

РАСЧЕТ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ЗАЩИТЫ

1. ПРОЦЕСС, ОПРЕДЕЛЯЮЩИЙСЯ СКОРОСТЬЮ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

Р. Р. Догонадзе, В. Г. Левич и Ю. А. Чизмаджев

Одним из практически важных методов защиты поверхности металла от коррозии является протекторная защита.

Как известно, механизм ее действия состоит в том, что происходит сдвиг стационарного потенциала металла (например, потенциала, при котором катодный процесс разряда ионов водорода и анодный процесс ионизации атомов металла протекают с одинаковой скоростью). Он связан с тем, что на протекторе преобладает анодный процесс (растворение вещества протектора); при этом на основном металле будет преобладать катодный процесс. Таким образом растворение протектора приводит к снижению скорости анодного процесса растворения основного металла.

Система из протектора и основного металла представляет электролитическую ячейку, в которой первый играет роль анода, а второй — катода. Разумеется, полный ток в условиях саморастворения равен нулю.

При прохождении тока между электродами ячейки имеет место химическая поляризация электродов. Распределение тока и потенциала в пространственной ячейке зависит как от геометрических условий и электропроводности раствора, так и от поляризационных характеристик катода (металл) и анода (протектор).

Расчет электрохимической системы с учетом больших сдвигов потенциала, сложного характера поляризационных характеристик и влияния концентрационной поляризации представляет непреодолимо-сложную задачу. Поэтому в качестве первого приближения мы рассмотрим некоторую упрощенную модель протекторной защиты. Именно, будем считать, что растворяющийся металл имеет плоскую поверхность, а включение (протектор) представляет полосу шириной $2l$. Введем декартовы координаты, поместив начало координат в середине протектора. Будем считать, что полупространство $y > 0$ занято электролитом, обладающим электропроводностью κ ; твердая фаза занимает полупространство $y < 0$.

Потенциал в электролите удовлетворяет уравнению Лапласа

$$\Delta \varphi = 0. \quad (1)$$

Для нахождения распределения потенциала в электролитической ячейке необходимо задать граничные условия, которые должны выполняться на поверхности катода и анода. Последние определяются механизмом поляризации электродов. Мы будем предполагать, что основную роль играет химическая поляризация, и будем пренебрегать концентрационной поляризацией. Для конкретности будем считать, что при саморастворении вещества протектора скорость процесса определяется скоростью выделения водорода. Те же соотношения справедливы и при ионизации кислорода в условиях отсутствия концентрационной поляризации.

Согласно теории замедленного разряда результирующая плотность тока выражается формулой [1]

$$j = \kappa \left(\frac{\partial \varphi}{\partial y} \right)_{y=0} = A \left(e^{\alpha F (\varphi - \varphi_p) / RT} - e^{-\beta F (\varphi - \varphi_p) / RT} \right), \quad (2)$$

где значение производной берется на протекторе ($y = 0, -l \leq x \leq l$), A — постоянная, φ_p — равновесный потенциал, α и β — постоянные, удовлетворяющие условию $(\alpha + \beta) = 1$. Для получения согласия с опытом для большинства веществ следует допустить, что $\alpha = \beta = 1/2$. При достаточно большой химической поляризации, т. е. при достаточно большом отклонении потенциала φ от равновесного значения φ_p , из (2) получаем известную формулу Тафеля

$$j = \kappa \left(\frac{\partial \varphi}{\partial y} \right)_{y=0} = A e^{\alpha F(\varphi - \varphi_p)/RT}. \quad (3)$$

Формула (3), связывающая потенциал φ и его производную $(d\varphi/dy)_{y=0}$ на поверхности протектора, является нелинейным граничным условием. С математической точки зрения, такое граничное условие представляет большие трудности для решения краевой задачи.

