

О РАСПРЕДЕЛЕНИИ КОРРОЗИОННОГО ПРОЦЕССА ПО ДЛИНЕ ТРУБКИ

А. Н. Фрумкин

Решение задач по пространственному распределению электрохимических и, в частности, коррозионных процессов при учете поляризации представляет значительные математические трудности. В. Г. Левич и А. Н. Фрумкин [1] рассмотрели случай катода, включенного в виде диска в бесконечную плоскость, соприкасающуюся с раствором электролита, Вагнер [2] решил аналогичную задачу для катода, имеющего вид узкой полоски. В обоих случаях принималось, что падение потенциала вдоль катода мало и что анод можно считать неполяризуемым, так что решение задачи сводилось к решению уравнения Лапласа в предположении постоянства потенциала у поверхности анода и постоянства плотности тока, т. е. градиента потенциала, у поверхности катода.

Насколько мне известно, задачи по пространственному распределению коррозионного процесса с одновременным учетом сопротивления раствора и зависимости потенциала от плотности тока до сих пор не рассматривались в литературе. Обычные хорошо разработанные методы решения уравнения Лапласа, предполагающие в качестве краевого условия постоянство потенциала, здесь не применимы. Для систем электродов задачи распределения коррозионного процесса при наличии поляризуемости и омического сопротивления при различных способах их соединения были решены в ряде работ Г. В. Акимова и его сотрудников, однако без учета пространственного распределения в пределах каждого из электродов [3].

В тех случаях, когда распределение потенциала и тока зависят в первом приближении только от одной переменной, как, например, для узкой трубки или щели, пространственная задача решается элементарным способом. Такого рода задачи уже рассматривались в литературе в связи с другими электрохимическими вопросами, например, Вейссельбергом [4] для гальванического осаждения металлов в случае цилиндрического катода и анода и Даниэль-Беком [5] в связи с поляризацией пористых электродов. В приводимом рассмотрении коррозионной задачи используется по существу то же дифференциальное уравнение, что и в двух последних работах. Я считал, что высказываемые соображения все же заслуживают внимания как в связи с несколько иными геометрическими условиями рассматриваемого мною случая, так и особенно в связи с тем, что в настоящей заметке делаются некоторые новые физические выводы из результатов расчета.

Рассмотрим распределение коррозии в бесконечной трубке, заполненной электролитом, у выхода из которой задано определенное значение потенциала. С известным приближением этот случай реализуется, если трубка из одного металла вделана в стенку широкого резервуара из другого металла, заполненного тем же электролитом (рис. 1). Для значения потенциала в электролите в резервуаре мы положим $\varphi = 0$, значение потенциала на расстоянии x от резервуара обозначим через φ_x . При возрастании $x \rightarrow \infty$, φ_x приближается

к некоторой величине φ_A , которая зависит от природы металла стенок [трубки. Мы будем считать, что $\varphi_A > 0$, т. е., что в процессе коррозии на стенках трубки идет анодный процесс. Обозначим силу тока, который течет по трубке, через I , а плотность тока параллельно оси x через j , полагая I и j положительными для тока, текущего к отверстию трубки. Обозначим далее через κ электропроводность раствора, через R радиус трубки и через j_c плотность тока, проходящего через металл в раствор*. Очевидно, что

$$j = \kappa \frac{\partial \varphi_x}{\partial x} \quad (1)$$

$$I = 2\pi \int_0^R r j dr = \pi R^2 \bar{j} = \pi R^2 \kappa \frac{\partial \bar{\varphi}_x}{\partial x},$$

где черта сверху означает усреднение значения величины по сечению трубки, а r — расстояние от оси трубки. Далее,

$$\frac{\partial I}{\partial x} = -2\pi R j_c$$

и, следовательно,

$$\frac{\partial^2 \bar{\varphi}_x}{\partial x^2} = -\frac{2}{\kappa R} j_c. \quad (2)$$

Для того чтобы проинтегрировать уравнение (2), необходимо ввести зависимость между j_c и φ . Примем сначала

линейную поляризационную характеристику для анода, т. е. положим

$$j_c = K (\varphi_A - \varphi_{x,R}), \quad (3)$$

где K — некоторая постоянная, а $\varphi_{x,R}$ — значение потенциала в растворе на расстоянии R от оси трубки. Тогда

$$\frac{\partial^2 \bar{\varphi}_x}{\partial x^2} = -\frac{2K}{\kappa R} (\varphi_A - \varphi_{x,R}), \quad (4)$$

