

ТЕОРИЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ЗАЩИТЫ

II. РЕАКЦИИ С ДИФфуЗИОННЫМ КОНТРОЛЕМ

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

В работе [1] было рассчитано распределение потенциала в системе, состоящей из металла (катод) и протектора (анод) в условиях стационарного процесса саморастворения. При этом предполагалось, что скорости анодного и катодного процесса определяются скоростями соответствующих электрохимических реакций. Концентрационная поляризация совершенно не учитывалась.

Между тем на практике весьма часто приходится иметь дело с процессом коррозии металлов в присутствии растворенного кислорода [2]. При этом, катодным процессом служит реакция электровосстановления кислорода:



скорость которой характеризуется поляризационной характеристикой [3]:

$$i_{\text{O}_2} = k(c^{\text{O}_2})_s / f(\varphi), \quad (2)$$

где i_{O_2} — скорость электродной реакции (1) (плотность тока по кислороду), $(c^{\text{O}_2})_s$ — концентрация кислорода непосредственно у поверхности металла, $f(\varphi)$ — функция потенциала металла и k — константа.

На практике часто встречаются такие условия размешивания и столь низкая концентрация кислорода в растворе, что скорость доставки кислорода к поверхности сравнима, а иногда и мала по сравнению со скоростью электродной реакции. В этих случаях полная скорость процесса коррозии металла в системе с протектором оказывается зависящей от скорости подачи кислорода. Данная работа имеет своей целью рассмотрение такого рода систем.

Предельный случай чисто диффузионного контроля был недавно рассмотрен Вагнером [4]. Однако в этой работе использовалось в качестве граничного условия на поверхности защищаемого металла требование

$$i_{\text{O}_2} = \text{const.}$$

Такое граничное условие при геометрии системы, принятой Вагнером (плоская поверхность металла с включениями в виде полос), не отвечает каким-либо реальным условиям диффузионного переноса кислорода. К этому вопросу мы вернемся еще в дальнейшем.

Вычисления скорости коррозионного процесса в системе с электрохимической защитой при наличии реакций с диффузионным контролем представляет весьма сложную задачу. Поэтому необходимо выбрать такую геометрию системы, при которой подвод кислорода происходил бы в простейших и вполне определенных условиях. При наличии размешивания жидкости, которое почти всегда имеет место на практике, подвод кислорода осуществляется механизмом конвективной диффузии.

Как было показано одним из нас [5], наиболее просто рассмотрение конвективной диффузии к поверхности вращающегося диска. Последняя

является единственной поверхностью, равнодоступной в диффузионном отношении, т. е. такой, для которой диффузионный поток имеет одно и то же значение во всех точках.

Во всех других случаях, в частности, в случае плоскости, обтекаемой жидкостью, которая рассматривалась в работе Вагнера [4], диффузионный поток изменяется от точки к точке вдоль поверхности. По этой причине граничное условие, принятое Вагнером, не соответствует геометрии его системы.

В дальнейшем мы будем рассматривать распределение потенциала и тока в следующей системе.

Дисковый электрод из основного металла радиуса R содержит в центре протектор (включение металла с большей скоростью анодного процесса) в виде круга радиуса r_0 . Система находится в растворе электролита, содержащем также растворенный кислород с концентрацией c_0 , и приводится в движение вращением вокруг оси диска с угловой скоростью ω . В дальнейшем будем пренебрегать краевыми эффектами и считать диск имеющим бесконечно большой радиус.

Потенциал электрического поля в растворе удовлетворяет уравнению Лапласа

$$\Delta \varphi = 0. \quad (3)$$

Для нахождения распределения потенциала в системе, на поверхности протектора (анода) и основного металла (катода) и на бесконечности (в толще раствора) должны быть заданы соответствующие граничные условия.

Рассмотрим, прежде всего, поверхность анода, т. е. поверхность $z = 0$, $r \leq r_0$, где z — высота и r — радиус-вектор в цилиндрических координатах, с началом в центре диска.

