

# Электрохимические процессы, сопровождающие коррозию металлов

Сопряжение процессов окисления металлов и восстановительных процессов

Коррозия в водных средах, с водородной и кислородной деполяризацией

Активное растворение и пассивация

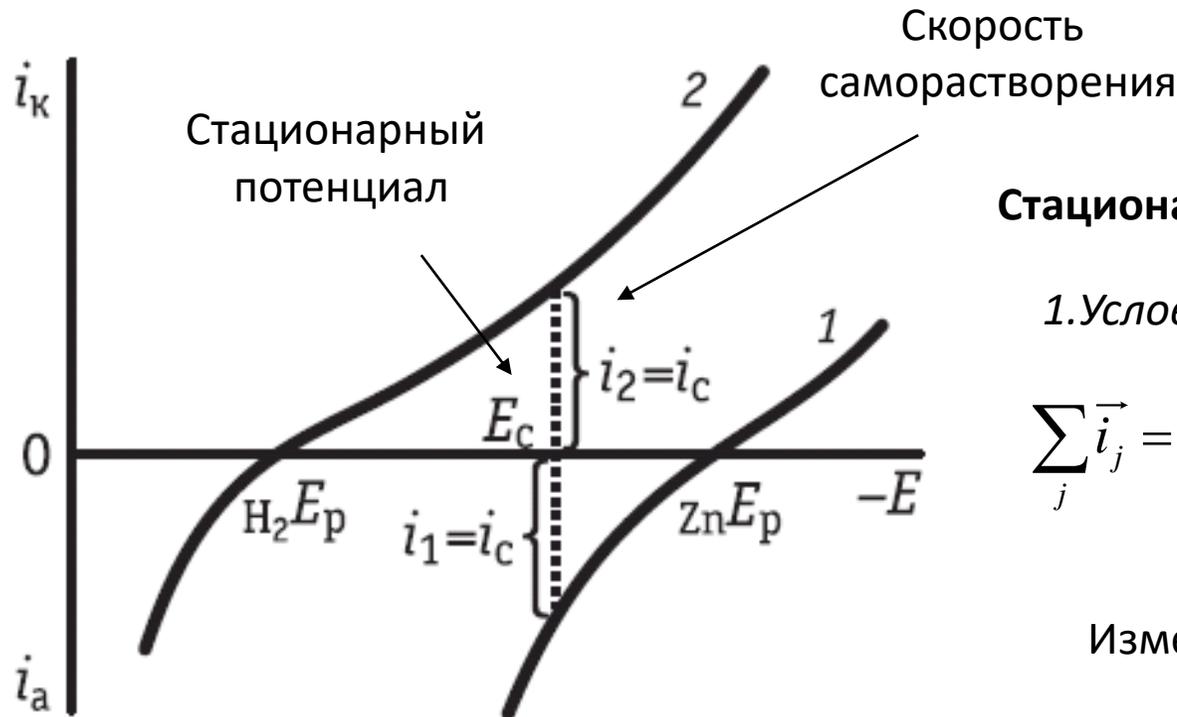
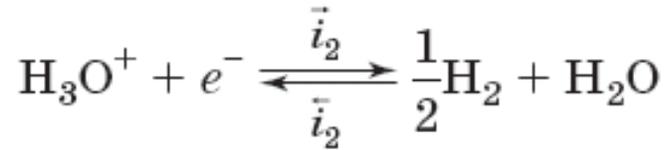
Принципы защиты от коррозии

Селективное растворение сплавов

«Сухие» неводные растворы

Технологии, основанные на растворении металлов: электрополировка, извлечение, размерная обработка

**Стационарный (бестоковый) потенциал металла  
(open circuit potential, OCP)**



**ПОТЕНЦИАЛ:**

<b>Стационарный</b>	<b>Равновесный</b>
---------------------	--------------------

1. Условие на скорости процессов:

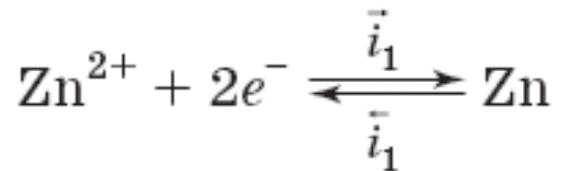
$$\sum_j \vec{i}_j = \sum_j \bar{i}_j \qquad \vec{i} = \bar{i}$$

2. Состав системы

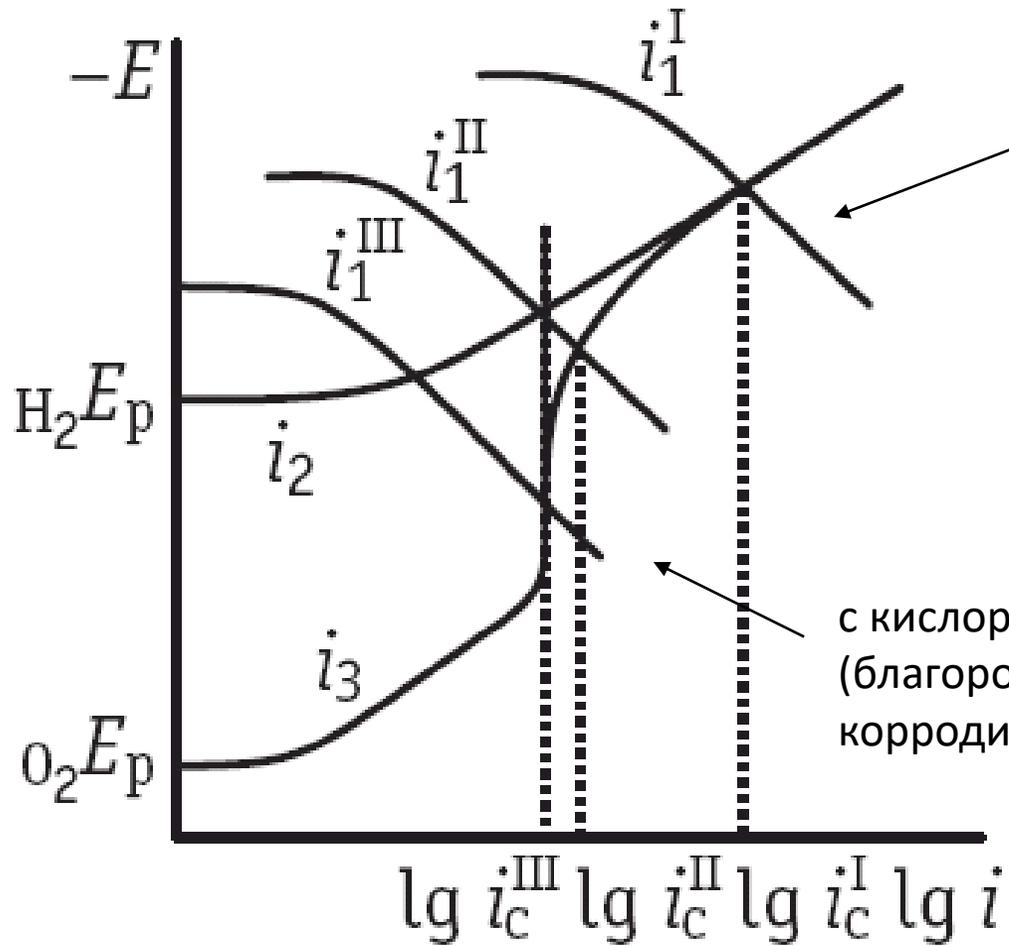
Изменяется	Постоянен
------------	-----------

3. От состояния поверхности:

Зависит	Не зависит
---------	------------



# Скорость коррозии = ток саморастворения

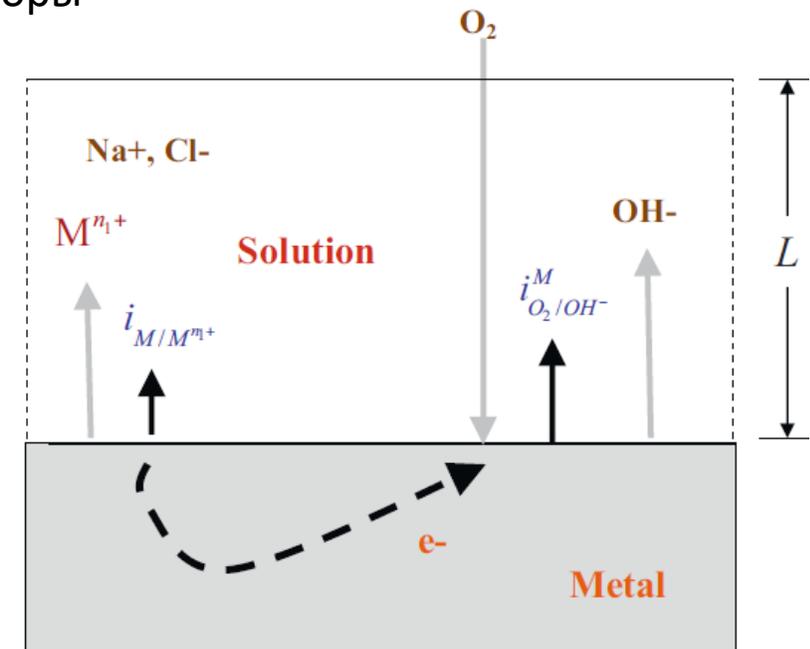


с водородной деполяризацией

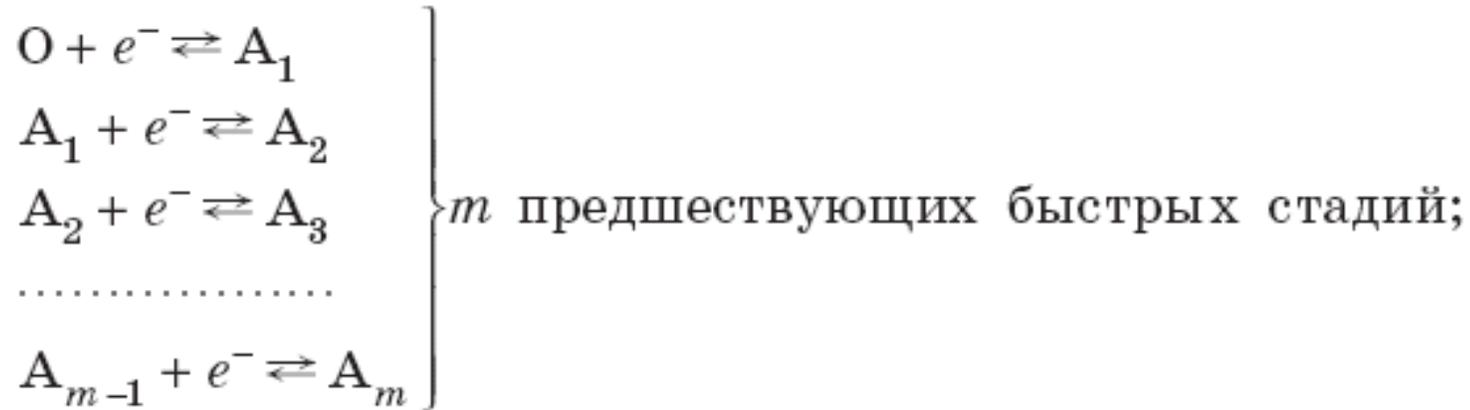
Независимые методы:

- химический анализ раствора
- радиоактивные индикаторы

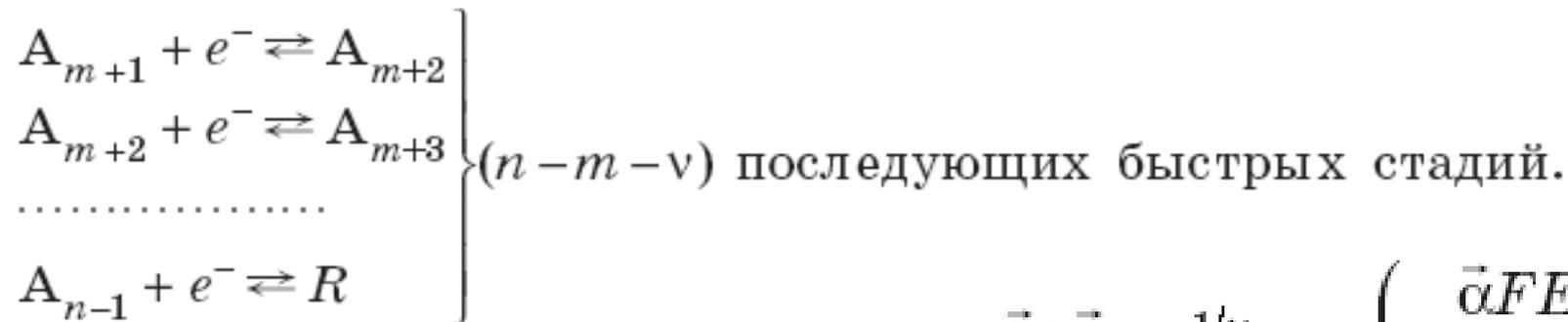
с кислородной деполяризацией  
(благородные металлы тоже корродируют!)



Наклоны поляризационных кривых для многостадийных реакций переноса электрона (ЕЕЕЕ...Е)



$v(A_m + e^- \rightarrow A_{m+1})$  лимитирующая стадия, повторяющаяся  $v$  раз;

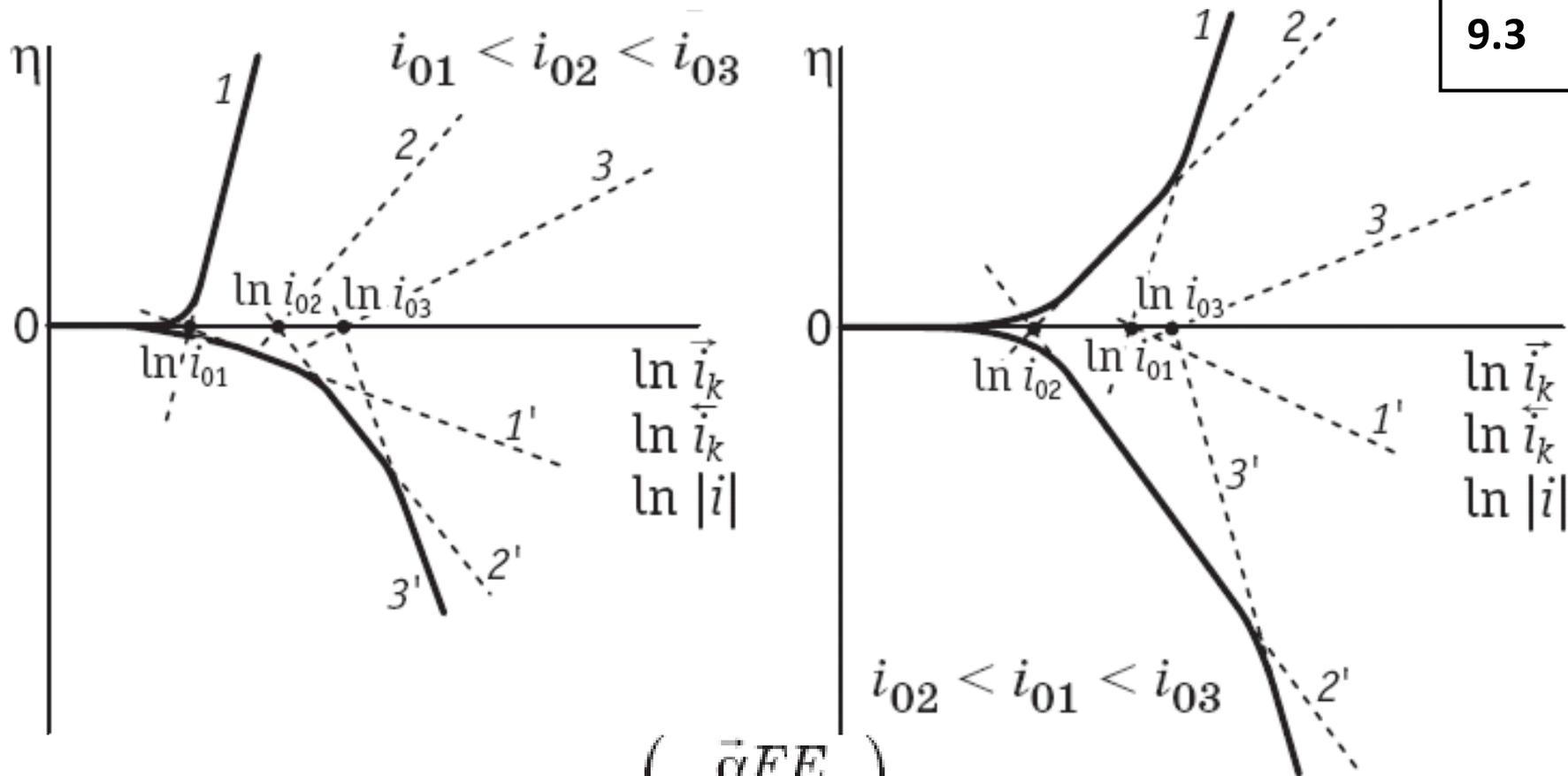


$$\bar{\alpha} = \frac{m}{v} + \alpha$$

$$\begin{aligned} i_0 &= n i_{0m} = n F \bar{k} (\bar{K} c_O)^{1/v} \exp\left(-\frac{\bar{\alpha} F E_p}{RT}\right) = \\ &= n F \bar{k} (\bar{K} c_R)^{1/v} \exp\left(-\frac{\bar{\alpha} F E_p}{RT}\right). \end{aligned}$$

Растворение металлов - многостадийный перенос электрона: изломы, низкие наклоны (формально – коэффициент переноса больше 1)

9.3



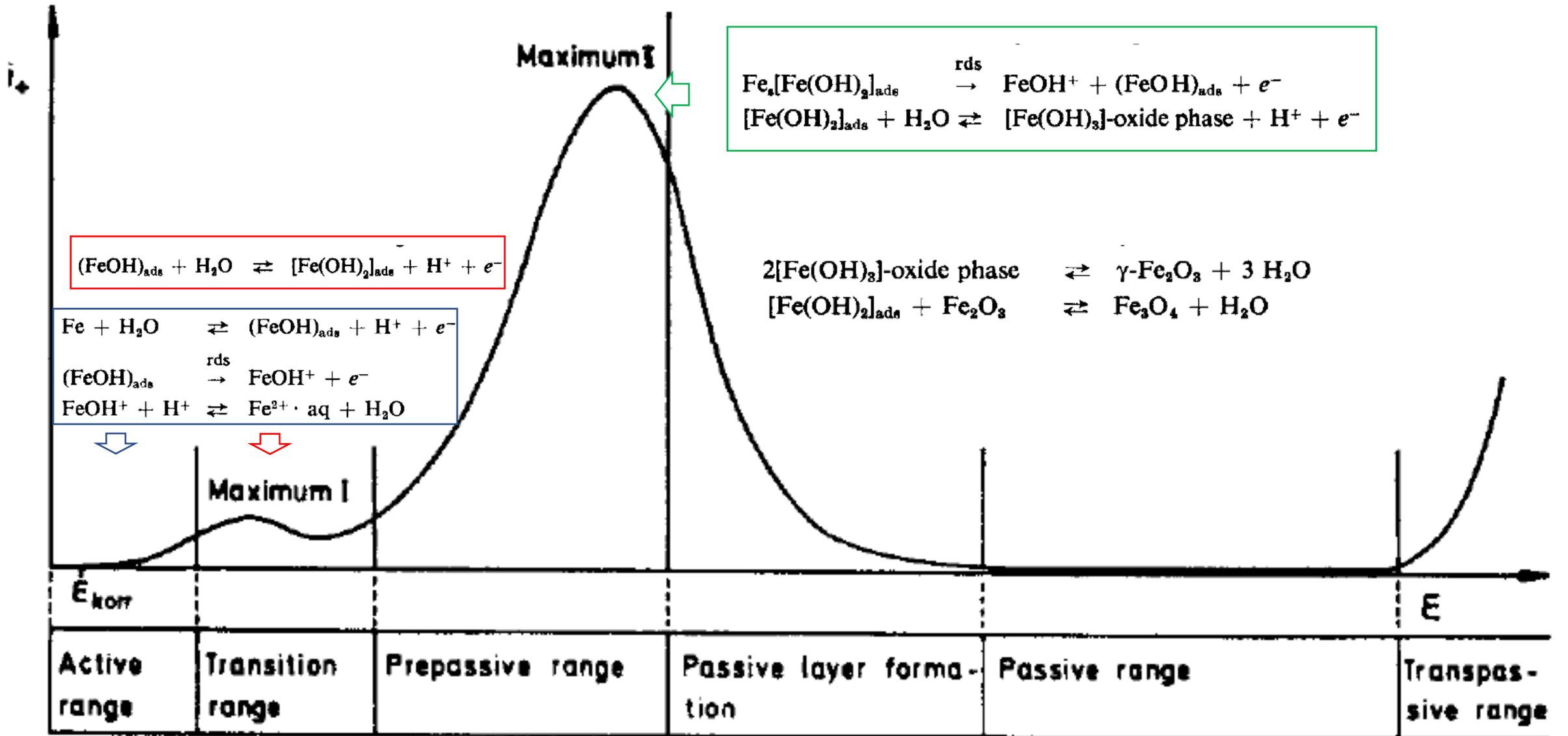
$$i_0 = n i_{0m} = n F \bar{k} (\bar{K} c_O)^{1/\nu} \exp\left(-\frac{\bar{\alpha} F E_p}{RT}\right) =$$

