

$$i_{eM} = \overset{\boxtimes}{i_{M^{n+}}} - \overset{\boxtimes}{i_M} \quad (7)$$

$$i_{pM} = \underset{\boxtimes}{i_M} - \underset{\boxtimes}{i_{M^{n+}}} \quad (8)$$

$$i_{eR} = \underset{\boxtimes}{i_{Ox}} - \underset{\boxtimes}{i_R} \quad (9)$$

$$i_{eOx} = \underset{\boxtimes}{i_R} - \underset{\boxtimes}{i_{Ox}} \quad (10)$$

Точки пересечения прямых $E-\lg i$ и $E-\lg i$ для каждой из двух ОВР (5) и (6) дают значения E_p и $\lg i$ обмена $i_0 = i = i$.

При E_p с учетом (7)-(10) $i_{вм} = i_{рм} = 0$ и $i_{вR} = i_{вОx} = 0$.
Суммарные ПК в координатах $E-\lg i$ имеют три участка:

- горизонтальный 0-1, когда $i \ll i_0$, электрод практически не поляризуется;
- кривая 1-2, когда при малой $\Delta E < 2,3RT/(\alpha nF)$ значения i_0 , и соизмеримы,
- тафелева прямая 2-3 при большой поляризации, когда $M^{n+} \gg M$ и $i_{вм} \approx M^{n+}$.

В $E-i$ участок 0-1 превращается в точку,

1-2 – в прямую и 2-3 – в эксп. зависимость.

В реальном коррозионном биэлектроде (M в растворе, содержащем M^{n+} , Ox и R) $E_{M^{n+}/M}$ и $E_{Ox/R}$ измерить не удастся, т.к. бестоковый потенциал является потенциалом коррозии $E_{кор}$.

Условие стационарности $E_{кор}$ имеет вид:

$$\overset{\nabla}{i}_{M^{n+}} + \overset{\nabla}{i}_{Ox} = \overset{\nabla}{i}_M + \overset{\nabla}{i}_R \quad (11)$$

С учетом (8) и (9) переходит в (12), $j \equiv i_{pM}$.

$$j \equiv i_{pM} = i_{BR} \quad (12)$$

Если $i_{pM} \neq i_{BR}$ нарушается электрический баланс и $E_{кор}$ становится нестационарным. Если $i_{pM} > i_{BR}$ $E_{кор}$ становится меньше стационарного, что приводит к снижению i_{pM} и росту i_{BR} во времени. В результате $E_{кор}$ увеличивается с t и стремится к стационарному. Если первоначальный нестационарный бестоковый потенциал нужно сделать стационарным, для этого нужно выдержать условие $i_{BR} > i_{pM}$, т.е. подать на электрод катодный ток плотностью i_k :

$$i_k = i_{BR} - i_{pM} \quad (13)$$

(13) - стационарность E при катодной поляризации биэлектрода. При анодной поляризации оно имеет вид:

$$i_a = i_{pM} - i_{BR} \quad (14)$$

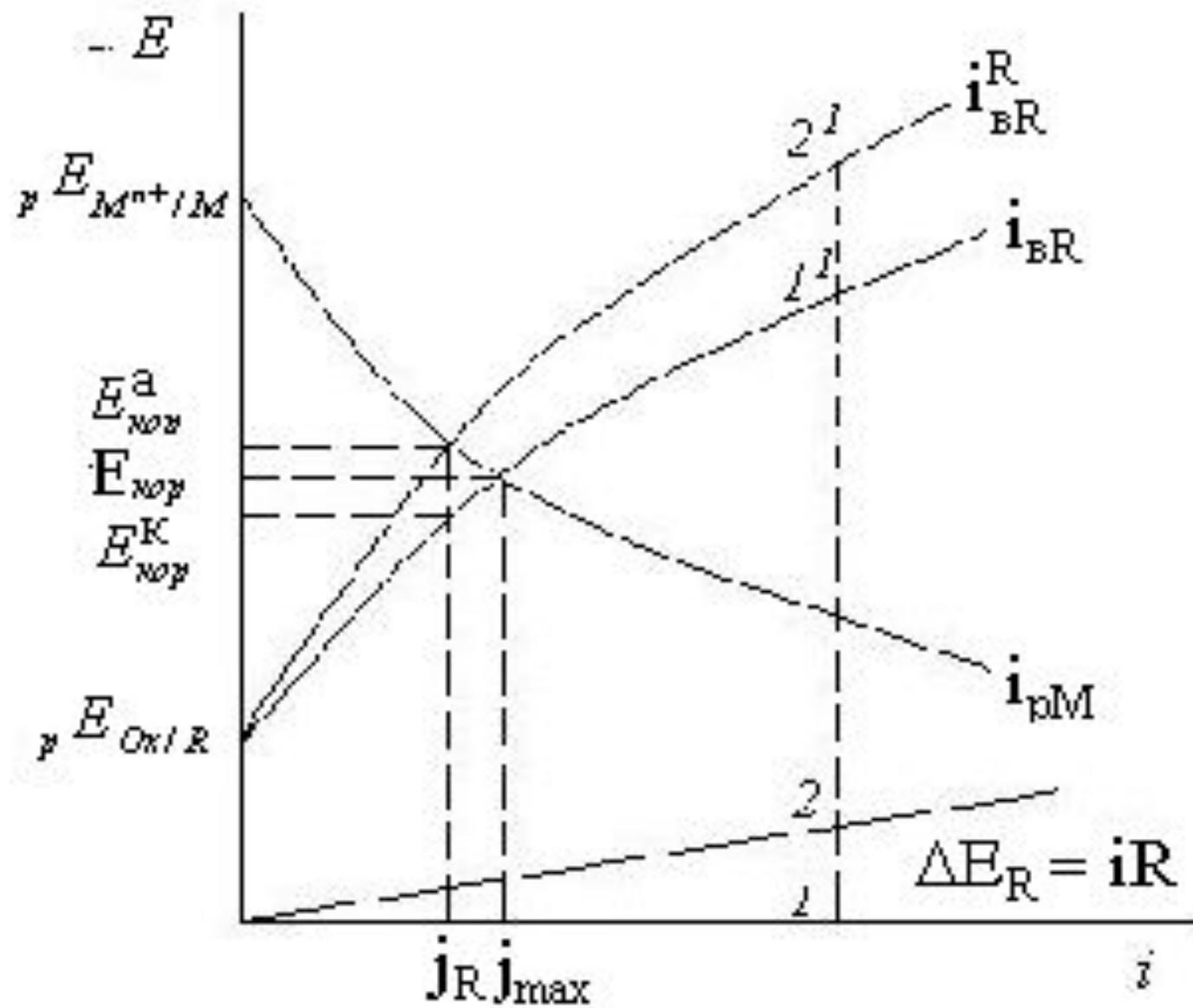
Если условия (12) и (13) не соблюдаются, потенциал под током не стационарен. Кривые $E-\lg i_k$ и $E-\lg i_a$ представлены на рис и имеют те же три характерных участка. Поскольку при катодной поляризации i_{pM} падает (при каждом смещении потенциала на $\Delta E_k = b_a$ на порядок), а i_{BR} растет на порядок при каждом $\Delta E_k = b_k$, кривая плотности катодного тока практически сливается с прямыми $E-\lg i_{BR}$ и $E-\lg i_{Ox}$. По этой же причине при $\Delta E_a > b_k$ (b_a) $i_a \approx i_{pM} \approx i_M$. В этом случае кривые $E-\lg i_{BR}$ и $E-\lg i_{pM}$ являются парциальными по отношению к суммарным $E-\lg i_a$ и $E-\lg i_k$.

Выход потоку

Выход потоку анодной реакции растворения металла представляет собой долю анодного тока, идущего на нее, или $VT_{pM} = i_{pM} / i_a$. При $E = E_{кор}$, когда $i_a = 0$, $VT_{pM} = \infty$. В интервале $E_{кор} < E < E_{Ox/R}$ с учетом (14) $VT_{pM} = 1 + i_{BR} / i_a > 1$ снижается с ростом анодной поляризации. При $E = E_{M^{n+}/M}$ $i_{BR} = 0$ и $VT_{pM} = 1$. При $E > E_{Ox/R}$ $i_a = i_{pM} + i_{VOx}$ и $VT_{pM} = 1 - i_{VOx} / i_a < 1$, но поскольку $i_{VOx} \ll i_{pM}$, $VT_{pM} \approx 1$. Т.О., VT_{pM} при анодной поляризации снижается. Аналогичным образом легко показать, что это же происходит и с VT_{BR} при катодной поляризации.