Как было показано ранее [2, 3], при выполнении неравенства:

$$H = \frac{j_0 l F}{2 \kappa RT} \ll 1, \quad (4)$$

граничное условие (3) можно заменить существенно более простым линейным условием

$$j = \kappa \left(\frac{\partial \varphi}{\partial y} \right)_{y=0} = A e^{\alpha F(\varphi_a^* - \varphi_p)/RT}$$

или

$$\frac{\partial \varphi}{\partial y} = \frac{A}{\kappa} e^{\alpha F(\varphi_a^* - \varphi_p)/RT} = \frac{j_0}{\kappa} \text{ на } S_1, \quad (5)$$

где φ_a^* — постоянный потенциал в средней точке анода; S_1 — поверхность протектора.

Граничное условие на поверхности основного металла также дается формулой (2). Здесь, однако, химическую поляризацию и отклонение потенциала от стационарного значения можно всегда считать малыми, поскольку плотность тока весьма мала. На больших расстояниях от протектора это утверждение является очевидным; малые расстояния, где плотность тока может быть велика, рассмотрены ниже особо.

Поэтому, разлагая (2) в ряд по степеням $F(\varphi - \varphi_p)/RT$, находим

$$j = \kappa \left(\frac{\partial \varphi}{\partial y} \right)_{y=0} = \frac{A \alpha F}{RT} (\varphi - \varphi_p)$$

или

$$\left. \frac{\partial \varphi}{\partial y} \right|_{y=0} = \frac{k}{l} (\varphi - \varphi_p) \text{ на } S_2, \quad (6)$$

где S_2 — поверхность основного металла ($y = 0, |x| > l$), $k = \frac{A}{\kappa} \frac{\alpha F l}{RT}$.

При этом малому значению поляризации катода отвечают достаточно большие значения величины k . Необходимо подчеркнуть, что граничное условие (6) выполнено только в тех точках поверхности S_2 , в которых плотность тока фактически весьма мала.

Вблизи границы контакта с протектором условие (6) может не выполняться.

Эти граничные условия можно получить и более наглядным способом. В отсутствие концентрационной поляризации полное сопротивление W можно представить в виде

$$W = W_{\text{ом}} + W_{\text{хим}}$$

Рассмотрим случай, когда $W_{\text{хим}} \gg W_{\text{ом}},$

$$W_{\text{хим}} = \frac{\partial \eta}{\partial j} \sim \frac{2RT}{Fj_0}.$$

По предположению

$$\frac{RT}{Fj_0} \gg \frac{l}{\kappa}, \quad \frac{l}{\kappa} \frac{Fj_0}{RT} = H \ll 1.$$

Легко показать, что

$$\frac{\partial \varphi}{\partial n} = \frac{j_0 l}{\kappa} + H\varphi.$$

Так как $H \ll 1$, граничное условие приобретает вид:

$$\kappa \frac{\partial \varphi}{\partial y} = j_0,$$

где через φ обозначена величина $(\varphi - \varphi_R)$

Итак, краевая задача может быть сформулирована следующим образом: найти решение уравнения (1) в полупространстве $y > 0$, удовлетворяющее на его границе краевым условиям (5) и (6) и убывающее на бесконечности.

Основной практический интерес представляет распределение потенциала на поверхности основного металла.

Действительно, значение потенциала определяет скорость анодного процесса растворения основного металла и позволяет тем самым судить о степени эффективности действия протектора. Подробное решение этой краевой задачи, известной под названием задачи Гильберта, дано ниже, а здесь будут указаны лишь основные этапы.

Решение ищется методом последовательных приближений по степеням малой величины $1/k$. В качестве нулевого приближения решается задача со следующими граничными условиями:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \varphi_0}{\partial y} &= \frac{j_0}{\kappa} \text{ на } S_1, \\ \varphi_0 &= 0 \text{ на } S'_2. \end{aligned} \quad (7)$$

Это приближение отвечает отсутствию поляризации на электроде и рассматривалось в [2] для круглого включения. Решение для плоской геометрии, приведенное ниже, имеет вид:

$$\varphi_0(x, y) = \frac{\pi j_0}{\kappa} \operatorname{Re} [\sqrt{l^2 - (x + iy)^2} - y]. \quad (8)$$

При $|x| \gg l, y = 0$ это решение, как и требуется, обращается в нуль, а при $|x| < l, y = 0$ оно переходит в

$$\varphi_0(|x| \leq l, 0) = \frac{\pi j_0}{\kappa} \sqrt{l^2 - x^2} \quad (9)$$

и совпадает с решением, полученным ранее Вагнером [4].

