

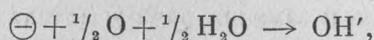
ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Н. Д. ТОМАНОВ

**О РАБОТЕ ОТДЕЛЬНОГО ЛОКАЛЬНОГО КАТОДА В УСЛОВИЯХ
КИСЛОРОДНОЙ ДЕПОЛЯРИЗАЦИИ**

(Представлено академиком А. Н. Фрумкин^{ым} 22 IV 1940)

При коррозии металлов в средах, не оказывающих заметного пассивирующего воздействия, общая скорость коррозии будет контролироваться скоростью реакции катодной деполяризации:



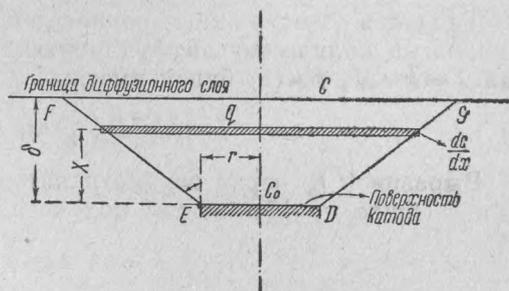
которая в свою очередь будет лимитироваться скоростью транспорта кислорода к поверхности катода. Рядом экспериментальных работ⁽¹⁻⁴⁾ было установлено, что сила тока локального элемента, работающего с кислородной деполяризацией, будет пропорциональна площади катода.

Исходя из предположения, что лимитирующим процессом является диффузия кислорода через прилегающий к катоду слой электролита, можно, допуская ряд упрощающих положений, вывести аналитически зависимость между размерами катодной поверхности, толщиной диффузионного слоя и силой локального тока.

В первом приближении, полагая, что принимающий в диффузии объем электролита может быть рассмотрен как усеченный конус (FGDE—фиг. 1) с изоконцентрационными поверхностями, параллельными поверхности катода и поверхности раздела диффузионного слоя, имеем:

$$M = D \cdot \frac{dc}{dx} \cdot q, \quad (1)$$

где M —количество диффундирующего в единицу времени кислорода через любое сечение конуса q , при градиенте концентрации в этом сечении $\frac{dc}{dx}$ и коэффициенте диффузии кислорода в данных условиях D .



Фиг. 1.

С другой стороны, можем написать:

$$\int_0^{\delta} \frac{dc}{dx} \cdot dx = C - C_0 = \Delta C, \quad (2)$$

т. е. интеграл градиента концентрации по направлению падения концентрации, взятый в границах от поверхности катода, где концентрация кислорода C_0 , до поверхности раздела диффузионного слоя, где концентрация кислорода C , равен перепаду концентраций между этими точками (ΔC).

Из (1) и (2) найдем:

$$\frac{M}{D} \int_0^{\delta} \frac{dx}{q} = \Delta C. \quad (3)$$

Согласно схеме фиг. 1

$$q = \pi (r + x \operatorname{tg} \varphi)^2, \quad (4)$$

где φ — угол между образующей принятого конуса и перпендикуляром к плоскости катода, x — расстояние сечения q от поверхности катода.

Из (3) и (4) имеем:

$$\frac{M}{D\pi} \cdot \int_0^{\delta} \frac{dx}{(r + x \operatorname{tg} \varphi)^2} = \Delta C.$$

Решая этот интеграл и заменяя радиус катода (r) его площадью (f_k), получим:

$$M = \Delta C D \left(\sqrt{\pi f_k} \operatorname{tg} \varphi + \frac{f_k}{\delta} \right). \quad (5)$$

Так как в условиях кислородной деполяризации сила тока (I) пропорциональна количеству диффундирующего к катоду кислорода, то, полагая $I = k \cdot M$, из (5) будем иметь:

$$I = k \Delta C D \left(\sqrt{\pi f_k} \operatorname{tg} \varphi + \frac{f_k}{\delta} \right). \quad (6)$$

Выразив $\sqrt{f_k}$ через периметр катода (p_k) и объединив все постоянные в общие коэффициенты, получим:

$$I = a \left(b p_k + \frac{f_k}{\delta} \right), \quad (7)$$

где коэффициент $a = k \Delta C D$ и $b = \frac{1}{2} \operatorname{tg} \varphi$.

