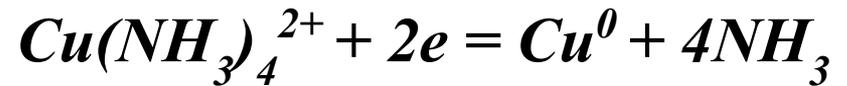


# Перенапряжение диффузии с учетом миграции

1) Разряд на катоде катионов (металла):

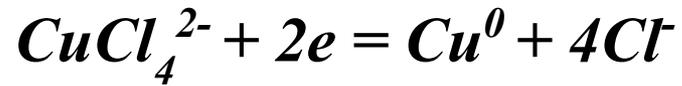
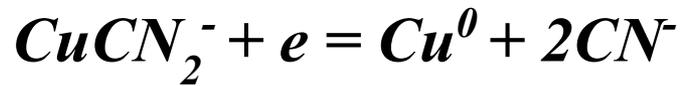


$$i = i_{\text{мигр}} + i_{\text{диф}}$$

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

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

## 2) Разряд на катоде анионов (металла)



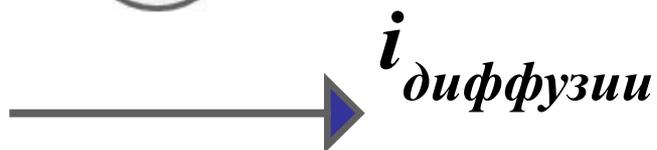
$$i = i_{\text{диф}} - i_{\text{мигр}}$$



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

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

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



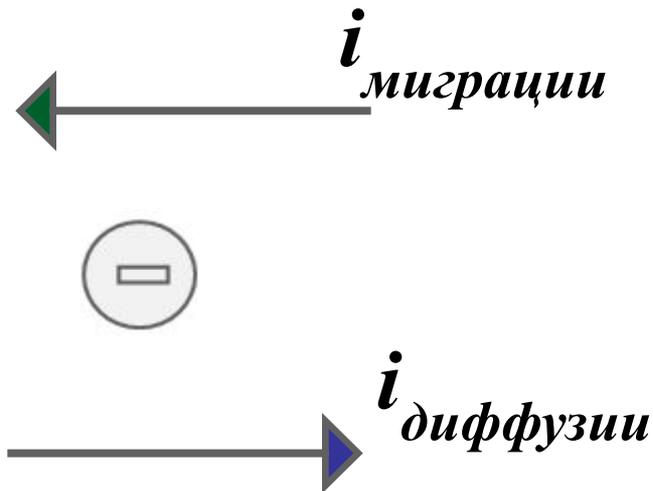
При растворении металла концентрация катионов у поверхности анода увеличивается и ток диффузии направлен от поверхности

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



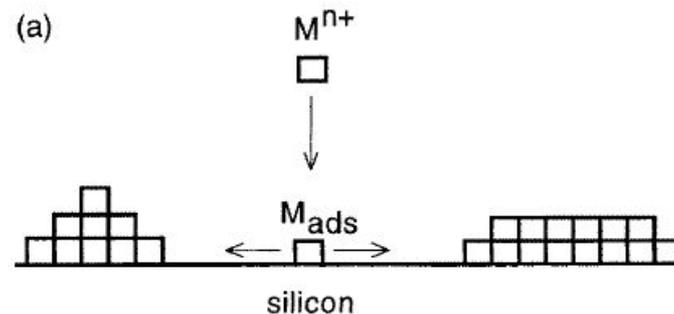
Ток миграции противоположен току диффузии

Случай аналогичен 2)

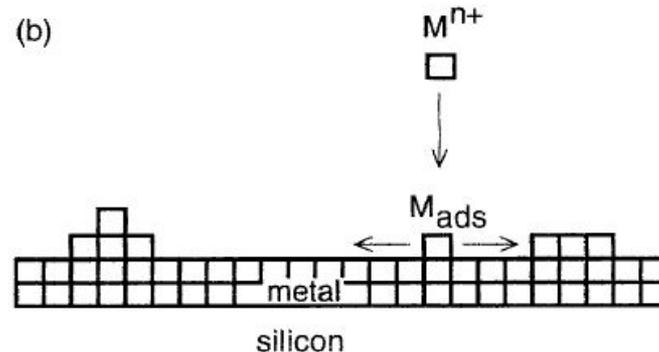
$$i = i_{\text{диф}} - i_{\text{мигр}}$$

# Три механизма осаждения металлов

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



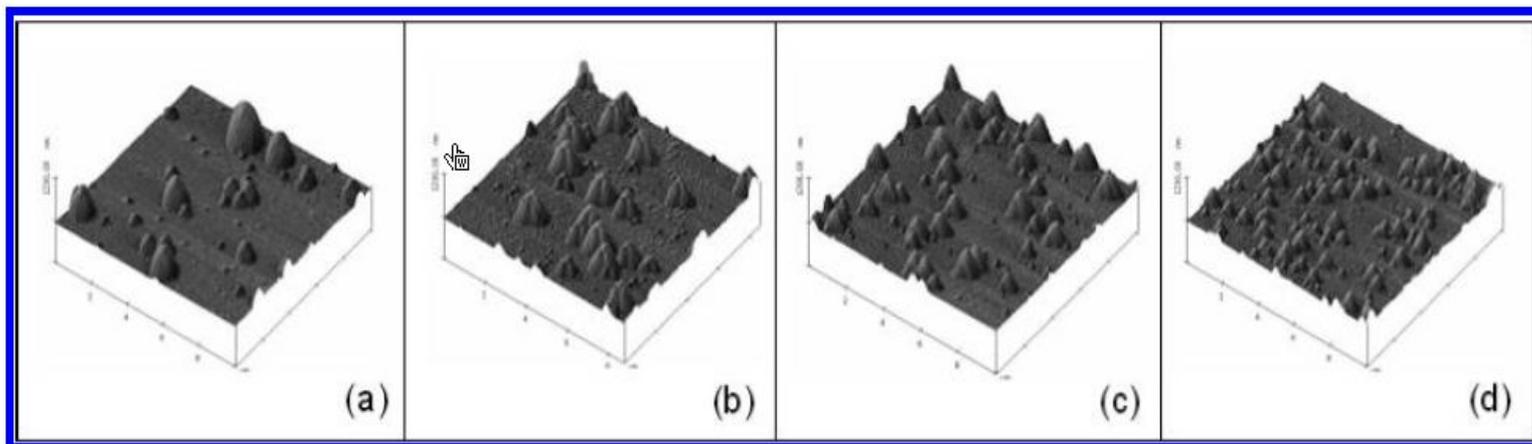
**Пример – осаждение металлов на кремний**



# Пример механизма Фольмера-Вебера – катодное осаждение меди на кремний

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

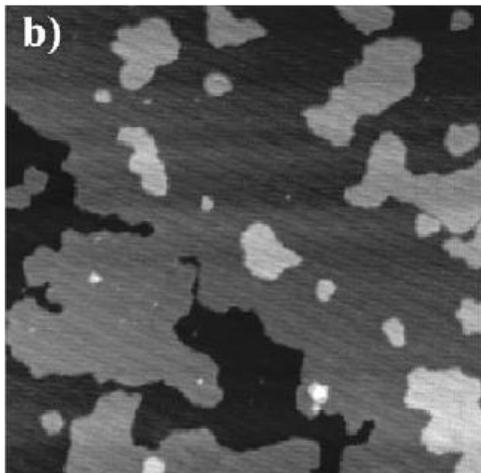
Muñoz et al.



**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  $12.0 \text{ mC cm}^{-2}$ : (a)  $-0.925 \text{ V}$ ; (b)  $-0.975 \text{ V}$ ; (c)  $-1.000 \text{ V}$ ; (d)  $-1.050 \text{ V}$ .

