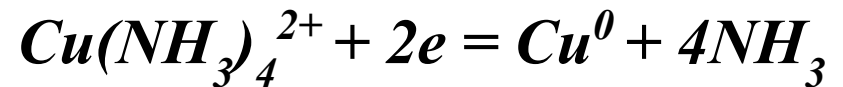
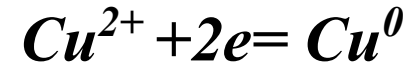


Перенапряжение диффузии с учетом миграции

1) Разряд на катоде катионов (металла):

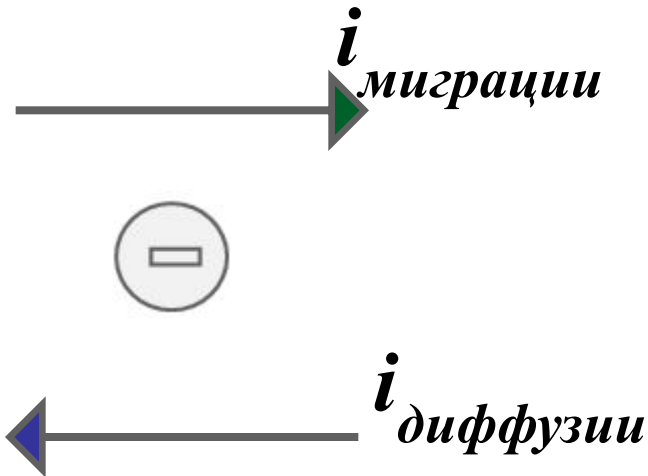
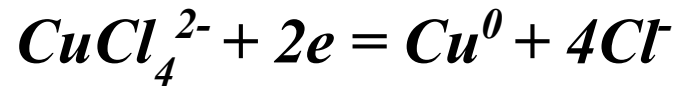
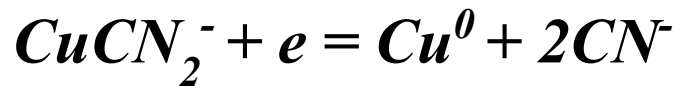


$$i = i_{\text{мигр}} + i_{\text{диф}}$$

$$i_{\text{диф}} = i - i_{\text{мигр}}$$

$$-zFD \frac{c_0 - c_s}{\delta} = i - i_{\text{мигр}} = i - t_+ i = i(1 - t_+)$$

2) Разряд на катоде анионов (металла)

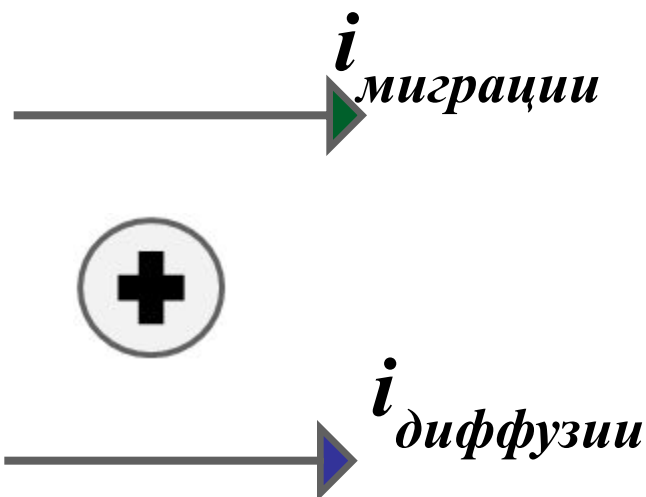
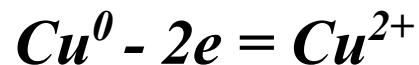


$$i = i_{\text{диф}} - i_{\text{мигр}}$$

$$i_{\text{диф}} = i + i_{\text{мигр}}$$

$$-zFD \frac{c_0 - c_s}{\delta} = i + i_{\text{мигр}} = i + t_- i = i(1 + t_-)$$

3) На аноде происходит растворение металла с переходом в раствор катионов



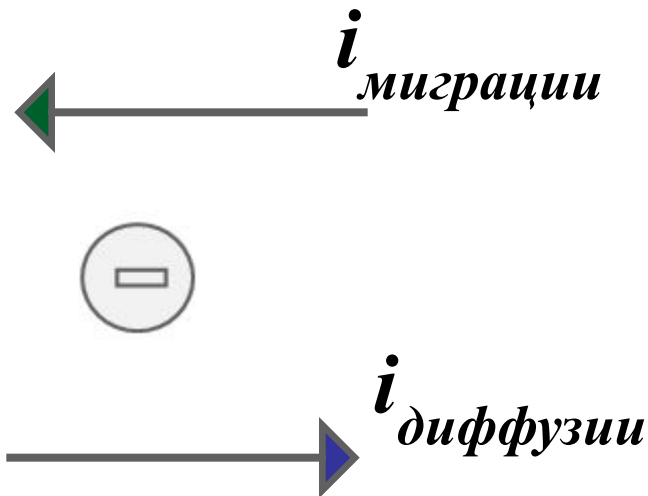
При растворении металла концентрация катионов у поверхности анода увеличивается и ток диффузии направлен от поверхности

Такое же направление имеет ток миграции

Случай аналогичен 1)

$$i = i_{\text{мигр}} + i_{\text{диф}}$$

4) На аноде происходит растворение металла с переходом в раствор анионов



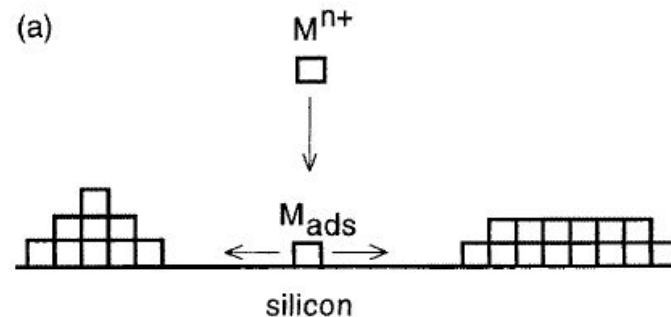
Ток миграции противоположен току диффузии

Случай аналогичен 2)

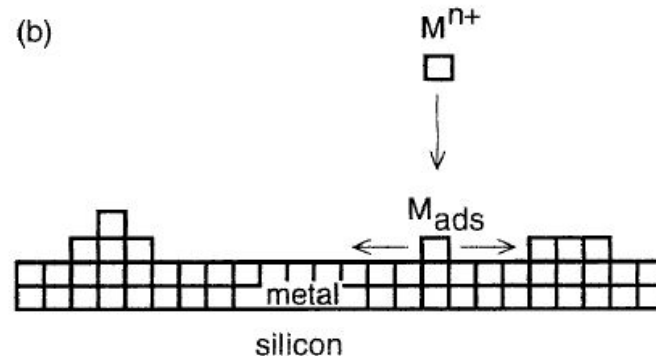
$$i = i_{\text{диф}} - i_{\text{мигр}}$$

Три механизма осаждения металлов

1) Механизм **Фольмера-Вебера** – происходит формирование и дальнейший рост трехмерных (3D) частиц (зародышей) до их слияния



Пример – осаждение металлов на кремний



Пример механизма Фольмера-Вебера – катодное осаждение меди на кремний

21116 *J. Phys. Chem. B, Vol. 110, No. 42, 2006*

Muñoz et al.

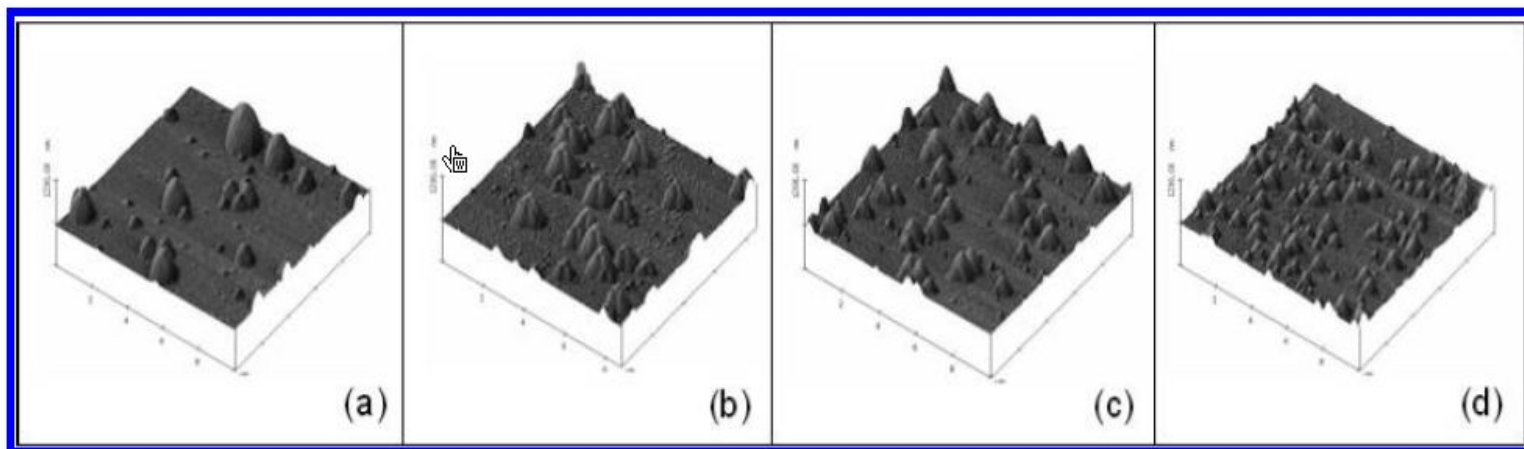
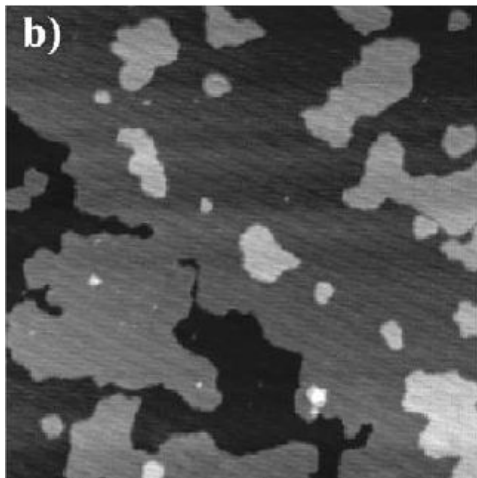


Figure 11. Three-dimensional AFM images of copper films onto n-Si(100), deposited at different potential values under illumination and without PEO, until reaching a constant charge value of 12.0 mC cm^{-2} : (a) -0.925 V ; (b) -0.975 V ; (c) -1.000 V ; (d) -1.050 V .