В уравнении (7) член $\frac{f_k}{\delta}$ характеризует диффузию деполяризатора, определяемую центральной частью электролита в виде цилиндра или призмы с основанием, равным площади катода; член $b p_k$ характеризует увеличение диффузии за счет «краевого эффекта», т. е. вследствие неограниченности электролита в боковом направлении.

Уравнение (7) показывает, что в общем случае сила тока локального элемента I не пропорциональна площади катода, но имеет более сложную зависимость, определяемую как площадью катода f_k , так и его периметром p_k и толщиной диффузионного слоя δ .

Подтверждением правильного характера выведенной закономерности может служить то обстоятельство, что формула (7) остается действительной при двух крайних значениях толщины диффузионного слоя и величины катода.

Так, например, если f_k велико по сравнению с δ , то членом br_k можно пренебречь, и тогда имеем прямолинейную зависимость силы локального тока от площади катода:

$$I = a \cdot \frac{f_k}{\delta}. \quad (8)$$

Действительно, при очень малой толщине слоя электролита и сравнительно большой поверхности катода влияние края катода будет ничтожно, и такая зависимость вполне очевидна.

Подобный же вид принимает уравнение (7), если $\operatorname{tg} \varphi = 0$, т. е. если объем электролита, принимающий участие в диффузии, ограничен с боков цилиндром с основанием, равным площади катода.

Наоборот, если значение δ велико по сравнению с f_k , то величина $\frac{f_k}{\delta}$ может быть опущена, и формула (7) принимает вид:

$$I = abpr_k, \quad (9)$$

т. е. сила локального тока пропорциональна периметру катода.

Для этого же случая из формулы (5), заменяя f_k радиусом катода r , получим, что количество диффундирующего кислорода

$$M = \pi \operatorname{tg} \varphi \Delta C D r. \quad (10)$$

Эта формула аналогична выведенной Гребер и Эрк (5) формуле для диффузии и теплопроводности от круглой площадки радиусом r в безграничное пространство:

$$M = 4 \Delta C D r. \quad (11)$$

Проведенный анализ позволяет заключить:

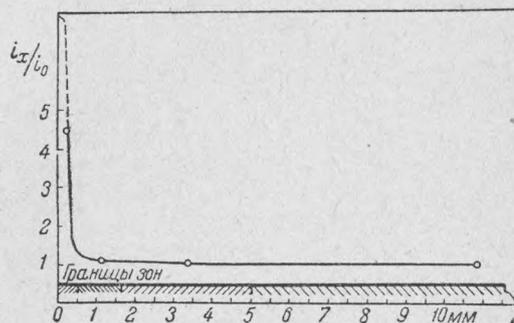
1. Для макрокатода сила локального тока близка к линейной зависимости от площади катода, наоборот, для микроатода сила локального тока уже пропорциональна не площади, но периметру катода. Зависимость же силы тока микроатода от его площади будет уже выражаться параболой.

2. Два катода равной площади, но различного периметра будут не одинаково эффективны в своей работе: катод с большим периметром (например в виде вытянутого прямоугольника) будет более эффективным, чем катод той же площади, но с меньшим периметром (например катод в виде круга).

3. Край изолированно расположенного катода будет работать более эффективно, чем его центральная часть, вследствие наличия добавочных путей для диффузии деполяризатора.

На фиг. 2 приводится кривая распределения тока на поверхности круглого медного катода $d = 5$ см, работающего в 3%-ном растворе NaCl, расположенного горизонтально на 3,5 см под уровнем электролита.

