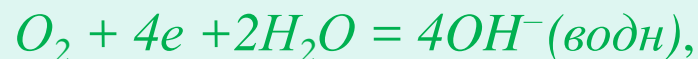
## Схема катодного процесса кислородной деполяризации:



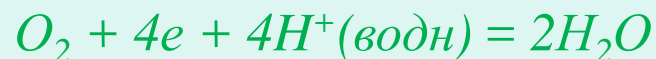
4) перенос кислорода в диффузионном слое электролита толщиной  $\delta$  или в пленке продуктов коррозии на металле к катодным участкам поверхности корродирующего металла;

5) ионизация кислорода:

а) в нейтральных и щелочных растворах



б) в кислых растворах



б) диффузия и конвективный перенос ионов  $OH^-$  от катодных участков поверхности корродирующего металла в глубь электролита.

$\lambda$  - слой Прандтля;  $\delta$  - диффузионный слой; K - катодный участок поверхности корродирующего металла;  $v$  — скорость движения электролита;  $l$  - расстояние от катодных участков; 1-6 стадии процесса



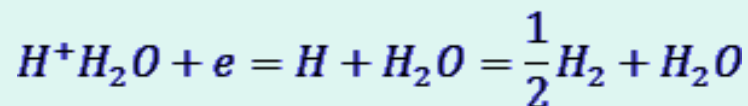
Наиболее затрудненными стадиями катодного процесса КД являются:

- в спокойных электролитах — **диффузия кислорода - 1 - 4;**
- при очень больших скоростях подвода  $O_2$  к корродирующему металлу (сильное перемешивание электролита или очень тонкая пленка электролита на поверхности металла) — **ионизация кислорода – 5;**
- соизмеримая заторможенность этих стадий.

$\Pi$  - слой Прандтля;  $\delta$  - диффузионный слой;  $K$  – катодный участок поверхности корродирующего металла;  $\nu$  — скорость движения электролита;  $l$  - расстояние от 14 катодных участков; 1-6 стадии процесса

## Коррозионные процессы с водородной деполяризацией

Процессы коррозии металлов, в которых катодная деполяризация осуществляется водородными ионами по реакции

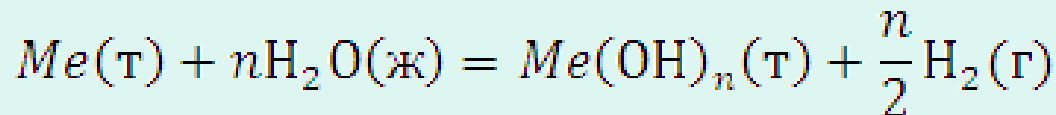


называют процессами коррозии металлов с **водородной деполяризацией (ВД)**.

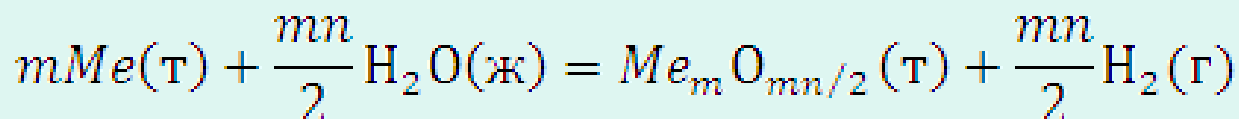
Самопроизвольное протекание процесса коррозии металла с ВД возможно, если  $(V_{Me})_{обр} < (V_{H_2})_{обр}$ .

В электролитах, соприкасающихся с атмосферой с  $p_{H_2} = 5 \cdot 10^{-7}$  атм.

**Коррозионный процесс с ВД протекает по реакциям:**



или



Коррозия металлов с ВД является термодинамически менее вероятным процессом, чем коррозия металлов с КД., т.к.  $(V_{H_2})_{обр} < (V_{O_2})_{обр}$ .