Если между катодным и анодным участками существует омическое падение напряжения. Графически уравнение закона Ома описывается прямой $\Delta E_R - i$ с угловым коэффициентом R . Поэтому поляризационные кривые представим в координатах $E - i$ и ограничимся наиболее важными для коррозионного биэлектрода $E - i_{pM}$ и $E - i_{BR}$ (рис.2). Если они построены без учета омического фактора, тогда точка их

пересечения дает один $E_{\text{кор}}$ и
максимальную скорость коррозии j_{max} .
Для учета омического фактора следует
перестроить одну из кривых (на рис.2
катодную), а именно при каждом i
добавить отрезок, равный
соответствующему ΔE_R (отрезки 1-2 и
1`-2` равны).



Виды контроля коррозии

При стационарном $E_{\text{кор}}$ растворение металла и катодная деполяризация являются сопряженными реакциями, изменение скорости одной достаточно для изменения j . Однако величина j более чувствительна к изменению скорости более затрудненного процесса. Степень затрудненности процесса характеризуется перенапряжением $\eta = E_{\text{кор}} - E_p$. η при данной i растет с увеличением удельной поляризуемости b и уменьшением i_0 . Чем ниже b и выше i_0 , тем устойчивее E_p .

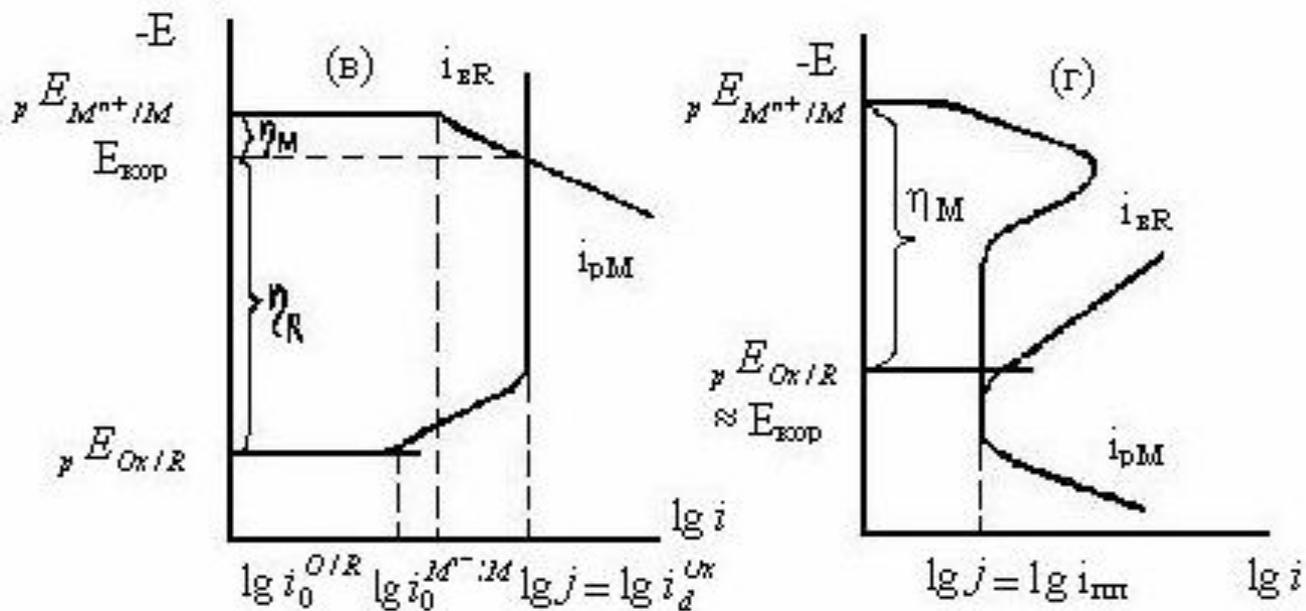
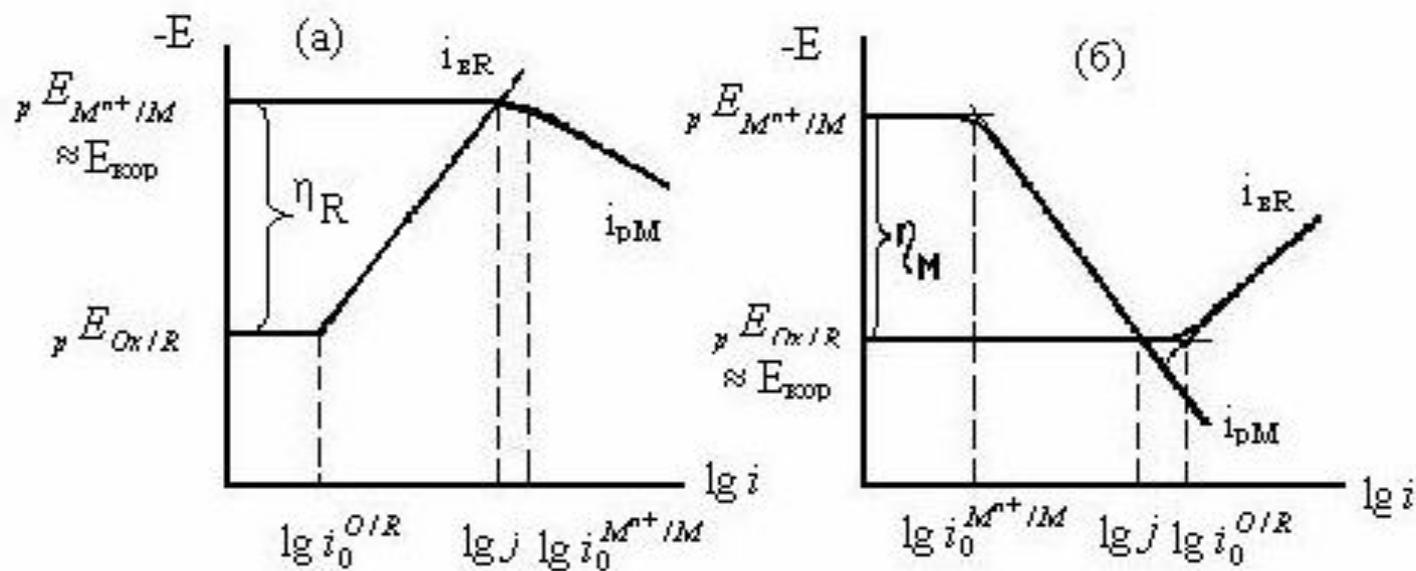