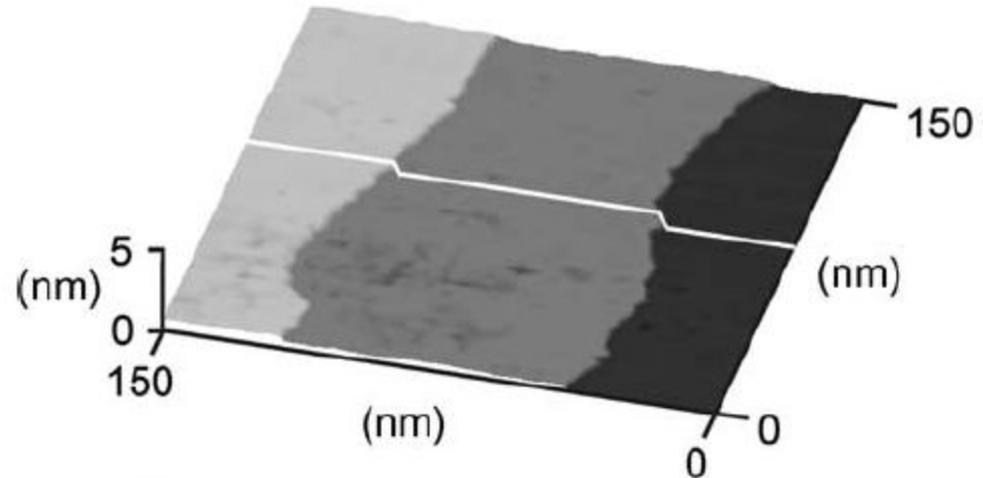
# Три механизма осаждения металлов

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

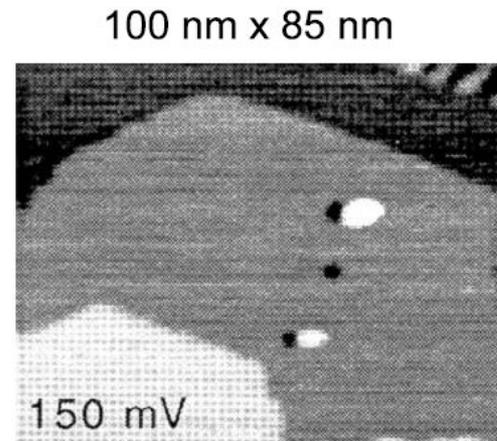


Электрорекристаллизация Cd на Au-электроде

# 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.

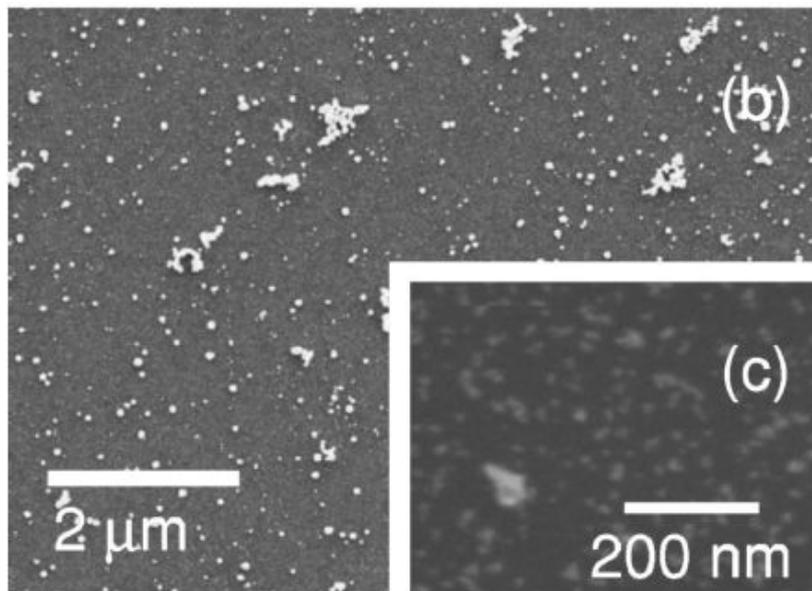
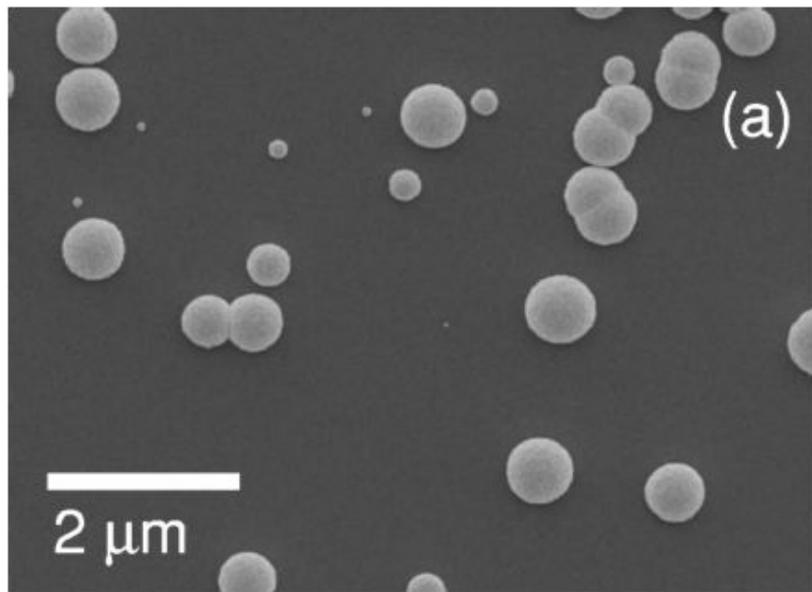
Как правило, происходит при больших перенапряжениях процесса