Следующее приближение для потенциала в области S_2 на поверхности металла с точностью до $1/k^2$ имеет вид:

$$\varphi(x) = \frac{\pi j_0 l}{k\kappa} \left(\frac{|x|}{\sqrt{x^2 - l^2}} - 1 \right). \quad (10)$$

Найденный потенциал стремится к нулю на бесконечности по закону $\varphi \sim \frac{\pi j_0 l}{2k\kappa} \left(\frac{l}{x} \right)^2$, но терпит бесконечный разрыв при $x = \pm l$. Это еще раз указывает на то, что решение перестает быть справедливым вблизи протектора. Происхождение бесконечного разрыва коренится в характере нулевого приближения. В нулевом приближении мы считали, что хи-

мическое сопротивление равно нулю на всей поверхности металла, т. е. всюду $k \rightarrow \infty$. Ясно, что при этом плотность тока в окрестности $\pm l$ становится бесконечной, а потому и потенциал, по предположению всюду связанный с j законом $j = \frac{kx}{l}\varphi$, в следующем приближении терпит в точках $\pm l$ бесконечный разрыв.

Для того чтобы определить ход потенциала на малых расстояниях, нужно учесть, что в этой области плотность тока сравнительно велика, и поляризационная характеристика уже выражается линейным законом (6). Этим условиям удовлетворяет, например, следующая модель (рис. 1). На протекторе течет ток с постоянной плотностью j_0 , по обе стороны протектора имеется область, где плотность тока тоже постоянна, но имеет

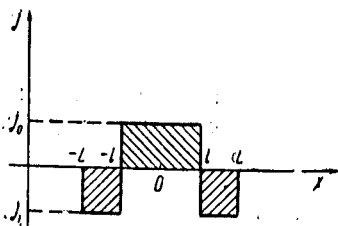


Рис. 1

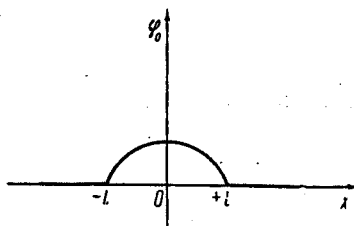


Рис. 2

другое значение j_1 , а на больших расстояниях она вообще равна нулю. Это есть обычная задача Неймана для полуплоскости, решение которой имеет вид:

$$\begin{aligned} \varphi(x) = & \frac{(j_0 + j_1)}{x} [(x + l) \ln(x + l) - (x - l) \ln(x - l)] - \\ & - \frac{j_1}{x} [(L + x) \ln(L + x) + (L - x) \ln(L - x)], \end{aligned} \quad (11)$$

$$l \leq x \leq L.$$

Легко видеть, что потенциал непрерывен и конечен. Потенциал на протекторе и для $|x| > L$ имеет аналогичный вид. На бесконечности $\varphi(x)$ стремится к нулю как $(l/x)^2$. Совпадение асимптотического поведения потенциала в случае двух различных моделей указывает на малую чувствительность распределения потенциала на больших расстояниях к граничным условиям вблизи протектора. Это до известной степени оправдывает законность полученного нами решения, непригодного непосредственно у границы протектор — металл.

Таким образом, учет поляризации электрода на малых расстояниях приводит к тому, что уже в нулевом приближении по $1/k$ потенциал, строго говоря, не равен нулю всюду на электроде до самого протектора. Однако область большой поляризации анода мала, сама по себе не представляет особого интереса и слабо влияет на распределение потенциала (10), справедливое на больших расстояниях от включения. Нахождение тока и последующих приближений для потенциала математически сложнее.

Представляет интерес характер зависимости тока от степени поляризации катода $j(k)$. На больших (по сравнению с l) расстояниях, когда k велико, эта зависимость имеет вид

$$j \sim A + \frac{B}{k}$$

с точностью до $1/k^2$. Такая форма функции обусловлена обращением в нуль, вне протектора, нулевого приближения потенциала φ_0 . На малых расстояниях $j \sim k$, так как k становится малым, и разложение уже идет

по степеням k . Такая же своеобразная зависимость $j(k)$ была получена А. Н. Фрумкиным [5] при рассмотрении коррозионного процесса в трубке, в условиях одномерной задачи.