Рис. а,б иллюстрируют роль i_0 . Если , процесс протекает с катодным контролем (рис. а) и изменение только катодной кривой влияет на j , почти не меняя $E_{\text{кор}} \approx E_{\text{р}} E_{\text{M}^{n+}/\text{M}}$. Перенапряжение растворения металла $\eta_{\text{M}} \approx 0$. Обратный случай представлен на рис. б , где изменение j обусловлено влиянием различных факторов на анодный процесс, а перенапряжение выделения восстановителя $\eta_{\text{R}} \approx 0$. По первому варианту корродируют амальгамы щелочных металлов, а по второму – благородные металлы при низкой $[\text{M}^{n+}]$.

На рис. в,г показана роль крутизны поляризационных кривых. При $b_k \approx \infty$, что имеет место в области предельного тока диффузии O_x , величина j определяется, т.е. i_{BR} . Этот случай описывает коррозию сталей в морской и пресной воде, а также в грунте, которая протекает с кислородной деполяризацией. Для пассивирующихся металлов в пассивной области $b_a \approx \infty$ и коррозия лимитируется плотностью тока полной пассивации $i_{пп}$.

Сложные коррозионные системы

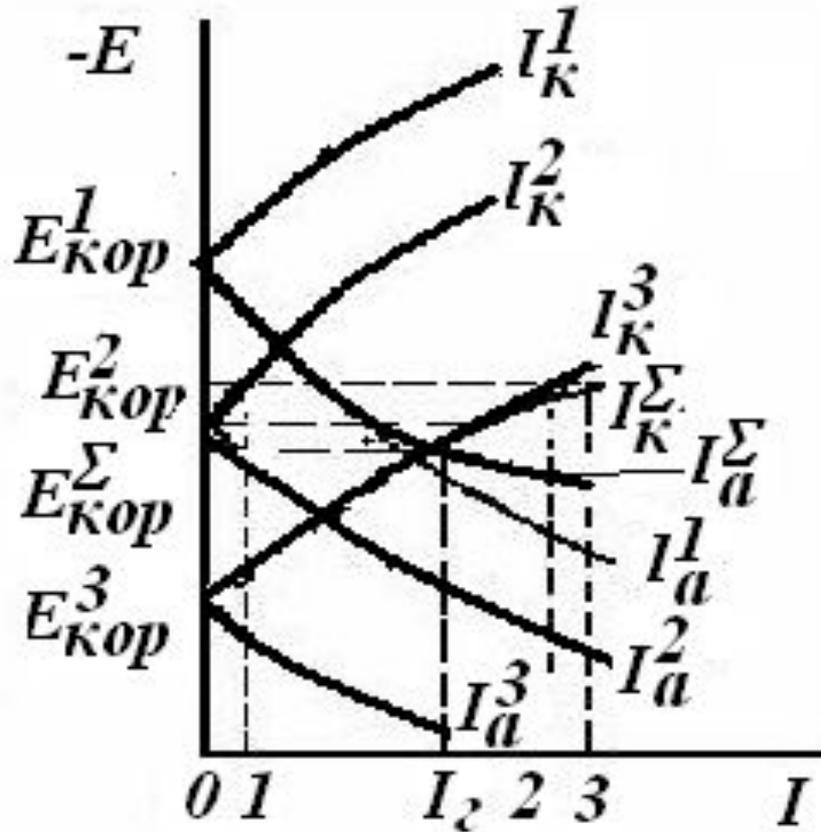
Короткозамкнутая система ($R \approx 0$), у которой поверхность всех металлов, находящихся в электрическом контакте, эквипотенциальна, т. е. устанавливается один стационарный потенциал $E_{кор}^{\Sigma}$.

Площади металлов различны, условие стационарности оперирует со значениями J , а не i .

$$\sum J_{pM} = \sum J_{вR} \quad ()$$

Это соотношение для нескольких M . или для суммарных $\sum J_a = \sum J_k \quad ()$

Суммарные кривые $E-J_a$, $E-J_k$



Кривая $E - J_K^\Sigma$ ($J_K^\Sigma = J_K^{M_1} + J_K^{M_2} + J_K^{M_3}$)
 (при заданном E) начинается от $E_{кор}^{M_3}$
 и до $E_{кор}^{M_2}$ совпадает с кривой $E - J_K^{M_3}$
 т.к. при этих E $J_K^{M_1} = J_K^{M_2} = 0$ При
 $E < E_{кор}$ нужно складывать $J_K^{M_3}$ и $J_K^{M_2}$
 Пример сложения при $E_1: J_K^\Sigma$ (отрезок
 0-3) $\neq J_K^{M_2}$ (0-2) $\neq J_K^{M_3}$ (0-1), при этом
 отрезки 2-3 и 0-1 равны. Аналогично
 строится кривая $E - J_a^\Sigma$

при $E_{кор}^{\Sigma}$ M_1 и M_2 являются анодами,
причем

$$J_a^{M_1} > J_a^{M_2}, \text{ а } M_3 \text{ – катод. При этом}$$
$$|J_a^{M_1} + J_a^{M_2}| = J_k^{M_3} = J_e$$

Эта диаграмма дает информацию о внешних токах, а не о скоростях электродных реакций J_{pM} и J_{vR} .

