

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТОКА КОРРОЗИИ ПО РЕЗУЛЬТАТАМ РЕЛАКСАЦИОННЫХ ИЗМЕРЕНИЙ.

В рамках уточненной математической модели релаксации потенциала в кулоностатических условиях разработана методика определения мгновенной скорости коррозии. Методика реализована на базе компьютерной системы и апробирована на реальных электрохимических системах.

РЕЛАКСАЦИЯ, КОРРОЗИЯ, ДРОБНАЯ ПРОИЗВОДНАЯ, МОДЕЛЬ.

1. Постановка проблемы

Основу коррозионного контроля составляют методы и средства оценки коррозионных потерь или скорости коррозии. Наиболее простой из них сводится к измерению потери массы контрольных образцов. В обзоре [1] отмечается, однако, что хотя он и наиболее объективный, его использование ограничено из-за большой трудоемкости и низкой чувствительности (примерно 10^{-6} г). В связи с этим в настоящее время усилия специалистов в области коррозии сконцентрированы, главным образом, на развитии электрохимических методов. Эти методы легко поддаются автоматизации, обладают высокой чувствительностью (соответствующий порог определения потерь массы 10^{-9} г) и позволяют измерять мгновенные значения скорости коррозии. Из анализа, проведенного в работе [2], следует, что среди электрохимических методов коррозионного мониторинга наиболее перспективными являются методики с регистрацией отклика системы на подаваемый извне постоянноточковый или переменноточковый сигнал. Эта группа, включающая метод поляризационного сопротивления, импедансной спектроскопии, кулоностатический и другие релаксационные методы, базируется на предположении о наличии прямых зависимостей между скоростью коррозии и такими характеристиками коррозионных систем, как поляризационное сопротивление R_p и сопротивление переноса заряда R_F .

Указанное предположение было первоначально выдвинуто в работе Стерна [3], который ввел понятие линейной поляризации для описания линейной зависимости между плотностью тока поляризации Δi и малым смещением потенциала ΔE в области потенциала коррозии E_{corr} :

$$\Delta E = R_p \Delta i \quad (1)$$

2. Метод поляризационного сопротивления

Если E и i для катодной и анодной реакции связаны уравнением Тафеля

$$E = a + b \lg|i|, \quad (2)$$

с учетом соотношения $\Delta i_a = -\Delta i_k$ при $E = E_{corr}$ из (1) следует, что

$$R_p = K/i_{corr} \quad (3)$$

$$K = b_a b_k / 2,3(b_a + b_k) \quad (4)$$

Поскольку схема как катодного, так и анодного процесса при коррозии может варьироваться в зависимости от множества факторов (состава металла или сплава, состояния его поверхности, pH среды, присутствия ионов, влияющих на процесс коррозии, наличия ингибиторов, применения катодной или анодной защиты и т.д.), в дальнейшем анализировалась проблема корректного определения термина "поляризационное сопротивление", которое не зависело бы от метода измерения и соответствовало бы уравнению (3). При этом учет конкретного механизма процесса должен достигаться соответствующей модификацией уравнения (4). В работе [4] установлено, что уравнение Стерна (3) справедливо лишь в случае, когда фарадеевский импеданс является чисто резистивным: $R_p = R_F$. Однако, такое толкование параметра, характеризующего скорость коррозионного процесса, было подвергнуто критике в работе [5]. На основании анализа различных эквивалентных схем, содержащих индуктивность и моделирующих процесс с адсорбцией ингибиторов, было продемонстрировано несоответствие экспериментальных данных условию $R_p = R_F$. В этой работе предложено альтернативное определение поляризационного сопротивления:

$$R_p = Z(j\omega) - Z(j\infty) = \operatorname{Re} Z(j\omega) - \operatorname{Re} Z(j\infty) \quad (5)$$

где $Z(j\omega)$ – значение импеданса системы на частоте ω .

Более детальный анализ возможных механизмов процесса коррозии показал, что если анодная реакция протекает с лимитирующей стадией переноса заряда, а катодная контролируется либо только переносом заряда, либо только диффузией, то оба

приведенных определения R_p равноценны; различия будут только в определении константы K . Если же катодный процесс протекает при смешанном контроле или перенос электронов осуществляется по многостадийному механизму, только R_F удовлетворяет соотношению (3). В противоположность этому, для запассивированных электродов лишь R_p , определенное согласно (5), удовлетворяет (3).

Суммируя, можно разделить методику определения скорости коррозии на три этапа. Первый – определение механизма процесса, выбор соответствующего определения R_p и уравнения типа (4), связывающего коэффициент пересчета K с характеристическими константами процесса. Второй этап заключается в определении констант и расчете K . Третий этап – определение R_p и расчет тока коррозии. На практике, при определении как ингибирующего эффекта, так и тока коррозии, зачастую ограничиваются только третьим этапом, выбирая величину K (или коэффициентов Тафеля b_c и b_a) по литературным данным. Однако, для железа в растворах кислот $b_c=0,05...0,1В$, $b_a=0,11...0,13В$. Соответственно K , рассчитанное по уравнению (4), изменяется в пределах $0,015...0,025В$ и его усреднение вносит ошибку в оценку i_{corr} порядка 25%. Для сплавов на основе железа в зависимости от степени их легирования и состава коррозионной среды параметр K может изменяться более чем на порядок (от $0,0025В$ до $0,041В$). Таким образом, чтобы избежать значительных ошибок в определении скорости коррозии, в методику необходимо включать также и второй этап. Кроме того, в целях сокращения времени эксперимента и упрощения аппаратного оформления, предпочтительна реализация методики в целом на базе одного и того же метода.