$$= n F \bar{k} (\bar{K} c_R)^{1/\nu} \exp\left(-\frac{\bar{\alpha} F E_p}{RT}\right).$$

$$\bar{\alpha} = \frac{m}{\nu} + \alpha$$

↑  
определяется числом предшествующих стадий

# Пассивация

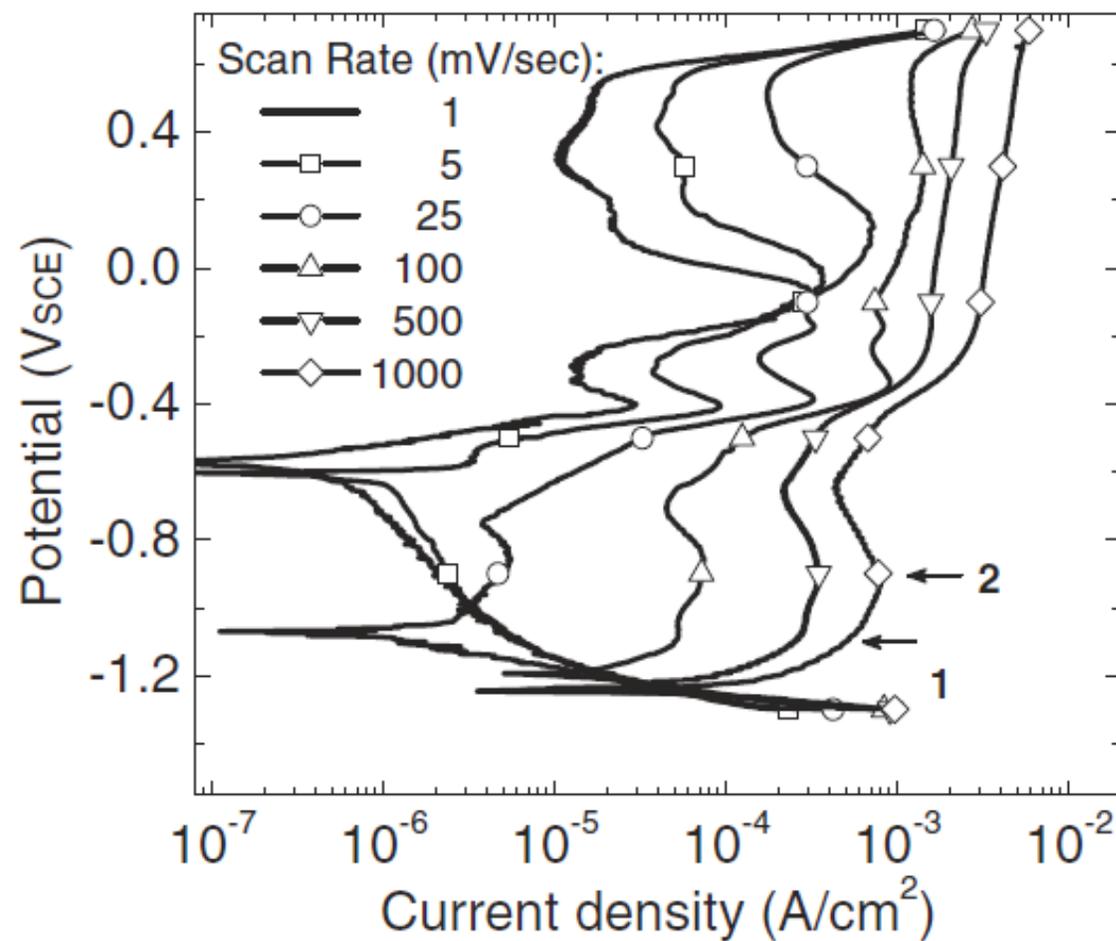
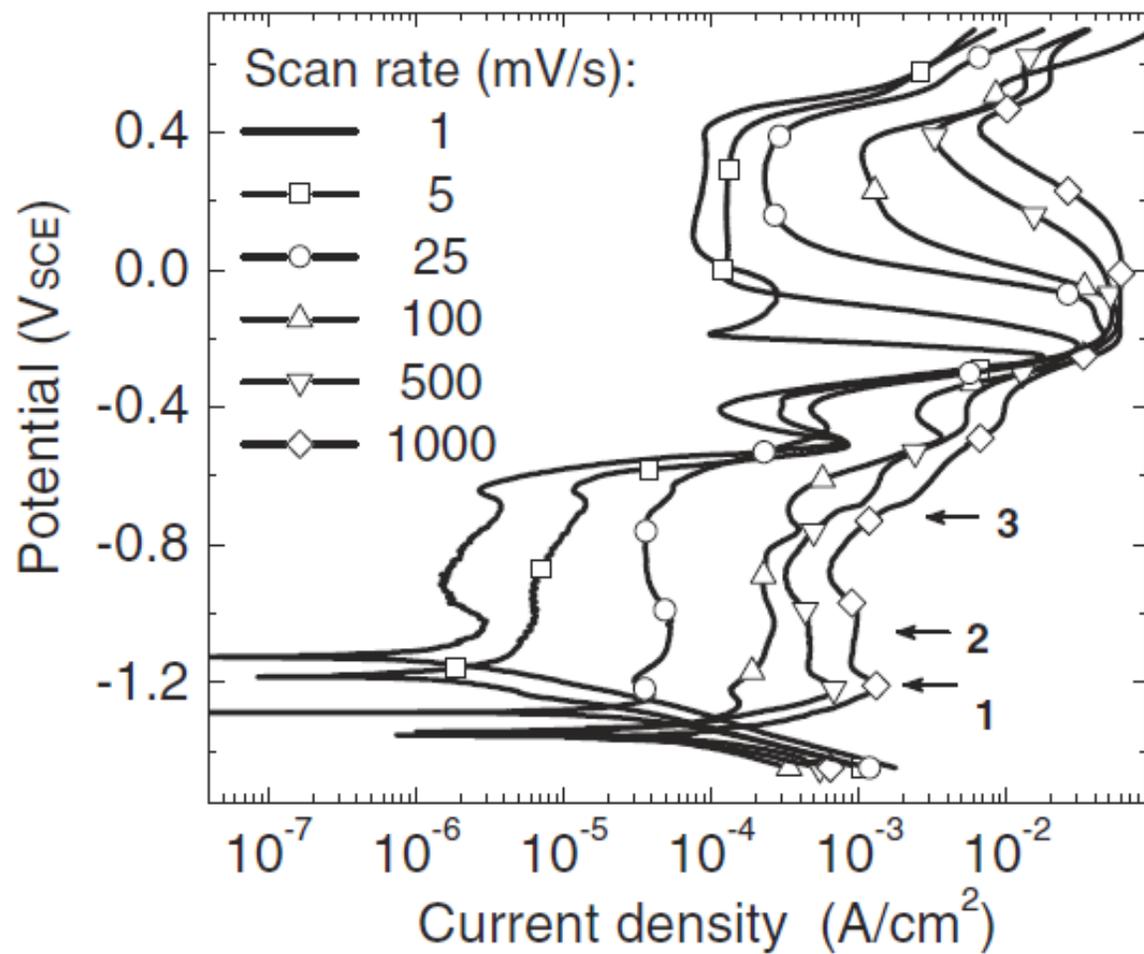


# Пассивация

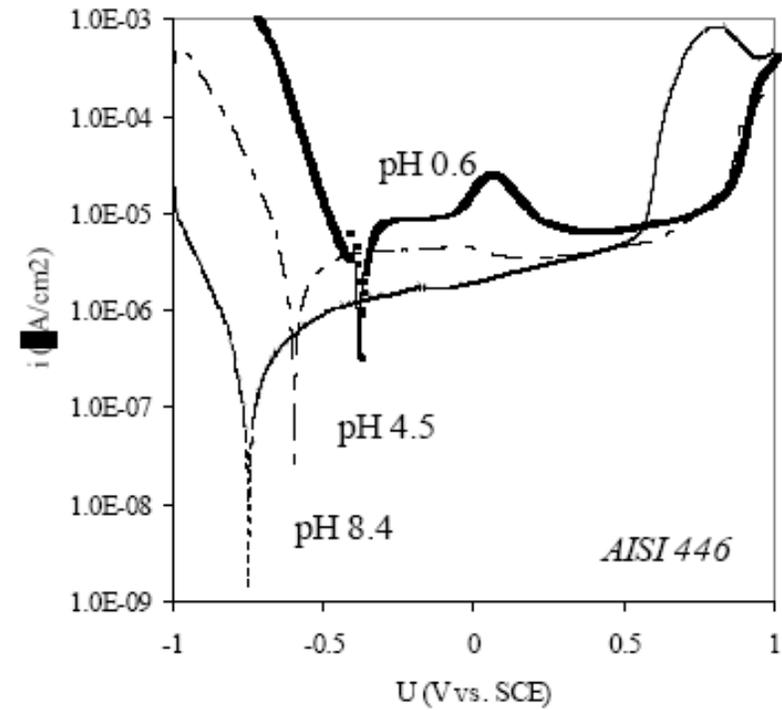
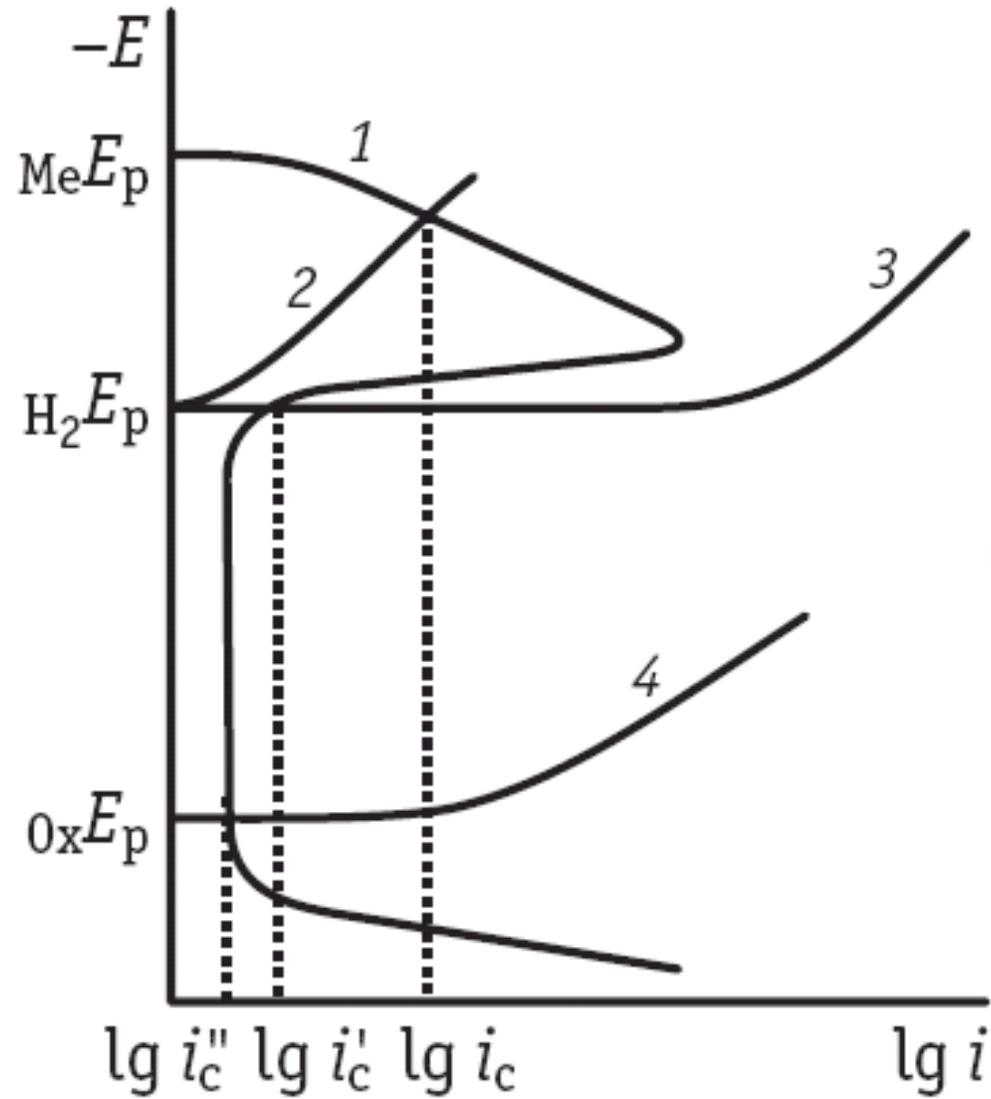
Медь в NaOH:

4 M

0.075 M

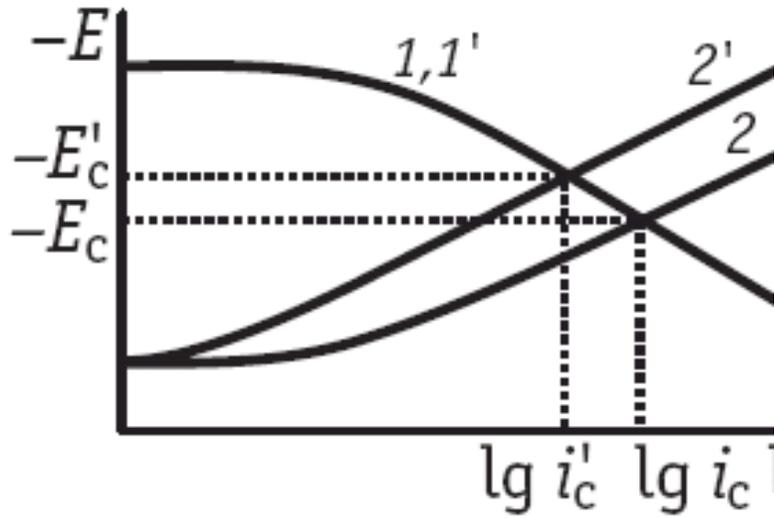


Пассивация металла → анодная защита  
защита

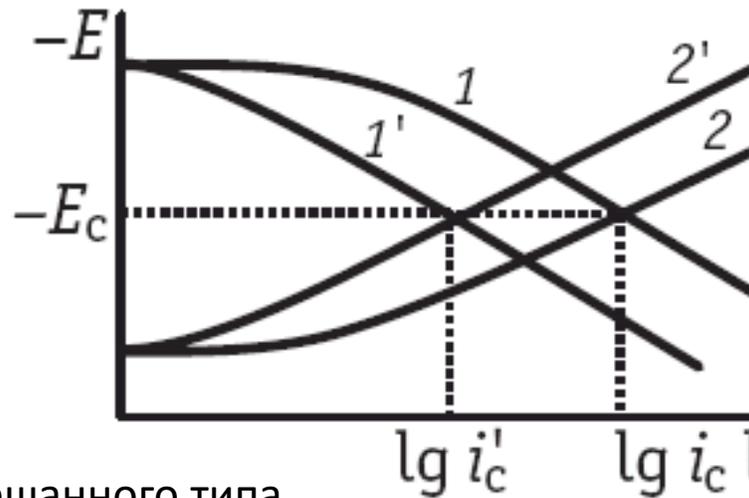
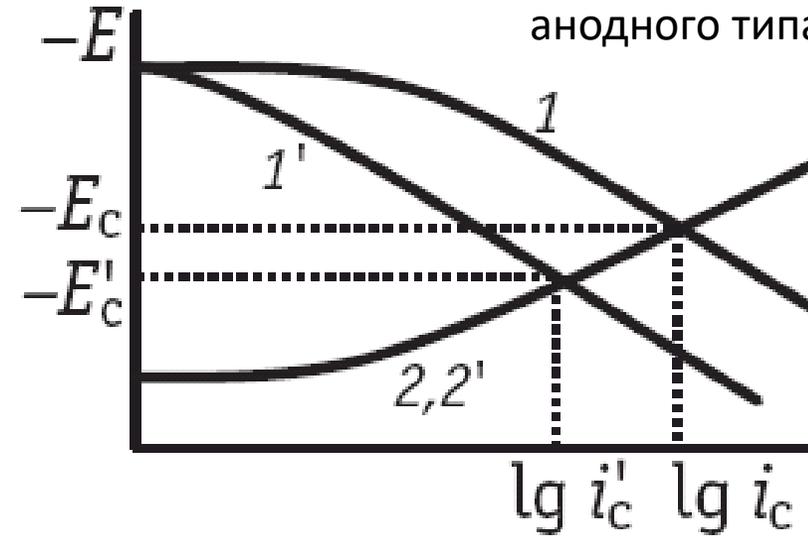


# Ингибиторы коррозии (в их присутствии – 1', 2')

катодного типа



анодного типа



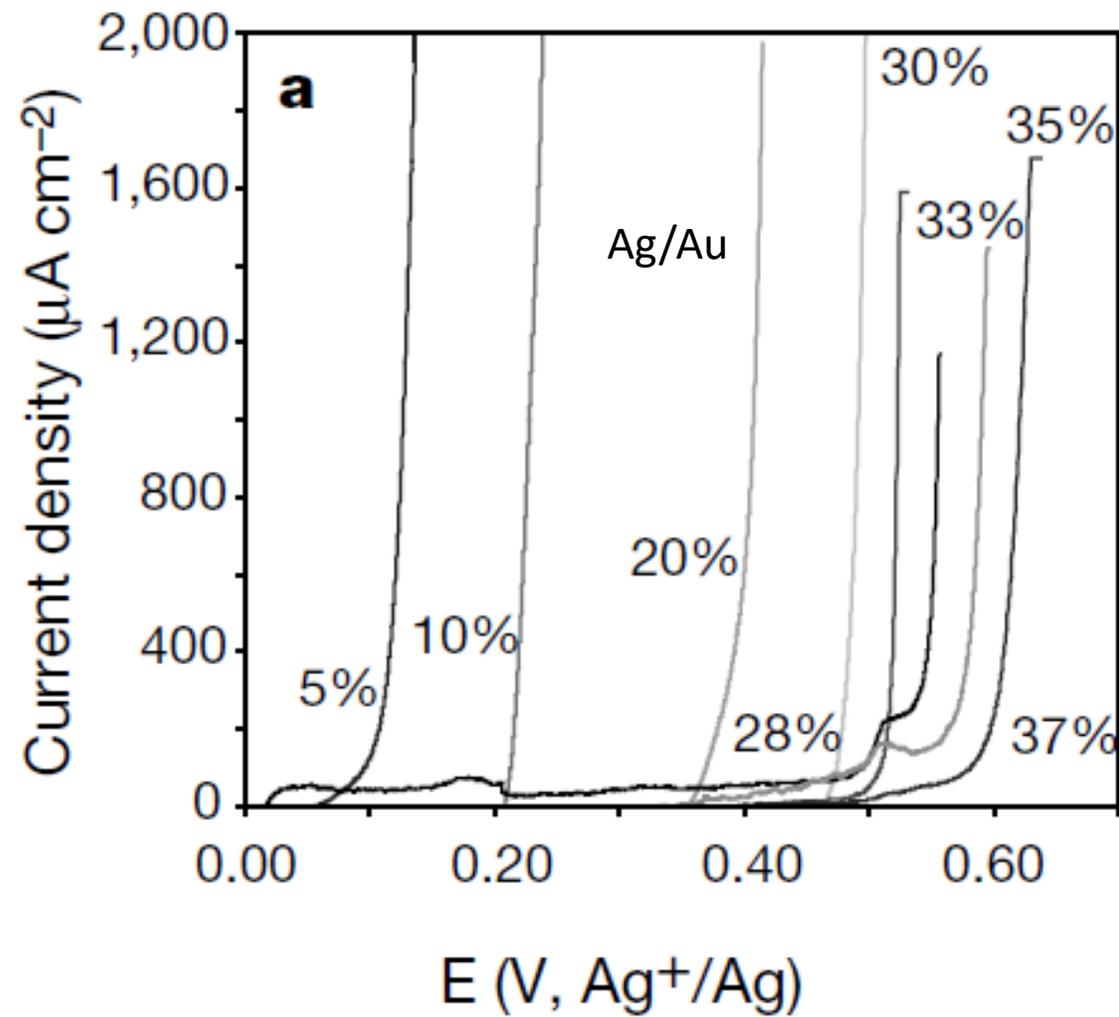
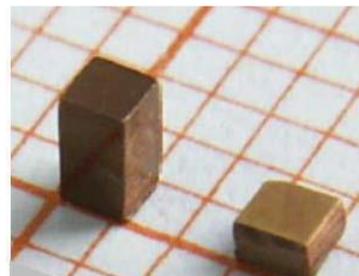
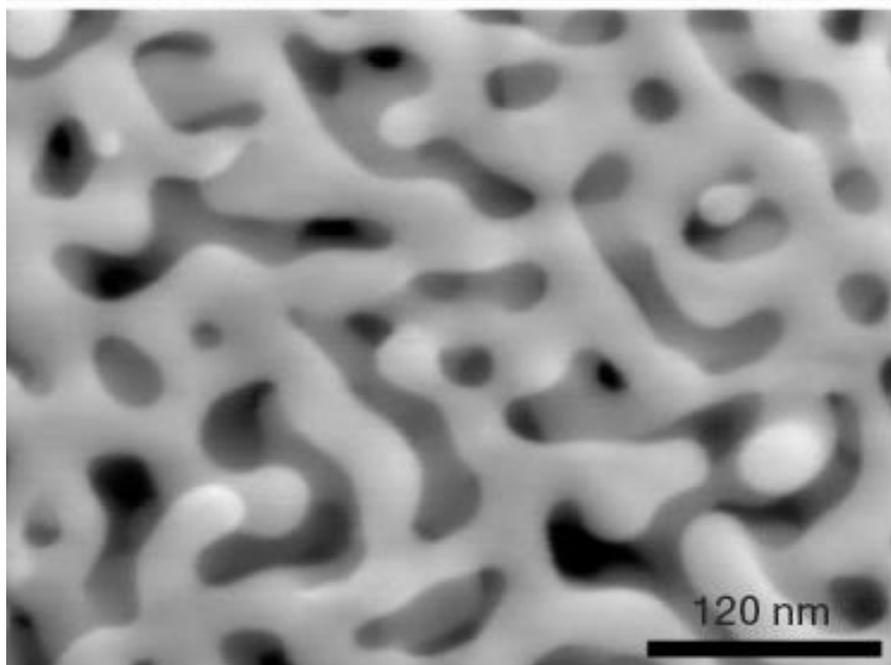
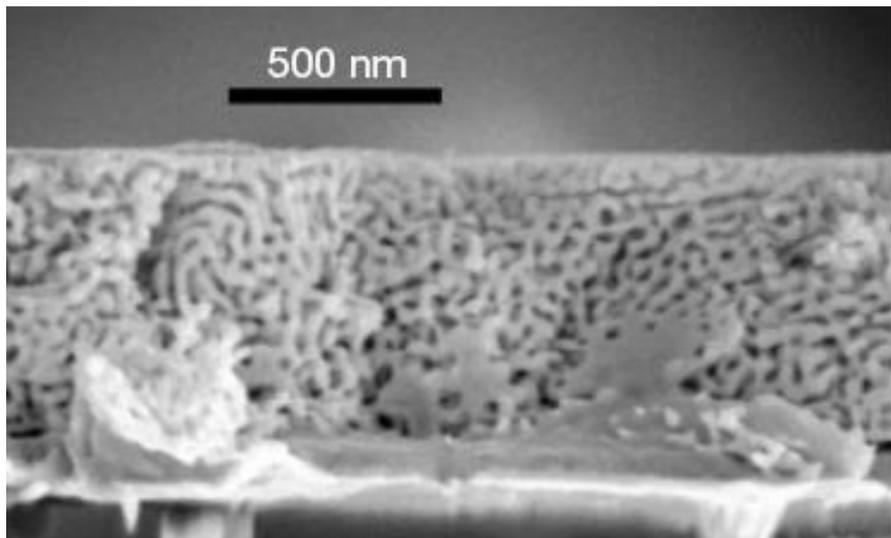
смешанного типа