Мы будем считать, что размеры анода-протектора настолько малы, что для него выполняется условие

$$N = \frac{j_0 r_0 F}{2\kappa RT} \ll 1, \quad (4)$$

где j_0 — плотность тока на поверхности анода. Как было показано ранее [4, 6] выполнение этого условия позволяет написать граничное условие для плотности тока на аноде в виде:

$$j_0 = \kappa \left(\frac{\partial \varphi}{\partial n} \right)_{z=0, r \leq r_0} = \text{const}. \quad (5)$$

На поверхности катода (область $z = 0$, $r_0 \leq r \leq R$) плотность тока $\kappa (\partial \varphi / \partial n)_{z=0, r_0 \leq r \leq R}$ равна скорости электродной реакции электровосстановления кислорода (1).

Функцию от потенциала $f(\varphi)$ в формуле для скорости реакции (1) можно написать в виде [3]:

$$f(\varphi) = \exp \left\{ -\frac{F\varphi_0}{2RT} \right\} - \exp \left\{ \frac{F\varphi_0}{2RT} \right\}, \quad (6)$$

где φ_0 — потенциал на поверхности металла, имеющий отрицательный знак.

Граничное условие на поверхности катода означает:

$$\kappa \left(\frac{\partial \varphi}{\partial n} \right)_{z=0, r_0 \leq r \leq R} = k (c^{O_2})_s f(\varphi_0), \quad (7)$$

где $f(\varphi_0)$ определена по (6).

В последнюю формулу входит концентрация кислорода у поверхности $(c^{O_2})_s$. Она определяется из требования, чтобы в стационарных усло-

виях скорость электродной реакции (7) была равна диффузионному току кислорода к поверхности электрода. Последний был найден ранее [4] равным

$$i_{\text{дифф}}^{\text{O}_2} = 4FD_{\text{O}_2} \frac{c_0^{\text{O}_2} - c_s^{\text{O}_2}}{\delta'}, \quad (8)$$

где δ' — постоянная по всей поверхности диска толщина диффузионного пограничного слоя, равная

$$\delta' = 1,61 D_{\text{O}_2}^{1/2} \nu^{1/4} \omega^{-1/2}. \quad (9)$$

Здесь D_{O_2} — коэффициент диффузии молекул кислорода, ν — вязкость жидкости.

Приравнявая $i_{\text{дифф}}^{\text{O}_2}$ и i^{O_2} , находим значение поверхностной концентрации кислорода $(c^{\text{O}_2})_s$ в стационарных условиях:

$$(c^{\text{O}_2})_s = \frac{c_0}{1 + \frac{k\delta'}{4FD_{\text{O}_2}} f(\varphi_0)}. \quad (10)$$

Подстановка (10) в (7) дает окончательно граничное условие на катоде (защищаемом металле)

$$\kappa \left(\frac{\partial \varphi}{\partial n} \right)_{z=0, r_0 \leq r \leq R} = \frac{k f(\varphi_0) c_0}{\delta' + \frac{k f(\varphi_0)}{4FD_{\text{O}_2}}} = \frac{i^{\text{O}_2}}{1 + \frac{i^{\text{O}_2}}{i_{\text{пред}}^{\text{O}_2}}}, \quad (11)$$

где обозначено $i_{\text{пред}}^{\text{O}_2} = Dc_0/\delta'$.

Наконец, вдали от диска, при $z \rightarrow \infty$ должно выполняться условие $\varphi \rightarrow 0$ при $z \rightarrow \infty$. (12)

Совокупность уравнения (3) и граничных условий (5), (11) и (12) представляет с математической точки зрения, вполне определенную систему. Однако ввиду чрезвычайной сложности граничного условия (11), получить ее точное решение не представляется возможным.

Поэтому необходимо упростить условие (11), воспользовавшись тем, что на различных пространственных участках защищаемого металла могут иметь определяющее значение разные стадии процесса — диффузионная и химическая.

