

ТЕОРИЯ МНОГОЭЛЕКТРОДНЫХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМ В ПРИМЕНЕНИИ К ВОПРОСАМ КОРРОЗИИ

Г. В. Акимов

Введение

15 лет тому назад мне пришлось изучать коррозионное поведение алюминиевых сплавов в контакте с другими металлами.

При обсуждении полученных экспериментальных результатов я пришел к заключению, что обычная в то время трактовка одного электрода как катода, а другого как анода не верна. Ведь и анод и катод структурно не однородны, и поэтому контакт двух больших электродов есть в сущности сложная комбинация микропар на обоих электродах и макропары, находящихся во взаимодействии. Конечно, в ряде случаев можно для простоты не считаться с таким усложнением явления и один электрод, а иногда и оба рассматривать как совершенно однородные. Однако не меньше число случаев, когда допускать подобного рода упрощение нельзя. Если металл обладает сложной структурой с рядом структурных составляющих, то разбор коррозии такого сплава, даже и вне связи с какими бы то ни было контактами, требует рассмотрения поверхности сплава в растворе как многоэлектродной системы.

Тогда же мною было найдено решение для простейшего случая — трехэлектродный элемент при равной площади электродов.

Эти мысли, хотя и в весьма предварительном виде, были изложены мною в ряде работ ^{1, 2, 3}.

Впоследствии вопрос о многоэлектродных системах был подвергнут более детальному рассмотрению в ряде работ мною совместно с Н. Д. Томашовым ^{4, 5, 6}.

В 1937 г. вышла книга Эванса „Коррозия, пассивность и защита металлов“ (русский перевод издан в 1941 г.). В этой наиболее полной и авторитетной монографии по коррозии металлов Эванс весьма положительно относится к идее многоэлектродных систем, хотя ему был известен только первоначальный, весьма приближенный набросок теории ⁷.

В 1941 г. Н. Д. Томашов нашел полное решение для многоэлектродных полностью поляризованных систем ⁸.

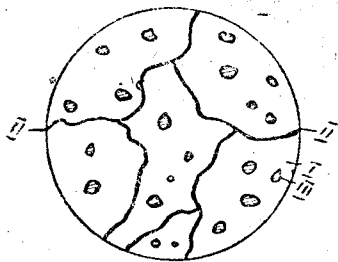
В 1942 г. я получил решение общей задачи для многоэлектродной неполяризованной системы с любым числом электродов.

В настоящей работе подводятся итоги современного состояния теории многоэлектродных систем и ряда практических приложений теории в области коррозии. Применение теории к случаям протекторной защиты дано в книге Томашова ⁹.

1. МНОГОЭЛЕКТРОДНЫЕ СИСТЕМЫ

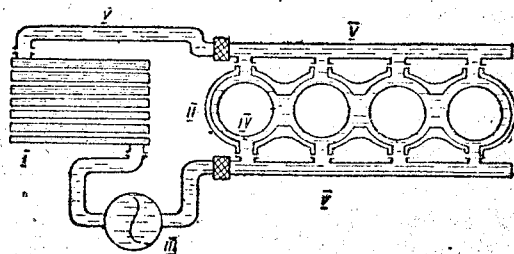
Положим, что сплав обладает структурой, изображенной на фиг. 1. Здесь имеется три рода структурных составляющих: зерна (I), границы между зернами (II), включения (III). В данных условиях начальный электродный потенциал каждой структурной составляющей пусть

будет соответственно ϵ_I^0 , ϵ_{II}^0 и ϵ_{III}^0 и площади их F_I , F_{II} и F_{III} . Скорость и распределение коррозии будет в большой степени зависеть от того, какие из структурных составляющих будут анодами и какие катодами. Если структурные составляющие I и II будут анодами и только структурная составляющая III катодом, то коррозия будет определяться относительно небольшой площадью катода (так как $F_I + F_{II} \ll F_{III}$) и будет распределена на большой анодной площади. Если же только структурная составляющая II (граница) будет анодом, а I—III катодами, то скорость коррозии может быть значительно выше, так как общая катодная площадь больше и сосредоточена коррозия будет на относительно очень малой площади границ между зернами ($F_{II} \ll F_I + F_{III}$); коррозия примет наиболее опасный интеркри-



Фиг. 1 Схематическое изображение структуры сплава

сталлитный характер. Таким образом, практически весьма важно предвидеть электрохимическое поведение структурно сложного сплава. Рассмотрим теперь другой пример. На фиг. 2 изображена схема охладительного устройства мотора. Вода из радиатора (латунь) поступает в рубашку мотора (алюминиевый сплав А), соприкасаясь и с внешней поверхностью гильзы цилиндра (сталь), и дальше попадает в помпу (алюминиевый сплав Б). Соединяются отдельные части охладительной системы трубами (железо).



Фиг. 2. Схема охладительной системы мотора

В данном примере в коррозионной системе сопрягаются пять материалов:

Латунь (I) ϵ_I	F_I (20)
Алюминиевый сплав А (II) ϵ_{II}	F_{II} (5)
Алюминиевый сплав Б (III) ϵ_{III}	F_{III} (1)
Сталь (IV) ϵ_{IV}	F_{IV} (5)
Железо (V) ϵ_V	F_V (3).

В скобках даны примерные соотношения между поверхностями отдельных составляющих конструкции.

Если бы оказалось, что анодом будут части конструкции II, III, IV, V, а катодом только I, то коррозия распределится на относительно большую площадь. Если же анодом окажется только одна часть охладительной системы, например III, а все остальные катодами, то эта часть, в данном случае водяная помпа, подвергнется быстрому и весьма интенсивному разрушению, так как коррозия будет сосредоточена на небольшой поверхности и определится большой катодной площадью. Таким образом, и на примере сложной конструкции видно, что знание электрохимического поведения звеньев сложной коррозионной системы практически очень важно. В зависимости от распределения всей площади конструкции на анодную и катодную части могут получиться разные случаи коррозии и разная скорость коррозии.

Следовательно, необходимо найти такие закономерности, которые позволили, хотя бы приближенно, заранее определить электрохимическое поведение сложной многоэлектродной системы.

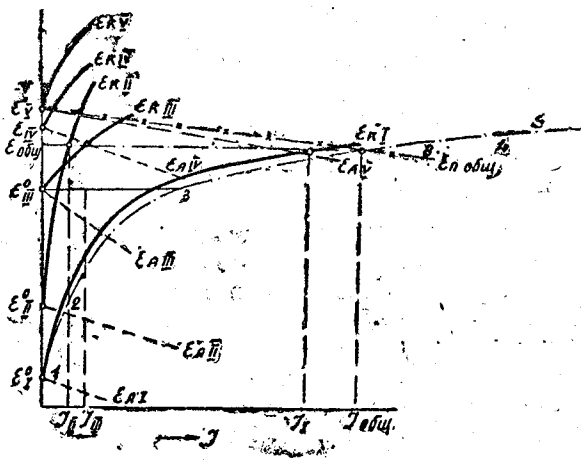
Для любой многоэлектродной системы, само собой разумеется, электрод с наиболее положительным потенциалом будет катодом, а с наименее отрицательным — анодом и нужно найти распределение на аноды и катоды электродов, имеющих промежуточные значения потенциалов между крайними значениями, т. е. наиболее положительным в системе — безусловно катодом и наиболее отрицательным — безусловно анодом.

2. МНОГОЭЛЕКТРОДНЫЕ ПОЛНОСТЬЮ ПОЛЯРИЗОВАННЫЕ СИСТЕМЫ

Рассмотрим сначала коррозионную систему с очень малым электрическим сопротивлением, когда приходится считаться лишь с явлениями поляризации. Пусть, например, сплав со сложной структурой находится в растворе, обладающем высокой электропроводностью (например, раствор кислоты или соли). Электродные потенциалы структурных составляющих сплава будут $\epsilon_I^0 > \epsilon_{II}^0 > \epsilon_{III}^0 > \epsilon_{IV}^0 > \epsilon_V^0$. Электрод I, как наиболее положительный, будет катодом, электрод V, наиболее отрицательный, — анодом. Остается решить вопрос о том, какими электродами будут II, III и IV. Эта задача может быть решена, если нам известны анодная и катодная поляризационные диаграммы для каждой структурной составляющей.

Само собой понятно, что для крайних электродов будут иметь значение только кривая анодной поляризации для электрода V и кривая катодной поляризации для электрода I. Для промежуточных электродов заранее нельзя решить, будет ли играть роль анодная или катодная кривая.

Если нам известны удельные поляризационные кривые для каждой структурной составляющей, т. е. зависимость $\epsilon - I_D$, где I_D — плотность тока, и если нам известны относительные площади структурных составляющих $F_I, F_{II}, F_{III}, F_{IV}$ и F_V , то можно построить общую поляризационную диаграмму Эванса для нашей многоэлектродной системы, где на оси абсцисс отложены не плотности токов (I_D), а сила тока (I). Положим, что мы строим поляризационную диаграмму для 1 см^2 поверхности сплава. Так как $F_I + F_{II} + F_{III} + F_{IV} + F_V = 1$ и так как $I = I_D F$, то при построении поляризационной диаграммы соответствующие значения плотностей токов (из удельной диаграммы) должны быть умножены на относительные величины площадей. На фиг. 3 изображены поляризационные диаграммы для каждого компонента пятиэлектродной системы. Сплошными линиями нанесены катодные кривые, пунктирными — анодные кривые.