Предположим, что изменение φ с r мало по сравнению с изменением φ с x , т. е. что величину φ_x можно считать приблизительно независимой от r . Ниже будет указано, в каких условиях такое допущение законно. Тогда уравнение (4) сводится к приближенному уравнению

$$\frac{\partial^2 \varphi_x}{\partial x^2} = -\frac{2K}{\kappa R} (\varphi_A - \varphi_x). \quad (5)$$

В работе Даниэль-Бека [5] имеется решение этого уравнения для случая двусторонней щели, проходящей через пористый электрод в виде пластины. Для нашего случая решение имеет вид:

* j_c выражает величину анодного растворения металла. Ту часть коррозии, которая протекает без прохождения тока из металла в раствор, мы здесь не рассматриваем.

$$\varphi_x = \varphi_A \left(1 - e^{-\frac{x}{x'}} \right), \quad (6)$$

где

$$x' = \sqrt{\frac{\kappa R}{2K}}.$$

Такое же соотношение получается для случая плоской щели, только вместо R в него входит ширина щели d . Величина x' , от которой зависит распределение коррозионного процесса, имеет размерность длины. Из уравнения (6) следует, что изменение потенциала сосредоточено на расстояниях порядка x' от отверстия трубки, откуда вытекает, что приведенное решение может быть правильно только при $x' \gg R$. Из (3) и (6) следует, что

$$j_c = K \varphi_A e^{-\frac{x}{x'}} \quad (7)$$

и

$$I_{x=0} = \frac{\pi R^2 \kappa \varphi_A}{x'}. \quad (8)$$

Величина тока I такова, как будто анод соединен с резервуаром трубкой с радиусом R и длиной x' . Из уравнения (8) можно сделать выводы о зависимости анодного тока коррозии от величины K . При уменьшении K , т. е. при увеличении поляризуемости анода, x' растет и общий ток коррозии I падает, как этого и можно было ожидать. Однако иначе обстоит дело с величиной j_c . Действительно, по (7)

$$\frac{\partial j_c}{\partial K} = \varphi_A e^{-\frac{x}{x'}} \left(1 - \frac{x}{2x'} \right). \quad (9)$$

Таким образом, $\frac{\partial j_c}{\partial K} > 0$ только при $x < 2x'$; при $x > 2x'$ знак $\frac{\partial j_c}{\partial K}$ меняется на обратный.

На больших расстояниях от устья трубки при увеличении поляризуемости (уменьшение K) анодный ток коррозии растет несмотря на уменьшение суммарной величины I .

Происходит это за

счет более равномерного распределения коррозии. На рис. 2 приведены кривые зависимости j_c от x/R для нескольких значений K , полагая $R = 0,5$ см и $\kappa = 0,4$ ом⁻¹ см⁻¹. Как видно, при значительной поляризуемости анода, например, при $K = 2 \cdot 10^{-4}$ ом⁻¹ см⁻², коррозия равномерно распределяется на расстояния, большие по сравнению с R .

Рассмотрим теперь несколько подробнее вопрос о законности найденного решения. Распределение потенциала, которое дается уравнением (6), тождественно с распределением потенциала в диффузном двойном слое по Гуи при малом скачке потенциала. Величина x' играет при этом роль толщины диффузного слоя. Таким образом,

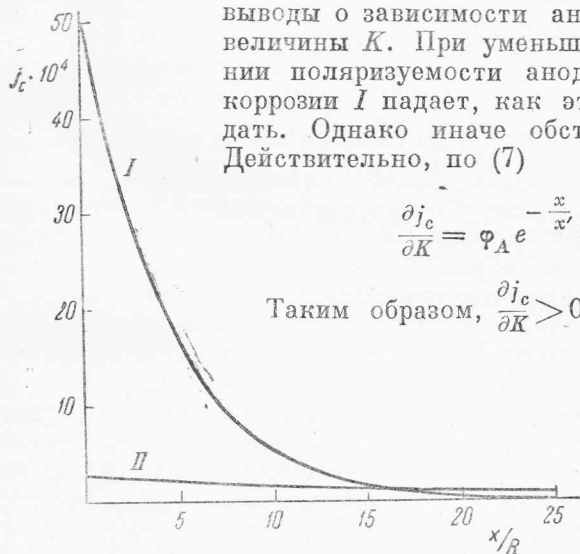


Рис. 2. Распределение анодного процесса по длине при различных K . $\varphi_A = 1$; $\kappa = 0,4$; $R = 0,5$. Кривая I $K = 5 \cdot 10^{-3}$; кривая II $K = 2 \cdot 10^{-4}$