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

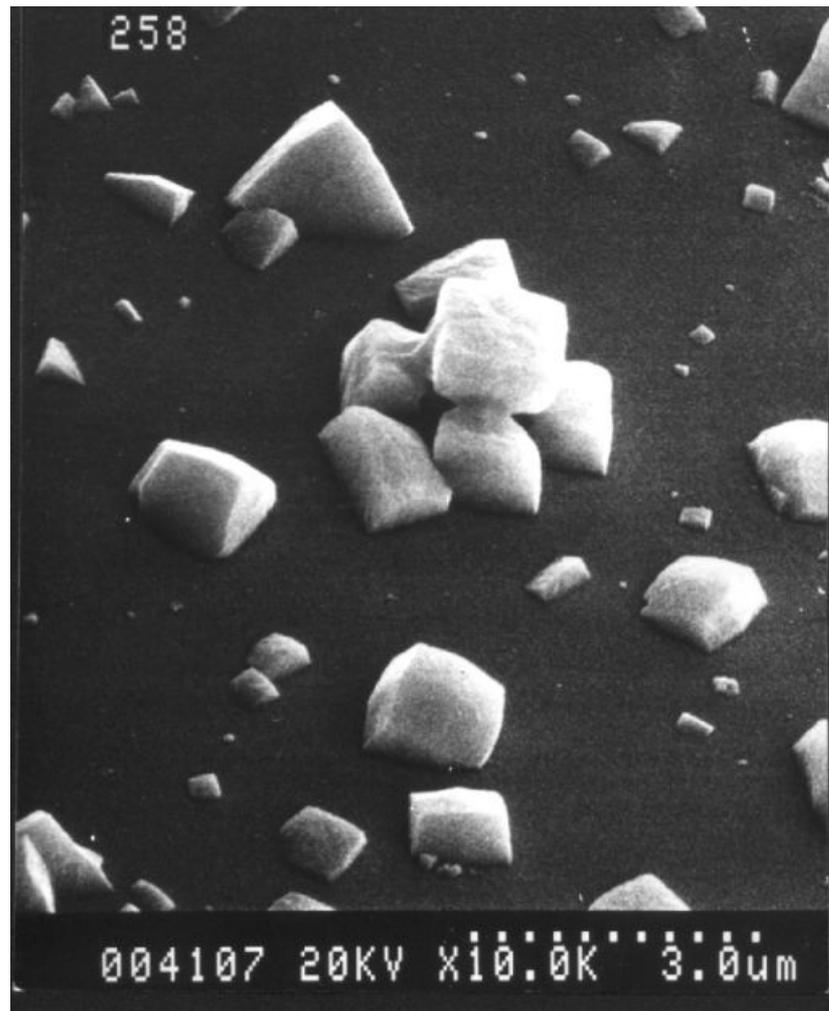
Прогрессирующее  
зародышеобразование



Мгновенное зародышеобразование

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

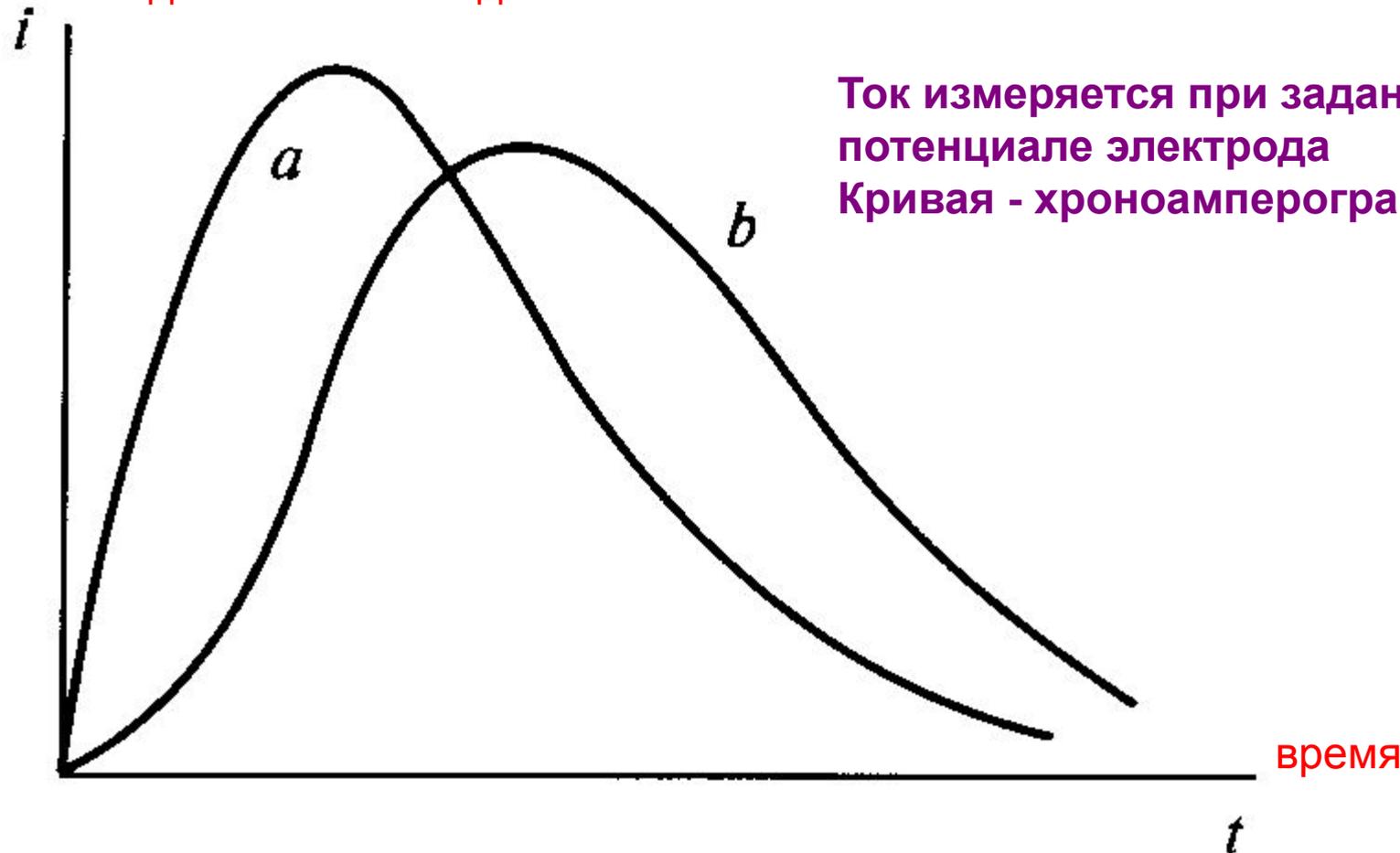
## Электрoкpисталлизация PbSe на золоте – пpимep пpогpeссиpующeгo зaрoдышeoбpaзoвaния



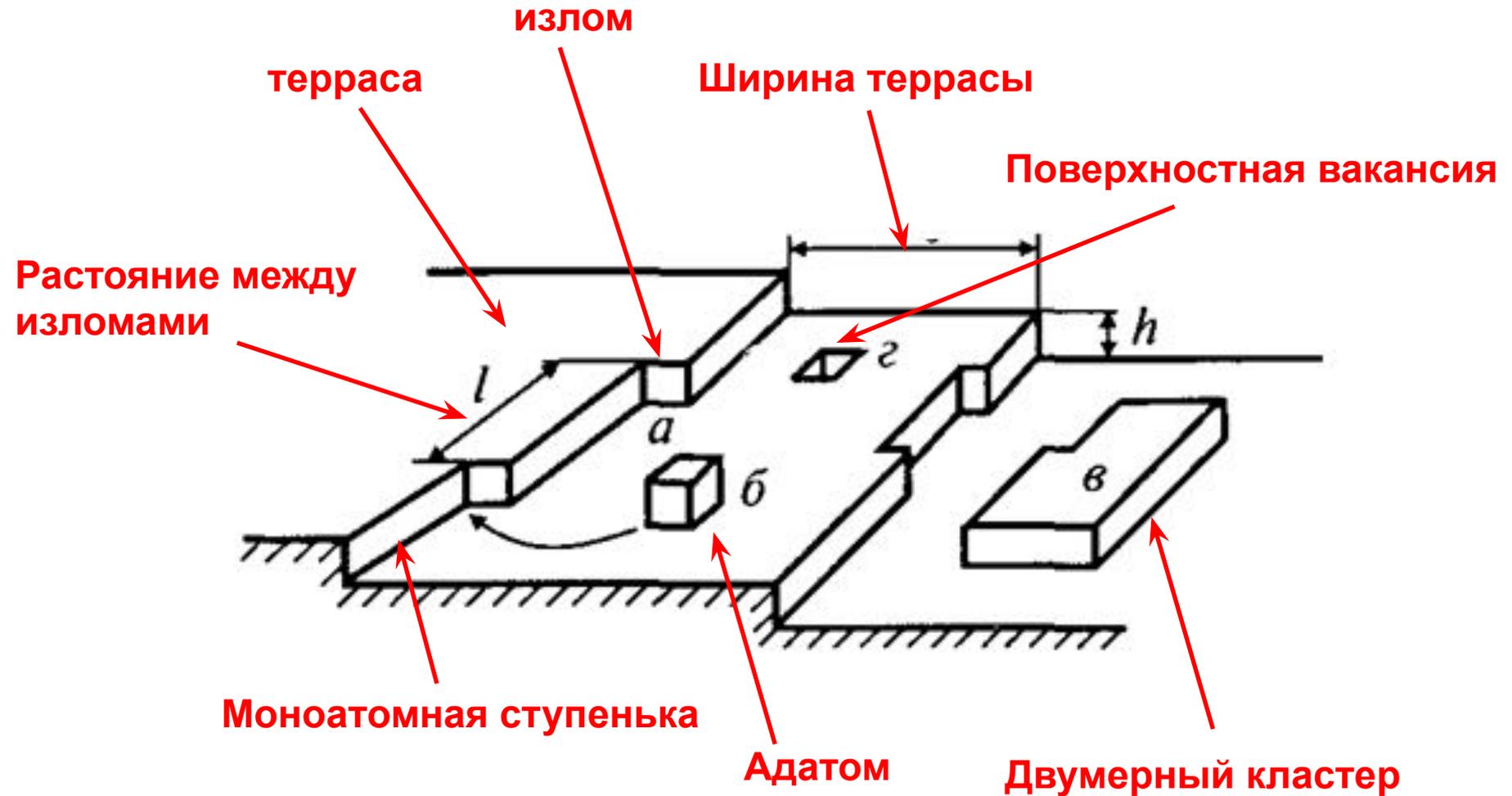
Streltsov E.A., Osipovich N.P., Ivashkevich L.S., Lyakhov A.S. Effect of Cd(II) on electrodeposition of textured PbSe // Electrochim.Acta. 1999. Vol.44. N 15. P.2645-2652, 1

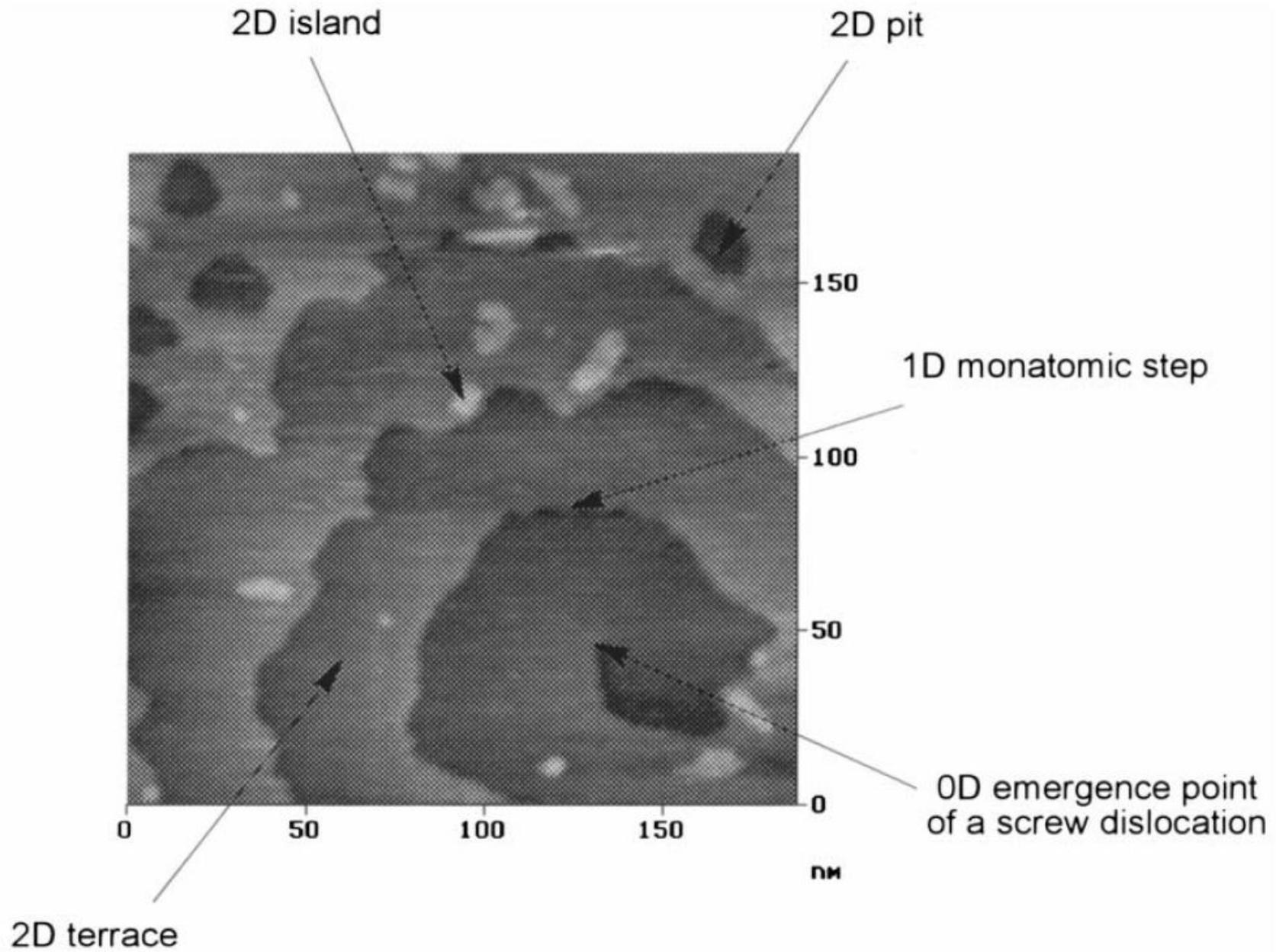
# Характер изменения тока при мгновенной (а) и прогрессирующей (б) нуклеации металлов