Фиг. 3. Графический расчет сил токов в пятиэлектродной системе

Теперь необходимо получить общую поляризационную диаграмму для всей системы. Воспользуемся для этого тем, что поляризация всех компонентов системы приводит к одному значению общего потенциала. Будем складывать (по силе тока) последовательно все катодные ветви диаграммы. На уровне от ϵ_1^0 до ϵ_{II}^0 (участок 1—2) будет только одна кривая электрода I; на уровне от ϵ_1^0 до ϵ_{III}^0 будут уже две кривые I и II; сложение которых даст общую кривую (2—3); от уровня ϵ_{III}^0 необходимо сложить три кривые I, II и III, и общая кривая пойдет по пути 3—4; от уровня ϵ_{IV}^0 нужно сложить кривые I, II, III, IV (участок 4—5).

Таким образом, общая катодная поляризационная кривая изобразится кривой 1—2—3—4—5. Также нужно поступить и с анодными ветвями. Однако из чертежа видно, что имеет смысл складывать только анодные ветви электродов V и IV, ветви других электродов лежат заведомо ниже пересечения суммарных анодной и катодной кривых. Сложение анодных ветвей дает кривую 6—7—8. Пересечение суммарных катодной и анодной кривой дает общую силу тока в системе ($I_{\text{общ.}}$) и значение общего потенциала ($\epsilon_{\text{общ.}}$). Все электроды, начальные значения которых более отрицательны, чем $\epsilon_{\text{общ.}}$, будут анодами; в нашем примере это электроды V, IV. Все электроды, начальные потенциалы которых положительнее $\epsilon_{\text{общ.}}$, будут катодами (электроды I, II, III). Из диаграммы можно определить, какая сила тока соответствует каждому электроду. Для этого нужно лишь найти точки пересечения катодных кривых для катодов и анодных кривых для анодов нашей системы с горизонталью, проходящей через $\epsilon_{\text{общ.}}$. На фиг. 3 показаны только силы токов, соответствующие катодам I, II и III. Очевидно, что

$$I_I + I_{II} + I_{III} = \Sigma I_K = I_{IV} + I_V = \Sigma I_A = I_{\text{общ.}}$$

Из диаграммы ясно видно (на примере катодных ветвей электродов ϵ_{II} и ϵ_{III}), какую большую роль играет поляризация, т. е. крутизна каждой кривой. Чем сильнее поляризация, т. е. чем круче поднимается катодная кривая, тем меньше роль данного электрода и тем меньшую долю имеет он в суммарном токе многоэлектродной системы. На фиг. 3 показано, что хотя электрод III имеет более отрицательный начальный потенциал, чем электрод II, но меньшая поляризация этого электрода приводит к тому, что сила тока, приходящаяся на долю электрода III, больше, чем для электрода II.

Мы рассматривали случай многоэлектродной системы на примере сплава в среде с высокой электропроводностью. Подобного же рода соображения могут быть применены к любой другой многоэлектродной системе, например, сложной конструкции, в которой существенным является поляризация, а не омическое сопротивление.

Таким образом, знание поляризационных диаграмм и соотношения площадей позволяет вполне однозначно решить вопрос о распределении полюсов в любой многоэлектродной системе, как бы сложна она ни была, если только можно пренебречь омическим сопротивлением системы.

Мы уже отметили, что, чем сильнее поляризуется электрод в данных условиях, тем слабее его влияние на другие электроды многоэлектродной системы. Факторы, способствующие уменьшению катодной поляризации, например, введение в раствор сильных окислителей, повышение концентрации водородных ионов, перемешивание раствора, увеличение площади катодов, увеличение общего электрического сопротивления системы, будут усиливать роль наиболее электроположительных членов многоэлектродной системы. Вследствие этого про-

межуточные электроды, работавшие ранее как слабые катоды, могут стать анодами. В табл. 1 представлены результаты опыта с пяти-электродной системой $Zn - Cd - Al - Pb - Pt$ в растворе 3% $NaCl$ при добавлении H_2O_2 .

ТАБЛИЦА 1

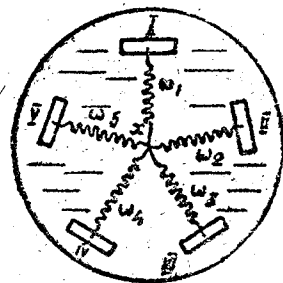
Изменение направления и силы тока в отдельных ветвях системы $Zn - Cd - Al - Pb - Pt$ в 3% $NaCl$ при добавлении H_2O_2

Знак плюс показывает, что электрод работает катодом, знак минус, что электрод работает анодом. Схема соединения электродов аналогична изображенной на фиг. 4.

H_2O_2 %	Сила тока в ветвях мА				
	Zn	Al	Cd	Pb	Pt
0	-0,35	+ 0,03	+ 0,06	+0,07	+ 0,19
0,05	-8,16	+ 0,16	+ 2,28	+2,88	+ 2,84
0,1	-14,0	+ 0,04	+ 3,54	+5,50	+ 4,92
0,3	-36,8	- 5,4	+ 5,6	+9,6	+27,0
0,5	-40,4	-17,0	+ 3,0	+4,4	+50,0
1,0	-47,6	-33,2	- 8,6	+2,4	+87,0
1,5	-44,0	-34,6	-19,0	+1,6	+96,0

Результаты опыта подтверждают наше предположение. В отсутствии H_2O_2 анодом является Zn , катодами — Al , Cd , Pb , Pt .

При доведении содержания H_2O_2 до 0,3% Al тоже становится анодом; при введении 1% H_2O_2 анодами уже оказываются Zn , Al , Cd и катодами Pb и Pt . В табл. 2 представлены данные, показывающие, что, при достаточном увеличении площади наиболее положительно-го катода, в системе $Zn - Al - Cd - Cu$ в растворе 3% $NaCl$ все электроды, кроме меди, могут быть превращены из катодов в аноды⁵.



Фиг. 4. Схема соединения пяти электродов «звездой»

ТАБЛИЦА 2

Влияние площади основного катода (Cu) на направление и силу тока в отдельных ветвях многоэлектродной системы $Zn - Al - Cd - Cu$ в растворе 3% $NaCl$

Схема соединения электродов аналогична изображенной на фиг. 4. Знак плюс указывает на то, что электрод работает катодом, минус — анодом.

Поверхность Cu cm^2	Сила тока в ветвях мА			
	Zn	Al	Cd	Cu
8	-1,00	+0,012	+0,062	+0,96
40	-2,90	+0,005	+0,050	+2,86
200	-4,88	+0,000	+0,008	+4,90
500	-7,25	-0,028	-0,020	+7,20

Результаты опыта, приводимые на табл. 3, показывают на примере трехэлектродной системы $Zn - Cd - Pt$, что увеличение электрического сопротивления в цепи $Zn - Pt$ и уменьшение поляризации Pt

приводит к превращению Cd-электрода, сначала работающего катодом, в анод⁶.

ТАБЛИЦА 3

Влияние общего сопротивления цепи Zn—Pt на направление и силу тока в ветви промежуточного электрода Cd, а также на потенциалы основного анода Zn и катода Pt в растворе 0,1 н. HCl и растворе 3% NaCl

Значения потенциалов по отношению к каломельному электроду ($E_c = 0,28$ V). Знак плюс показывает, что электрод работает как катод, знак минус — как анод.

Сопротивление внешней цепи Ω $R_A + R_K$	Сила тока в ветви Cd мА	V		
		ϕ_{Zn}	ϕ_{Pt}	$V_{MN} = \frac{\phi_A + \phi_K}{2}$
В растворе 0,1 н. HCl ($\phi_{Cd}^0 = -0,816$)				
420	+0,119	-1,052	-0,655	-0,853
600	+0,075	-1,051	-0,630	-0,840
800	+0,035	-1,052	-0,607	-0,829
1200	+0,000	-1,054	-0,577	-0,816
1400	-0,009	-1,055	-0,566	-0,810
2200	-0,030	-1,054	-0,532	-0,793
В растворе 3% NaCl ($\phi_{Cd}^0 = -0,786$)				
2000	+0,079	-1,085	-0,819	-0,952
4000	+0,046	-1,086	-0,659	-0,872
6000	+0,024	-1,087	-0,579	-0,833
8000	+0,000	-1,087	-0,486	-0,786
10000	-0,012	-1,088	-0,443	-0,765

3. МНОГОЭЛЕКТРОДНЫЕ НЕПОЛЯРИЗУЮЩИЕСЯ СИСТЕМЫ

Займемся теперь в некотором смысле противоположным случаем, когда можно пренебречь поляризацией электродов и считаться только с омическими сопротивлениями в коррозионной многоэлектродной системе.