Решение краевой задачи. Для нахождения функции φ , гармонической в верхней полуплоскости и удовлетворяющей граничным условиям:

$$\begin{aligned}\frac{\partial \varphi}{\partial y} &= \text{const} = \frac{j_0}{x}, \quad |x| < l, \\ \frac{\partial \varphi}{\partial y} &= \frac{k}{l} \varphi, \quad |x| > l,\end{aligned}\tag{12}$$

введем комплексный потенциал

$$W = \varphi + i\psi.$$

По условию Коши — Римана

$$\frac{\partial \varphi}{\partial y} = -\frac{\partial \psi}{\partial x}$$

для $|x| > l$, имеем

$$-\psi = \int_l^x \frac{k}{l} \varphi dx + C.$$

Поэтому условия (12) можно переписать в виде:

$$\begin{aligned}\frac{\partial \varphi}{\partial y} &= \frac{j_0}{x}, \quad |x| < l, \\ -\psi &= \int_l^x \frac{k}{l} \varphi dx + C, \quad |x| > l.\end{aligned}\tag{13}$$

По формуле Шварца [6] для полуплоскости функция $W(z)$ выражается через контурные значения $\varphi(\xi)$ формулой

$$W(z) = \frac{1}{\pi i} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\varphi(\xi) d\xi}{\xi - z} + iC_1.\tag{14}$$

Совершим предельный переход $z \rightarrow x$, где z — произвольная точка плоскости, а x — точка контура. Тогда

$$W(x) = \varphi(x) + \frac{1}{\pi i} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\varphi(\xi) d\xi}{\xi - x} + iC_1.\tag{15}$$

Выделив мнимую часть, получаем

$$-\psi(x) = -\frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\varphi(\xi) d\xi}{\xi - x} + C_1.\tag{16}$$

Подставляя для $\psi(x)$ его значение (13), приведем (16) к виду:

$$-\frac{k}{l} \int_l^x \varphi(s) ds = -\frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\varphi(\xi) d\xi}{\xi - x} + C_1.$$

Продифференцировав по x , находим

$$\varphi(x) = \frac{l}{k\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\varphi(\xi) d\xi}{(\xi - x)^2}.\tag{17}$$

При этом в формуле (17) значения x ограничены требованием $|x| > l$. Если для $|x| < l$ задан потенциал, а для $|x| > l$ — смешанное краевое условие, то формула (17) сводится к интегральному уравнению, которое в принципе сводит смешанную задачу к задаче Дирихле.

В данном случае при $|x| < l$ задана нормальная производная. Это усложняет задачу. Будем решать задачу приближенно, воспользовавшись малостью $1/k$.

Ищем решение задачи в виде ряда

$$\varphi = \varphi_0 + \frac{1}{k} \varphi_1 + \frac{1}{k^2} \varphi_2 + \dots \quad (18)$$

Аналогично разложим в ряд краевые условия (12)

$$\begin{aligned} \frac{\partial \varphi_0}{\partial y} + \frac{1}{k} \frac{\partial \varphi}{\partial y} + \dots &= \frac{1}{x} \left(i_0 + \frac{1}{k} i + \dots \right), \quad |x| < l, \\ \frac{l}{k} \frac{\partial \varphi_0}{\partial y} + \frac{l}{k^2} \frac{\partial \varphi_1}{\partial y} + \dots &= \varphi_0 + \frac{1}{k} \varphi_1 + \dots, \quad |x| > l. \end{aligned} \quad (19)$$

Отсюда получим, удерживая члены одинакового порядка малости

$$\begin{aligned} x \frac{\partial \varphi_0}{\partial y} &= i_0, \quad \varphi_0 = 0, \\ x \frac{\partial \varphi_1}{\partial y} &= i_1, \quad \frac{\varphi_1}{l} = \frac{\partial \varphi_0}{\partial y} \end{aligned} \quad (20)$$

и т. д.