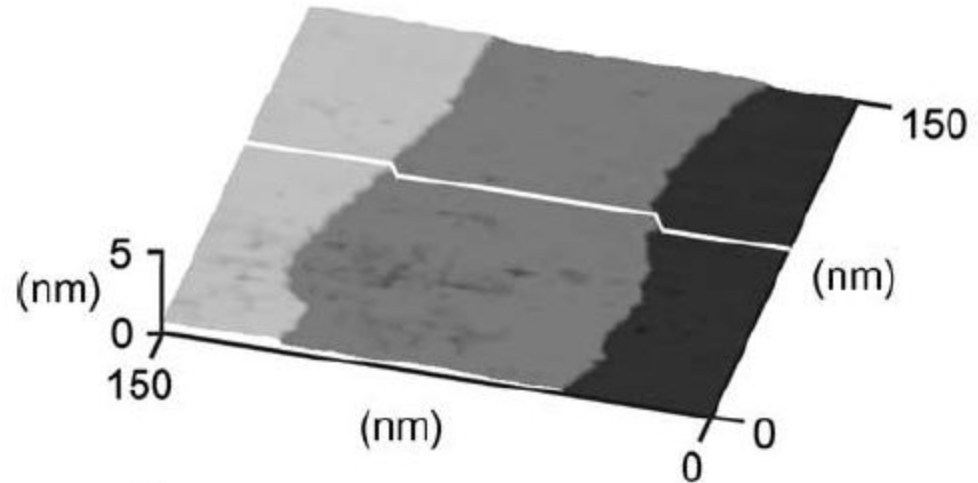
Три механизма осаждения металлов

2) Механизм Франка-Ван-дер-Мерве – происходит формирование и рост двумерных (2D) зародышей, которые разрастаются до монослоя, поверх которого вновь происходит двумерная нуклеация



150x150 нм

Осаждение свинца на серебро

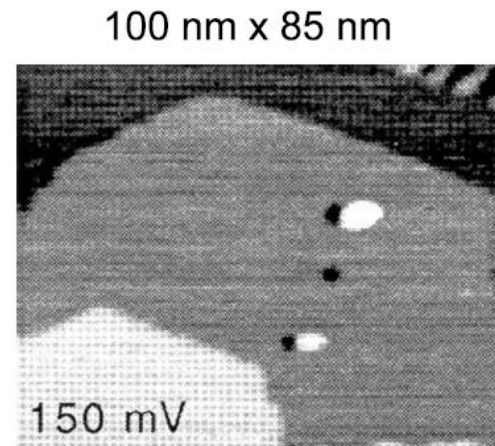


Электрокристаллизация Cd на Au-электроде

Три механизма осаждения металлов

3) Механизм **Странского-Крастанова** – вначале на инородной подложке происходит двумерная (2D) нуклеация одного или нескольких слоев новой фазы, а затем образуются трехмерные зародыши. Этот случай имеет место, когда для монослоя адгезия высока, а затем снижается

Пример – осаждение висмута на золото



Кинетика зародышеобразования металлов при их катодном осаждении

Два типа (вида) зародышеобразования:

1) Мгновенное зародышеобразование (*instantaneous nucleation*) – все зародыши возникли за относительно короткий промежуток времени, по сравнению со всем временем процесса нуклеации.

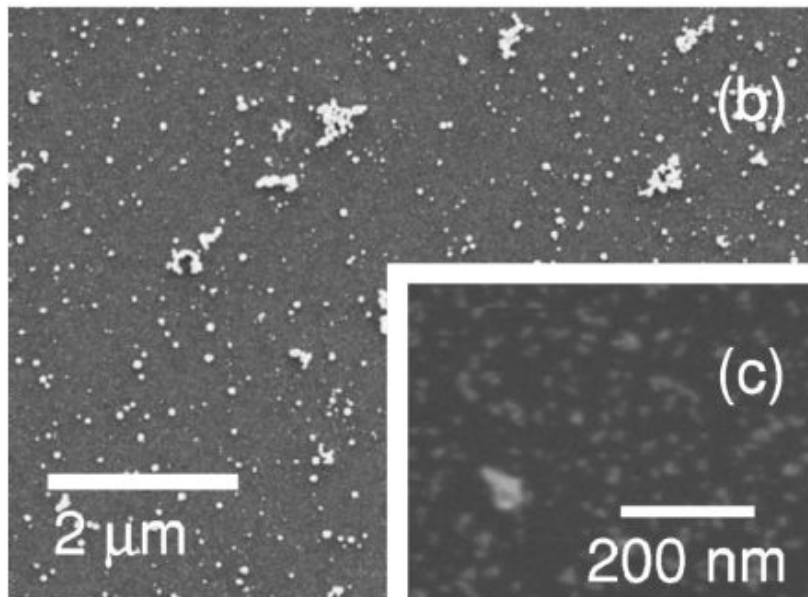
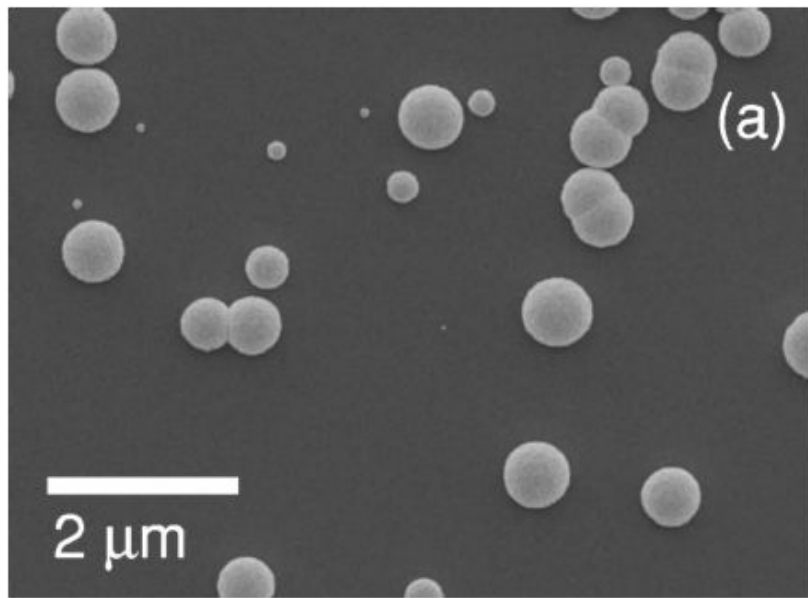
Как правило, происходит при больших перенапряжениях процесса

2) Прогрессирующее зародышеобразование (*progressive nucleation*) – процесс продолжается достаточно долго на фоне роста ранее образовавшихся зародышей.

Как правило, происходит при маленьких перенапряжениях процесса

Осаждение платины на кремний

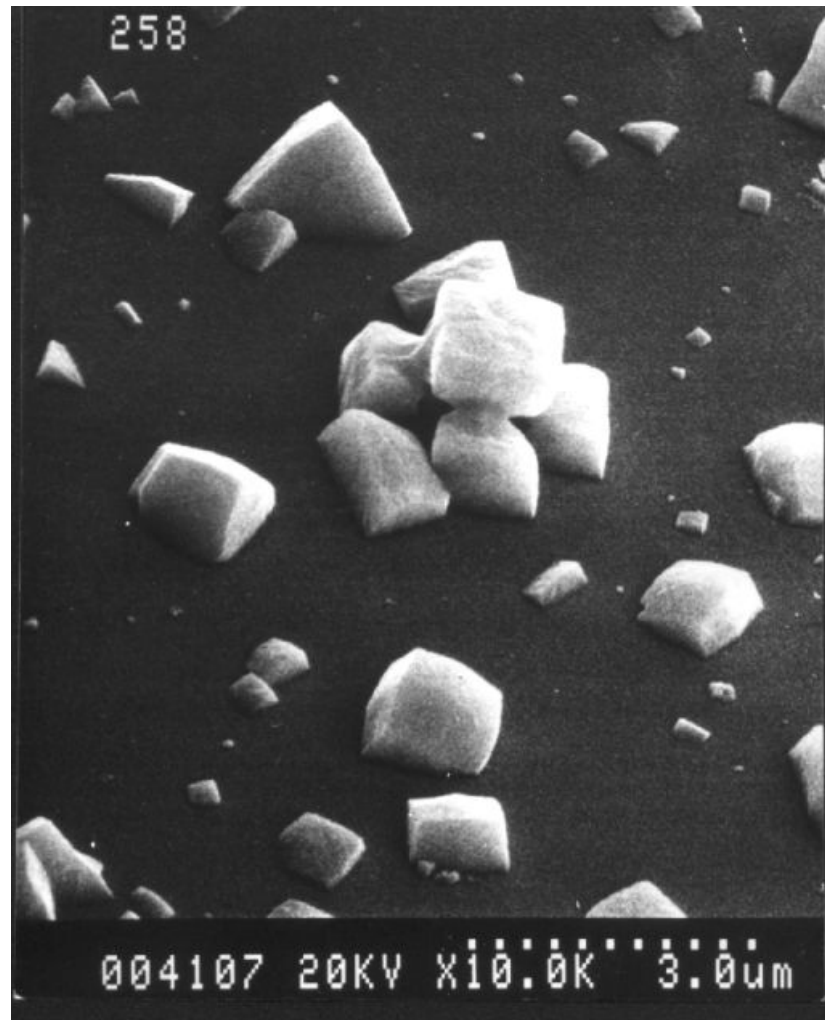
Прогрессирующее
зародышеобразование



Мгновенное зародышеобразование

Figure 2. SEM images of Pt-deposited p-type Si formed in the dark (a) and under illumination of 100 mW cm^{-2} (b). Magnified image of (b) is shown in (c).