Используя J вместо i , получаем

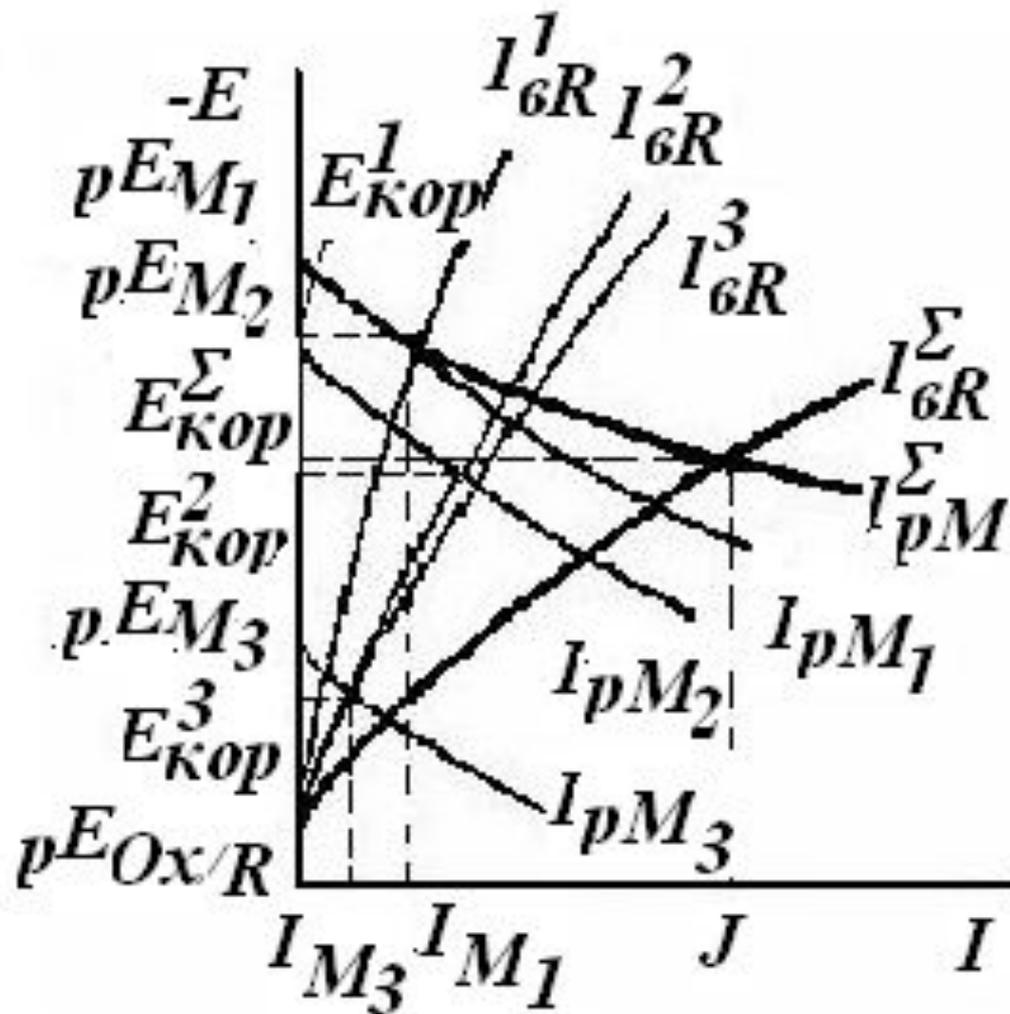
$$J_{pM} = J_a + J_{BR} \quad (1)$$

$$J_{BR} = J_k + J_{pM} \quad (2)$$

Полная скорость растворения M (J_{pM}) складывается из скорости анодного растворения (J_a) и саморастворения за счет параллельно протекающей катодной реакции (J_{BR}). Полная скорость выделения R (J_{BR}) больше скорости катодного выделения R (J_k) на величину скорости саморастворения без внешнего тока (J_{pM}). Т.к. $J_a < J_{pM}$ и $J_k < J_{BR}$, скорость гальванической коррозии J_c меньше реальной скорости коррозии $J = J_{pM} = J_{BR}$ при

$$E_{кор}^{\Sigma}$$

Парциальные кривые



Эти кривые идут от равновесного потенциала, а не от $E_{кор}$. Аналогично проводится суммирование.

Кривая начинается от наиболее отрицательного M . Все металлы корродируют в одной Red/Ox – системе, катодные кривые выходят из одной точки и при каждом E нужно складывать 3 тока. Точка пересечения полученных кривых дает $J > J_g$ и $E_{кор}^{\Sigma}$.

По данным рис. M_1 – анод, M_2 – слабый катод, а M_3 – более эффективный катод. Эта диаграмма дает также информацию об изменении устойчивости M в многоэлектродной системе по сравнению с чистым M .

Для чистого M_1 при $E_{кор}^{M_1}$ $J_{M_1} = J_{pM_1}$ меньше, чем J_{pM_1} при $E_{кор}^{\Sigma}$.

Следовательно, M_1 за счет электрического контакта с более положительными металлами увеличивает J_{pM_1} т.к. $E_{кор}^{\Sigma} > E_{кор}^{M_1}$ а скорость АР растет с E .

Для наиболее положительного M_3 скорость растворения при контакте с более отрицательным падает до 0, т.к. $E_{кор}^{\Sigma} < E_{M_3^{n3+}/M_3} < E_{кор}^{M_3}$.

У M_2 , где $E_{кор}^{M_2} \approx E_{кор}^{\Sigma}$, коррозионная стойкость практически не меняется.