Всю поверхность защищаемого металла (катада) можно приближенно разбить на две области: область 1, в которой скорость электродной реакции i^{O_2} много больше диффузионного тока $i_{\text{пред}}^{\text{O}_2}$

$$i^{\text{O}_2} \gg i_{\text{пред}}^{\text{O}_2}, \quad (13)$$

область 2, в которой выполнено обратное неравенство.

Ясно, что в первой области полная скорость электродного процесса определяется диффузионной стадией. Действительно (11) при $i^{\text{O}_2} \gg i_{\text{пред}}^{\text{O}_2}$ приобретает вид:

$$\kappa \left(\frac{\partial \varphi}{\partial n} \right)_{z=0, r_0 \leq r \leq R} = i_{\text{пред}}^{\text{O}_2} = j_1, \quad (14)$$

где j_1 — постоянная, не зависящая от r .

Скорость электродной реакции особенно велика вблизи протектора, где сдвиг потенциала и плотность тока велики. Поэтому в этой области подвод кислорода, концентрация которого в водном растворе мала, может лимитировать суммарную скорость катодного процесса.

Потенциал φ , а с ним и скорость электродной реакции снижается по мере удаления от протектора. Поэтому условие (14) можно считать выполненным лишь до некоторого радиуса R_1 , значение которого будет определено ниже.

На больших расстояниях от протектора располагается вторая область, в которой граничное условие имеет вид

$$\kappa \frac{\partial \varphi}{\partial n} = i^{O_2}. \quad (15)$$

Дальнейшее упрощение граничного условия может быть сделано из следующих соображений: если предположить, что в области $r \gg R_1$ сдвиг потенциала мал и можно разложить функцию $f(\varphi)$ в ряд по степеням $F\varphi/2RT$, то для i^{O_2} можно написать приближенно:

$$i^{O_2} \simeq k(c^{O_2})_s \frac{F}{RT} \varphi_0 \approx k c_0^{O_2} \frac{F}{RT} \varphi_0. \quad (16)$$

поскольку концентрационными изменениями во второй области можно пренебречь.

Вводя безразмерную переменную $N = n/R_1$ и безразмерный потенциал $\Phi = \varphi F/RT$, можно переписать (16) в виде

$$\frac{\partial \Phi}{\partial N} = \frac{R_1 k c_0 F}{\kappa RT} \Phi. \quad (17)$$

Как и в [1], мы будем считать, что безразмерная величина

$$K = \frac{R_1 k c_0 F}{\kappa RT} \gg 1. \quad (18)$$

Тогда вместо (17) можно написать окончательно

$$\varphi \simeq 0 \text{ при } \infty \gg r \gg R_1. \quad (19)$$

Физически (19) означает, что в области, далекой от протектора, поляризация защищаемого металла достаточно мала. Условие (19) выполняется в тех точках поверхности, где плотность тока достаточно мала, так что химическое сопротивление оказывается меньше омического.

Само собой разумеется, что разделение защищаемого металла на две зоны является схематическим и лишь упрощенно передает фактический характер поведения системы. Тем не менее такое разбиение отражает основные тенденции в поведении системы. При достаточно энергичном размещивании переходная зона, в которой будет выполнено условие (16), но еще недопустимо разложение (17) будет, по-видимому, достаточно узка.

В итоге произведенных упрощений мы приходим к краевой задаче:

$$\begin{aligned} \Delta \varphi &= 0, \\ \left(\frac{\partial \varphi}{\partial n} \right) &= i_0 \text{ при } 0 \leq r \leq r_0, \quad z = 0, \\ \left(\frac{\partial \varphi}{\partial n} \right) &= i_1 \text{ при } r_0 \leq r \leq R_1, \quad z = 0, \\ \varphi &= 0 \text{ при } R_1 \leq r < \infty, \quad z = 0, \\ \varphi &= 0 \text{ при } z \rightarrow \infty. \end{aligned} \quad (20)$$