Электрoкpисталлизация PbSe на золоте – пpимеp пpогpессиpующеrо зарoдышеoбpазoвaния



Streltsov E.A., Osipovich N.P., Ivashkevich L.S., Lyakhov A.S. Effect of Cd(II) on electrodeposition of textured PbSe // Electrochim.Acta. 1999. Vol.44. N 15. P.2645-2652, 1

Характер изменения тока при мгновенной (а) и прогрессирующей (б) нуклеации металлов

Плотность катодного тока осаждения металла

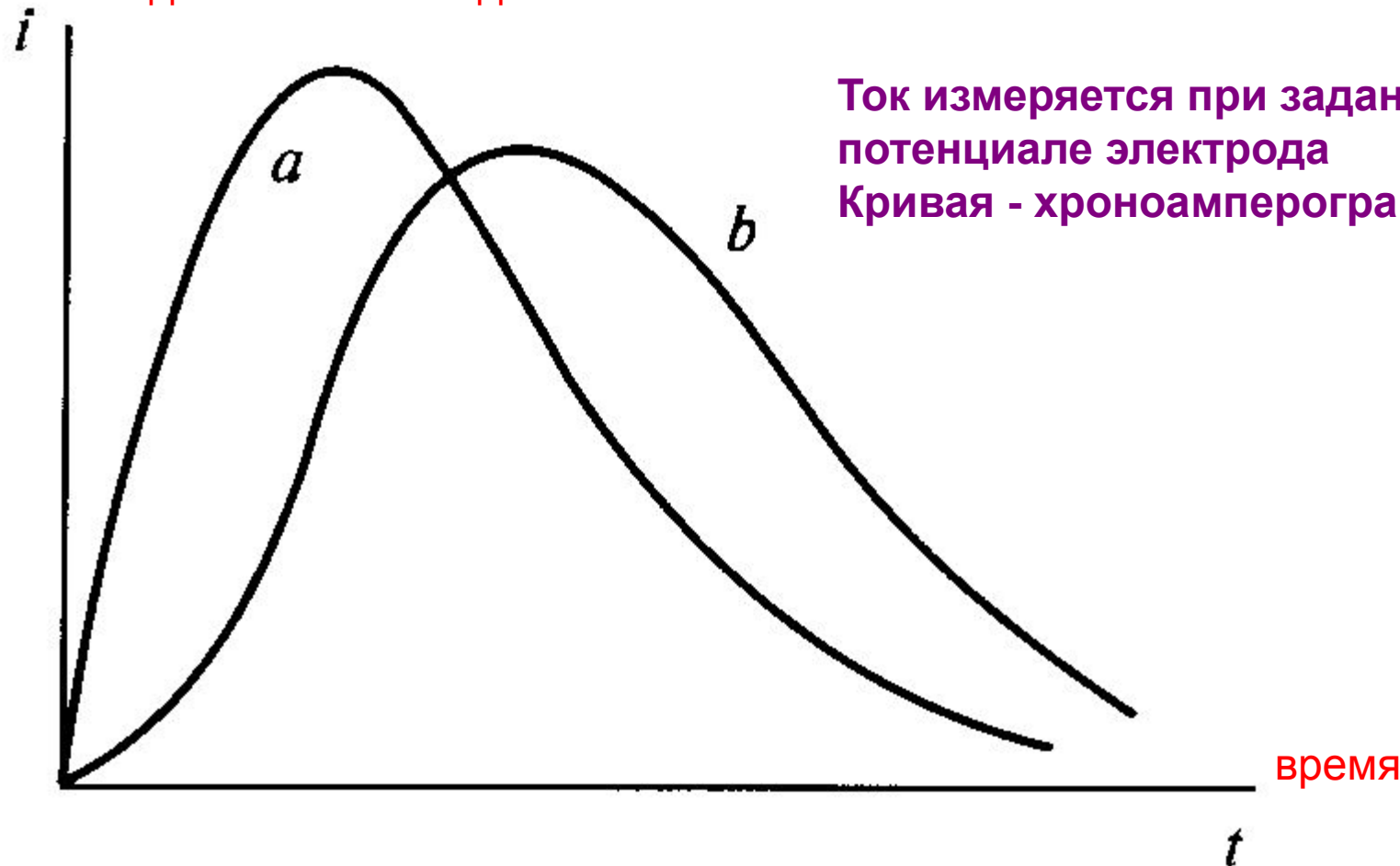
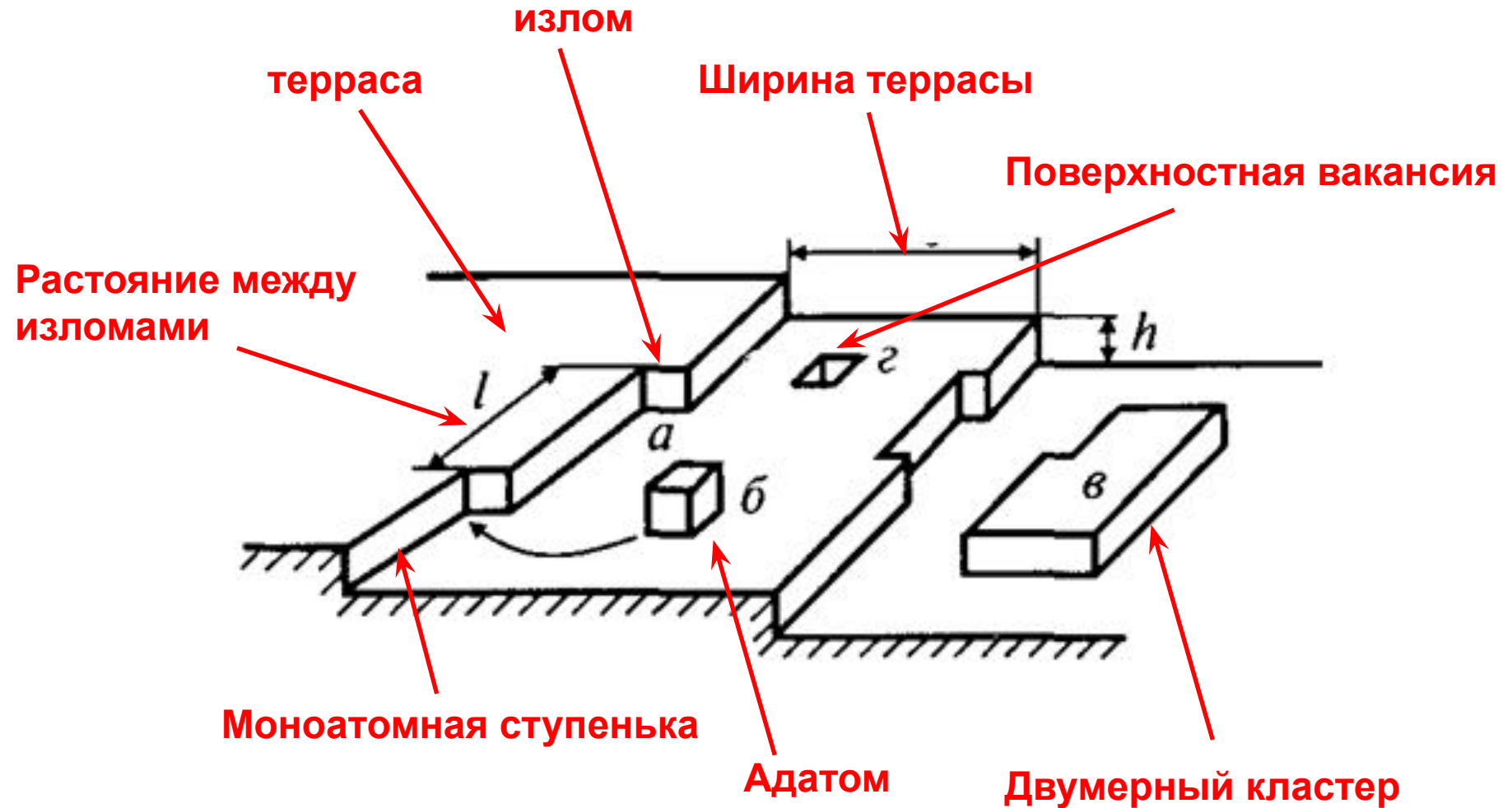
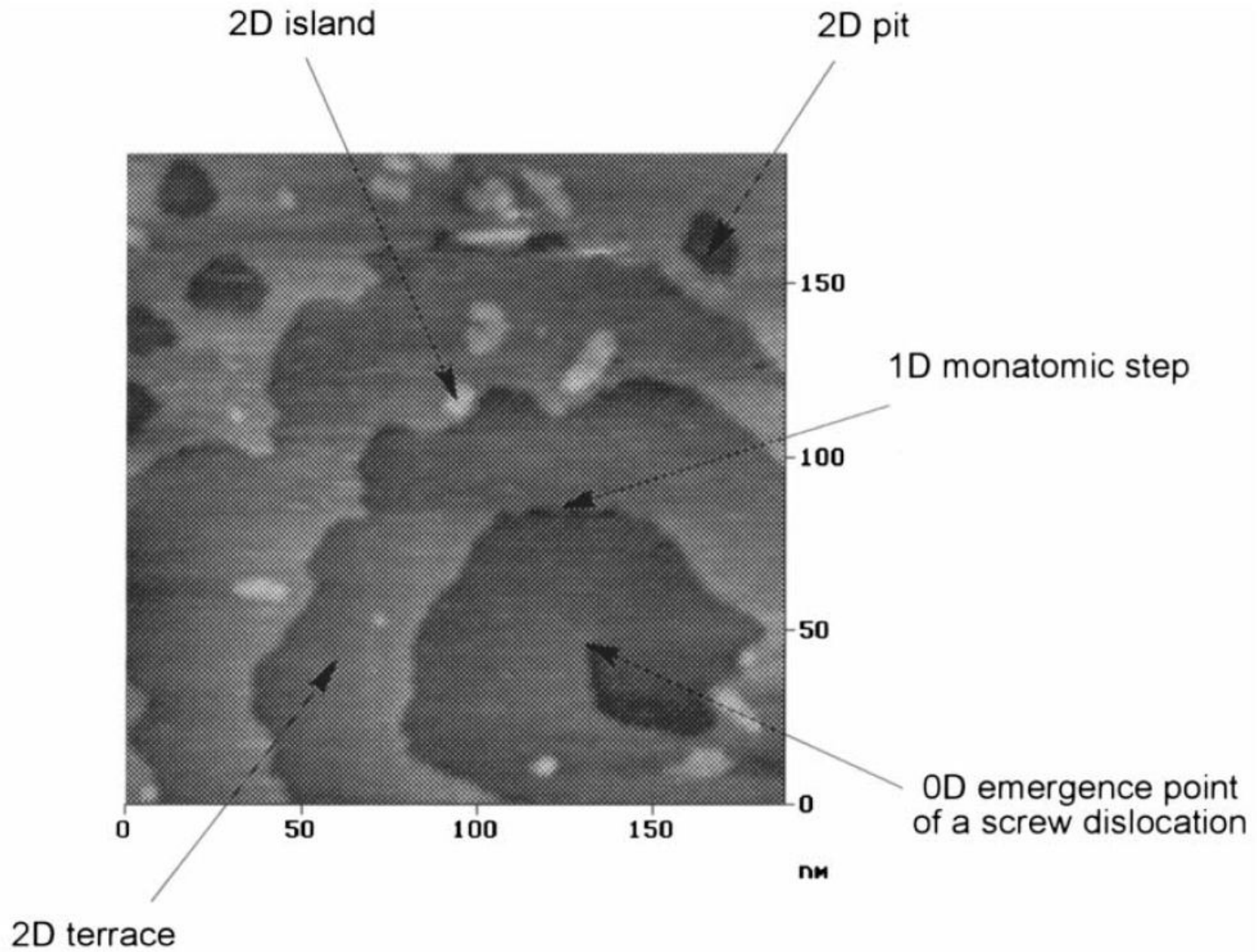