Подставляя разложение (18) в формулу (17), получаем

$$\begin{aligned} \varphi_0(x) &= 0, \quad |x| > l, \\ \varphi(x) &= \frac{l}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\varphi_0(\xi) d\xi}{(\xi - x)^2}, \quad |x| < l \end{aligned} \quad (21)$$

и т. д.

В последнем интеграле $\varphi_0(\xi)$ равно нулю для $|\xi| > l$, а для $|\xi| < l$ определяется методом, аналогичным развитому выше с использованием первого граничного условия из (20).

Условие Коши — Римана для $|x| < l$ дает

$$-\phi = \frac{i_0}{x} (x + l) + C_1,$$

а выделение мнимой части в формуле Шварца приводит к выражению

$$\frac{i_0}{x} (x + l) + C = \frac{1}{\pi} \int_{-l}^{+l} \frac{\varphi_0(\xi) d\xi}{\xi - x}. \quad (22)$$

Общее решение интегрального уравнения с ядром Коши имеет вид [6]

$$\varphi_0(x) = \frac{1}{\pi \sqrt{l^2 - x^2}} \int_{-l}^{+l} \frac{\left[\frac{i_0}{x} (\xi + l) + C \right] \sqrt{l^2 - \xi^2} d\xi}{\xi - x} + \frac{A}{\sqrt{l^2 - x^2}}. \quad (23)$$

Вычисление интеграла (см. Приложение) приводит к следующему выражению для $\varphi_0(x)$:

$$\varphi_0(x) = \frac{\pi i_0}{x} \sqrt{l^2 - x^2}, \quad |x| < l, \quad y = 0. \quad (24)$$

Таким образом, задача свелась к задаче Дирихле с граничными функциями (24) и (21), изображенными на рис. 2. Решение этой задачи хорошо известно и дается формулой

$$\varphi_0(x, y) = \frac{i_0 y}{\kappa} \int_{-l}^{+l} \frac{\sqrt{l^2 - \xi^2} d\xi}{(x - \xi)^2 + y^2}. \quad (25)$$

Вычисление этого интеграла (см. Приложения) приводит к формуле (3) для $\varphi_0(x, y)$.

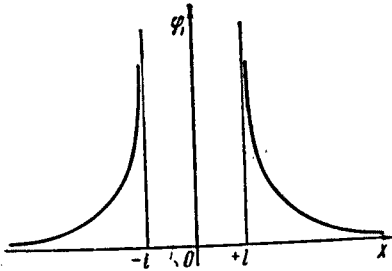


Рис. 3

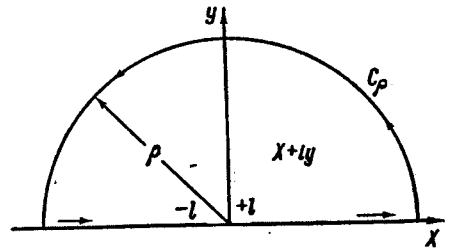


Рис. 4

Подставляя найденное $\varphi_0(x)$ в (21), получим потенциал на контуре в следующем приближении

$$\varphi_1(x) = \frac{i_0 l}{\kappa} \int_{-l}^{+l} \frac{\sqrt{l^2 - \xi^2} d\xi}{(\xi - x)^2}. \quad (26)$$

Вычисление этого интеграла приводит к следующей формуле для потенциала:

$$\varphi(x) = \frac{\pi i_0 l}{\kappa \kappa} \left(\frac{|x|}{\sqrt{x^2 - l^2}} - 1 \right), \quad (27)$$

которая графически изображена на рис. 3. Вопрос о природе разрыва и об области применимости формулы разбирался выше. Наличие разрыва затрудняет отыскание следующих приближений потенциала и тока. Асимптотическое поведение выражается формулой

$$\varphi \sim \frac{\pi i_0 l}{2 \kappa \kappa} \left(\frac{l}{x} \right)^2. \quad (28)$$

В заключение мы считаем своим приятным долгом поблагодарить акад. А. Н. Фрумкина за постановку проблемы и обсуждение результатов работы. Приносим также благодарность И. Л. Розенфельду за обсуждение работы.