# Селективное растворение «неблагородного» компонента

Ag/Au

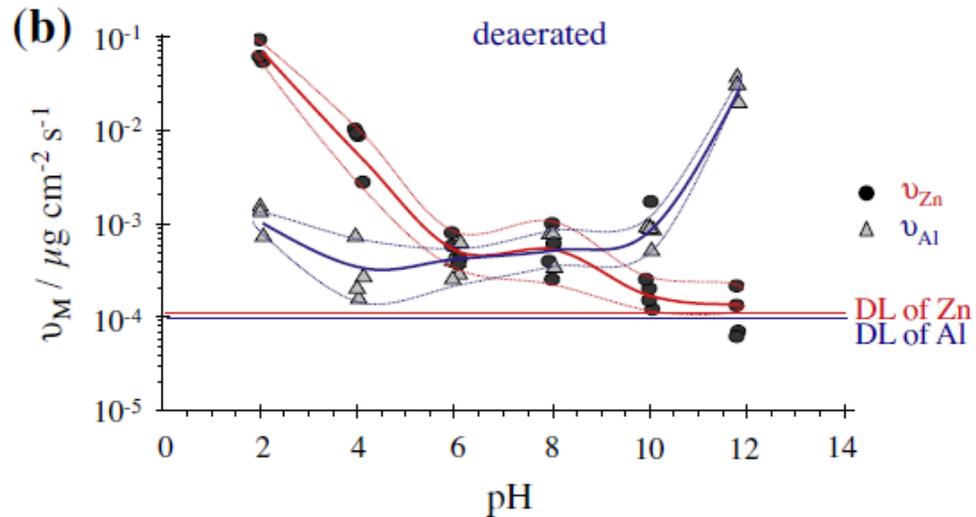
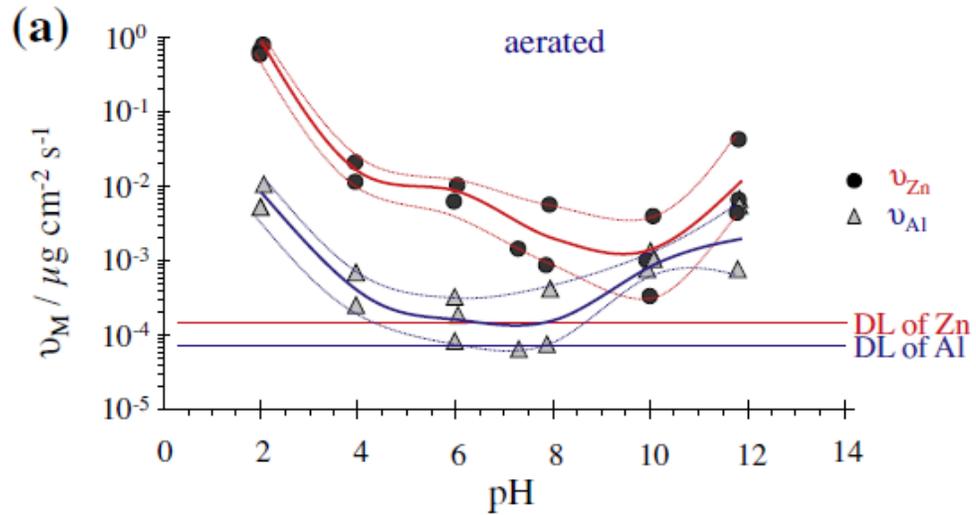
Cu/Pt

.....

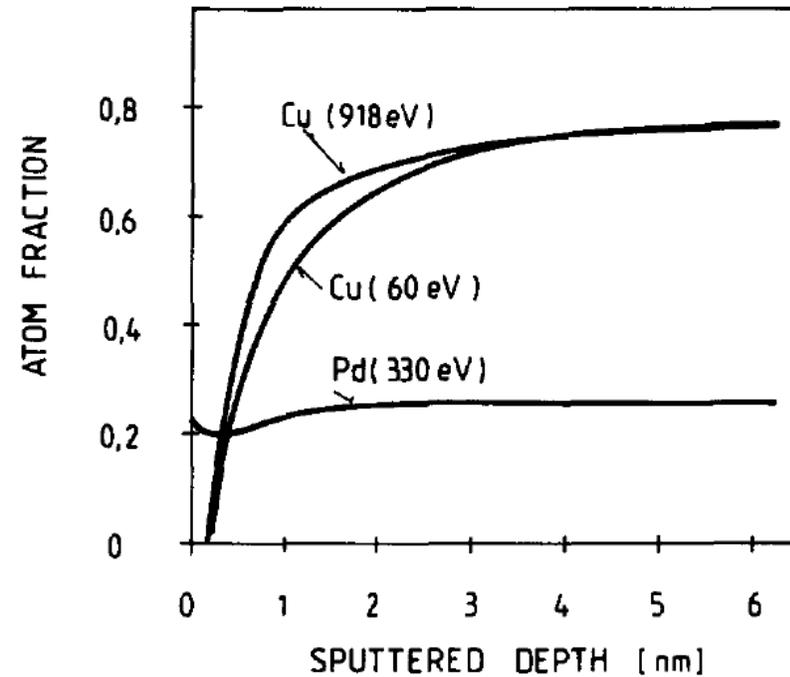
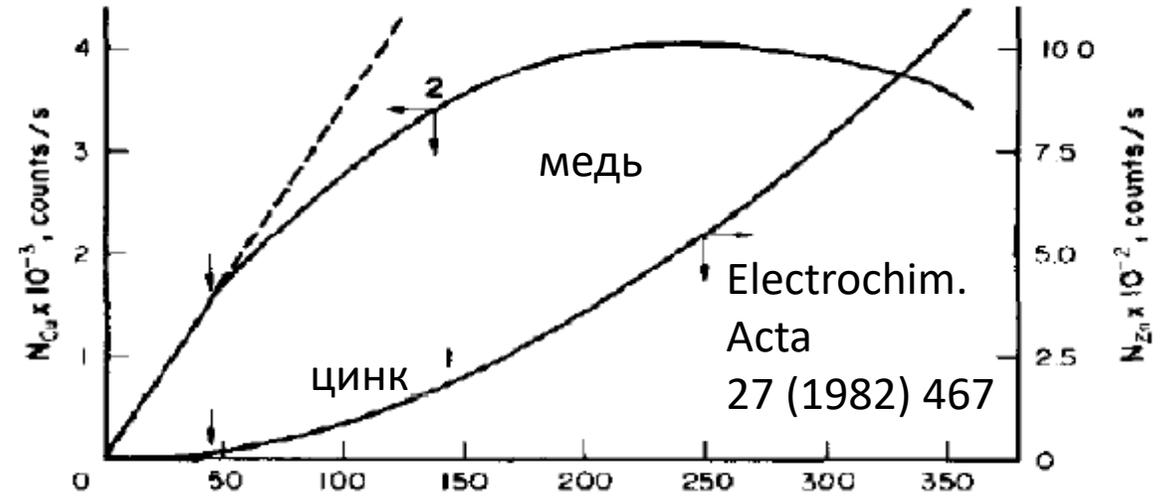


# Прямое определение парциальных скоростей растворения

химический анализ (сплав ZnAl)