при таком распределении потенциала принцип электронейтральности нарушается на макроскопических расстояниях. Этого и можно было ожидать, так как уравнение (5) при допущении независимости φ_x от r несовместимо с уравнением Лапласа. Создается впечатление, что решение получено на основе принципиально иных физических допущений по сравнению с теми, которые легли в основу решений в работах В. Г. Левича и А. Н. Фрумкина или Вагнера. Покажем, однако, что при условии $x' \gg R$ данное решение можно дополнить так, чтобы оно удовлетворяло уравнению Лапласа и в то же время выполнялось требование о малом изменении $\varphi_{x,r}$ с r по сравнению с величиной $\varphi_A - \varphi_x$. Если рассматривать φ как функцию x и r , уравнение Лапласа может быть представлено в виде

$$\frac{\partial^2 \varphi_{x,r}}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \varphi_{x,r}}{\partial r^2} + \frac{1}{2} \frac{\partial \varphi_{x,r}}{\partial r} = 0.$$

Примем, согласно уравнениям (5) и (6), в качестве первого приближения

$$\frac{\partial^2 \varphi_{x,r}}{\partial x^2} = -\frac{\varphi_A}{(x')^2} e^{-\frac{x}{x'}}.$$

Тогда

$$\frac{\partial^2 \varphi_{x,r}}{\partial r^2} + \frac{1}{2} \frac{\partial \varphi_{x,r}}{\partial r} = \frac{\varphi_A}{(x')^2} e^{-\frac{x}{x'}}$$

и

$$\varphi_{x,r} = \varphi_{x,0} + \frac{\varphi_A}{4(x')^2} r^2 e^{-\frac{x}{x'}}. \quad (10)$$

Из (10) следует

$$\varphi_{x,r} - \varphi_{x,0} = \frac{r^2}{4(x')^2} (\varphi_A - \varphi_x). \quad (11)$$

Это соотношение совместимо с предположением о том, что

$$(\varphi_{x,r} - \varphi_{x,0}) \ll (\varphi_A - \varphi_x),$$

которое легло в основу вывода уравнения (5), при условии $x' \gg r$. Таким образом, если это условие выполнено, совокупность уравнений (6) и (10) выражает распределение потенциала внутри трубки, отвечающее как краевым условиям, так и уравнению Лапласа с точностью до членов порядка $\left(\frac{r}{x'}\right)^2$.

Представляет некоторый интерес определить еще, как повлияет на распределение анодного тока иная форма зависимости j_c от потенциала. Рассмотрим случай, когда стационарный потенциал φ_A определяется одновременным протеканием двух электрохимических процессов с показательной зависимостью от потенциала. В этом случае мы можем написать для j_c вместо (3)

$$j_c = Kb \sin h \frac{\varphi_A - \varphi_x}{b}, \quad (12)$$

где b — некоторая постоянная (порядка $\frac{2RT}{F}$). Следуя тому же способу рассуждения, который мы приняли при выводе уравнения (6), получим теперь

$$\varphi_A - \varphi_x = 2b \ln \frac{(e^{\frac{\varphi_A}{2b}} + 1) + (e^{\frac{\varphi_A}{2b}} - 1) e^{-\frac{x}{x'}}}{(e^{\frac{\varphi_A}{2b}} + 1) - (e^{\frac{\varphi_A}{2b}} - 1) e^{-\frac{x}{x'}}}, \quad (13)$$

где x' имеет прежние значение.

При $\frac{\varphi_A}{2b} \ll 1$ уравнение (13), как это и следовало ожидать, переходит в (6); при $\frac{\varphi_A}{2b} \gg 1$ и $x \gg x'$

$$\varphi_x = \varphi_A - 4be^{-\frac{x}{x'}}, \quad (14)$$

иначе говоря, на больших расстояниях закон распределения анодной поляризации тот же, который мы бы имели в случае линейной характеристики, но со значением φ_A равным $4b$. Если φ_A велико, то соотношение типа (12) лучше передает условия на границе металл-раствор, чем линейное соотношение.