Плотность катодного тока осаждения металла



# Схема микроструктуры поверхности электрода





# Электрохимическая коррозия. Короткозамкнутые электрохимические системы.

Обычные электрохимические системы, например типа



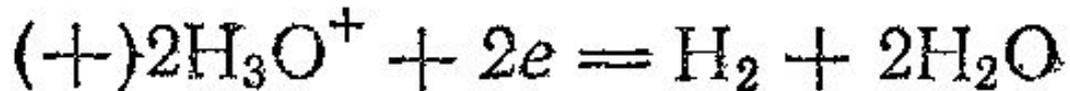
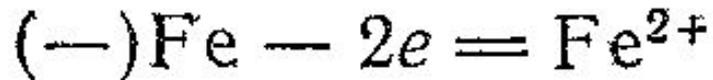
могут находиться либо в разомкнутом, либо в замкнутом состоянии.

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

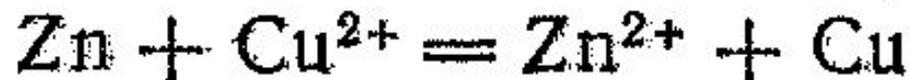
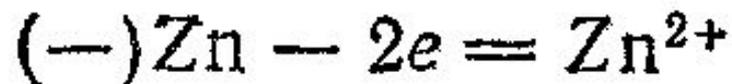
Слово «короткозамкнутый» означает не только отсутствие сопротивления во внешней цепи, но и малое расстояние между электродами системы, столь малое, что внешней цепи вообще не существует.

# Короткозамкнутые электрохимические системы

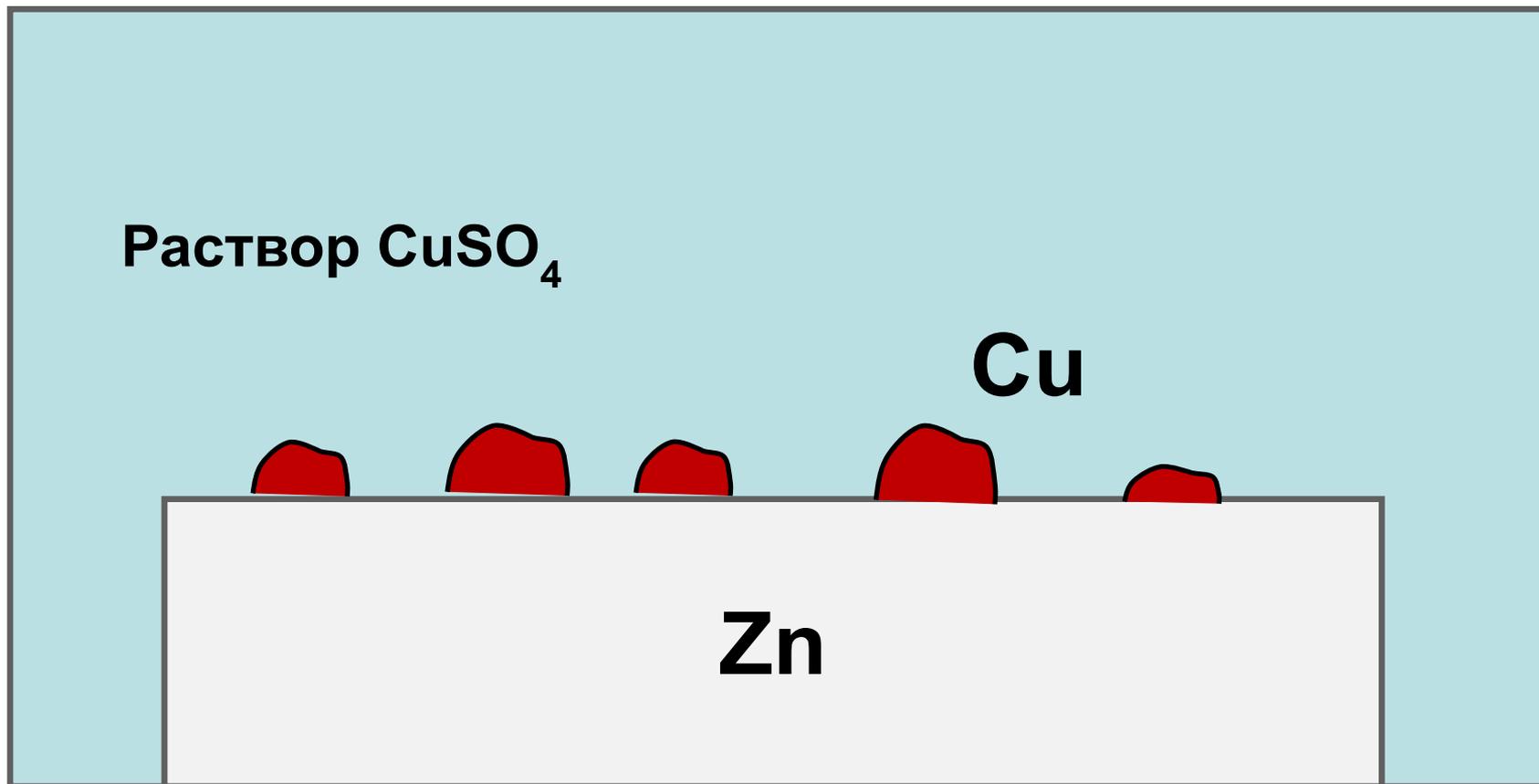
**Железная пластинка в растворе серной кислоты**



**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

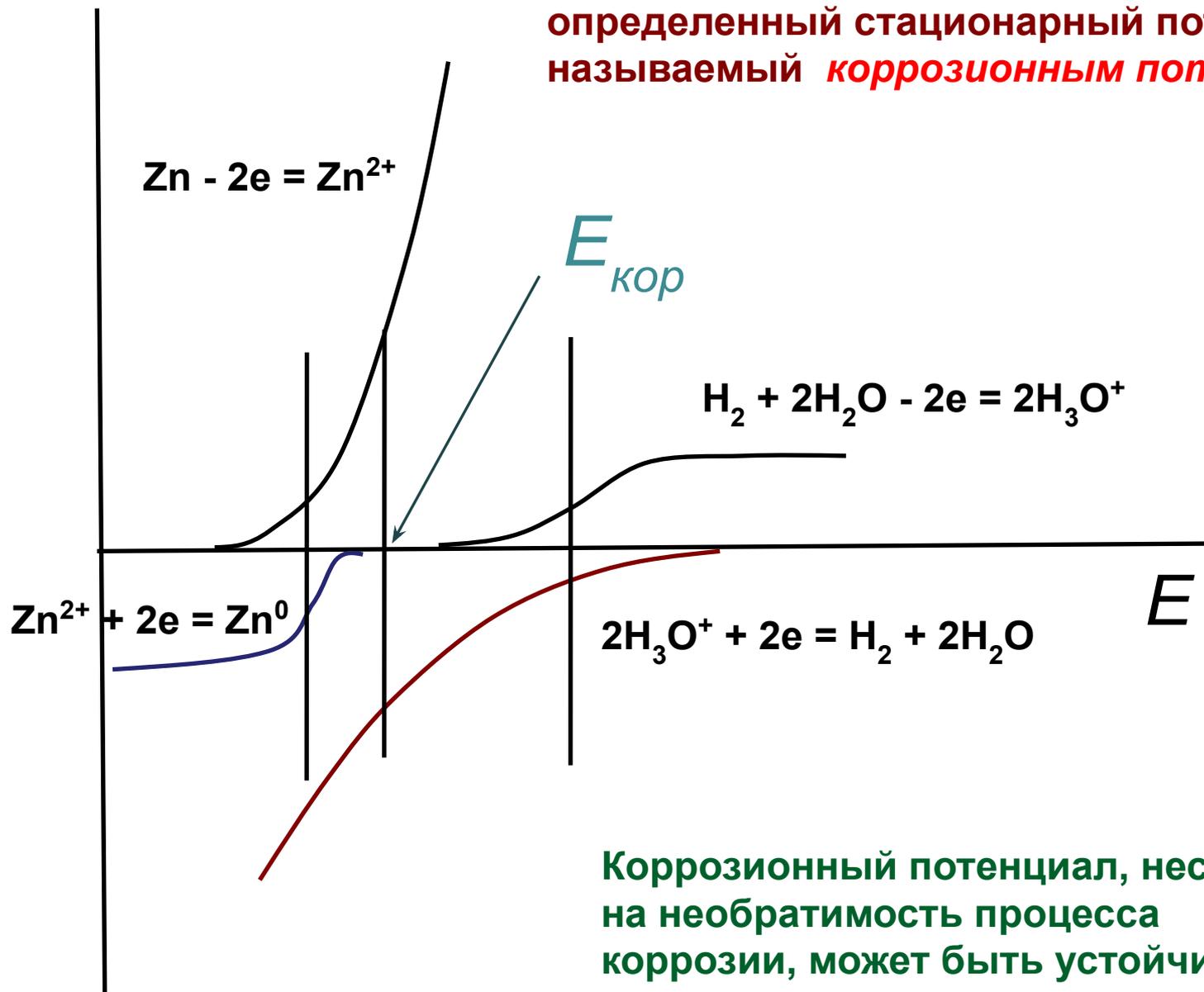
Для начала коррозии необходимо, чтобы короткозамкнутая система **не находилась в термодинамическом равновесии**. Даже при наличии строго эквипотенциальной поверхности металла на ней будут **статистически возникать локальные катоды и аноды**.