Схема микроструктуры поверхности электрода





Электрохимическая коррозия. Короткозамкнутые электрохимические системы.

Обычные электрохимические системы, например типа
— $\text{Zn}|\text{ZnSO}_4||\text{CuSO}_4|\text{Cu}$

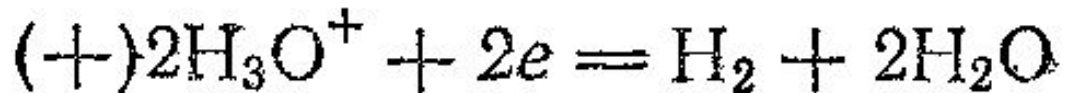
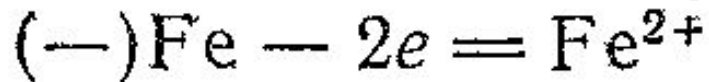
могут находиться либо в разомкнутом, либо в замкнутом состоянии.

Имеется большой класс электрохимических систем, которые можно реализовать только в короткозамкнутом (или близком к нему) состоянии.

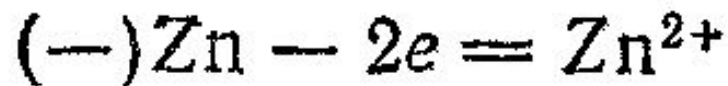
Слово «короткозамкнутый» означает не только отсутствие сопротивления во внешней цепи, но и малое расстояние между электродами системы, столь малое, что внешней цепи вообще не существует.

Короткозамкнутые электрохимические системы

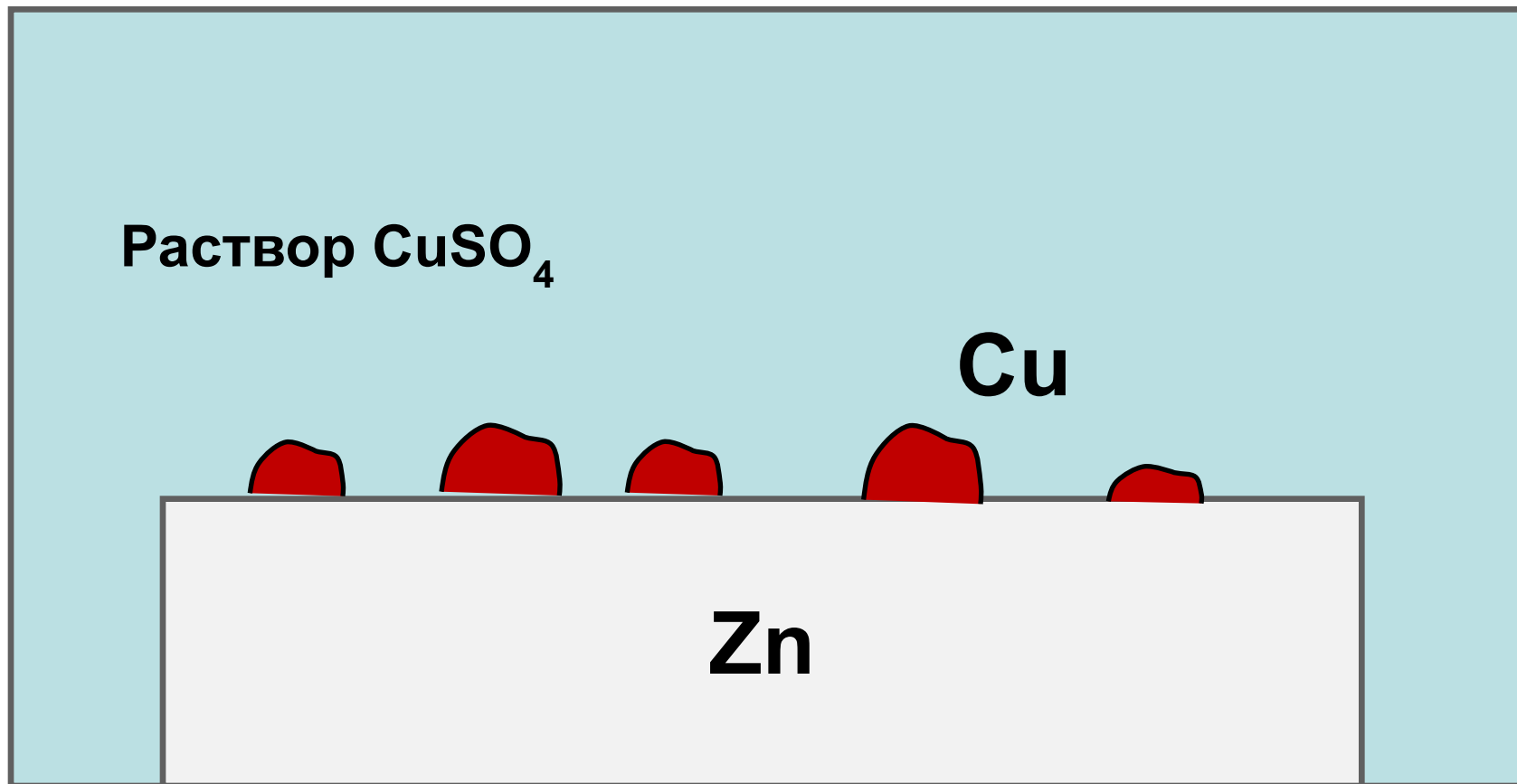
Железная пластинка в растворе серной кислоты



Цинковая пластинка в растворе сульфата меди



Пример



Короткозамкнутые электрохимические системы

в которых анодным процессом является окисление металла и новая металлическая фаза не образуется, называются ***коррозионными***.

Системы, образующие новую твердую (металлическую) фазу называются ***цементационными (или системами контактного вытеснения)***.

Электрохимическая коррозия

В коррозионной электрохимической системе идет процесс самопроизвольного разрушения металла (коррозия) при воздействии на него агрессивной среды (проводника второго рода).

Электрохимическая коррозия — сложный гетерогенный процесс, связанный с протеканием по крайней мере двух окислительно-восстановительных сопряженных реакций на поверхности корродирующего металла.

Локальные микроаноды и микрокатоды

Поверхность металла в растворе электролита **не является строго эквипотенциальной** из-за наличия поверхностных дефектов (микроструктуры), атомов примесей, специфической адсорбции ионов и молекул и т.д. Неоднородность поверхности приводит к тому, что на ней возникают участки, **обладающие разными гальвани-потенциалами.**

Участки с более положительными потенциалами выступают в роли микроанодов, а участки с более отрицательными потенциалами выступают в роли микрокатодов.

В итоге, поверхность металла можно рассматривать как короткозамкнутую электрохимическую систему.