Пусть имеется в данных условиях практически не поляризующаяся система, состоящая из пяти электродов с значениями начальных электродных потенциалов $\epsilon_I > \epsilon_{II} > \epsilon_{III} > \epsilon_{IV} > \epsilon_V$. Для простоты допустим, что можно пренебречь внутренними сопротивлениями, малыми по сравнению с внешними, которые мы будем изображать, как обычно, в виде спиралей и обозначать через ω . На фиг. 4 схематически изображен случай соединения наших пяти электродов „звездой“. Задача состоит в том, чтобы установить, какие из электродов будут катодами, какие анодами. При подобного рода соединении электродов центральная точка x , где сходятся все внешние сопротивления, будет обладать некоторым общим значением потенциала ϵ_x . Тогда сила тока в каждой ветви будет:

$$I_1 = \frac{\epsilon_I - \epsilon_x}{\omega_1}; \quad I_2 = \frac{\epsilon_{II} - \epsilon_x}{\omega_2}; \quad \dots \quad I_5 = \frac{\epsilon_V - \epsilon_x}{\omega_5}.$$

Направление этих токов будет соответствовать полярности электродов. Если электрод является катодом, то положительное электричество исходит от электрода к точке x , от анода, — наоборот. Таким

образом, если $\frac{\varepsilon_n - \varepsilon_x}{\omega_n}$ имеет положительное значение, электрод n является катодом, если же эта величина меньше нуля — анодом. Чтобы найти значение ε_x , вспомним, что сумма всех „анодных“ и „катодных“ токов во всех ветвях должна быть равна нулю, т. е.

$$I_1 + I_2 + \dots + I_s = 0$$

или

$$\frac{\varepsilon_I - \varepsilon_x}{\omega_1} + \frac{\varepsilon_{II} - \varepsilon_x}{\omega_2} + \dots + \frac{\varepsilon_V - \varepsilon_x}{\omega_s} = 0.$$

Из этого уравнения легко определить ε_x :

$$\varepsilon_x = \frac{\left[\frac{\varepsilon_I}{\omega_1} + \frac{\varepsilon_{II}}{\omega_2} + \dots + \frac{\varepsilon_V}{\omega_s} \right]}{\left[\frac{1}{\omega_1} + \frac{1}{\omega_2} + \dots + \frac{1}{\omega_s} \right]}$$

Теперь мы можем решить нашу задачу. Электроды со значением потенциалов более положительным, чем ε_x , будут катодами; электроды более отрицательные, чем ε_x , анодами.

$$\varepsilon_n > \varepsilon_x \text{ катоды; } \varepsilon_n < \varepsilon_x \text{ аноды.}$$

Понятно, что задачу можно решить для любого числа электродов. К решению поставленной задачи можно подойти и другим, менее совершенным, но более наглядным путем. Пусть мы имеем трехэлектродную систему I, II, III, причем $\varepsilon_I > \varepsilon_{II} > \varepsilon_{III}$. Тогда ε_I будет катодом и ε_{III} анодом. Задача сводится к определению полярности электрода II. Пусть ветвь ω_2 имеет малое сопротивление по сравнению с ω_1 и ω_3 (фиг. 5). Нетрудно видеть, что ω_1 представляет катодную ветвь внешнего сопротивления, а ω_3 — анодную ветвь. Тогда полярность электрода II будет зависеть не только от потенциалов всех электродов системы, но и от соотношения между ω_1 и ω_3 . Это ясно из схемы падения потенциалов, изображенной на фиг. 5. Если ε_{II} более положительнее, чем ε_{MN} , то электрод II будет катодом; если ε_{II} меньше ε_{MN} , то электрод станет анодом. Передвигая точку контакта промежуточного электрода (N), т. е. изменяя в сущности отношение ω_1/ω_3 , меняется и величина ε_{MN} , а следовательно, при неизменном значении ε_{II} электрод II может иметь разную полярность в зависимости от отношения ω_1/ω_3 .

Фиг. 5. Трехэлектродная система

Если сопротивления анодной и катодной ветвей равны, т. е. $\omega_1 = \omega_3$, то ε_{MN} будет равно $\frac{\varepsilon_I + \varepsilon_{III}}{2}$, и, следовательно, полярность промежуточного электрода выясняется из сравнения значения его потенциала и полусуммы потенциалов крайних электродов.

В табл. 4 представлены результаты опытов с системой $Zn - Cd - Pt$, подтверждающие роль отношения ω_1/ω_3 в отношении полярности промежуточного электрода, т. е. Cd .

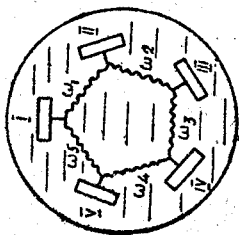
ТАБЛИЦА 4

Изменение направления и силы тока в ветви промежуточного электрода (Cd) в зависимости от отношения сопротивления анодной и катодной ветвей цепи $Zn-Pt$

Электролит 0,2 н. HCl. Значения потенциалов по отношению к 1 н. каломельному электроду $E_c = 0,28$ В; $\epsilon_{Cd}^0 = -0,811$. Знак плюс показывает, что Cd работает как катод, минус — как анод. Общее сопротивление внешней цепи $\omega_1 + \omega_3 = 1000 \Omega$.

Сопротивление		Отношение ω_1/ω_3	Сила тока в ветви Cd мА	ϵ_{MN} В	ϵ_{Cd} В замкнутом состоянии В	
анодной части цепи ω_3 Ω	катодной части цепи ω_1 Ω					
0	1000	∞	+0,12	-1,040	-1,020	Катодная поляризация
300	700	2,33	+0,07	-0,863	-0,843	
360	640	1,77	+0,03	-0,824	-0,814	
380	620	1,63	+0,00	-0,811	-0,811	
400	600	1,5	+0,03	-0,797	-0,807	
440	560	1,27	-0,10	-0,770	-0,802	Анодная поляризация
500	500	1	-0,20	-0,730	-0,796	
800	200	0,25	-1,08	-0,567	-0,785	
1000	0	0	—	-0,450	—	

Из таблицы ясно видно, что достижение такого отношения ω_1/ω_3 (1,3), при котором $\epsilon_{MN} = \epsilon_{Cd}^0$ наступает обращение полярности промежуточного электрода (Cd). При соотношениях ω_1/ω_3 больше указанного кадмий работает как катод; при соотношениях более низких кадмий становится анодом. Чем сильнее различия ϵ_{Cd} от ϵ_{MN} , тем энергичнее работает кадмий как анод или катод. Из таблицы видно также, какие изменения вносит анодная и катодная поляризация кадмия. Для этого нужно сравнить $\epsilon_{Cd}^0 = -0,811$ и значения для потенциала кадмия в замкнутом (работающем) состоянии, помещенные в последнем столбце таблицы.



Фиг. 6. Схема последовательного соединения пяти электродов

Рассмотрим теперь более сложную задачу для последовательного соединения электродов (фиг. 6.) Опять будем считать, что система не поляризуется и что мы можем пренебречь внутренним сопротивлением по сравнению с внешним, так что практически все падение потенциала происходит во внешней цепи. В этом случае каждый электрод связан со всеми прочими, но нет общей точки для всех ветвей, как это было в предыдущем случае.

Рассмотрим какой-либо электрод, например, I. Этот электрод связан с электродом II двумя параллельно соединенными проводниками ω_1 и $\omega_2 + \omega_3 + \omega_4 + \omega_5$. С электродом III электрод I связан опять двумя параллельно соединенными проводниками $\omega_1 + \omega_2$ и $\omega_3 + \omega_4 + \omega_5$ и т. д. Для любого электрода будет справедливо подобного же рода рассуждение. Для многоэлектродной системы мы должны рассмотреть, следовательно, все возможные сочетания по два для всего числа электродов системы. Как известно, число сочетаний равно:

$$\binom{n}{k} = \frac{n!}{k!(n-k)!},$$

где n — число электродов системы и k — число элементов в сочетании.

Тогда для нашей пятиэлектродной системы число всех сочетаний по два будет:

$$\binom{5}{2} = \frac{1 \cdot 2 \cdot 3 \cdot 4 \cdot 5}{1 \cdot 2 \cdot (1 \cdot 2 \cdot 3)} = 10.$$

Выпишем эти комбинации:

I — II, I — III II — III, I I II — IV III — IV, I — V II — V III — V IV — V.

Для каждого сочетания электродов будут два параллельно соединенных проводника, как это уже было отмечено выше.

Теперь мы можем определить силу тока в каждой ветви сопротивления. Для сокращения будем обозначать сумму сопротивлений $\omega_1 + \omega_2 + \omega_3$ через ω_{1-3} , тогда для сил токов в ветвях нашей пятиэлектродной системы мы можем написать два столбца таких выражений:

Сила тока в одной ветви	Сила тока в другой параллельной ветви	Сочетание электродов
$\frac{\varepsilon_I - \varepsilon_{II}}{\omega_1}$	$\frac{\varepsilon_I - \varepsilon_{II}}{\omega_{3-5}}$	I — II
$\frac{\varepsilon_I - \varepsilon_{III}}{\omega_{1-2}}$	$\frac{\varepsilon_I - \varepsilon_{III}}{\omega_{3-5}}$	I — III
$\frac{\varepsilon_I - \varepsilon_{IV}}{\omega_{1-3}}$	$\frac{\varepsilon_I - \varepsilon_{IV}}{\omega_{4-5}}$	I — IV
$\frac{\varepsilon_I - \varepsilon_V}{\omega_{1-4}}$	$\frac{\varepsilon_I - \varepsilon_V}{\omega_5}$	I — V
$\frac{\varepsilon_{II} - \varepsilon_{III}}{\omega_2}$	$\frac{\varepsilon_{II} - \varepsilon_{III}}{\omega_{3-1}}$	II — III
$\frac{\varepsilon_{II} - \varepsilon_{IV}}{\omega_{2-3}}$	$\frac{\varepsilon_{II} - \varepsilon_{IV}}{\omega_{4-1}}$	II — IV
$\frac{\varepsilon_{II} - \varepsilon_V}{\omega_{2-4}}$	$\frac{\varepsilon_{II} - \varepsilon_V}{\omega_{5-1}}$	II — V
$\frac{\varepsilon_{III} - \varepsilon_{IV}}{\omega_3}$	$\frac{\varepsilon_{III} - \varepsilon_{IV}}{\omega_{4-2}}$	III — IV
$\frac{\varepsilon_{III} - \varepsilon_V}{\omega_{3-4}}$	$\frac{\varepsilon_{III} - \varepsilon_V}{\omega_{5-2}}$	III — V
$\frac{\varepsilon_{IV} - \varepsilon_V}{\omega_4}$	$\frac{\varepsilon_{IV} - \varepsilon_V}{\omega_{5-3}}$	IV — V

Теперь для любой ветви сопротивления мы можем определить силу тока. Для этого из обоих столбцов нужно выбрать выражения, в которые входят сопротивление данной ветви (одно или в сумме с другими) и просуммировать эти выражения. Так, например, для ветви ω_1 , мы получим суммарный ток ΣI_1 :

$$\Sigma I_1 = \frac{\varepsilon_I - \varepsilon_{II}}{\omega_1} + \frac{\varepsilon_I - \varepsilon_{III}}{\omega_{1-2}} + \frac{\varepsilon_I - \varepsilon_{IV}}{\omega_{1-3}} + \frac{\varepsilon_I - \varepsilon_V}{\omega_{1-4}} + \frac{\varepsilon_{II} - \varepsilon_{III}}{\omega_{3-1}} + \dots$$

$$+ \frac{\varepsilon_{II} - \varepsilon_{IV}}{\omega_{4-1}} + \frac{\varepsilon_{II} - \varepsilon_V}{\omega_{5-1}} + \frac{\varepsilon_{III} - \varepsilon_{IV}}{\omega_{4-2}} + \frac{\varepsilon_{III} - \varepsilon_V}{\omega_{5-2}} + \frac{\varepsilon_{IV} - \varepsilon_V}{\omega_{5-3}}$$

Аналогичным образом и для других ветвей получим суммарные токи ΣI_2 ; ΣI_3 ; ΣI_4 ; ΣI_5 .