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

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

Плотность тока

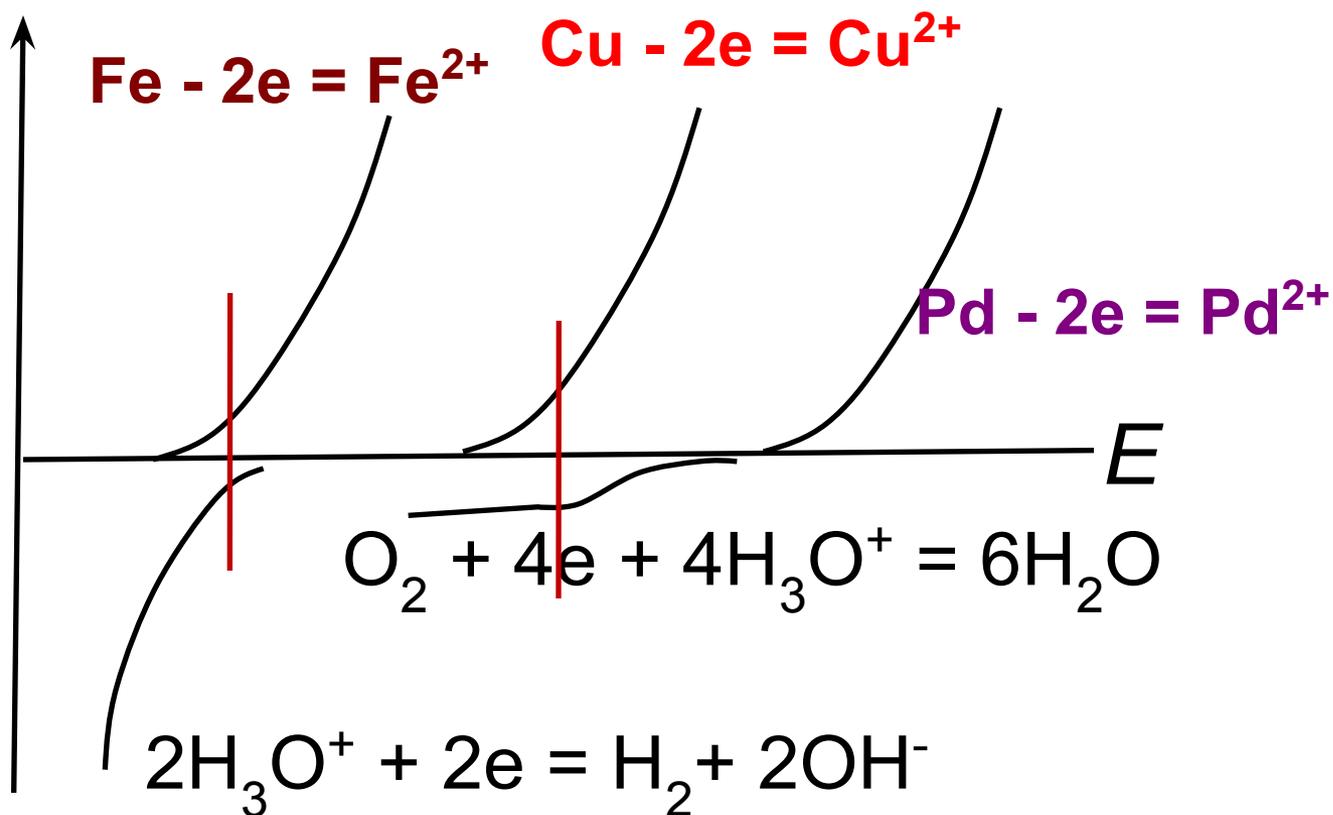
В результате протекания сопряженных реакций корродирующий металл приобретает определенный стационарный потенциал, называемый **коррозионным потенциалом**.



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 $\text{H}_3\text{O}^+$ и молекулярного кислорода