Таким образом, на больших расстояниях для коррозионного процесса эффективной оказывается только часть разности потенциалов φ_A между обоими металлами, равная $4b$. Приближенное уравнение (14) для распределения потенциала на расстояниях, превышающих x' , уже давно известно в теории двойного слоя [6].

В заключение представляет интерес следующее замечание общего характера. Распределение потенциала и тока в рассмотренном нами случае определяется характеристической длиной $x' = \sqrt{\frac{\kappa R}{2K}}$. В недавно появившейся работе Хора и Агара [7] в связи с рассмотрением рассеивающей способности гальванических ванн указывается, что распределение потенциала и тока зависит от характеристической длины, равной произведению удельной электропроводности на средний наклон поляризационной кривой. Для случая линейной зависимости между пограничной разностью потенциалов и током эта длина равняется κ/K . Вывод Хора и Агара относится непосредственно к ванне с плоскими параллельными электродами. Как видно из вышеизложенного, при иной геометрии системы он уже не сохраняет количественного значения. В нашем случае характеристическая длина равна не $\frac{\kappa}{K}$, а $\sqrt{\frac{\kappa R}{2K}}$. Возможно, что для других случаев аналогичную роль будут играть иные, имеющие размеры длины, сочетания из величины $\frac{\kappa}{K}$ и линейных размеров системы.

В линейном приближении можно решить также задачу для двух соединенных между собою трубок радиуса R , заполненных тем же электролитом. Поместим начало координат $x = 0$ в точке соединения трубок и положим при $x > 0$, как и ранее

$$(j_c)_A = K_1(\varphi_A - \varphi_x).$$

При $x < 0$ примем аналогичное соотношение для катодного тока, проходящего из раствора в металл

$$(j_c)_K = K_2(\varphi_x - \varphi_K).$$

Тогда при $x > 0$

$$\frac{\partial^2 \varphi_x}{\partial x^2} = \frac{2K_1}{\kappa R} (\varphi_x - \varphi_A), \quad (15)$$

и при $x < 0$

$$\frac{\partial^2 \varphi_x}{\partial x^2} = \frac{2K_2}{\kappa R} (\varphi_x - \varphi_K). \quad (16)$$

При условии непрерывности φ и $\frac{\partial \varphi}{\partial x}$ в точке $x=0$ решение этих уравнений имеет вид

$$\varphi = \varphi_A - \frac{x_1}{x_1 + x_2} (\varphi_A - \varphi_K) e^{-\frac{x}{x_1}} \text{ при } x > 0, \quad (17)$$

и

$$\varphi = \varphi_K + \frac{x_2}{x_1 + x_2} (\varphi_A - \varphi_K) e^{\frac{x}{x_2}} \text{ при } x < 0, \quad (18)$$

где $x_1 = \sqrt{\frac{\kappa R}{2K_1}}$ и $x_2 = \sqrt{\frac{\kappa R}{2K_2}}$.

При $x=0$

$$\varphi = \frac{x_2 \varphi_A + x_1 \varphi_K}{x_1 + x_2} \text{ и } I = \pi R^2 \kappa \frac{\varphi_A - \varphi_K}{x_1 + x_2}.$$

Величина полного тока такова, как будто анод и катод были отделены друг от друга трубкой длиной $x_1 + x_2$.

Как видно из уравнений (17) и (18), распределение потенциала определяется теперь не одним, а двумя характеристическими расстояниями.

Выражаю благодарность В. Г. Левичу за обсуждение этих результатов.

Академия Наук СССР
Институт физической химии
Москва

Поступила
19.V.1949.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Г. Левич и А. Н. Фрумкин, Журн. физ. хим., **15**, 748, 1941.
2. C. Wagner, Handbuch d. Metallphysik, I, 2, 196, 1940.
3. И. А. Левин, Г. В. Акимов и Г. Б. Кларк, ДАН, **58**, № 7, 1947; Г. В. Акимов, Г. Б. Кларк и И. А. Левин, ДАН, **59**, № 1, 1948; И. А. Левин, Г. Б. Кларк, и Г. В. Акимов, ДАН, **63**, № 4, 1948.
4. Weisselberg, Trans. Electrochem. Soc., **90**, 235, 1946; Waber, ibidem, 243.
5. В. С. Даниэль-Бек, Журн. физ. хим., **22**, 697, 1948.
6. А. Н. Фрумкин и А. В. Городецкая, Журн. физ. хим., **12**, 511, 1938.
7. T. Hoar and J. Agar, Faraday Society Discussion, I, 162, 1947.