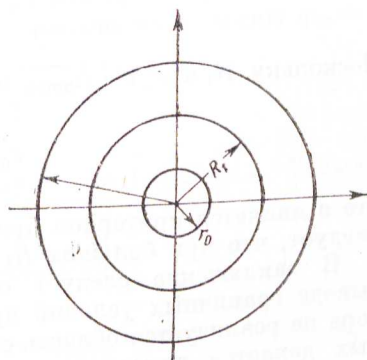


Рис. 1

Значение постоянной i_1 определено (8). Решение этой краевой задачи дает нужное распределение потенциала и тока в системе. Оно будет проведено ниже. Здесь мы приведем лишь основные результаты расчета.

Распределение потенциала на поверхности защищаемого металла в первом приближении дается формулой:

$$\varphi = \frac{i_0 R_1}{2\kappa} \sqrt{1 - (r/R_1)^2}, \quad r < r_0;$$

$$\varphi = \frac{i_1 R_1}{2\kappa} \sqrt{1 - (r/R_1)^2}, \quad r > r_0, \quad (21)$$

При этом для R_1 можно приближенно написать

$$R_1 \leq r_0 \sqrt{i_0/i_1}.$$

Такое определение R_1 предполагает, что большая часть тока протектора i_0 приходится на диффузионно-контролируемую область диска, удовлетворяющую условию $r < R_1$. Для получения более точного согласия с опытом можно вычислить R_1 по формуле (21), измерив потенциал в одной точке r^* .

На рис. 2 представлен ход потенциала в зависимости от радиуса-вектора на поверхности диска.

Условия применимости выбранной модели можно сформулировать следующим образом. На расстоянии δ от точки R_1 потенциал φ настолько мал, что может

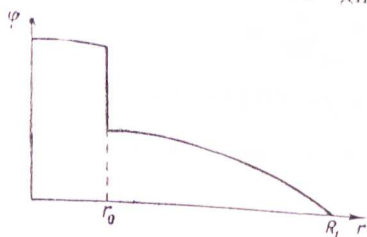


Рис. 2

нарушиться условие

$$i_{\text{дифф}} < i_{\text{хим}},$$

Величину δ можно найти, приравняв токи:

$$i_{\text{дифф}} = i_{\text{хим}},$$

$$i_{\text{дифф}} = K' c_0 \varphi = \frac{K' c_0 \sqrt{\delta R_1}}{\kappa} i_{\text{дифф}}, \quad K' = \frac{kT}{RT},$$

$$\delta = \frac{\kappa^2}{K' c_0^2 R_1}.$$

Потребовав, чтобы δ было мало по сравнению с R_0 , получим

$$R_1 \gg \frac{\kappa}{K' c_0}.$$

Поскольку $R_1 \leq r_0 \sqrt{i_0/i_{\text{дифф}}}$ имеем

$$r_0 \sqrt{i_0/i_1} \gg \frac{\kappa}{K' c_0},$$

что и является критерием применимости модели. Из приведенных оценок следует, что при больших R_1 величина $\delta \sim 1/R_1$ весьма мала.

В заключение следует отметить следующее обстоятельство. При выводе граничных условий предполагалось, что даже вблизи от протектора не реализуется область столь отрицательных потенциалов, при которых делается возможным выделение водорода с конечной скоростью. Учет последней реакции значительно усложнил бы задачу, так как и на больших, и на малых расстояниях от протектора пришлось бы вводить кинетические граничные условия — до восстановления кислорода и выделения водорода соответственно.

Решение краевой задачи. Для решения сформулированной краевой задачи удобно воспользоваться методом, применявшимся в [6]. Введем эллиптические координаты ξ, η, ζ , связанные с декартовыми соотношениями:

$$z = R_1 \xi \eta; \quad x = r \cos \zeta; \quad y = r \sin \zeta,$$

где r — радиус-вектор:

$$r = R_1 \sqrt{(1 + \xi^2)(1 - \eta^2)}.$$

Поверхности $\xi = \text{const}$ представляют поверхности вращения софокусных эллипсов. Поверхности $\eta = \text{const}$ представляют поверхности вращения софокусных гипербол. Поверхность $\xi = 0$ отвечает $r \leq R_1$, а поверхность $\eta = 0$ отвечает $r > R_1$.