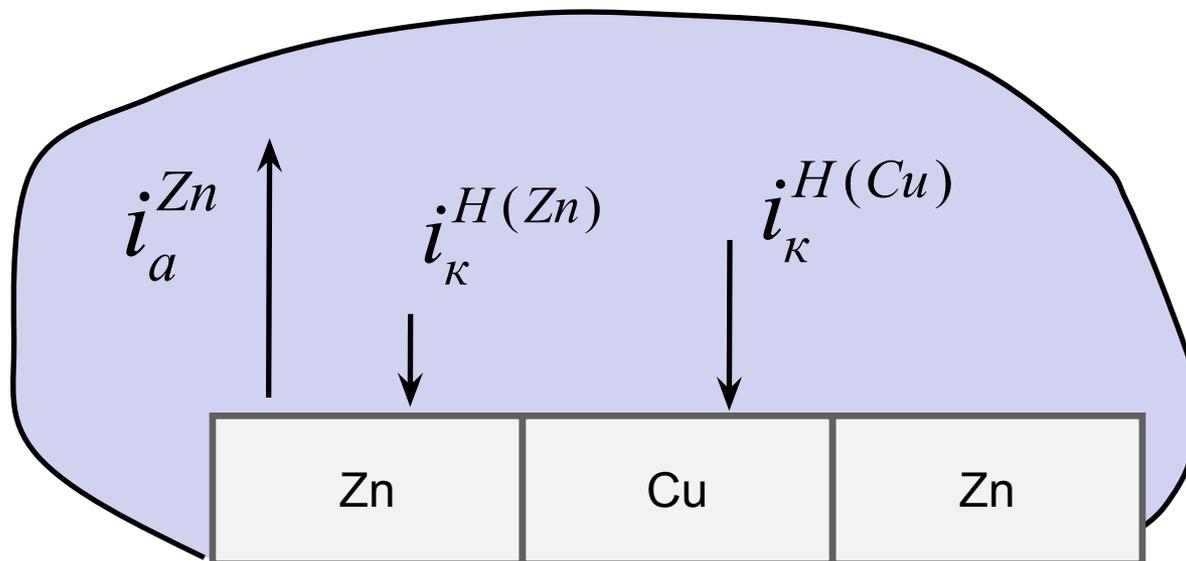
Плотность тока



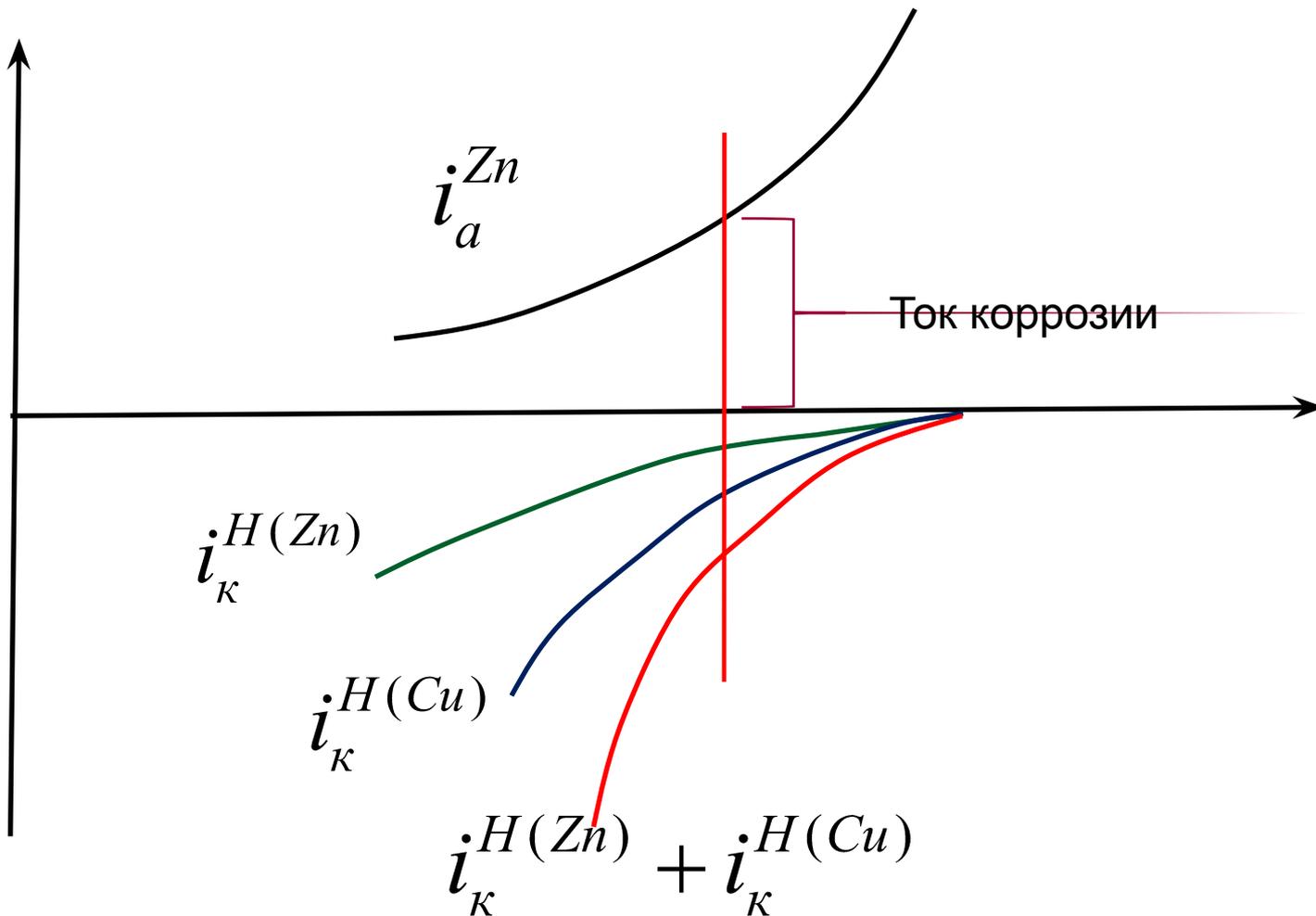
## Коррозия технических металлов

- 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.

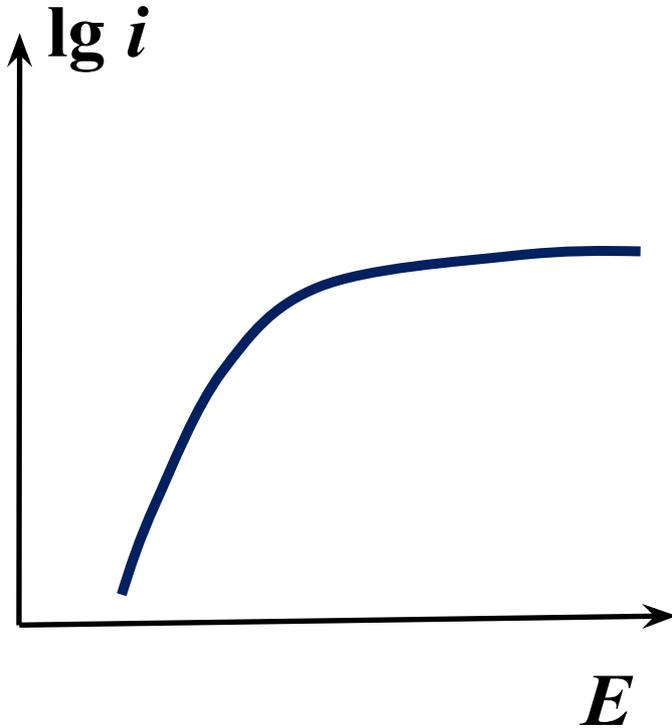
$$i_a^{Zn} = i_k^{H(Zn)} + i_k^{H(Cu)}$$



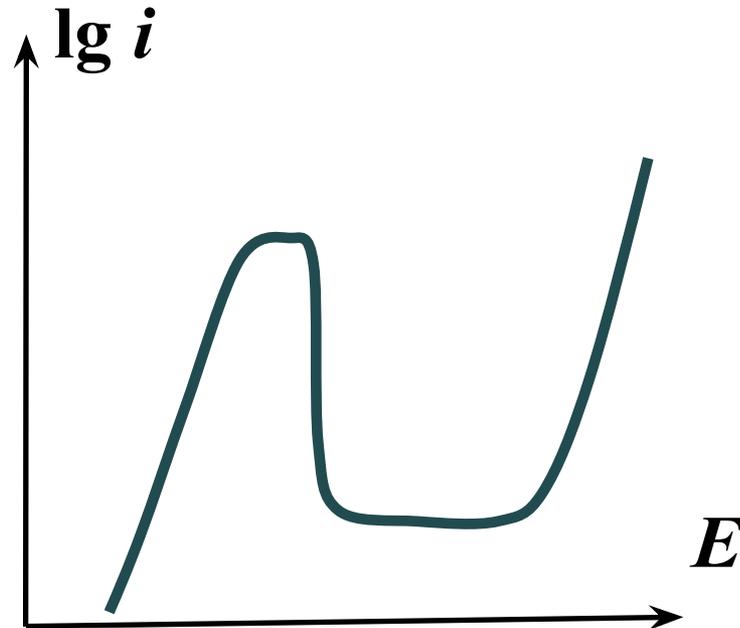
# Расположение поляризационных кривых при коррозии цинка с включениями меди в слабокислом растворе



# Анодное окисление металлов



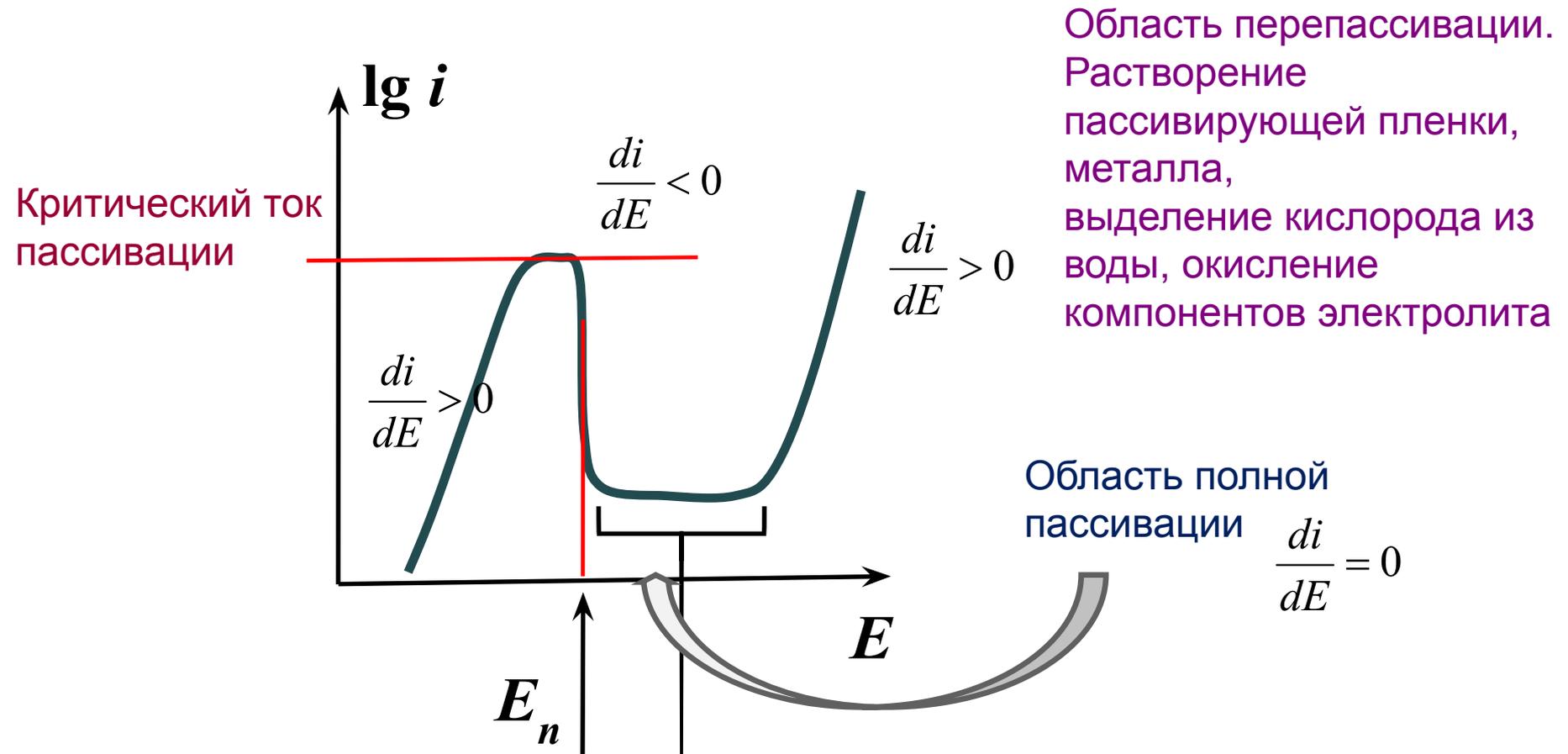
Растворение металлов из амальгам, Cu и Ni в серной кислоте



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.