Условие самопроизвольной коррозии

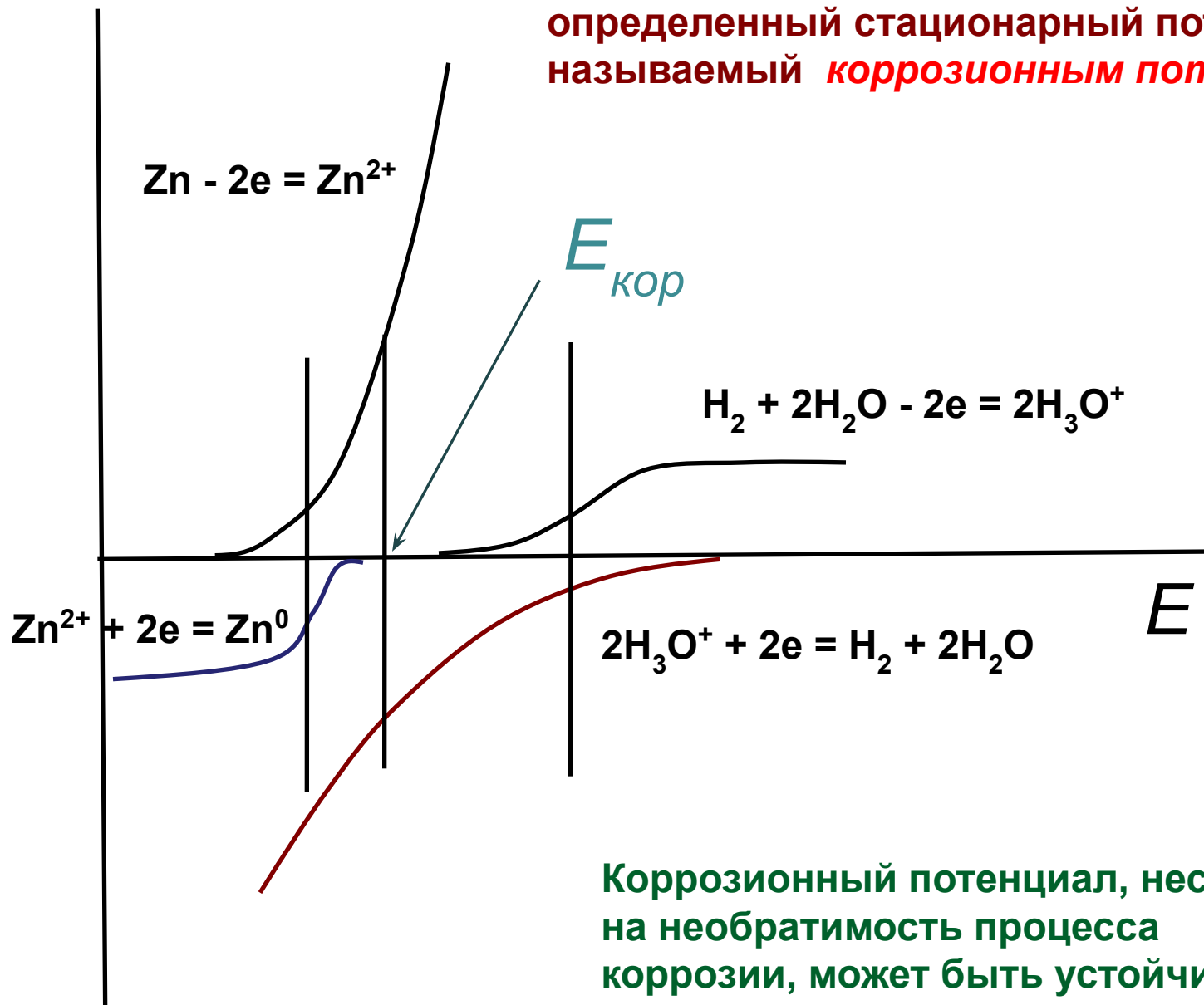
Для начала коррозии необходимо, чтобы короткозамкнутая система **не находилась в термодинамическом равновесии**. Даже при наличии строго эквипотенциальной поверхности металла на ней будут **статистически возникать локальные катоды и аноды**.

При самопроизвольном протекании химической реакции в короткозамкнутой электрохимической системе изменение энергии Гиббса составит:

$$\Delta G = -zF(E_{\text{микроанод}} - E_{\text{микрокатод}})$$

Плотность тока

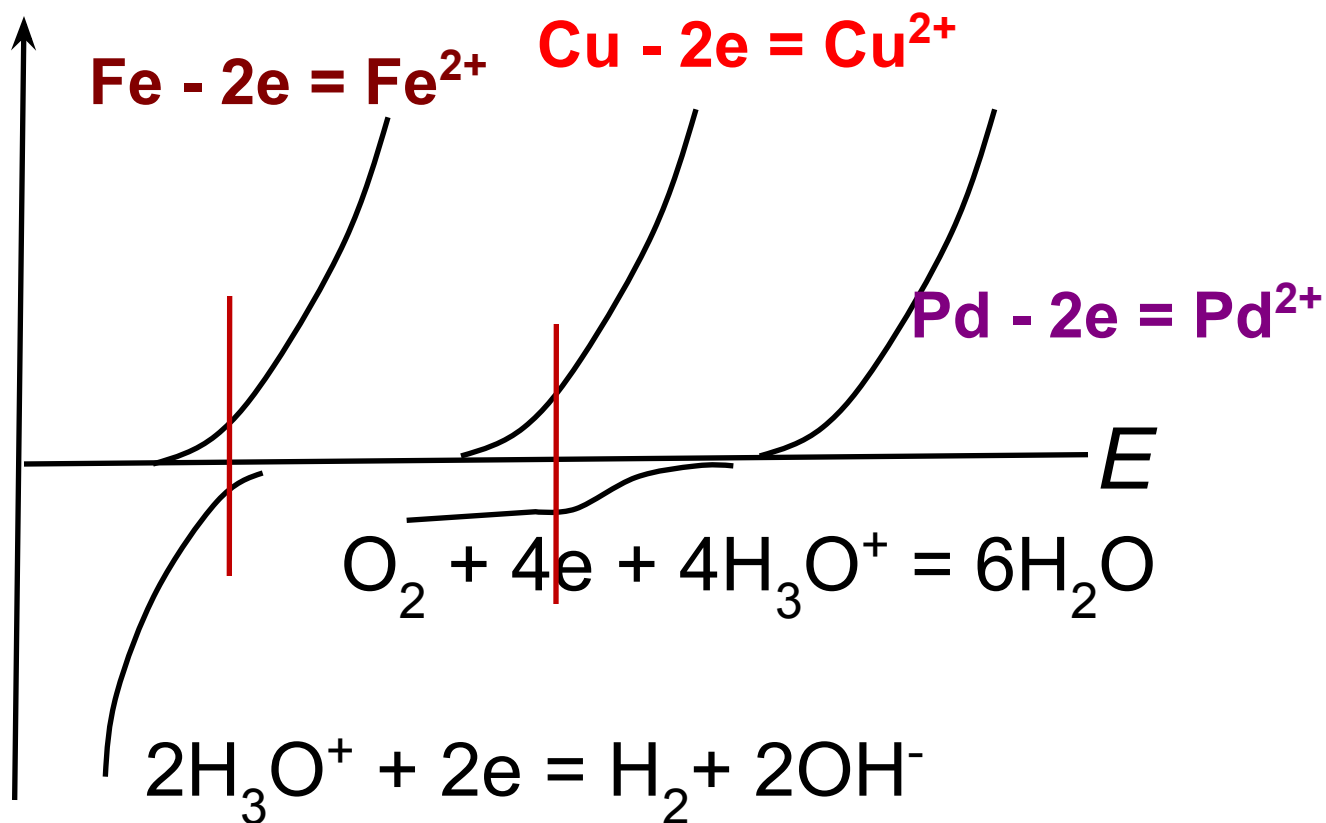
В результате протекания сопряженных реакций корродирующий металл приобретает определенный стационарный потенциал, называемый **коррозионным потенциалом**.



Коррозионный потенциал, несмотря на необратимость процесса коррозии, может быть устойчив в течение длительного времени.

Расположение поляризационных кривых анодного окисления металлов относительно катодных кривых восстановления ионов H_3O^+ и молекулярного кислорода