На основании формулы (7) можно количественно рассчитать силу тока локальной пары, зная величину площади катода, толщину диффузионного слоя, градиент концентрации и значение коэффициента $\operatorname{tg} \varphi$.

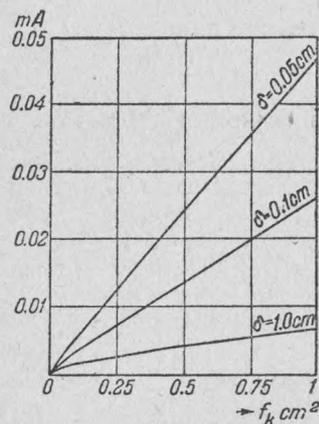


Фиг. 2. Изменение плотности тока на катоде в зависимости от расстояния от края катода.

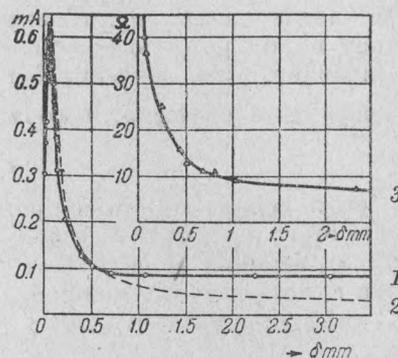
Абсцисса: $\frac{i_x}{i_0}$ — отношение плотности тока на данном участке катода к плотности тока в центре катода. Ордината — расстояние от края катода в мм.

При допущении, что $\operatorname{tg} \varphi$ не изменяется от δ , значение $\operatorname{tg} \varphi$ может быть определено. В этом случае из сопоставления (10) и (11) можем заключить, что $\pi \operatorname{tg} \varphi = 4$, или $\operatorname{tg} \varphi = \frac{4}{\pi}$, откуда $\operatorname{tg} \varphi = 1,27$. На фиг. 3 приводится ряд кривых зависимости I от f_k для разных толщин диффузионного слоя δ , вычисленных на основании формулы (7), полагая, что концентрация кислорода на поверхности катода равна нулю.

4. На фиг. 4 дана зависимость между силой тока I локального элемента и толщиной слоя электролита над катодом δ' , рассчитанная по формуле (7) и определенная экспериментально.



Фиг. 3. Зависимость силы локального тока (I) от площади катода для случая диффузии O_2 из воздуха через 3%-ный раствор NaCl при 18° .



Фиг. 4. Зависимость между силой локального тока I и толщиной слоя электролита над катодом δ' для 3%-ного раствора NaCl при 18° , а также зависимость между δ' и омическим сопротивлением этой же пары.

1—сила тока (по данным опыта).
2—сила тока, рассчитанная по формуле

$$I = \left(a \frac{f_k}{\delta'} + b p_k \right)$$

3—сопротивление по данным опыта.

Для значений δ' между 0,05 и 0,7 мм кривые, рассчитанные и экспериментальные, довольно хорошо совпадают. Для больших толщин слоя электролита над катодом рассчитанные значения I ниже экспериментальных; это указывает на то, что в этих случаях слой электролита над катодом уже превышает толщину диффузионного слоя, т. е. что уже частично имеет место конвекционная передача кислорода. При значениях δ' меньше 0,05 мм экспериментальная кривая для I резко идет вниз, вследствие того, что сильно возросшее омическое сопротивление для тонких слоев электролита уже начинает контролировать силу локального тока пары.

Коллоидно-электрохимический институт
Академии Наук СССР

Поступило
22 IV 1940

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Г. В. Акимов, Вестник науки и техники, № 2 (1932). ² Г. В. Акимов, З. А. Вруцевич и Г. Б. Кларк, ЖФХ, VI, 9 (1935). ³ R. N. Brown a. Mears, Trans. Electroch. Soc., 74, p. 495 (1938). ⁴ Г. В. Акимов, Труды ВИАМ, № 56 (1938). ⁵ H. Gröber u. S. Erk, Die Grundgesetze der Wärmeübertragung, Berlin (1933).