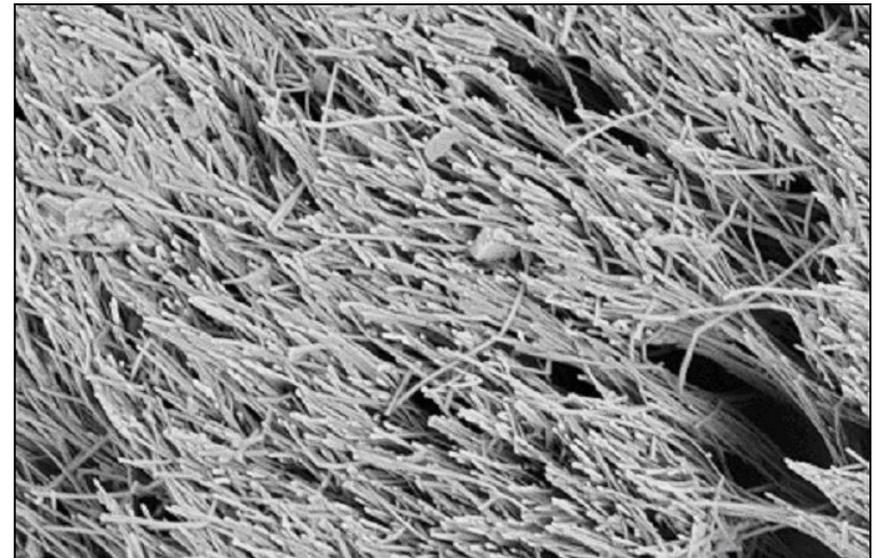
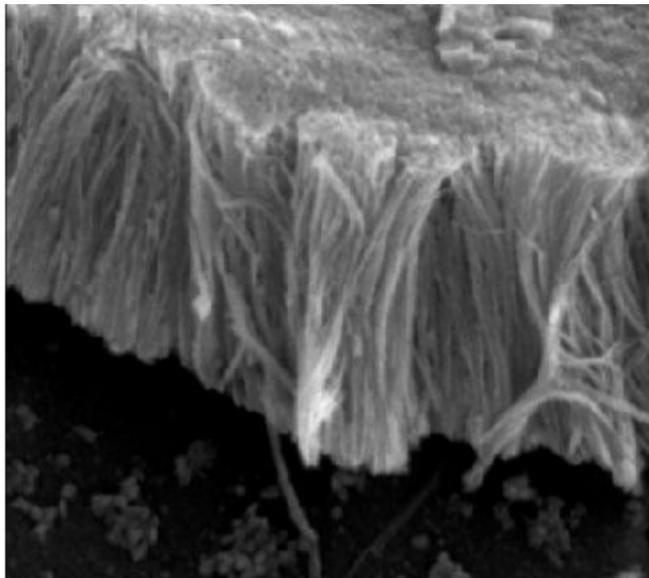
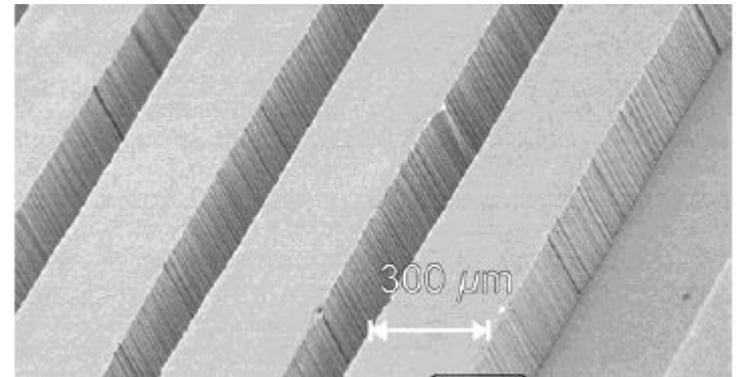
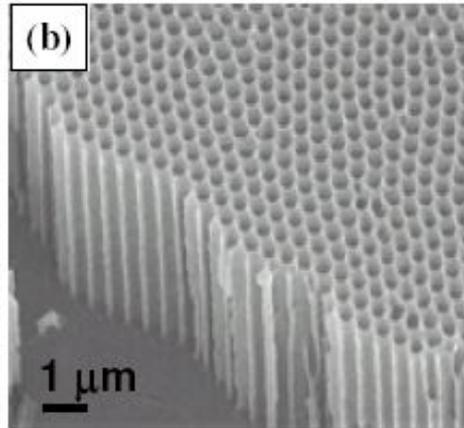
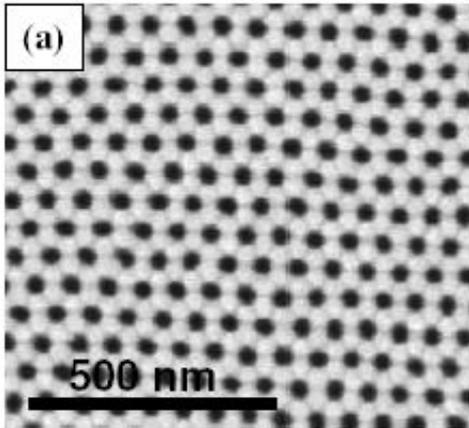
# Причины пассивации

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

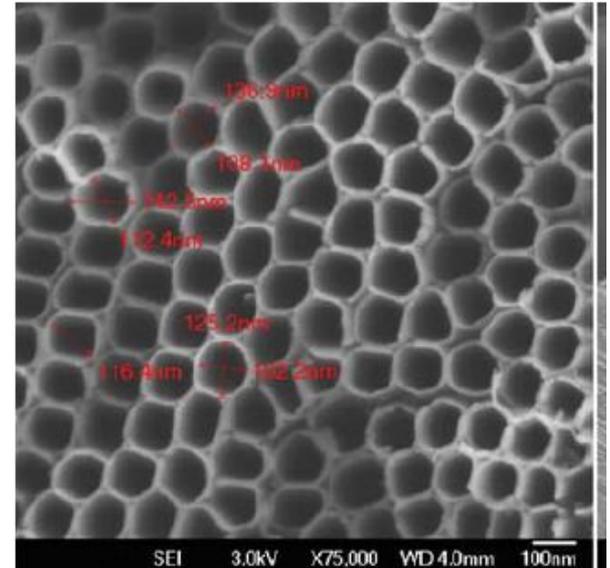
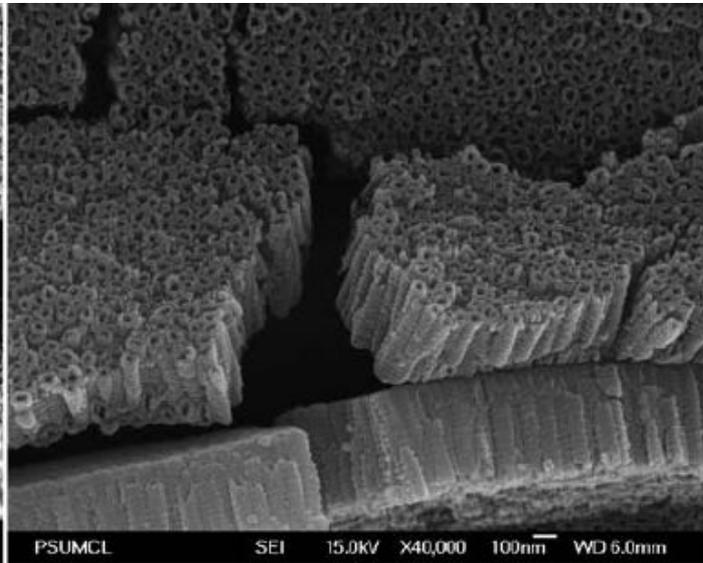
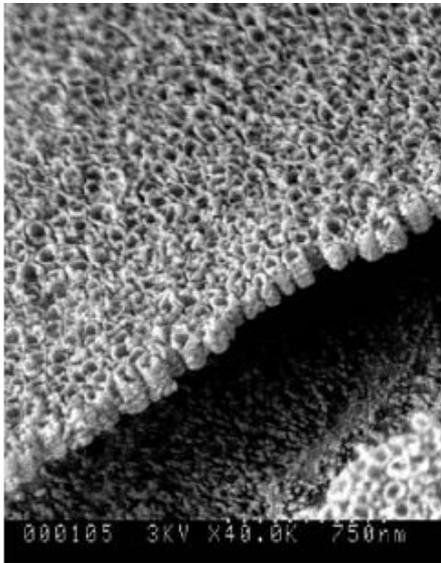