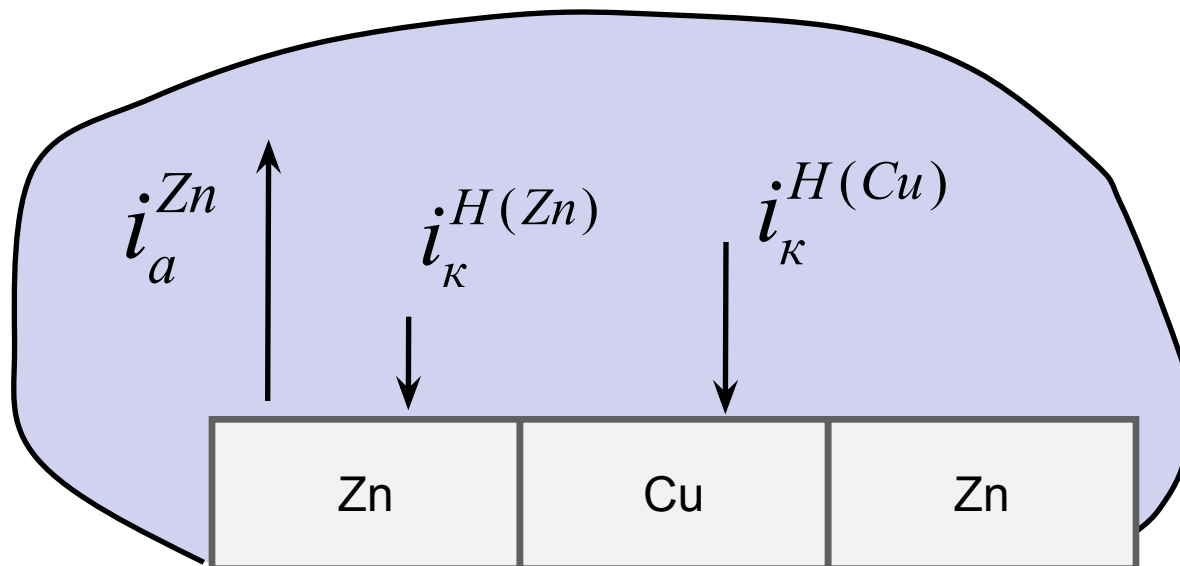
Плотность тока



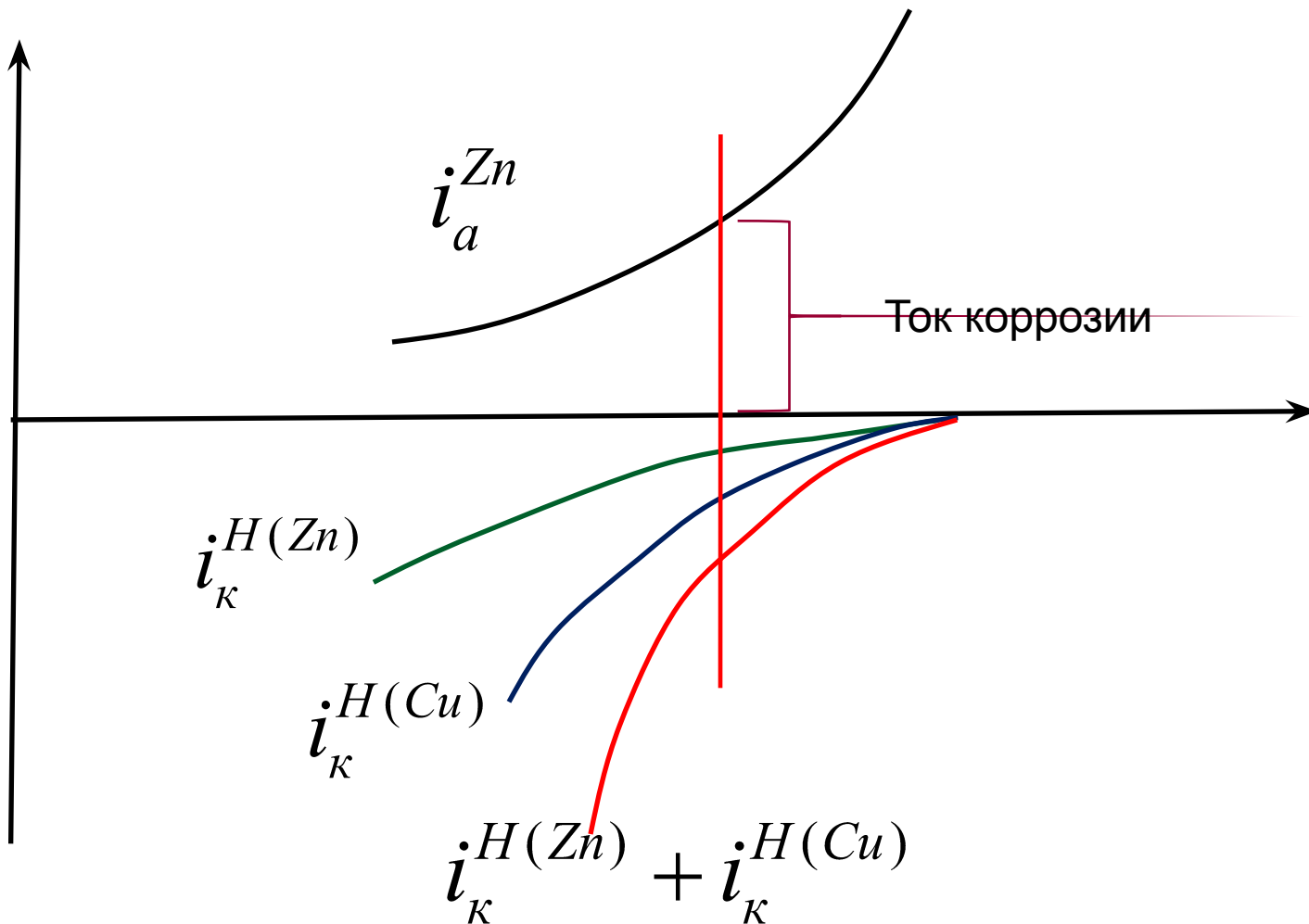
Коррозия технических металлов

- 1) Цинковый и медный электроды соединены через переменное сопротивление R электролита
- 2) Если $R \rightarrow \infty$, $i \rightarrow 0$ и цинк и медь находятся при «своих» потенциалах
- 3) Уменьшение R вызовет появление тока в цепи, в результате чего потенциал цинка сместится в положительную сторону, а меди – в отрицательную.

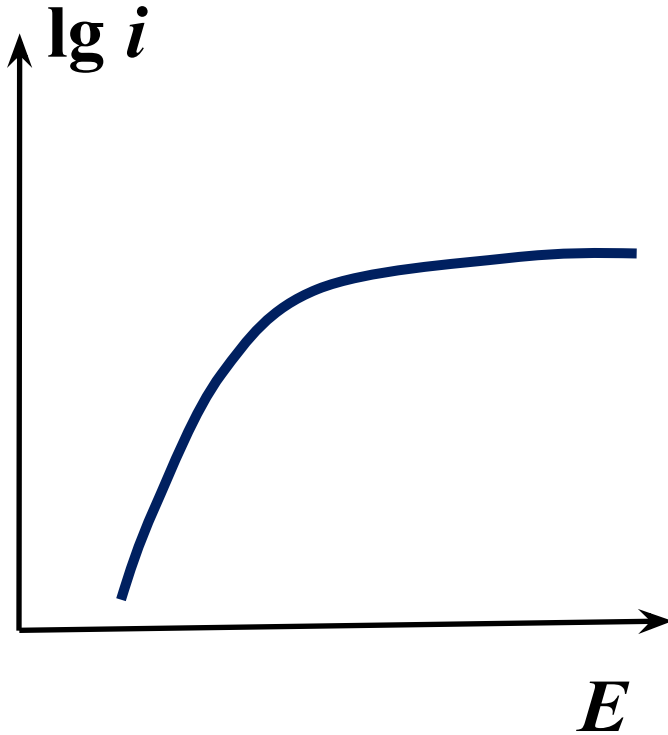
$$i_a^{Zn} = i_k^{H(Zn)} + i_k^{H(Cu)}$$



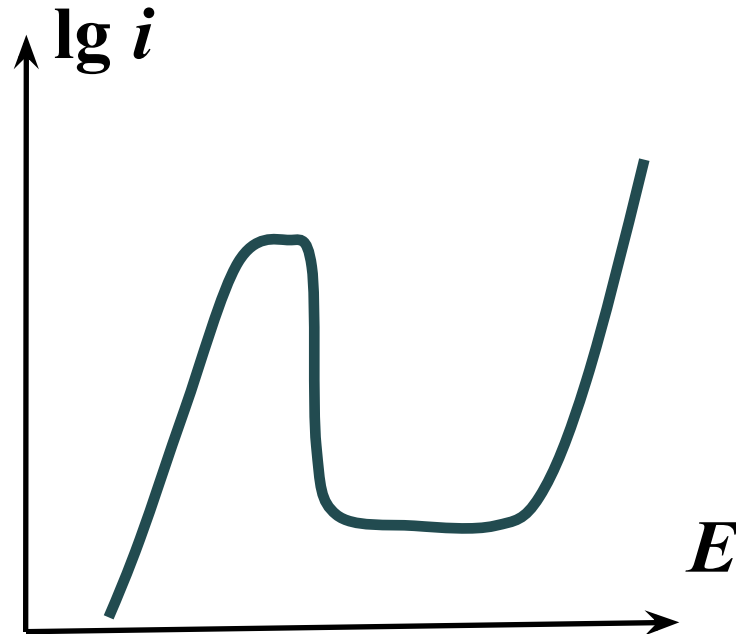
Расположение поляризационных кривых при коррозии цинка с включениями меди в слабокислом растворе



Анодное окисление металлов



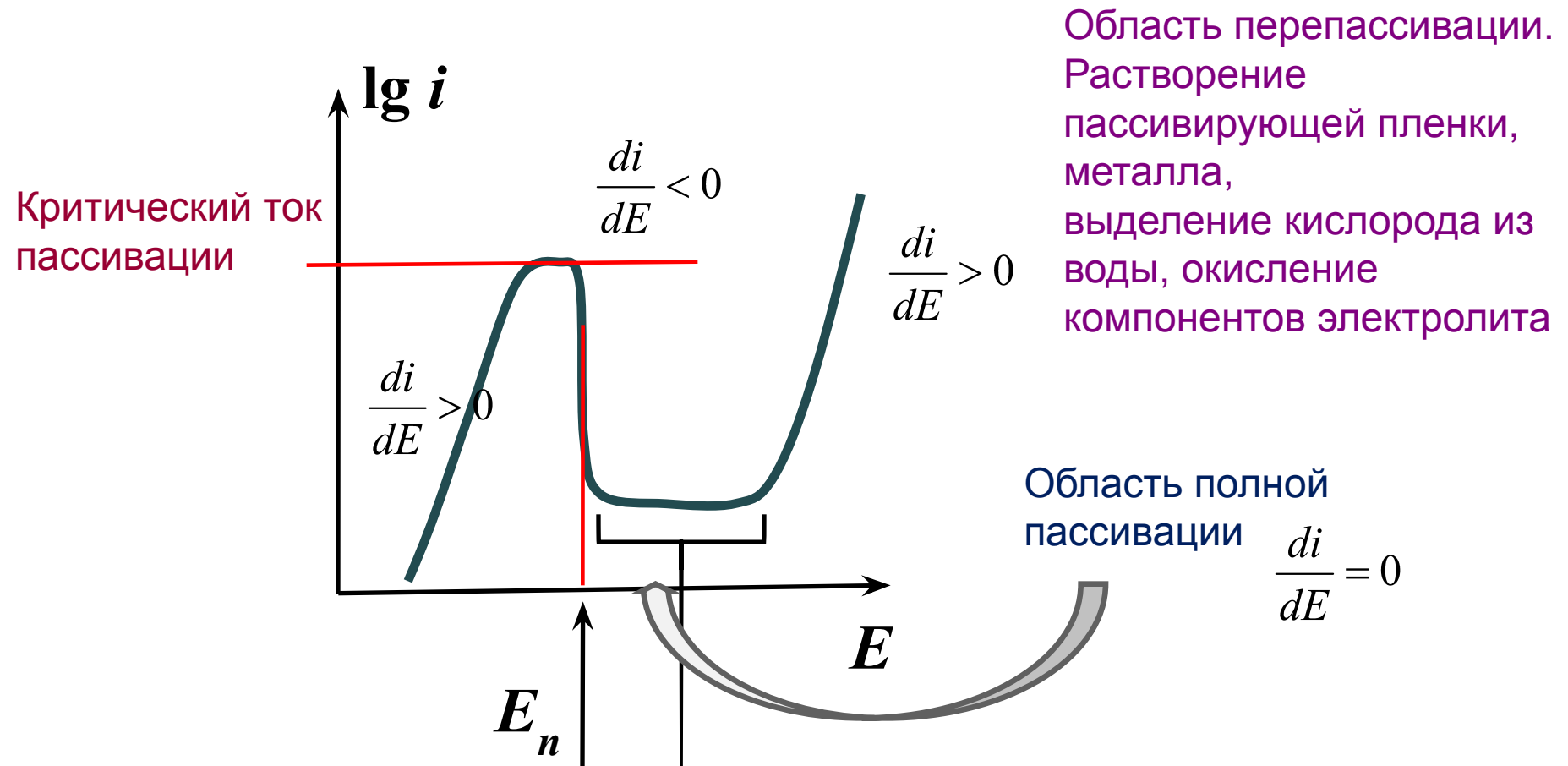
Растворение металлов из амальгам, Cu и Ni в серной кислоте



Явление торможения процесса анодного растворения металла получило название «**пассивация поверхности электрода**».