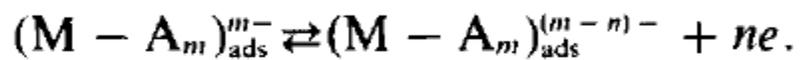
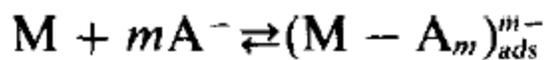
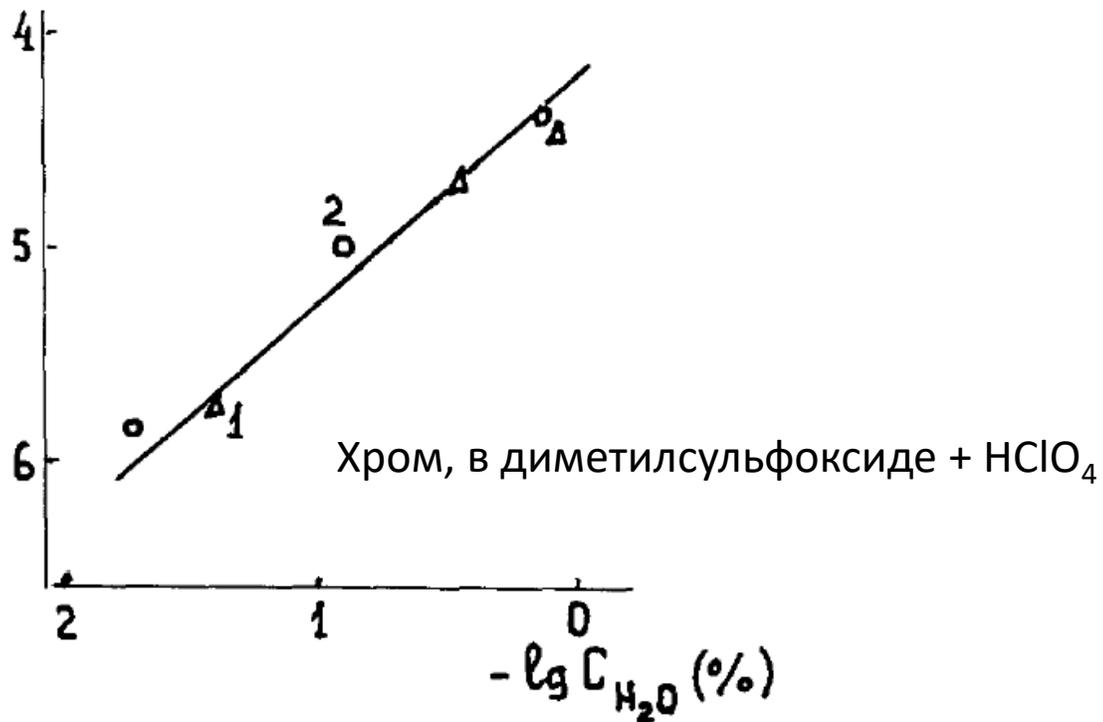
метод радиоактивных индикаторов (латунь)



обеднение  
поверхностного  
слоя

Corrosion Sci.  
34 (1993) 683

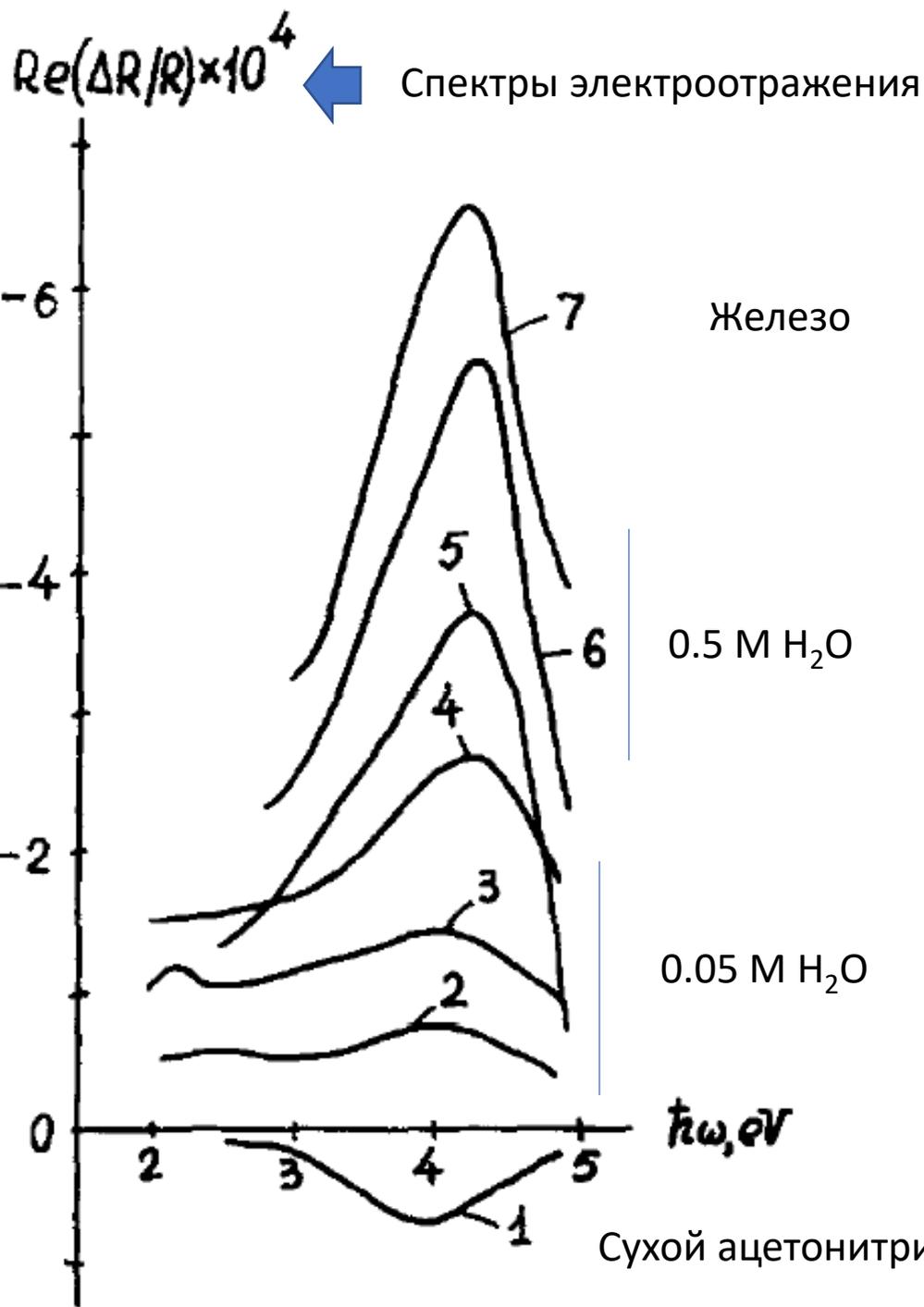
$-\lg i_a \text{ (A/cm}^2\text{)}$



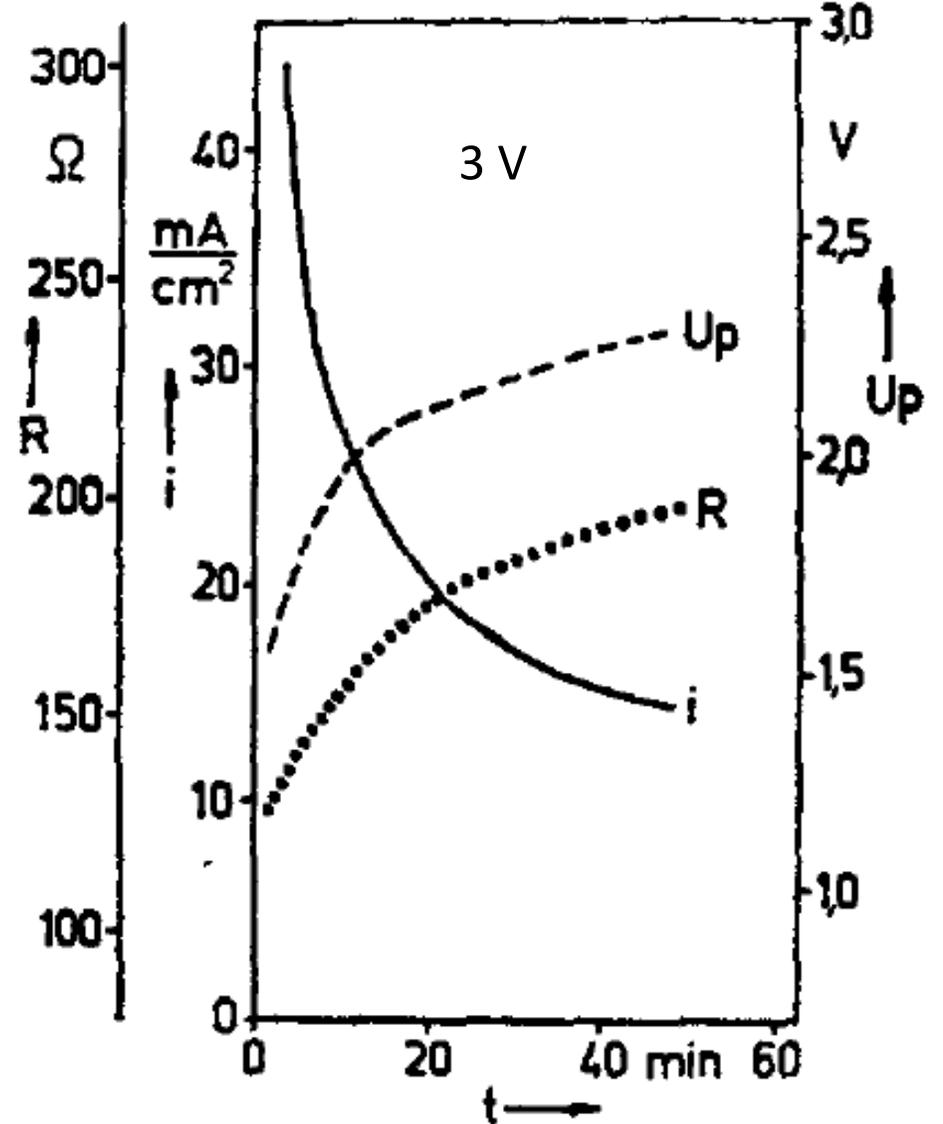
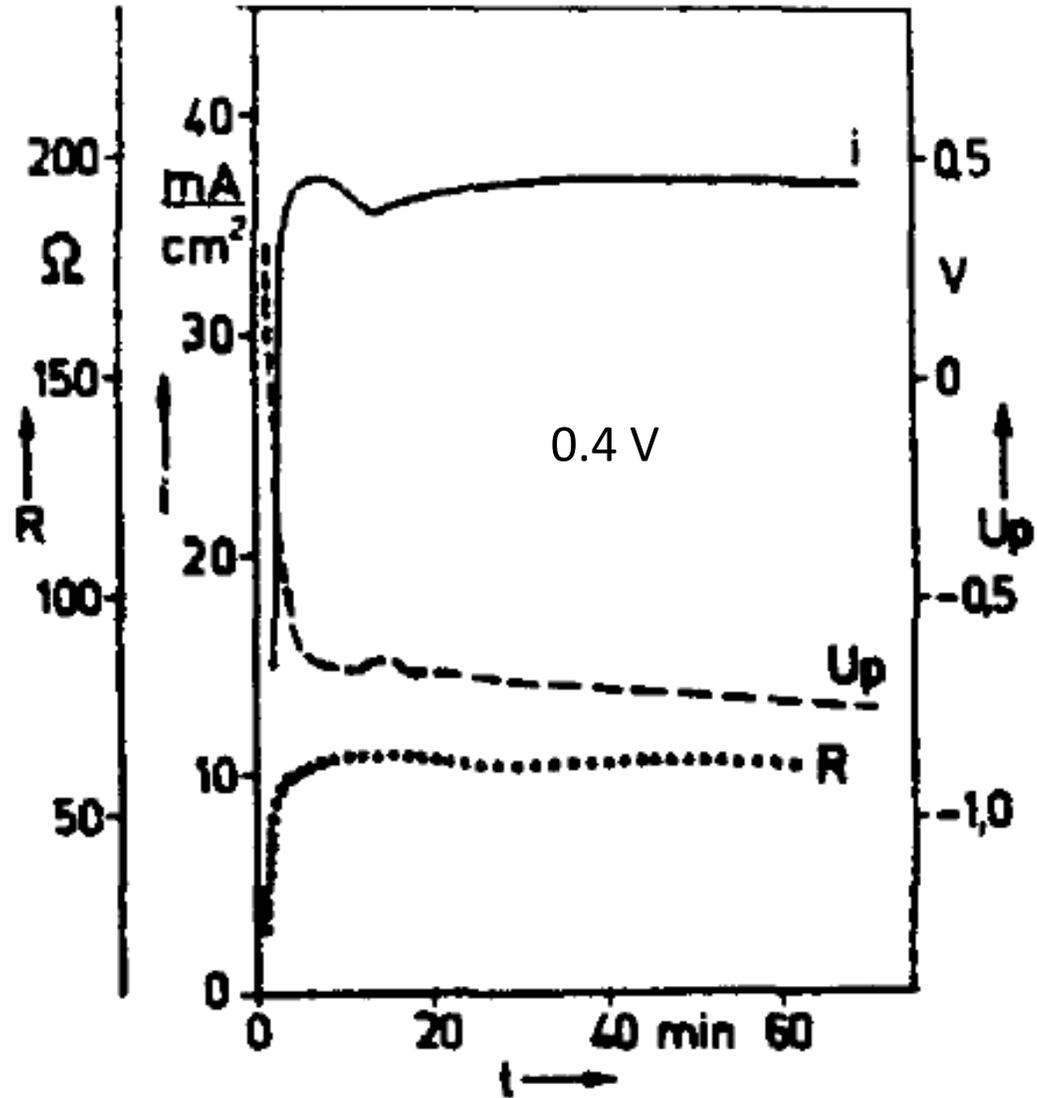
← медленная стадия