В новых переменных уравнение Лапласа приобретает вид:

$$\frac{1}{r_0(\xi^2 + \eta^2)} \frac{\partial}{\partial \xi} \left[(1 + \xi^2) \frac{\partial \varphi}{\partial \xi} \right] + \frac{1}{r_0(\xi^2 + \eta^2)} \frac{\partial}{\partial \eta} \left[(1 - \eta^2) \frac{\partial \varphi}{\partial \eta} \right] + \frac{1}{r_0(1 + \xi^2)(1 - \eta^2)} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial \xi^2} = 0,$$

а граничные условия соответственно:

$$\kappa \left(\frac{\partial \varphi}{\partial n} \right)_{\xi=0} = \Phi(\eta) = \begin{cases} i_0, & \eta_0 \leq \eta \leq 1 \\ i_1, & 0 \leq \eta \leq \eta_0 \end{cases}, \quad r \leq R_0,$$

$$\varphi = 0, \quad r \geq R_1,$$

где

$$\eta_0 = \sqrt{1 - (r_0/R_1)^2}.$$

Выбор эллиптических координат связан с простым видом граничных условий, выраженных в этих переменных.

В силу осевой симметрии задачи потенциал поля φ не может зависеть от угловой координаты ζ .

Мы будем искать решение краевой задачи в виде ряда

$$\varphi = \sum_l A_l P_l(\eta) Q_l(i\xi),$$

где P_l и Q_l — полиномы Лежандра первого и второго рода соответственно.

Функции Лежандра первого рода аргумента $i\xi$ неограниченно возрастают с ростом ξ и не удовлетворяют граничному условию $\varphi_\infty = 0$.

Граничное условие (20) дает

$$\varphi_{\eta=0} = \sum_l A_l P_l(0) Q_l(i\xi) = 0.$$

Из свойств полиномов Лежандра следует, что $l = 2k + 1$. Следовательно,

$$\varphi = \sum_k A_{2k+1} P_{2k+1}(\eta) Q_{2k+1}(i\xi).$$

Граничное условие (20) дает

$$\left. \frac{\partial \varphi}{\partial n} \right|_{\xi=0} = \frac{1}{\eta R_1} \sum_k A_{2k+1} P_{2k+1}(\eta) \left[\frac{dQ_{2k+1}(i\xi)}{d\xi} \right]_{\xi=0}$$

или

$$\frac{\kappa i}{R_1 \eta} \sum_k A_{2k+1} P_{2k+1}(\eta) Q_{2k}(0) = \Phi(\eta),$$

так как

$$\frac{dQ_{2k+1}(\xi)}{d\xi} \Big|_{\xi=0} = iQ_{2k}(0).$$

Вводя обозначения

$$\frac{\kappa i}{R_1} = a, \quad A_{2k+1}Q_{2k}(0) = B_{2k+1},$$

i — мнимая единица, имеем

$$\sum_k B_{2k+1} P_{2k+1}(\eta) = \frac{1}{a} \eta \Phi(\eta). \quad (22)$$

Воспользовавшись ортогональностью полиномов Лежандра, получаем:

$$\begin{aligned} B_{2m+1} &= \frac{4m+3}{2a} \int_{-1}^{+1} \eta \Phi(\eta) P_{2m+1}(\eta) d\eta = \\ &= \frac{4m+3}{a} \left[i_1 \int_0^{\eta_0} \eta P_{2m+1} d\eta + i_0 \int_{\eta_0}^1 \eta P_{2m+1}(\eta) d\eta \right]. \end{aligned}$$