# Стадии получения упорядоченных структур оксида алюминия



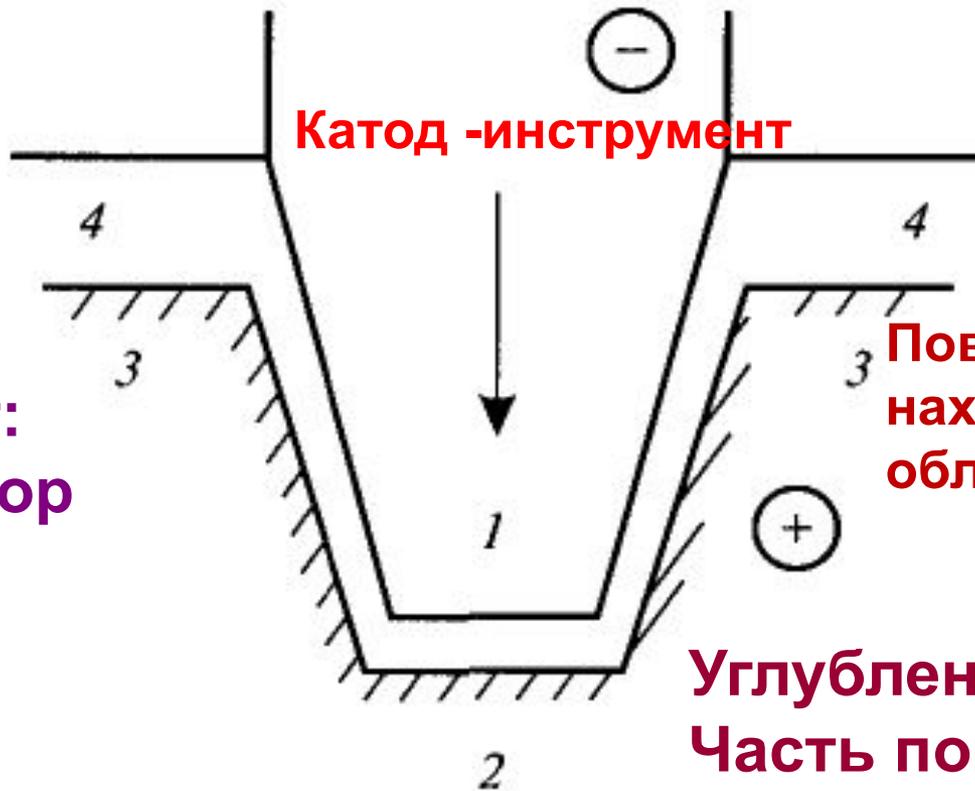
Двухстадийная методика получения оксида алюминия с высокоупорядоченной структурой пор.

# Анодные $\text{TiO}_2$ пленки на титане



$\text{TiO}_2$  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

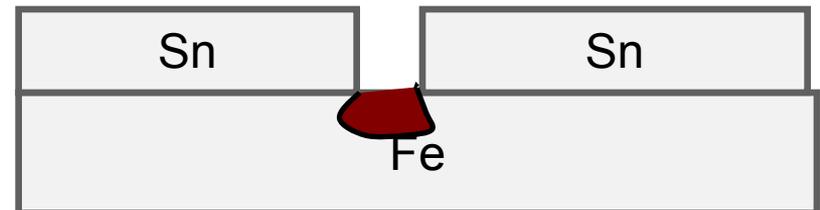
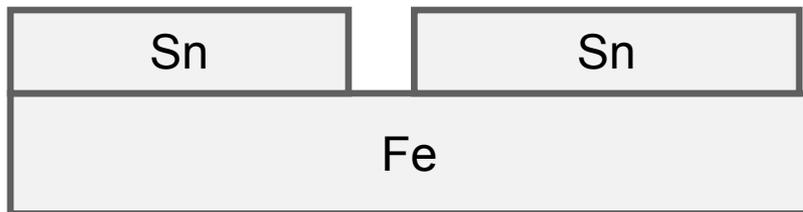
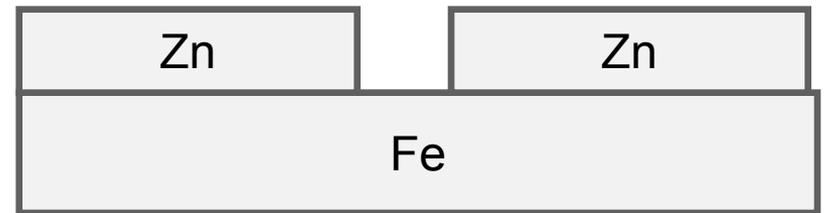
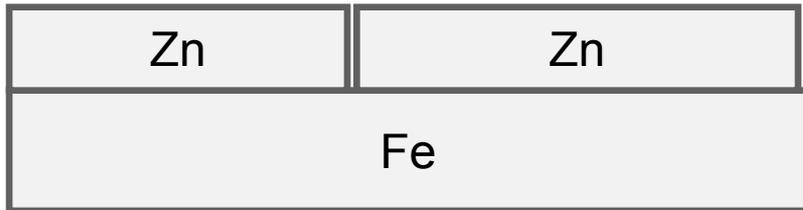
# Питинговое растворение металла (pit – точка)

- 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)

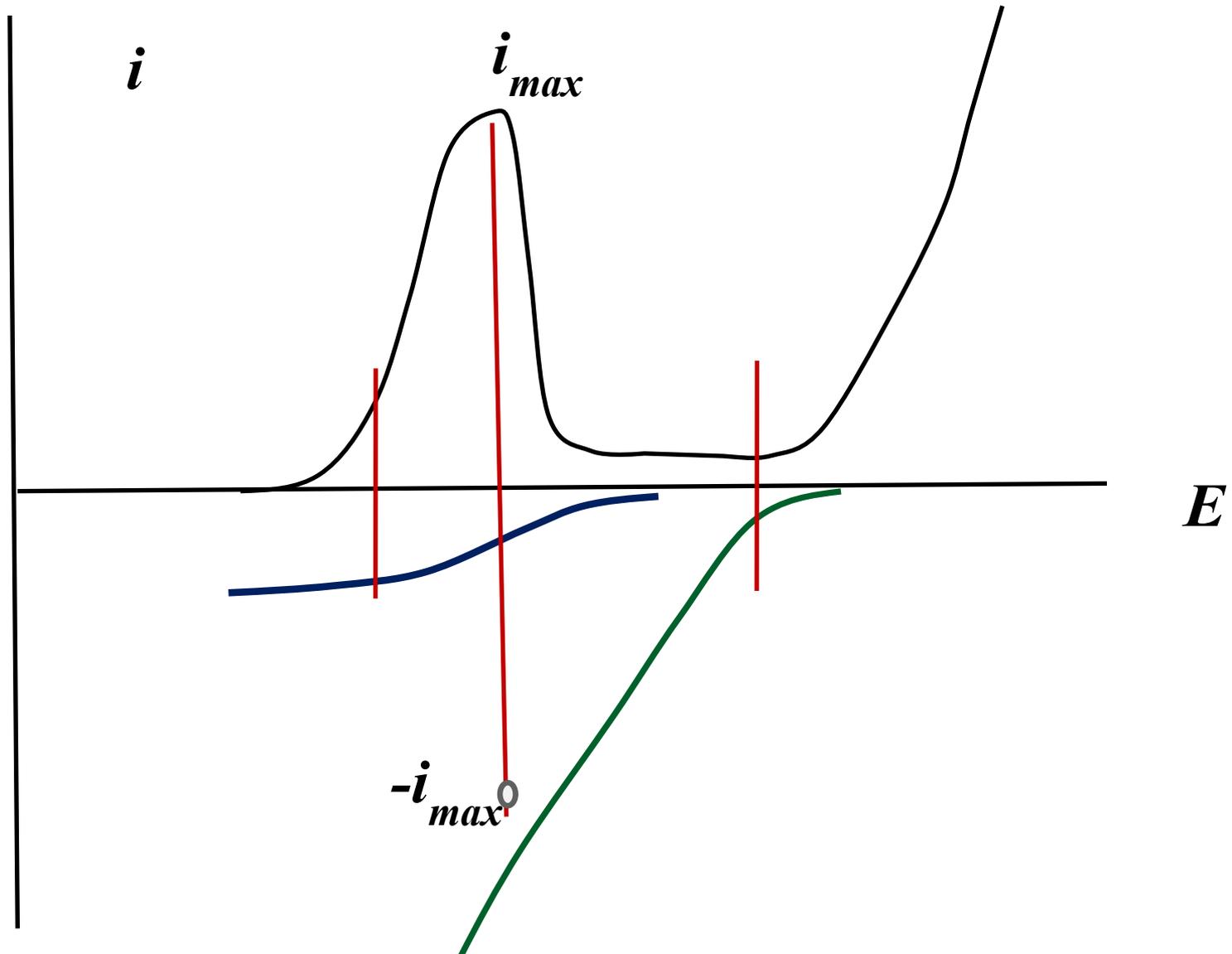


2) Катодная защита – осуществляется путем катодной поляризации защищаемого металла от внешнего источника

# 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