Чтобы решить вопрос о полярности данного электрода, необходимо сравнить силу тока в двух ветвях сопротивления, исходящих от данного электрода (для электрода I это будут ω_1 и ω_5 , для электрода III ω_3 и ω_4 и т. д.) Если направление токов таково, что положительное электричество в обеих ветвях движется от электрода, то электрод является катодом; если, наоборот, положительное электричество в обеих ветвях движется к электроду, то электрод — анод; если, наконец, электричество в одном проводнике движется к электроду, в другом — от электрода, то полярность электрода определяется соотношением между силами токов в одной и другой ветви. Сказанное поясняет схема на фиг. 7.

Учитывая знаки, критериями полярности в нашей пятиэлектродной системе будут следующие выражения:

$$\begin{aligned} \text{для электрода I} \quad & \Sigma I_1 - \Sigma I_5 = \Delta I, \\ & \text{II} \quad \Sigma I_2 - \Sigma I_1 = \Delta \text{II}, \\ & \text{III} \quad \Sigma I_3 - \Sigma I_2 = \Delta \text{III}, \\ & \text{IV} \quad \Sigma I_4 - \Sigma I_3 = \Delta \text{IV}, \\ & \text{V} \quad \Sigma I_5 - \Sigma I_4 = \Delta \text{V}. \end{aligned}$$

Если $\Delta_n > 0$, электрод является катодом; если $\Delta_n < 0$, электрод является анодом.

Таким же способом можно решить задачу для любого числа электродов, соединенных последовательно. Более сложные случаи соединения электродов, например, частью звездой, частью последовательно или и звездой и последовательно, тоже могут быть решены аналогичными методами.

Обратимся теперь к случаю многоэлектродной системы, у которой внутреннее сопротивление гораздо больше, чем внешнее, так что можно совсем не считаться с внешним сопротивлением и положить его равным нулю.

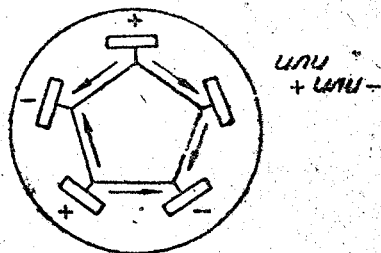
Этот случай практически наиболее важен, так как сложная конструкция из разнородных металлов или сплавов со сложной структурой в слабо проводящих растворах относится к этой именно группе.

Опять будем считать нашу систему неполяризующейся. При данной удельной электропроводности электролита внутреннее сопротивление между отдельными электродами будет определяться площадью электродов и расстоянием между ними. На фиг. 8а схематически показаны пути тока в электролите для одного из электродов пятиэлектродной системы и на той же фиг. 8б эквивалентная проводниковая модель для этого случая. Здесь, следовательно, каждый электрод соединен со всеми другими, и мы должны учесть следующие комбинации электродов:

$$\text{I—II, I—III II—III, I—IV II—IV III—IV, I—V II—V III—V IV—V.}$$

Для простоты положим, что все площади электродов и все расстояния между каждой парой равны и, следовательно, все сопротивления для любой комбинации электродов одинаковы. Тогда для электрода I сумма токов будет определяться следующим выражением:

$$\begin{aligned} \Sigma I_1 &= \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_{\text{II}}}{\omega} + \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_{\text{III}}}{\omega} + \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_{\text{IV}}}{\omega} + \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_{\text{V}}}{\omega} = \\ &= \frac{4\varepsilon_1 - (\varepsilon_{\text{II}} + \varepsilon_{\text{III}} + \varepsilon_{\text{IV}} + \varepsilon_{\text{V}})}{\omega} \end{aligned} \quad (1)$$



Фиг. 7. Схема, поясняющая соотношение между направлением токов в ветвях сопротивления и полярностью электродов

Аналогично и для всех других электродов, например, для V:

$$\sum I_V = \frac{4\varepsilon_V - (\varepsilon_I + \varepsilon_{II} + \varepsilon_{III} + \varepsilon_{IV})}{\omega} \quad (2)$$

Критерием полярности, очевидно, будет направление тока. Если $\sum I > 0$, то электрод является катодом, если $\sum I < 0$, электрод является анодом. На основании вышеописанного, можно переписать условие полярности следующим образом:

$$\varepsilon \text{ или } \varepsilon_I < \frac{(\varepsilon_{II} + \varepsilon_{III} + \varepsilon_{IV} + \varepsilon_V)}{4}, \text{ электрод I — катод.}$$

Если

$$\varepsilon_I < \frac{(\varepsilon_{II} + \varepsilon_{III} + \varepsilon_{IV} + \varepsilon_V)}{4}, \text{ электрод I —}$$

анод.

Аналогичным образом и для всех других электродов.

Если расстояния между электродами, а следовательно, и внутренние сопротивления не равны, то следует воспользоваться более общим выражением. В пятиэлектродной системе для электрода I суммарный ток будет равен:

$$\sum I_I = \frac{\varepsilon_I - \varepsilon_{II}}{\omega_{I-II}} + \frac{\varepsilon_I - \varepsilon_{III}}{\omega_{I-III}} + \frac{\varepsilon_I - \varepsilon_{IV}}{\omega_{I-IV}} + \frac{\varepsilon_I - \varepsilon_V}{\omega_{I-V}}.$$

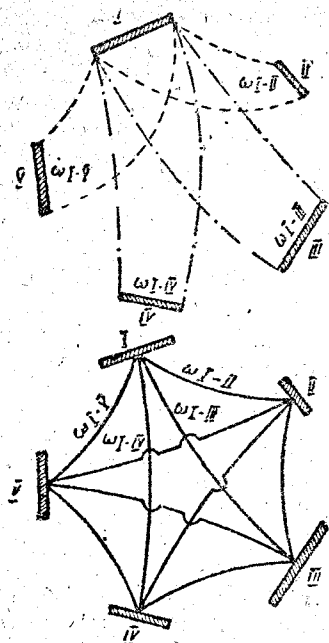
Подобным же образом и для других электродов.

Критерием полярности будет: $\sum I_I > 0$ катод; $\sum I_I < 0$ анод.

Следует помнить, что в рассматриваемых условиях сопротивление между парой электродов нашей системы не будет пропорционально расстоянию между ними; внутреннее сопротивление и расстояние между электродами здесь связано гораздо более сложной функцией.

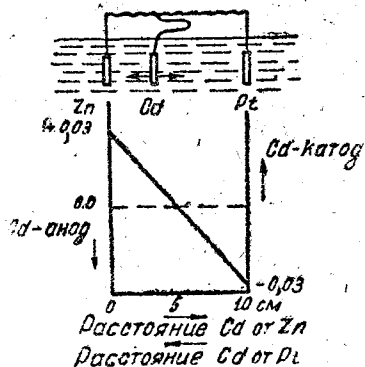
Внутреннее сопротивление между отдельными электродами системы зависит от положения электродов друг относительно друга и от отношения их площадей. Таким образом, полярность электродов в многоэлектродной системе, для которой главную роль играет внутреннее сопротивление, будет зависеть от: а) потенциалов электродов, б) их взаимного расположения, в) площадей электродов.

Приведем опыт, наглядно показывающий зависимость полярности промежуточного электрода от его положения в электролите относительно крайних электродов (катода и анода). Изучалась система $Zn - Cd - Pt$ в растворе 0,1 н. HCl^5 . Расположение электродов и результаты опыта изображены на фиг. 9. Промежуточный электрод (Cd) можно было перемещать между Zn и Pt и следить за силой тока в цепи Cd по миллиамперметру. Предварительным подбором соотношения ω_1 и ω_2 внешнего сопротивления добивались того, что в среднем положении между Zn и Pt в цепи Cd ток был равен нулю, т. е. Cd являлся нейтральным электродом. Тогда перемещение Cd -элек-

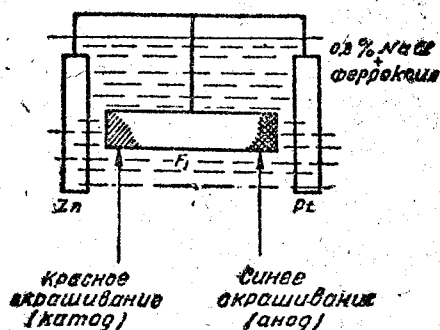


Фиг. 8. Схема, показывающая пути тока в электролите для электрода I в пятиэлектродной системе (а) и эквивалентную проводниковую схему для всех электродов системы (б). Внешние проводники не показаны

трода к Pt делало его анодом, перемещение к Zn — катодом. Полярность Cd-электрода и интенсивность его работы легко установить по направлению и силе тока в ветви Cd.