Коррозия металлов с преобладанием ВД имеет место:

- 1) при достаточной активности водородных ионов в растворе (# Fe, Zn и др. металлы в растворах  $H_2SO_4$  и  $HCl$ );
- 2) при очень отрицательном значении  $(V_{Me})_{обр}$  (# Mg в воде и растворах  $NaCl$ )
- 3) при очень низкой активности ионов  $a_{Me^{n+}}$  в электролите (# Pb, Sn и др. металлы в щелочных и Fe в сильнощелочных растворах).



## Схема катодного процесса водородной деполяризации

Стадии катодного процесса ВД в кислых средах:



1) диффузия и миграция гидратированных ионов водорода  $H^+ \cdot H_2O$  к катодным участкам поверхности корродирующего металла;

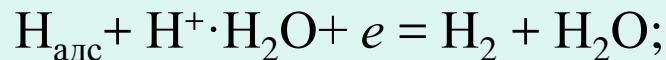
2) разряд водородных ионов:  $H^+ \cdot H_2O + e = H_{адс} + H_2O$

3) растворение и диффузия части  $H_{адс}$ -атомов в металле;

4) рекомбинация (молизация) водородных атомов:

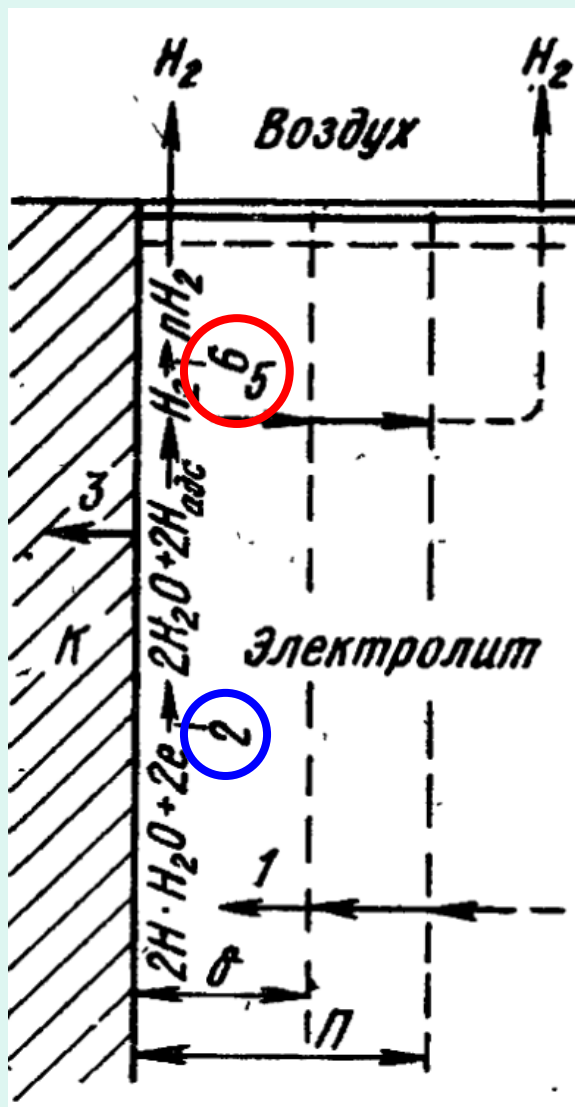


или электрохимическая десорбция:



5) диффузия и перенос конвекцией водорода от катодных участков в глубь раствора, а затем его диффузии в воздух;

6) образования и отрыва пузырька водорода от поверхности металла:  $H_2 + H_2 + H_2 + \dots = nH_2 \uparrow$ .



Процесса ВД затруднен, когда:

- Медленно протекают катодные процессы (скопление H<sup>+</sup> - перенапряжение водорода) - **2**;
- Затруднен отвод H<sub>2</sub> от поверхности металла – **5, 6**;

П - слой Прандтля; δ - диффузионный слой; К - катодный участок поверхности корродирующего металла; 1-6 - стадии процесса