$$i_a \approx k\theta_{ads}^{stim} \exp(\beta nFE/RT),$$

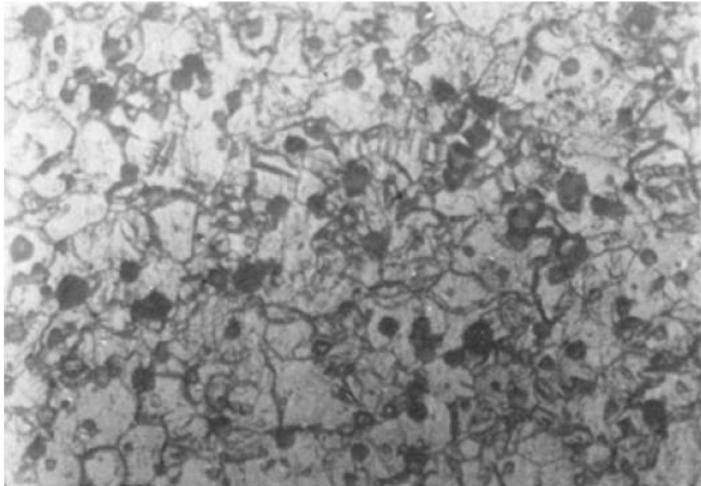
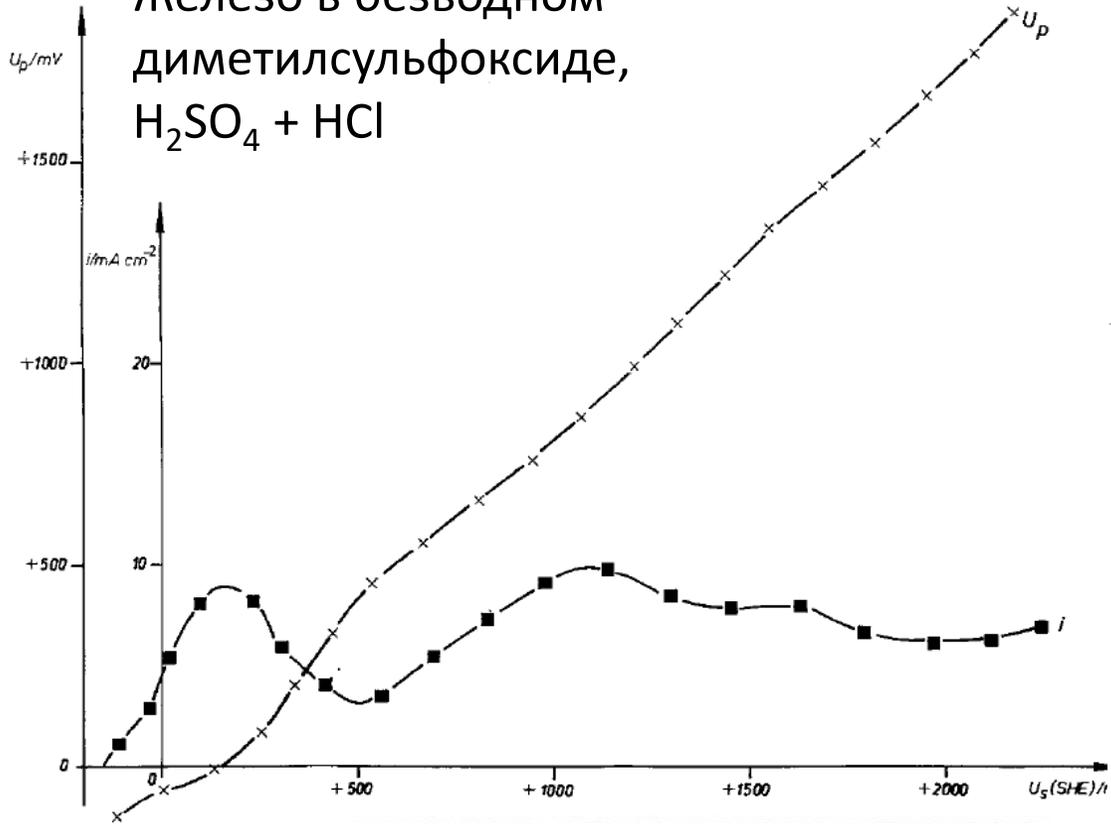
Electrochim. Acta  
42 (1997) 879



Алюминий в безводном диметилформамиде

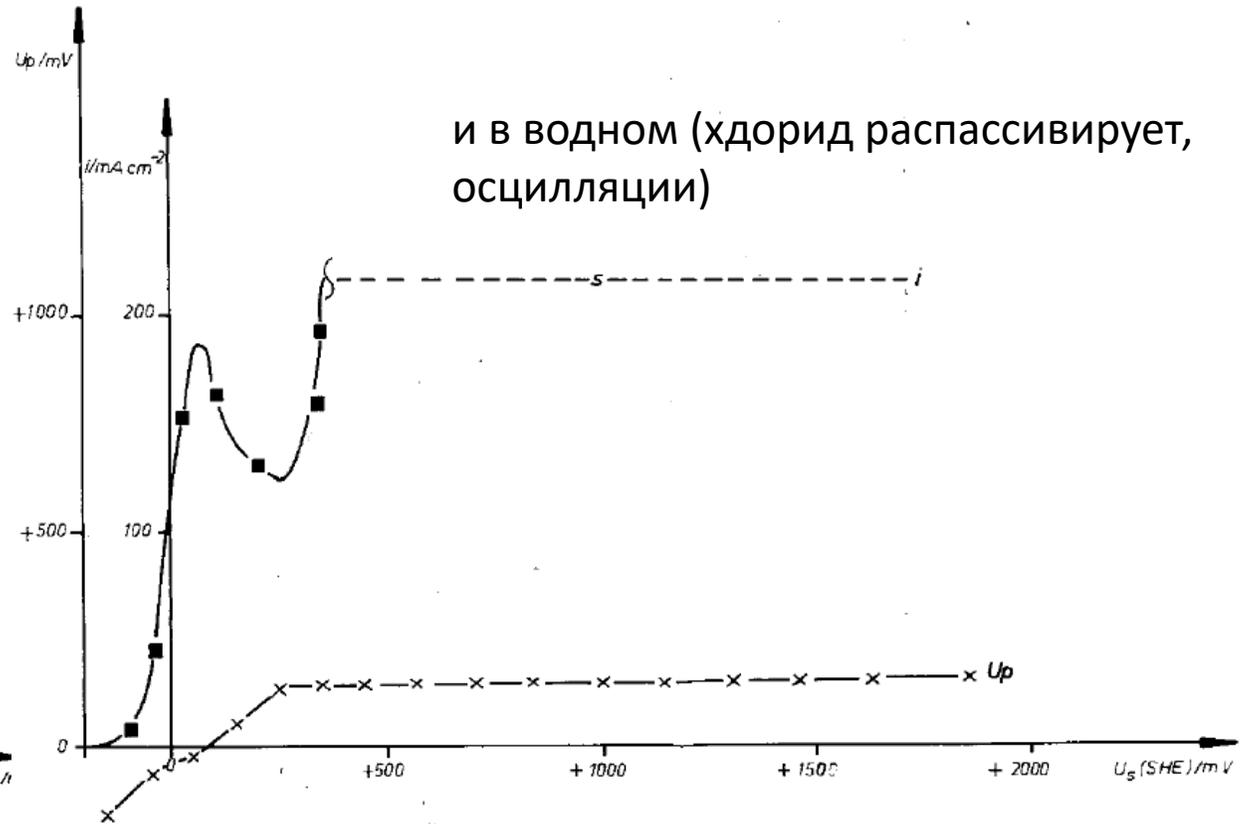


Железо в безводном  
диметилсульфоксиде,  
 $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HCl}$