Фиг. 9. Изменение силы тока в цепи промежуточного электрода (Cd) и его полярности в зависимости от его положения по отношению к Zn и Pt



Фиг. 10. Схема, показывающая полярность продолговатого электрода между анодом и катодом

Если поместить между анодом и катодом электрод удлиненной формы (фиг. 10), то одна часть электрода, обращенная к аноду, будет работать катодом, противоположная сторона, близкая к катоду, будет анодом. Опыт легко осуществить, помещая между Zn и Pt железный брусок и вводя в раствор 0,3% NaCl анодный ($K_3Fe(CN)_6$) и катодный (фенолфталеин) индикаторы. Тогда сторона железного бруска, обращенная к Pt, станет синей, а обращенная к Zn — красной.

Приведем еще опыт, показывающий, что включение нового, более сильного катода (с более электроположительным потенциалом) увеличивает работу анодов и может перенести часть или все промежуточные электроды в аноды; наоборот, подключение сильного анода может перевести промежуточные электроды из анодов в катоды.

Электроды Zn — Al — Cd — Pb — Pt в растворе 3% NaCl одинаковой площади включались в определенной последовательности на звезду. Внешнее сопротивление во всех ветвях было одинаково и мало (1Ω). Милливольтметром можно было измерить силу тока в ветви каждого электрода, не изменяя величины внешнего сопротивления. Результаты опыта приведены в табл. 5.

ТАБЛИЦА 5

Последовательное включение электродов системы Zn — Al — Cd — Pb — Pt в 3% растворе NaCl

Знак плюс — электрод работает катодом.

Знак минус — электрод работает как анод.

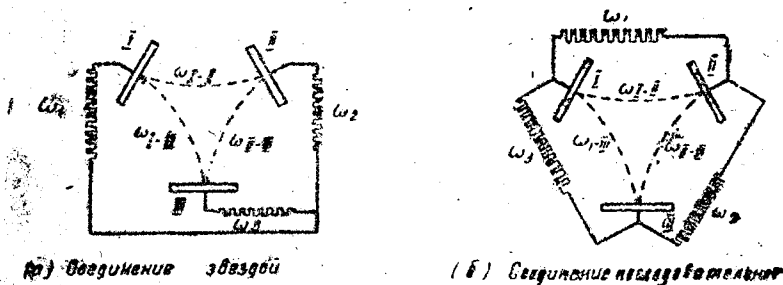
№ п/п	Сила тока в ветвях, мА				
	Zn	Al	Cd	Pb	Pt
1	—	-0,021	+0,021	—	—
2	—	-0,034	-0,020	+0,054	—
3	-0,184	+0,036	+0,070	+0,078	—
4	-0,318	+0,016	+0,018	+0,074	+0,160

Подключение к паре $\overset{+}{Al} - Cd$ электрода Pb переводит Cd в анодное состояние (2). Включение Zn электрода — сильного анода — сразу

переводит оба промежуточных электрода Al и Cd в катоды (3). Включение нового сильного катода Pt хотя и ослабляет катодную работу промежуточных электродов, но еще не в состоянии перевести их в аноды. Однако, если сильно увеличить поверхность Pt, то можно все промежуточные электроды перевести в аноды.

Нам следует теперь рассмотреть наиболее сложный случай многоэлектродной неполяризуемой системы, когда приходится считаться и с внешним и с внутренним сопротивлением.

Мы разберем этот случай в простейшем виде для трехэлектродной системы. Сначала рассмотрим соединение внешних проводников звездой (фиг. 11а), а затем последовательное (фиг. 11б). Во внешних



Фиг. 11. Схема электродной системы, когда приходится учитывать и внутреннее и внешнее сопротивления

проводниках будут течь токи I_1, I_2, I_3 , определяемые следующими

уравнениями:
$$I_1 = \frac{\varepsilon_I - \varepsilon_x}{\omega_1 + \omega'}; \quad I_2 = \frac{\varepsilon_{II} - \varepsilon_x}{\omega_2 + \omega''}; \quad I_3 = \frac{\varepsilon_{III} - \varepsilon_x}{\omega_3 + \omega'''}.$$

Здесь ε_x — точка общего потенциала (центр звезды), так же как и для разобранных выше случаев; $\omega', \omega'', \omega'''$ — компоненты внутреннего сопротивления. Эти величины связаны между собой и с величиной внутренних сопротивлений $\omega_{I-II}, \omega_{I-III}, \omega_{II-III}$ следующими уравнениями:

$$\omega' + \omega'' = \omega_{I-II}; \quad \omega' + \omega''' = \omega_{I-III}; \quad \omega'' + \omega''' = \omega_{II-III}.$$

Наконец, по закону Кирхгофа в точке ε_x общая сумма токов должна быть равна нулю, т. е.

$$I_1 + I_2 + I_3 = 0.$$

Теперь мы получили семь уравнений с семью неизвестными. Определим значения $\omega', \omega'', \omega'''$:

$$\begin{aligned} & \omega' + \omega'' = \omega_{I-II} \\ & \omega'' + \omega''' = \omega_{II-III} \\ \hline & 2\omega'' + \omega' + \omega''' = \omega_{I-II} + \omega_{II-III} \\ & 2\omega'' = \omega_{I-II} + \omega_{II-III} - (\omega' + \omega''') \end{aligned}$$

но $\omega' + \omega''' = \omega_{I-III}$ и, следовательно,

$$2\omega'' = \omega_{I-II} + \omega_{II-III} - \omega_{I-III} \quad \omega'' = \frac{\omega_{I-II} + \omega_{II-III} - \omega_{I-III}}{2}.$$

Для ω' и ω''' найдем:

$$\omega' = \frac{\omega_{I-II} - \omega_{II-III} + \omega_{I-III}}{2} \quad \omega''' = \frac{\omega_{I-III} - \omega_{I-II} + \omega_{II-III}}{2}.$$

Определим теперь величину ε_x :

$$\frac{\varepsilon_I - \varepsilon_x}{\omega_1 + \omega'} + \frac{\varepsilon_{II} - \varepsilon_x}{\omega_2 + \omega''} + \frac{\varepsilon_{III} - \varepsilon_x}{\omega_3 + \omega'''} = 0.$$

Обозначим:

$$\omega_1 + \omega' = \omega_1 + \frac{\omega_{I-II} - \omega_{II-III} + \omega_{I-III}}{2} = \Omega_1,$$

$$\omega_2 + \omega'' = \omega_2 + \frac{\omega_{I-II} + \omega_{II-III} + \omega_{I-III}}{2} = \Omega_2,$$

$$\omega_3 + \omega''' = \omega_3 + \frac{\omega_{I-III} - \omega_{I-II} + \omega_{II-III}}{2} = \Omega_3.$$

Тогда

$$\frac{\varepsilon_I - \varepsilon_x}{\Omega_1} + \frac{\varepsilon_{II} - \varepsilon_x}{\Omega_2} + \frac{\varepsilon_{III} - \varepsilon_x}{\Omega_3} = 0.$$

Решая это уравнение относительно ε_x , получим:

$$\varepsilon_x = \frac{\varepsilon_I \Omega_2 \Omega_3 + \varepsilon_{II} \Omega_1 \Omega_3 + \varepsilon_{III} \Omega_1 \Omega_2}{\Omega_2 \Omega_3 + \Omega_1 \Omega_3 + \Omega_1 \Omega_2}.$$

Критерием полярности будет соотношение потенциала электрода и ε_x : если $\varepsilon_n > \varepsilon_x$, электрод n — катод; если $\varepsilon_n < \varepsilon_x$, электрод n — анод.

Для систем с большим числом электродов будут получаться более громоздкие выражения, но суть решения задачи принципиально остается той же самой.

Рассмотрим теперь трехэлектродную систему с последовательным соединением.

Можно предложить следующее решение.

Рассмотрим все возможные комбинации электродов:

$$I-II, I-III, II-III.$$

Для комбинации I-II общее внутреннее сопротивление:

$$\sum \omega_1 = \frac{1}{\omega_{I-II}} + \frac{1}{\omega_{I-III} + \omega_{II-III}} = \frac{\omega_{I-II} (\omega_{I-III} + \omega_{II-III})}{\omega_{I-II} + \omega_{I-III} + \omega_{II-III}}.$$

Тогда в цепи сопротивления ω_1 будет ток:

$$\frac{\varepsilon_I - \varepsilon_{II}}{\omega_1 + \frac{\omega_{I-II} (\omega_{I-III} + \omega_{II-III})}{\omega_{I-II} + \omega_{I-III} + \omega_{II-III}}} = I_{I-II}$$

и в параллельной цепи $\omega_2 + \omega_3$:

$$\frac{\varepsilon_I - \varepsilon_{II}}{\omega_2 + \omega_3 + \frac{\omega_{I-II} (\omega_{I-III} + \omega_{II-III})}{\omega_{I-II} + \omega_{I-III} + \omega_{II-III}}} = I_{I-II}.$$

Для комбинации I-III аналогично общее внутреннее сопротивление будет:

$$\sum \omega'' = \frac{\omega_{I-III} (\omega_{I-II} + \omega_{II-III})}{\omega_{I-II} + \omega_{I-III} + \omega_{II-III}}$$

и в цепи сопротивления ω_3 ток:

$$\frac{\varepsilon_I - \varepsilon_{III}}{\omega_3 + \frac{\omega_{I-III} (\omega_{I-II} + \omega_{II-III})}{\omega_{I-II} + \omega_{I-III} + \omega_{II-III}}} = I_{I-III},$$