Математическое дополнение

Вычисление интеграла (25) проще всего произвести на комплексной плоскости, для чего перепишем его в более удобном виде

$$\begin{aligned} J(x, y) &= \int_{-l}^{+l} \frac{\sqrt{l^2 - \xi^2} d\xi}{(x - \xi)^2 + y^2} = \operatorname{Re} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\sqrt{l^2 - \xi^2} d\xi}{(\xi - x + iy)(\xi - x - iy)} = \\ &= \operatorname{Re} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\sqrt{l^2 - z^2} dz}{(z - x + iy)(z - x - iy)}. \end{aligned}$$

Поскольку функция $\sqrt{l^2 - z^2}$ является двухлистной, то интеграл следует вычислять по разрезанной вдоль $(1, \infty)$ и $(-1, -\infty)$ комплексной плоскости (рис. 4):

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\sqrt{l^2 - z^2} dz}{(z - x + iy)(z - x - iy)} = 2\pi i \operatorname{Res} - \lim_{\rho \rightarrow \infty} \int_{C_\rho} \frac{\sqrt{l^2 - z^2} dz}{(z - x + iy)(z - x - iy)},$$

где Res — вычет подынтегральной функции относительно единственного полюса в верхней полуплоскости в точке $(x + iy)$.

Обычная оценка интеграла по контуру C_ρ и вычисление вычета дают

$$\lim_{\rho \rightarrow \infty} \int_{C_\rho} \frac{\sqrt{l^2 - z^2} dz}{(z - x + iy)(z - x - iy)} = \pi,$$

$$\operatorname{Res} = \frac{\sqrt{l^2 - (x + iy)^2}}{2iy},$$

таким образом, для $J(x, y)$ окончательно получаем

$$J(x, y) = \operatorname{Re} \left[\frac{\pi}{y} \sqrt{l^2 - (x + iy)^2} - \pi \right].$$

Остальные интегралы, встречающиеся в работе можно вычислять таким же методом.

Выводы

1. Найдено распределение потенциала на поверхности защищаемого металла в плоской системе с протектором в предположении слабополяризованного металла и сильнополяризованного протектора. На малых расстояниях предположение о слабой поляризуемости металла не выполняется.

2. Для области вблизи от протектора предложена и рассчитана модель, которая обеспечивает непрерывность и ограниченность потенциала всюду, без предположений о слабой поляризуемости металла. Вычисленный потенциал является разумным приближением только на расстояниях от протектора, больших по сравнению с его размером.

3. Данный расчет применим в случаях, когда:

протектор обладает высокой поляризуемостью;
металл обладает незначительной поляризуемостью, т. е. малый сдвиг потенциала катода существенно изменяет скорость его растворения.

Академия наук СССР
Институт физической химии
Москва

Поступила
1.XI.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Фрумкин, Кинетика электродных процессов, Изд-во МГУ, М., 1952.
2. В. Г. Левич, Физико-химическая гидродинамика, Изд-во АН СССР, М., 1952.
3. В. Г. Левич, А. Н. Фрумкин, Ж. физ. химии, 15, 748, 1941.
4. С. W a g n e r, Handbuch d. Metallphysik, 2, 196, 1940.
5. А. Н. Фрумкин, Ж. физ. химии, 23, 1477, 1949.
6. С. Г. Михлин, Интегральные уравнения и их приложения к некоторым проблемам механики, математической физики и техники, изд. 2-е, Гостехиздат, М.—Л., 1949.

CALCULATION OF SACRIFICIAL PROTECTION

P. P. Dogonadze, V. G. Levich and Yu. A. Chizmadzhev (Moscow)

Summary

The potential distribution over the surface of a protected metal in a planar system with the protector has been found, assuming the metal to be weakly and the protector, strongly polarized.

The calculated potential is a reasonable approximation of actual conditions only at large distances from the protector as compared to its width.

For the region near the protector a model has been proposed and calculated, which provides for continuity and for ubiquitous limitation of the potential.