Для вычисления интегралов полезны следующие соотношения:

$$xP_n(x) = \frac{n+1}{2n+1} P_{n+1}(x) + \frac{n}{2n+1} P_{n-1}(x),$$

$$(2n+1)P_n(x) = \frac{d}{dx} P_{n+1}(x) - \frac{d}{dx} P_{n-1}(x).$$

Простые вычисления приводят к следующей формуле для коэффициентов ряда

$$\begin{aligned} B_1 &= \frac{i_0}{a} + \frac{i_1 - i_0}{a} \eta_0^3, \\ B_{2m+1} &= \frac{i_1 - i_0}{a} \left\{ \frac{2m+2}{4m+5} P_{2m+3}(\eta_0) + \right. \\ &\quad \left. + \frac{4m+3}{(4m+1)(4m+5)} P_{2m+1}(\eta_0) - \frac{2m+1}{4m+1} P_{2m-1}(\eta_0) \right\}, \end{aligned} \quad (23)$$

где $m > 0$.

Наибольший интерес представляет решение на плоскости

$$\Phi(\xi, \eta) \Big|_{z=0} = \sum_k \frac{Q_{2k+1}(0)}{Q_{2k}(0)} B_{2k+1} P_{2k+1}(\eta), \quad (24)$$

где

$$Q_{2k+1}(0) = (-1)^{(k+1)} \frac{2k!!}{(2k+1)!!}, \quad Q_{2k}(0) = i\pi (-1)^{k+1} \frac{(2k-1)!!}{2k!!}.$$

Вычислим предел отношения

$$I_k = \frac{Q_{2k+1}(0)}{Q_{2k}(0)} = \frac{2^{4k} (k!)^4}{i\pi 2k! (2k+1)!} \quad \text{при } k \rightarrow \infty.$$

Воспользовавшись формулой Стирлинга

имеем

$$n! = n^n e^{-n} \sqrt{2\pi n},$$

$$\lim_{k \rightarrow \infty} iI_k = \frac{1}{2}.$$

Поскольку отношение $i \frac{Q_{2k+1}(0)}{Q_{2k}(0)}$ стремится к $1/2$ снизу, ряд

$$S = \frac{1}{2i} \sum_k B_{2k+1} P_{2k+1}(\eta)$$

является мажорирующим для ряда (22). В то же время ряд S сходится к функции

$$\frac{1}{2ia} \eta \Phi(\eta).$$

Таким образом получено решение краевой задачи в виде ряда, доказана его сходимость и получены выражения для коэффициентов.

Выводы

Получено распределение потенциала на вращающемся дисковом электроде с включением в центре, которое играет роль анода. Предполагается, что на металле идет катодный процесс электровосстановления кислорода, который лимитируется диффузией в области около включения, а на периферической части диска определяется реакцией. Исследование условия, при которых законно разбиение диска на диффузионную и кинетическую области.

Академия наук СССР
Институт Электрохимии

Поступила
5.II.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. Р. Р. Догонадзе, В. Г. Левич, Ю. А. Чизмаджев, Ж. физ. химии, 33, 1111, 1959.
2. Н. Д. Томашов, Коррозия металлов с кислородной деполяризацией, Изд-во АН СССР, 1947.
3. А. Н. Фрумкин, В. С. Багоцкий, А. З. Иоффа, Б. Н. Кабанов, Кинетика электродных процессов, Изд-во МГУ, 1952.
4. C. Wagner, J. Electrochem. Soc., 24, 380, 1957.
5. В. Г. Левич, Физико-химическая гидродинамика, Изд-во АН СССР, 1954.
6. В. Г. Левич, А. Н. Фрумкин, Ж. физ. химии, 15, 748, 1941.

THEORY OF ELECTROCHEMICAL PROTECTION.

II. REACTION WITH DIFFUSION CONTROL

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

Summary

The potential distribution on a rotating disc electrode with a protector in the center has been obtained under conditions of oxygen depolarization. The conditions have been analyzed under which the surface of the protected metal may be divided into diffusion and kinetic regions. The case has been discussed when the metal in the kinetic region may be considered as unpolarizable.