и в параллельной цепи $\omega_1 + \omega_2$ ток:

$$\frac{\varepsilon_I - \varepsilon_{III}}{\omega_1 + \omega_2 + \frac{\omega_{I-III} (\omega_{I-II} + \omega_{II-III})}{\omega_{I-II} + \omega_{I-III} + \omega_{II-III}}} = I_{I-III}.$$

Наконец, для комбинации II—III общее внутреннее сопротивление будет равно:

$$\Sigma \omega' = \frac{\omega_{II-III} (\omega_{I-II} + \omega_{I-III})}{\omega_{I-II} + \omega_{I-III} + \omega_{II-III}}$$

Ток на участке ω_2 :

$$\frac{\varepsilon_{II} - \varepsilon_{III}}{\omega_2 + \frac{\omega_{II-III} (\omega_{I-II} + \omega_{I-III})}{\omega_{I-II} + \omega_{I-III} + \omega_{II-III}}} = I_{II-III}.$$

В параллельной цепи $\omega_1 + \omega_3$:

$$\frac{\varepsilon_{II} - \varepsilon_{III}}{\omega_1 + \omega_3 + \frac{\omega_{II-III} (\omega_{I-II} + \omega_{I-III})}{\omega_{I-II} + \omega_{I-III} + \omega_{II-III}}} = I_{II-III}.$$

Суммарный ток на участке ω_1 будет равен алгебраической сумме токов, возбужденных отдельными комбинациями.

$$\Sigma I_1 = I_{I-II} + I'_{II-III} + I_{I-III}.$$

Аналогично на участке ω_2 : $\Sigma I_2 = I_{II-III} + I'_{I-II} + I_{I-III}$

и для ω_3 : $\Sigma I_3 = I_{I-III} + I'_{I-II} + I'_{II-III}.$

Если промежуточным электродом является электрод III, то решение вопроса об его полярности сводится к сравнению токов в подходящих к нему проводниках (учитывая знаки). Обозначим $\Sigma I_2 -$

$-\Sigma I_3 = \Delta_3$. Тогда если $\Delta_3 > 0$, электрод III будет катодом, если $\Delta_3 < 0$, анодом.

Разобранные выше типичные случаи показывают, что полярность электрода в неполяризующейся многоэлектродной системе зависит от:

- 1) значения электродных потенциалов всех электродов,
- 2) соотношения площадей всех электродов,
- 3) взаимного расположения электродов в электролите,
- 4) удельного сопротивления электролита,
- 5) величины внешних сопротивлений между электродами,
- 6) способа соединения электродов внешними проводниками.

Пункты 2 и 3 определяют внутреннее сопротивление между отдельными электродами.

В практике могут встретиться еще более сложные случаи, когда и омические сопротивления и поляризация в равной мере важны и должны быть учитываемы. В настоящее время эти случаи не получили еще общего теоретического решения, хотя, несомненно, решение это возможно. Пока приходится удовлетвориться либо качественной прикидкой на основании разбора приведенных выше типичных случаев, либо решать задачу экспериментально.

Просуммируем основные выводы теории, применимые для практически важных случаев, т. е. когда приходится считаться и с омическими сопротивлениями и с поляризацией. При этом мы будем иметь в виду главным образом многоэлектродные системы с малым внешним сопротивлением, так как и многочисленные случаи структурной коррозии и случаи коррозии сложных конструкций относятся к этой категории.

1. Полярность электродов сложной системы, за исключением крайних электродов, наиболее отрицательного и наиболее положительного, зависит от значения электродных потенциалов всех электродов данной системы и их поляризационных характеристик.

2. Чем выше электрическое сопротивление системы (высокие значения внешних сопротивлений, низкая электропроводность раствора,

большие расстояния между электродами, наличие плохо проводящих пленок на электродах), тем меньше приходится учитывать явления поляризации и рассчитывать систему лишь на основании начальных электродных потенциалов и омических сопротивлений между электродами. И обратно, чем ниже электрическое сопротивление системы, тем в большей степени поляриность электродов системы определяется начальными электродными потенциалами и поляризационными кривыми всех электродов.

3. Чем выше электрическое сопротивление в ветви данного электрода (внешнее или внутреннее), тем меньше его влияние на остальные электроды системы и тем меньше зависимость его от остальных членов системы.

4. При малом внешнем сопротивлении или при близких значениях внешних сопротивлений в ветвях всех электродов, более близко расположенные к основному катоду промежуточные электроды имеют больше шансов стать анодами и более близко расположенные к основному аноду — стать катодами.

5. Чем меньше площадь электрода, тем меньше, при прочих равных условиях, влияние его на остальные члены многоэлектродной системы. Чем больше площадь электрода, тем больше его влияние на другие электроды и тем слабее на него влияние других членов системы.

6. Чем сильнее поляризуемость электрода (анодная, если электрод в данном случае работает анодом, и катодная, если электрод служит катодом), тем меньше его влияние на остальные электроды многоэлектродной системы.

7. Факторы, уменьшающие катодную поляризацию: повышение окислительной способности среды, понижение pH, увеличение площади катодов, увеличение общего электрического сопротивления, а также включение, усиливая работу основного катода (или катодов), способствуют переводу слабых катодов в аноды, т. е. это вообще может увеличить число анодов в системе. К тому же ведет и включение в систему нового, еще более сильного катода. Наоборот, повышение катодной поляризации ведет к ослаблению работы катодов и к переходу слабых анодов в катоды. Это же может вызвать исключение из системы сильного катода.

8. Повышение потенциала анодов за счет усиления анодной поляризации или выключение из системы наиболее сильного анода, а также уменьшение площади анодов способствует переходу слабых катодов в аноды, т. е. может увеличить число анодов в системе.

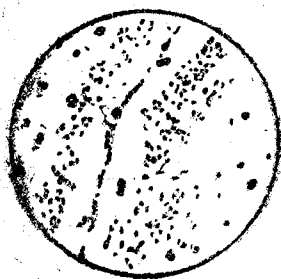
Включение в систему нового сильного анода или уменьшение анодной поляризации, наоборот, приводит к переводу слабых анодов в катоды.

4. ТЕОРИЯ ИНТЕРКРИСТАЛЛИТНОЙ КОРРОЗИИ

Теория многоэлектродных систем позволяет рассмотреть практически важную и теоретически интересную группу явлений интеркристаллитной коррозии.

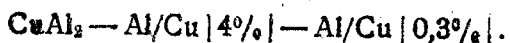
Известно, что многие алюминиевые сплавы, содержащие медь, после искусственного старения (нагрев после закалки до 150°), обнаруживают склонность к интеркристаллитной коррозии. Микроисследование показывает, что распад твердого раствора Al/Cu и выделение интерметаллического соединения CuAl_2 особенно энергично происходит по границам зерен. Для сплава, содержащего 4% Cu, получается зона почти чистого алюминия (с содержанием в твердом растворе 0,3% Cu). Далее, зона этого же состава с выделениями CuAl_2 и, наконец, зона мало измененного твердого раствора Al с 4% Cu (фиг. 12). Последняя зона при искусственном старении тоже не-

сколько обедняется медью, но внутри зерен выпадение CuAl_2 происходит в значительно меньшей степени и более равномерно. В результате получается значительная разница потенциалов между зернами и границей. Браун, Финк и Миерс¹⁰ провели следующий опыт. Крупнозернистый сплав с 4% Cu был закален и подвергнут искусственному старению при 150° в течение 16 часов. Сплав после этого приобрел большую склонность к интеркристаллитной коррозии. Затем при помощи электрода с капиллярным носиком удалось промерить потенциал зоны у границы зерен и потенциал самих зерен. Результаты измерения в растворе 0,53% NaCl + 0,03% H_2O_2 оказались следующие: потенциал границы средний — 0,335 (колебания от —0,227 до —0,406), потенциал зерна средний — 0,244 (колебания от —0,204 до —0,374). Мы видим, что даже при несовершенной методике (ширина измеряемой зоны на границе порядка 1 мм, тогда как ширина истинной зоны порядка 0,1—1 мм) получается разница потенциалов около 0,09 В.



Фиг. 12. Границы между зернами сплава Al + 4% Cu после искусственного старения при большом увеличении (схематически)

Алюминиево-медный сплав после искусственного старения следует рассматривать как трехэлектродную систему:



Электродные потенциалы сплавов алюминий — медь и их структурных составляющих собраны, по данным различных авторов, в табл. 6.

ТАБЛИЦА 6

Электродные потенциалы алюминиево-медных сплавов и их структурных составляющих (в В)

Электрод	Акимов и Кларк, 1941 г. Раствор 3% NaCl	Акимов и Олешко, 1934 г. Раствор 3% NaCl	Акимов и Олешко, 1933 г. Раствор 1 н. KCl	Босхардт, 1931 г. Раствор 3% NaCl	Браун, 1941 г. Раствор 0,5% NaCl 0,13% H_2O_2
Алюминий чистый	—0,55	—0,55	—	—0,50	—0,59
Алюминий с 0,3% Cu в твердом растворе	—0,54	—	—	—0,48	—
Алюминий с 4% Cu в твердом растворе	—0,47 до —0,44	—0,44 до —0,41	—0,41	—0,37	—0,44
CuAl_2	—	—0,37	—	—	—0,28
Алюминий с 4% Cu отожженный	—	—	—0,50	—0,48	—

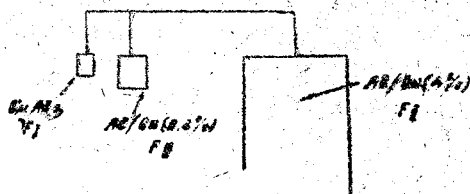
К сожалению, мы не знаем еще поляризационных характеристик всех структурных составляющих и поэтому можно рассматривать эту систему только качественно. Схематически можно нашу систему представить, как это изображено на фиг. 13.