Cr в нейтральной или щелочной среде

Анодная поляризационная кривая на металле при наличии пассивации



Потенциал пассивации или **потенциал Фладе**.
Фладе впервые обнаружил ниспадающую ветвь кривой.

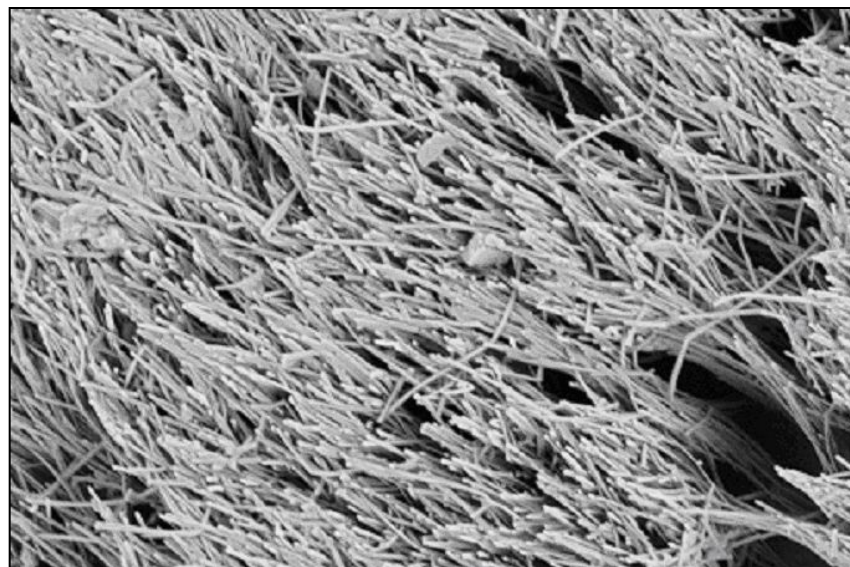
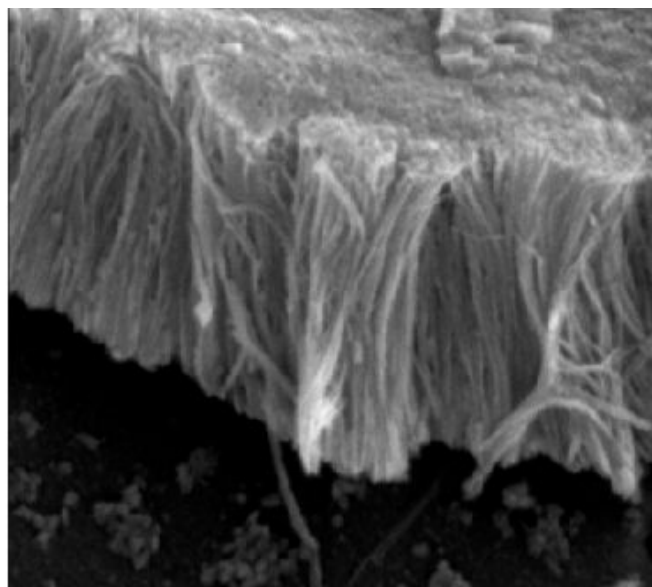
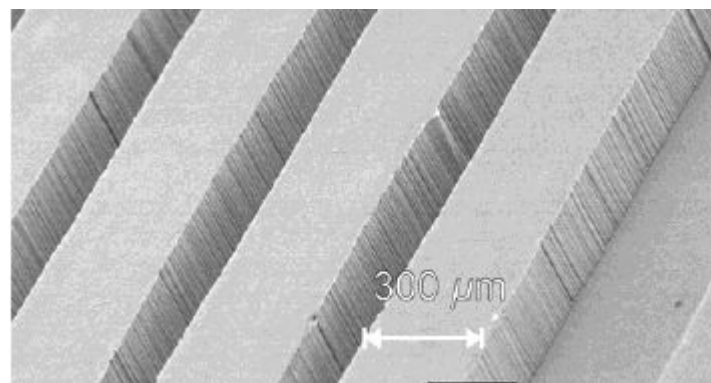
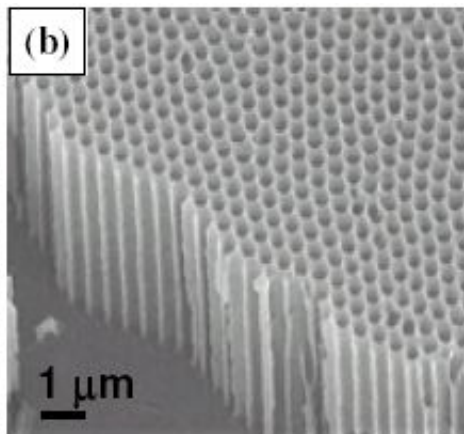
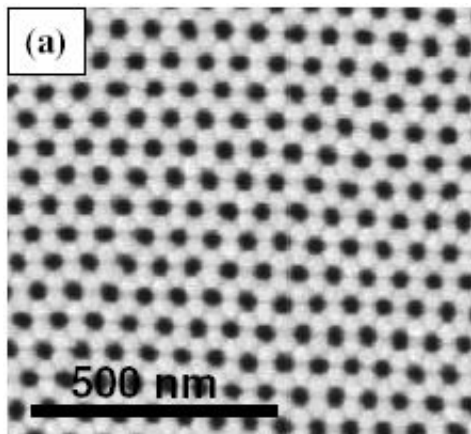
Причины пассивации

Теоретически пассивация объясняется с точки зрения либо фазовых, либо адсорбционных монослойных пленок.

Природа пленок: оксидные, солевые, смешанного состава.

Анодные пленки на металлах

Анодные пленки оксида алюминия

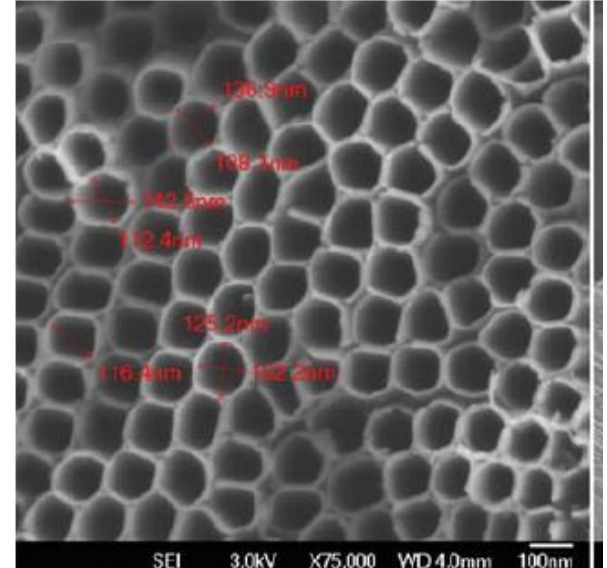
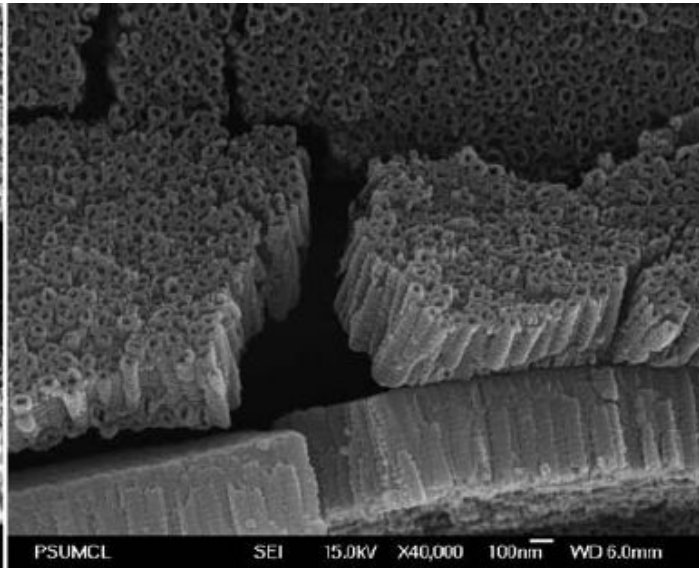
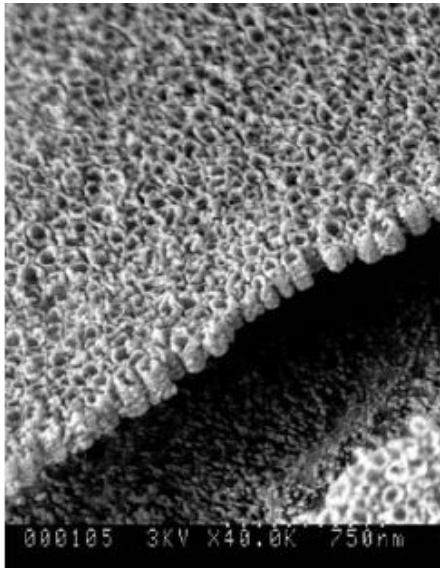