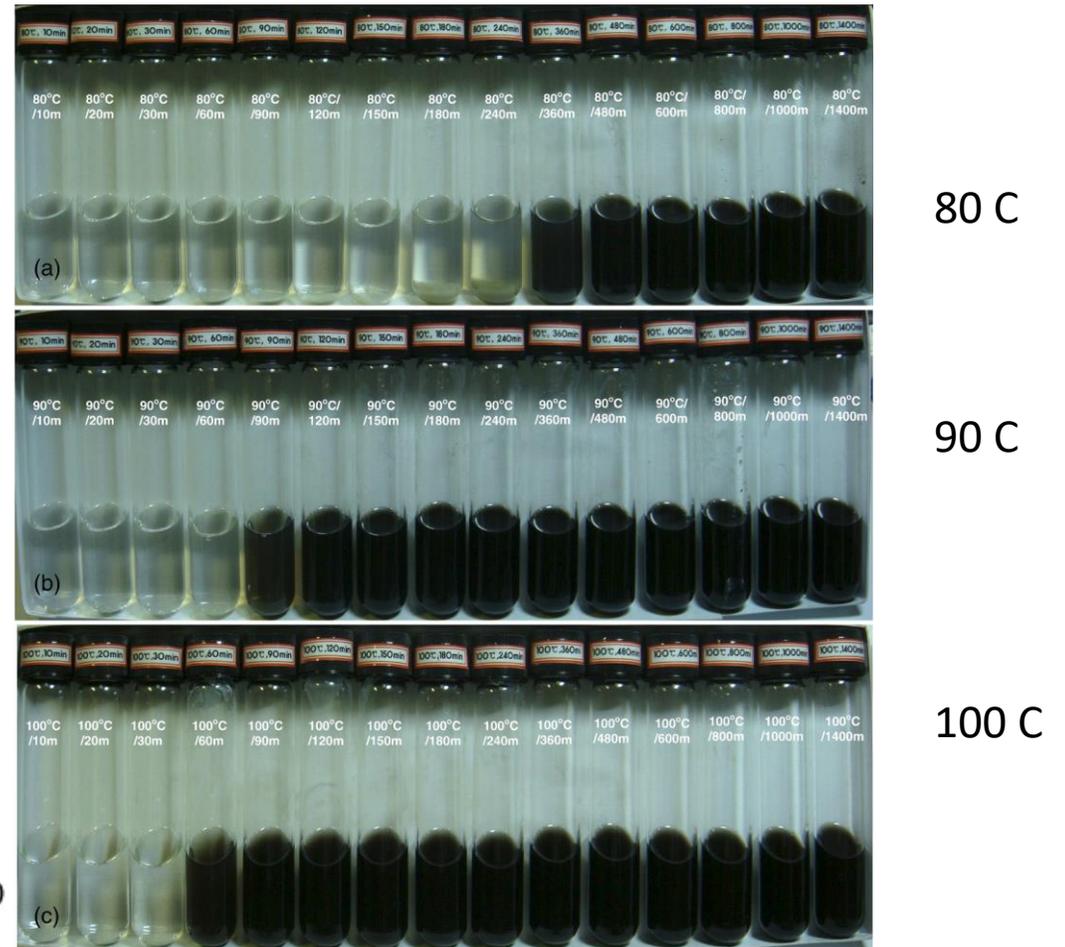
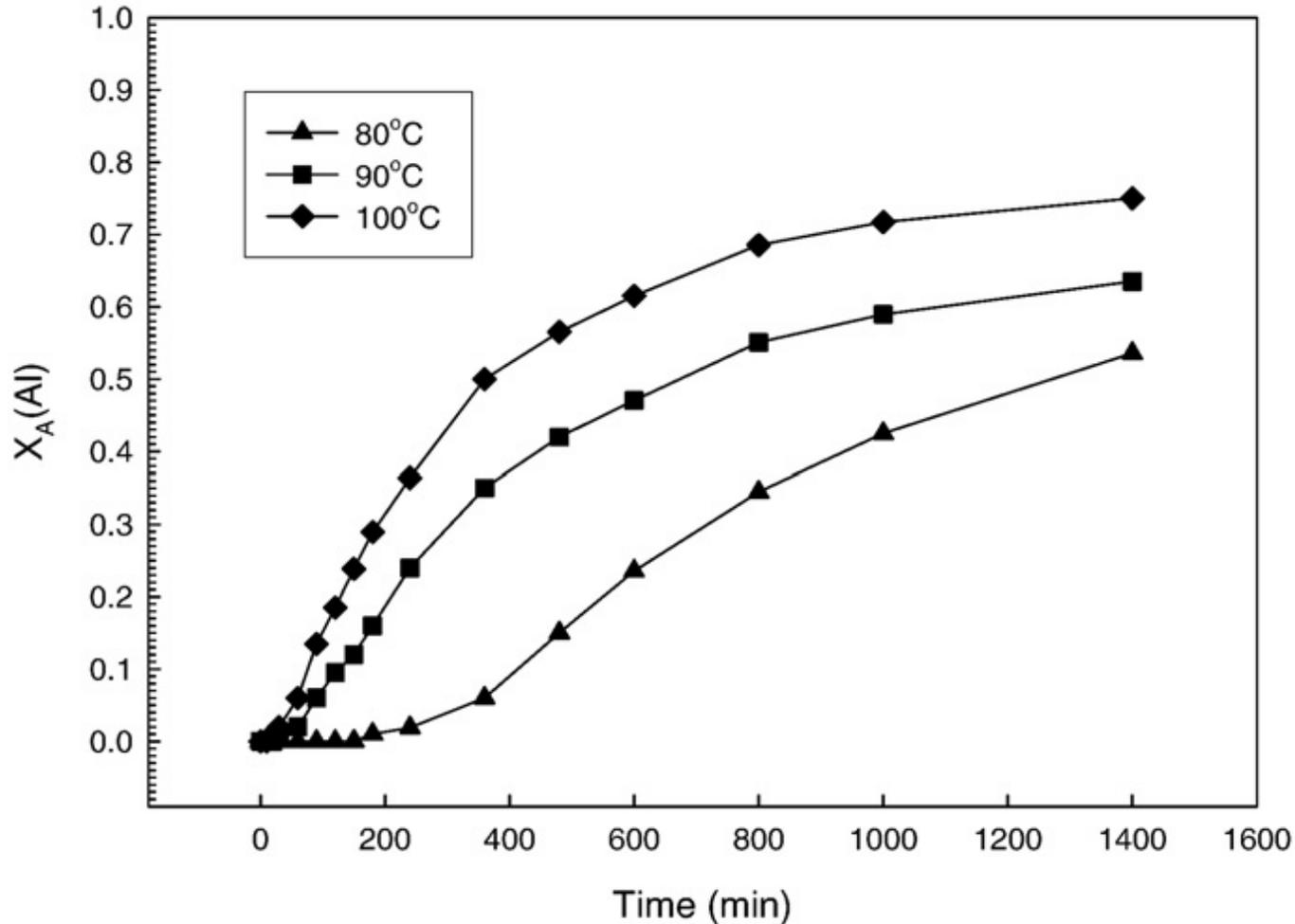
Питтинги, 2% воды

и в водном (хлорид распассивирует,  
осцилляции)



J. Appl. Electrochem.  
9 (1979) 171

# Извлечение алюминия растворением в бутаноле (растворимый продукт – алкогольат)



время →

## Электрополировка (селективное растворение выступов)

Альтернатива – анодирование с последующим удалением оксида

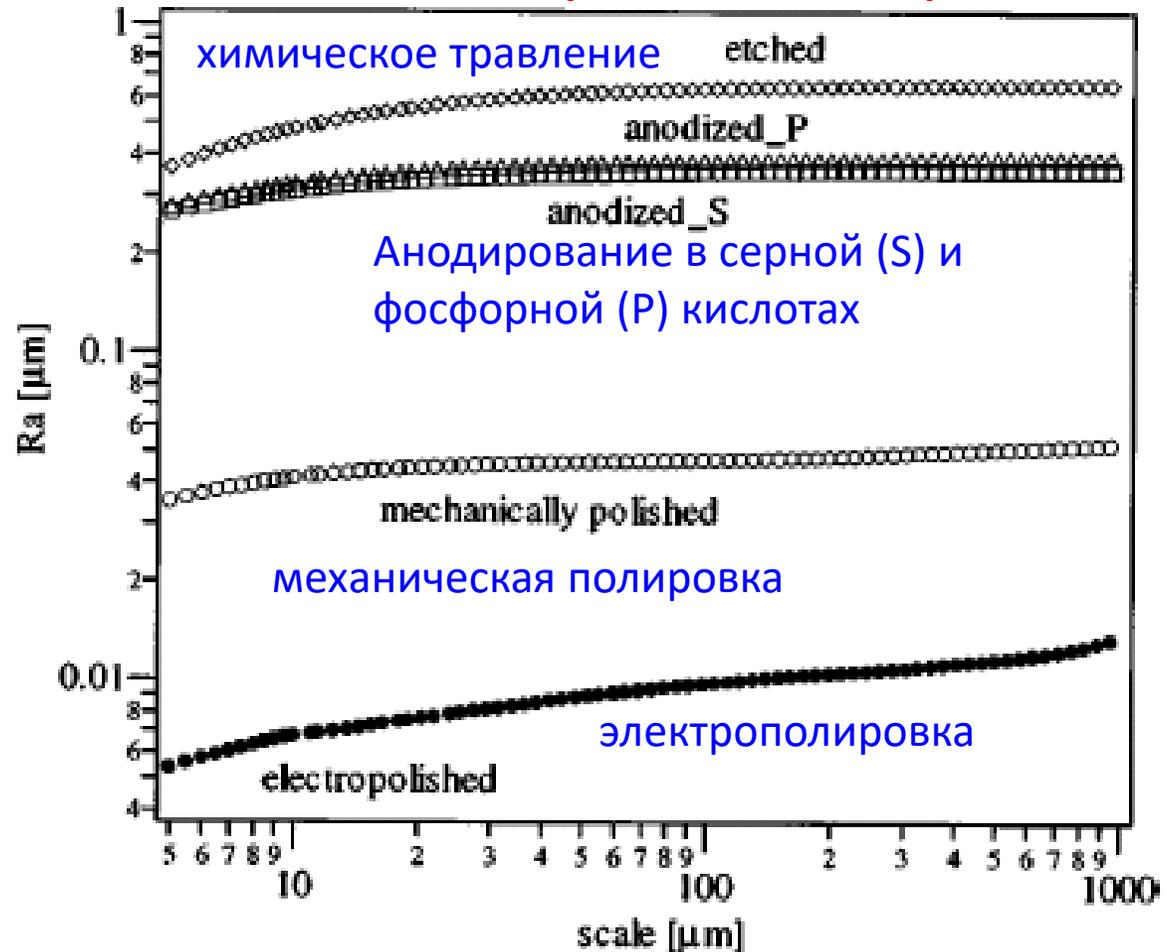
**Типичные растворы:** неорганические кислоты 1 – 5 моль/л  
в спиртовых средах (температуры ниже 0°C)

### Electropolisher:

циркуляция электролита,  
охлаждение,  
регулирование режимов



### Шероховатость поверхности



Медь в растворах KOH разной концентрации  
(продукты – оксиды и гидроксокомплексы)