Электрод I, имеющий наиболее высокий электродный потенциал, будет катодом; электрод III, обладающий наиболее низким потенциалом, — анодом. Вопрос, собственно, сводится к полярности электрода II.

С внешними сопротивлениями можно не считаться по причине их малой величины и, таким образом, во внимание нужно принимать только внутренние сопротивления. Площади электродов на схеме примерно следуют порядку величин площадей структурных составляющих ($F_{II} \gg F_{III} > F_I$). Хотя электрод II расположен в среднем даль-

ше от электродов I и III, но разница эта срабатывается за счет большой величины электрода II.

Сначала положим, что электроды имеют приблизительно равную площадь и расположены на равных расстояниях. Тогда критерием полярности электрода II будет сравнение его потенциала с значением полусуммы потенциалов крайних электродов. В растворе 3% NaCl получим: $\varphi_{II} = -0,45$; $\frac{\varphi_I + \varphi_{III}}{2} = -0,46$. Таким обра-



Фиг. 12. Схематическое изображение сплава Al + 4% Si после искусственного старения в виде трехэлектродной системы

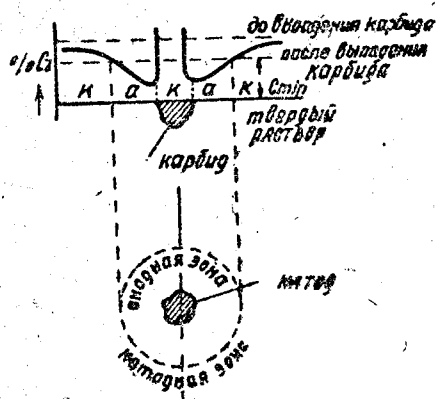
зом, электрод II в этих условиях лежал бы на границе анод — катод. Однако, если мы учтем малую относительную величину электрода I, что усиливает катодный характер промежуточного электрода, то можно считать, что электрод II будет катодом в нашей системе.

Мы вели расчет на основании начальных значений электродных потенциалов. Однако поляризация значительно изменит их и это следует принять во внимание. Известно, что катодная поляризация обычно значительно сильнее анодной поляризации. Поэтому можно ожидать больший сдвиг потенциала электрода I в отрицательную сторону по сравнению с изменением потенциала электрода III в положительную сторону. Нетрудно видеть, что в этом случае электрод II имеет еще больше шансов стать катодом.

Таким образом, электрод III (границы зерен) будет анодом, будет находиться под воздействием двух катодов: электрода I малой площади, но более электроположительного, и электрода II гораздо большей площади, но с более низким значением потенциала, чем электрода I. В результате будет наблюдаться интенсивная коррозия границы, т. е. интеркристаллитная коррозия. Чтобы исключить интеркристаллитную коррозию совсем или превратить ее в гораздо менее опасную общую коррозию, существует несколько способов. Во-первых, можно присоединением к нашей системе нового сильного анода перенести коррозию на этот новый электрод. Сюда относится случай защиты цинковым протектором под водой и плакировка чистым алюминием листовых материалов. Затем, можно попытаться понизить электродный потенциал зерна введением в состав твердого раствора электроотрицательного компонента. Было отмечено, что с введением в состав алюминиевых сплавов, содержащих медь, некоторого количества магния, резко снижается склонность сплава к интеркристаллитной коррозии. В этом случае соотношение потенциалов в системе получается таково, что само зерно также является анодом. Поэтому коррозия распределяется не только на границы зерен, но и на большую часть поверхности металла. Наконец, в большинстве случаев надлежащим выбором сплава удастся избежать применения сплавов с искусственным старением.

Подобным же образом следует рассматривать интеркристаллитную коррозию нержавеющей сталей. При нагреве многих высокохромистых и хромо-никелевых нержавеющей сталей до температуры 700—850° происходит выпадение хромово-железных карбидов $Cr_7(Fe)C$ из твердого раствора. Экспериментальные данные показывают, что на каждую весовую часть углерода в карбиде приходится 11—12 частей хрома. Таким образом, понижение содержания углерода в твердом растворе, вследствие выпадения карбидов на 0,1%, ведет

к обеднению сплава хромом, приблизительно на 1%. Казалось бы, что если в сплаве имеется некоторый избыток хрома (13—18%, вместо минимально необходимых 10—12%), то такое снижение содержания хрома не могло бы резко сказаться на понижении коррозионной стойкости стали. Однако в этом



Фиг. 14. Изменение концентрации хрома около выпавшего карбида

случае неравномерность обеднения хромом приводит к тяжелым последствиям. На фиг. 14 схематически изображено изменение концентрации хрома при выпадении отдельного карбида из твердого раствора Fe—Cr—C или Fe—Cr—Ni—C. После нагрева до 700° область границ зерен представляет сильно обедненный хромом твердый раствор (5—8% Cr) с включениями карбидов. Само зерно теряет хрома значительно меньше; можно сказать, что понижение концентрации хрома в твердом растворе не превосходит здесь 2—3%. Если металл находится в со-

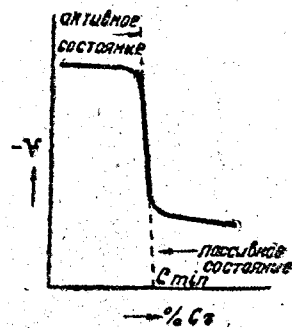
прикосновении с раствором, со-

держащим кислород воздуха, например, с водопроводной или морской водой, с раствором FeSO_4 или с раствором HNO_3 , не очень высокой концентрации (40—50%), то само зерно с достаточным содержанием хрома и хромово-железные карбиды будут пассивироваться и приобретать положительное значение потенциала, тогда как граница, сильно обедненная в отношении хрома, не сможет перейти в пассивное состояние и потенциал ее будет гораздо более отрицательным. По измерениям Бенедикса и Сундберга (1926), электродный потенциал сплавов Fe—Cr, содержащих 10—12% Cr в растворе 1 н. FeSO_4 , в присутствии кислорода равен +0,58 V, а потенциал сплава с содержанием 6—8% Cr равен —0,36 V. Электродный потенциал хромового карбида еще не измерен, но, учитывая высокое содержание хрома в нем и прочность химических связей, можно считать, что потенциал его в этих условиях будет еще выше +0,6. Схематически изменение электродного потенциала твердого раствора Fe—Cr, в зависимости от содержания Cr, изображено для не слишком сильных окислительных сред на фиг. 15.

Получается трехэлектродная система: (I) $\text{Cr}_3(\text{Fe})\text{C}$ карбид — (II) Fe/Cr зерно (>10% Cr) — (III) Fe/Cr граница (<8% Cr), в которой электрод I и II — катоды и электрод III — анод.

Опять-таки и здесь относительно небольшая площадь границ зерен находится под воздействием катода (II) большой площади, вследствие чего коррозионный ток достигает большой силы и возникает быстрая интеркристаллитная коррозия.

Методы борьбы с интеркристаллитной коррозией нержавеющей сталей основаны на введении в состав стали весьма энергичных карбидообразователей (Ti, Nb, Ta). Эти элементы уже при изготовлении стали образуют весьма устойчивые карбиды, не переходящие в твердый раствор при закалке стали даже от весьма высоких температур (1100—1200°). Таким образом, хром совсем не участвует в карбидо-



Фиг. 15. Потенциал твердых растворов Fe—Cr в слабоокислительном растворе

образовании или во всяком случае участвует в гораздо меньшей степени, и поэтому не происходит местного обеднения хромом около выделившихся карбидов. Трехэлектродная система превращается, следовательно, в двухэлектродную: $(\text{Fe/Cr} (> 10\% \text{ Cr}) - \text{карбид (Ti, Nb, Ta)})$. В этой системе карбиды могут и не играть роли катода, так как содержание хрома в них низкое. Но даже если бы карбид и оказался катодом по отношению к твердому раствору Fe/Cr, это не представило бы большой опасности, поскольку общая площадь карбидов относительно невелика и распределены они равномерно среди зерен твердого раствора.

Мы совершенно не останавливаемся здесь на весьма важном факторе: напряжениях, которые в сильнейшей степени способствуют появлению интеркристаллитного типа коррозии; электрохимия этой группы явлений еще совершенно не изучена.

Многочисленные примеры многоэлектродных систем представляют сварные швы. Здесь наплавленный металл, зона измененного нагревом основного материала и неизменная зона составляют, по крайней мере, три электрода системы. В более сложных случаях приходится считать с еще большим числом электродов. Иногда приходится учитывать и структуру каждой зоны. В этом случае число электродов рассматриваемой системы получится очень значительным.

§ 5. ТЕОРИЯ ПОЛОЖИТЕЛЬНОГО ДИФФЕРЕНЦ-ЭФФЕКТА

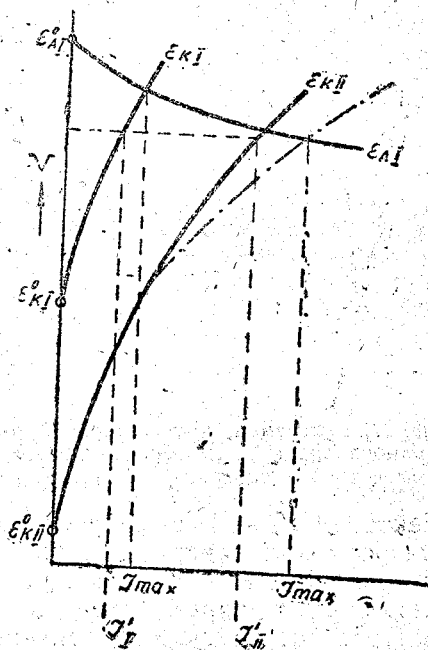
Теория многоэлектродных систем представляет возможности для объяснения положительного дифференц-эффекта, не прибегая к каким-либо искусственным гипотезам. Задача о положительном дифференц-эффекте сводится в сущности к вопросу: как будет работать в простейшем случае бинарная система при включении нового, более сильного катода, т. е. при переходе от двухэлектродной системы к трехэлектродной. Решим эту задачу для двух разных случаев:

1. Омические сопротивления можно не принимать во внимание и считаться только с поляризацией.