Стадии получения упорядоченных структур оксида алюминия



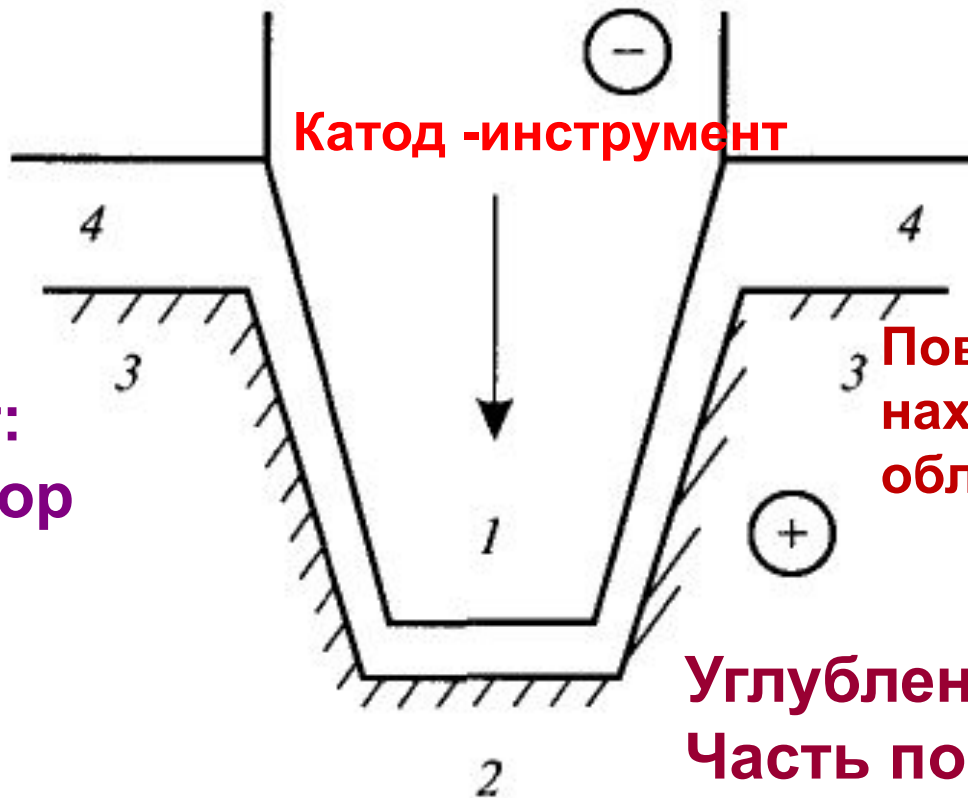
Двухстадийная методика получения оксида алюминия с высокоупорядоченной структурой пор.

Анодные TiO_2 пленки на титане



TiO_2 nanotube-arrays

Электрохимическая размерная обработка в транспассивной области



Электролит:
8-15%раствор
NaCl

Поверхность изделия
находится в пассивной
области

Углубление в изделии.
Часть поверхности
изделия находится в
транспассивной
области

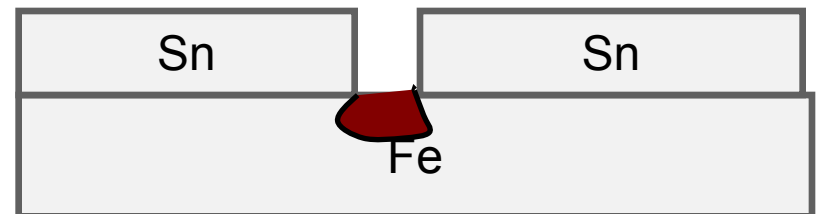
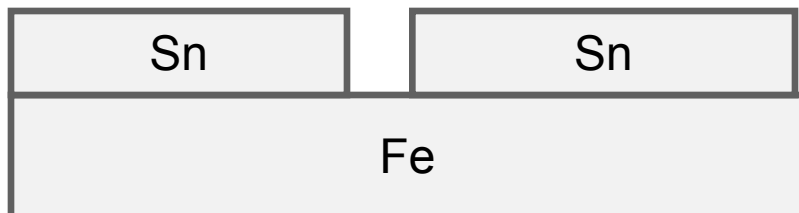
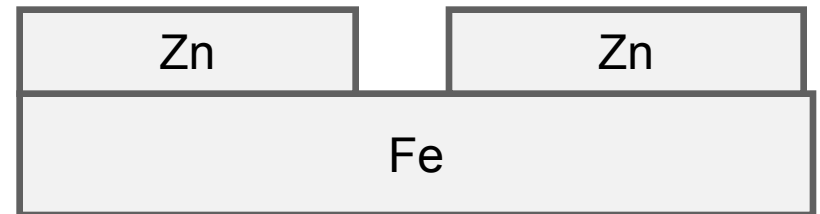
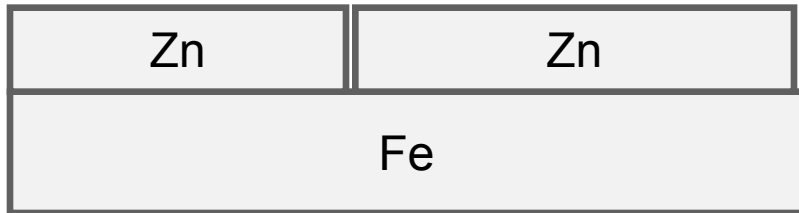
Питинговое растворение металла (pit – точка)

- Растворение происходит на отдельных участках поверхности (Fe, Co, Ni, Al,...).
- Потенциал, при котором начинается такое разрушение металла, называется потенциалом питингообразования

Способы снижения коррозии

- 1) Применение защитных покрытий (полимерных, металлических, композиционных и др.)

Металлические покрытия делят на катодные (Zn на Fe) и анодные (Cr, Sn на железе)

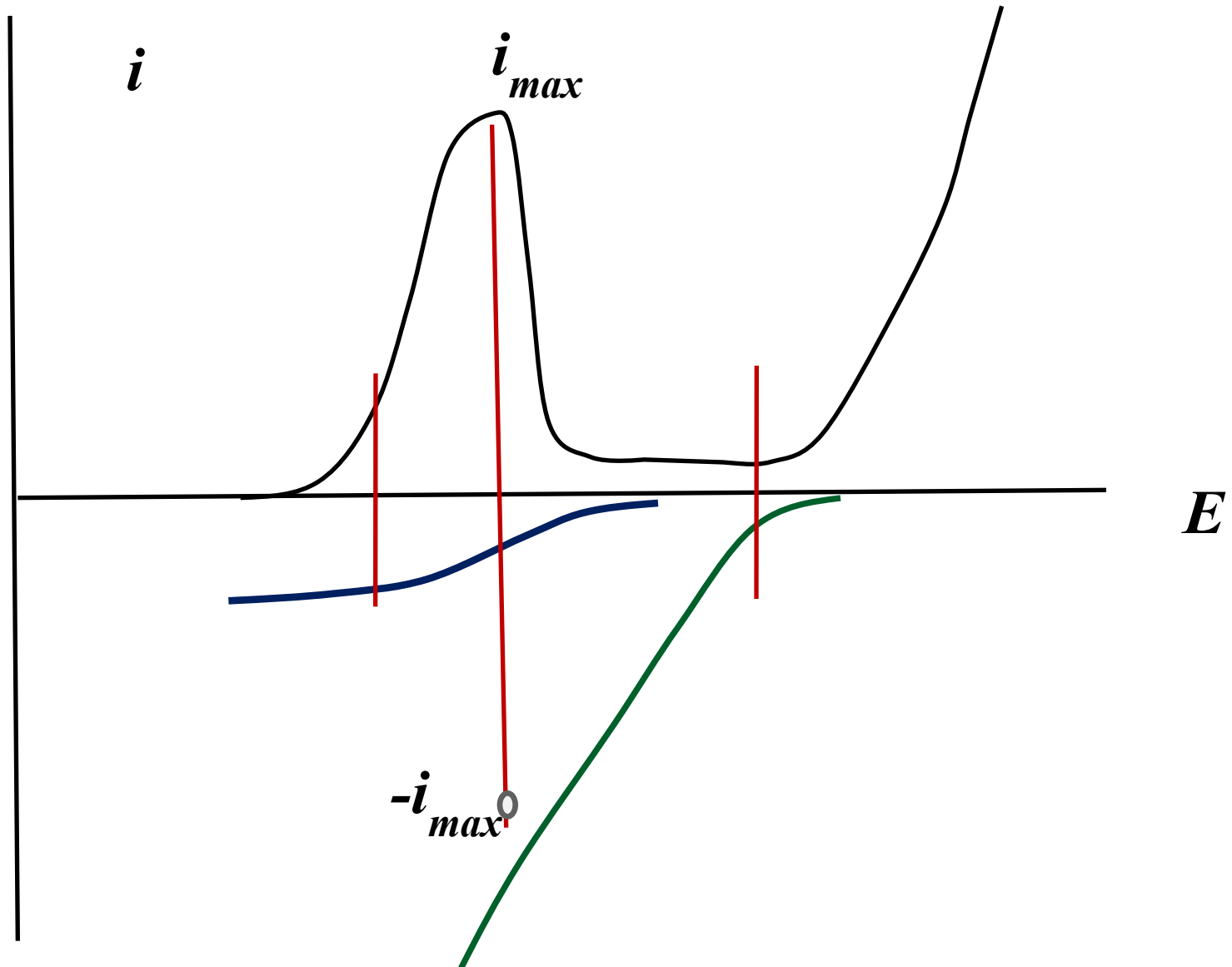


2) Катодная защита – осуществляется путем катодной поляризации защищаемого металла от внешнего источника

Способы снижения коррозии

Протекторная защита (вариант катодной защиты) – защищаемый металл соединяют с массивным образцом металла с более отрицательным электродным потенциалом.

3) Анодная защита и пассивация в присутствии окислителей



4) Предотвращение коррозии с помощью ингибиторов коррозии

Суммарное производство всех ингибиторов, около 5 млн.т в год.



Четвертичные аммониевые основания, соли азотистой кислоты с органическим катионом (нитриты диизопропиламмония, циклогексиламина, дициклогексиламина), карбонаты этил-, бензил-, дибутилциклогексиламинов, бензоаты.

Повышают pH пленок электролита на поверхности изделия

Адсорбция приводит к блокированию активных центров коррозии

5) Предотвращение коррозии путем гидрофобизации поверхности

В отсутствие влаги коррозия железа и многих других металлов прекращается