2. Можно не учитывать поляризацию, ввиду значительных омических сопротивлений в системе.

Сначала рассмотрим первый случай. Воспользуемся методом сложения поляризационных кривых, изложенным уже в § 2 настоящей работы. Пусть мы имеем двухэлектродную поляризованную систему, причем значения начальных потенциалов для электродов системы будут $\epsilon_{K_1}^0$ и $\epsilon_{A_1}^0$. На фиг. 16 представлены поляризационные диаграммы для этих электродов и максимальная сила тока для двухэлектродной системы ($I_{\max}$). Присоединим теперь сильный катод с начальным потенциалом $\epsilon_{K_{II}}^0$. Найдем значение максимального тока для трехэлектродной системы ($I'_{\max}$)

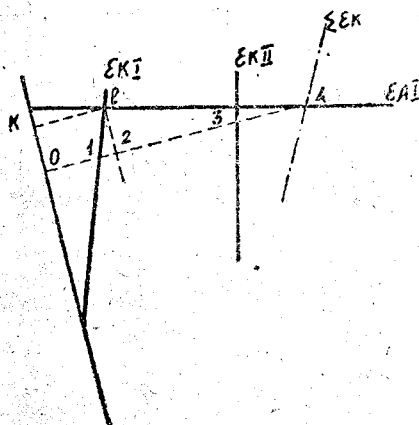
и силу тока, приходящуюся на каждый катод (I'_I и I'_{II}) в трехэлектрод-



Фиг. 16. Поляризационная диаграмма, поясняющая явление положительного дифференц-эффекта для полностью поляризованной системы

ной системе. Из построения следует, что сила тока $I_1 < I_{\max}$, т. е. что с присоединением более сильного катода более слабый катод начинает работать слабее. Из чертежа видно, что чем сильнее второй катод, т. е. чем правее пересекает он кривую ϵ_{A_1} , тем в большей степени произойдет ослабление работы катода I. При достаточно сильном катоде II (малая анодная поляризация, положительный начальный потенциал) катод I может даже перейти в анод, т. е. его катодная работа будет полностью прекращена.

Ослабление работы более слабых катодов локальных элементов при включении нового сильного катода и представляет собой явление положительного дифференц-эффекта. Если для упрощения задачи представить поляризационные кривые в виде прямых, то можно показать, что удовлетворяется и основное правило дифференц-эффекта — пропорциональность между силой тока в цепи нового катода и величиной дифференц-эффекта. Пусть на фиг. 17 прямые ϵ_{A_1} и ϵ_{K_1} представляют анодную и катодную поляризационные кривые пары, прямая $\epsilon_{K_{II}}$ — поляризационная кривая для второго более сильного катода, кривая $\Sigma \epsilon_K$ — суммарная кривая для общих катодных кривых. Тогда, очевидно, отрезок 0—1 будет равен силе тока в ветви катода I после присоединения катода II; так как 0—2 = $k - l$ — силе тока в ветви катода I до присоединения второго катода, отрезок 1—2 = (0—2) — (0—1) будет выражать дифференц-эффект Δ . Отрезок 0—4 представляет общий ток, отрезок 0—3 — ток в цепи катода II, который обозначим через I_{II} ; очевидно (по условиям сложения), отрезок 0—3 = (0—4) — (0—1). Тогда, рассматривая треугольник 1/4 и принимая во внимание, что $l - 2$ — высота этого треугольника, можем написать:



$$\frac{1-2}{2-4} = m,$$

но $2-4 = (0-4) - (0-1) - (1-2)$, и, так как $(0-4) - (0-1) = (0-4) - (3-4) = 0-3 = I_{II}$ и $1-2 = \Delta$, мы можем написать:

$$\frac{\Delta}{I_{II} - \Delta} = m;$$

$$\Delta = mI_{II} - m\Delta; \quad \Delta + m\Delta = mI_{II};$$

$$\Delta(m+1) = mI_{II};$$

$$\Delta = \frac{m}{m+1} I_{II} = kI_{II}.$$

Фиг. 17. Диаграмма, доказывающая пропорциональность дифференц-эффекта силе тока в цепи второго катода

Рассмотрим теперь систему с большими омическими сопротивлениями, для которой можно пренебречь поляризацией. Положим, два электрода $K_1 - A_1$ с большим внутренним сопротивлением соединены накоротко. К бинарной системе может быть присоединен третий электрод K_{II} , представляющий значительно более сильный катод, так как электродный потенциал его более положителен, чем катода I. Для простоты положим, что внутреннее сопротивление между всеми парами электродов $K_1 - A_1$, $K_1 - K_{II}$, $K_{II} - A_1$ одинаково и равно ω . Тогда, согласно уже выведенным уравнениям для этого случая будем иметь: сила тока в цепи $K_1 - A_1$ до присоединения вто-

рого катода будет равна: $I' = \frac{\epsilon_{K_1} - \epsilon_{A_1}}{\omega}$.

сила тока в этой же цепи после присоединения катода II будет:

$$I_{K_I}'' = \frac{2\varepsilon_{K_I} - (\varepsilon_{K_{II}} + \varepsilon_{A_I})}{\omega}.$$

Дифференц-эффект равен разности между I' и I'' :

$$\Delta = I' - I'' = \frac{\varepsilon_{K_I} - \varepsilon_{A_I}}{\omega} - \frac{2\varepsilon_{K_I} - (\varepsilon_{K_{II}} + \varepsilon_{A_I})}{\omega} = \frac{\varepsilon_{K_{II}} - \varepsilon_{K_I}}{\omega}.$$

Так как $\varepsilon_{K_{II}} > \varepsilon_{K_I}$ по условию, то $\Delta > 0$, т. е. дифференц-эффект положителен, иначе говоря, работа пары ослабляется за счет присоединения сильного катода.

Сила тока в цепи катода II для трехэлектродной системы будет

равна:
$$I_{K_{II}}'' = \frac{2\varepsilon_{K_{II}} - (\varepsilon_{K_I} + \varepsilon_{A_I})}{\omega} = \frac{(\varepsilon_{K_{II}} - \varepsilon_{K_I}) + (\varepsilon_{K_{II}} - \varepsilon_{A_I})}{\omega}.$$

Отношение дифференц-эффекта к силе тока в цепи катода II:

$$\frac{\Delta}{I_{K_{II}}''} = m = \frac{(\varepsilon_{K_{II}} - \varepsilon_{K_I})\omega}{\omega[(\varepsilon_{K_{II}} - \varepsilon_{K_I}) + (\varepsilon_{K_{II}} - \varepsilon_{A_I})]}$$

или
$$\frac{1}{m} = \frac{(\varepsilon_{K_{II}} - \varepsilon_{K_I}) + (\varepsilon_{K_{II}} - \varepsilon_{A_I})}{(\varepsilon_{K_{II}} - \varepsilon_{K_I})} = 1 + \frac{\varepsilon_{K_{II}} - \varepsilon_{A_I}}{\varepsilon_{K_{II}} - \varepsilon_{K_I}}.$$

Это выражение показывает, что коэффициент пропорциональности m не является постоянным. Только когда ε_{A_I} и ε_{K_I} мало по сравнению с $\varepsilon_{K_{II}}$, т. е. для сильных токов $I_{K_{II}}''$, отношение будет приближаться к постоянному значению, равному 2. Аналогичный результат получается и для случая больших внешних и малых внутренних сопротивлений. Таким образом, для неполяризующихся систем при не слишком сильных токах в цепи второго катода нет простой пропорциональности между дифференц-эффектом и током в цепи второго катода.

ЛИТЕРАТУРА

1. Акимов, Труды Конгресса по испытанию материалов (First Communic. New Intern. Ass. Testing Mater), Zürich, 127, 1930.
2. Акимов, Коррозия легких алюминиевых сплавов в контакте с другими металлами, Труды ЦАГИ, 70, 1931.
3. Aki m o w, Eine neue Theorie der Strukturkorrosion, Korros. u. Metallschutz, 8, 197, 1932.
4. Акимов и Томашов, Теория многоэлектродных электрохимических систем и приложение ее к вопросам коррозии. I. Потенциалы бинарных систем, Ж. Физ. хим., 8, 623, 1936.
5. Томашов, II. Трехэлектродные гальванические системы, Ж. Физ. хим., 10, 43, 1937.
6. Томашов, III, Многоэлектродные гальванические системы, Ж. Физ. хим., 12, 414, 1938.
7. Эванс, Коррозия, пассивность и защита металлов, пер. с английского, Metallurgizdat, 581, 1941. Соотношение потенциалов в трехфазной системе.
8. Томашов, Графический метод расчета многоэлектродных электрохимических систем применительно к коррозионным процессам, ДАН, 30, 615, 1941.
9. Томашов, Защита металлических конструкций от коррозии протекторами, Труды ВИАМ, 53, 1940.
10. Дикс (Dix), Ускорение коррозии постоянными высокими напряжениями, Metals Technology, June 1940; Techn. Publ., 1204.