К настоящему времени разработан ряд методик коррозионного мониторинга на основе кулоностатического метода, используемых для оценки скорости коррозии в низкопроводящих средах, под органическим покрытием и в условиях применения ингибиторов. За малым исключением, величина параметра K в этих методиках выбиралась априорно.

3. Расчет параметров

Стандартная процедура расчета коэффициентов Тафеля для кулоностатической релаксации основана на выборе трех

равноотстоящих по потенциалу точек кривой $E(t)$ и вычислении b по формуле

$$b = \Delta E / \lg[(t_3 - t_2)/(t_2 - t_1)], \quad (6)$$

$\Delta E = E(t_3) - E(t_2) = E(t_2) - E(t_1)$. Это соотношение является следствием основного уравнения релаксации при условии

$$i_F = i_c \exp(E/b') \quad (7)$$

где $b' = 2,3b$ и потенциал отсчитывается от своего стационарного значения E_{cm} . При этом используются свойства первой производной от экспоненты и от сложной функции. Эти свойства для функционала, предложенного автором в работе [6] для адекватного описания процесса в случае твердофазных электродов,

$$\frac{D^n E}{Dt^n} \equiv \frac{d^n E}{dt^n} - \frac{t^{-n}}{\Gamma(1-n)} \lim_{t \rightarrow 0} E(t) \quad (8)$$

в общем случае не выполняются. К тому же, как показывает опыт, трехточечная процедура определения коэффициента Тафеля, основанная на соотношении (6), очень чувствительна к наличию помех. Если же $n \neq 1$, как видно из (8), функционал имеет лишь одну особую точку $t = \tau$, которая легко устраняется интегрированием по частям. Поэтому в этом случае для расчета коэффициентов Тафеля можно использовать основное уравнение, которое здесь удобно представить в виде:

$$E(t)/b = \ln[-(D^n/Dt^n)E(t)] + \ln(K/i_c) \quad (9)$$

Необходимо отметить, что константа i_c равна току коррозии i_{corr} только при условии, что стационарный потенциал приходится на тафелевский участок как для катодного, так и для анодного процесса.

4. Расчет импеданса по совокупности релаксационных кривых

Ранее ([6]) было показано, что релаксационные кривые при наличии элемента постоянной фазы на малых временах регистрации убывают быстрее по сравнению с экспонентой и медленнее – на больших. Кроме того, изучаемая электрохимическая система может характеризоваться несколькими временными константами, как например, коррозия подложки под покрытием. В связи с этим, возникает проблема учета конечной погрешности регистрации сигнала в случае, когда эквивалентная схема процесса априорно не задана. Если указанная погрешность достаточно велика, то приведенные в литературном обзоре методы, основанные на

регрессионном анализе кулоностагических данных, не дают достаточно четкого критерия выбора эквивалентной схемы.

Одним из возможных путей решения этой проблемы является получение дополнительной информации в ходе эксперимента. В частности, регистрируя релаксацию потенциала в разных временных диапазонах, изменяя при этом величину переданного заряда, возможно увеличить чувствительность метода при больших временах спада (в области низких частот). Для этого необходимо нормировать каждую кривую на соответствующую ей величину E_0 и выбрать наиболее информативный участок для данного временного диапазона.

5. Заключение

При переходе к реальным объектам чрезвычайно важным является вопрос о возможности получения непрерывной суммарной релаксационной кривой после нормирования значений потенциала на величину начального потенциала. Поскольку теоретическое обоснование этой непрерывности требует анализа сложных проблем асимптотической устойчивости решений исходного уравнения, это условие каждый раз в ходе эксперимента проверялось построением соответствующей кривой в логарифмических координатах. Для всех остальных исследованных систем непрерывность нормированного потенциала и его первой производной по времени выполнялась практически во всем временном диапазоне измерения.

В первой серии экспериментов проводились измерения параметров коррозии стального электрода в растворе серной кислоты. Во второй серии измерений в раствор серной кислоты добавлялся ингибитор кислотной коррозии ХОСП-10. Расчитанные значения тока коррозии хорошо согласуются с литературными данными.

ЛИТЕРАТУРА

1. Романив О.Н., Цирульник А.Т., Крыськив А.С., Рончевич И.Ч. Электрохимические методы в коррозиометрии металлов.// Физико-химическая механика материалов.- 1989.- т.35 - №1.- С.3-15.
2. Green W.K., Hughes H.C., Linge H.G. Measurement of steel corrosion rates in concrete.// In: Proc. Conf. 28 "Corrosion - A Tax Forever", Perth, Australia. 21-25 November, 1988.- v.1. P.1-2.1 - 1-2.9.
3. Stern M. A method for determining corrosion rates from linear polarization data.// Corrosion.- 1958.- v.14 - №9.- P.440t-444t.

4. Eppelboim J., Keddam M., Takenouti H. Use of impedance measurements for the data determination of the instant rate of metal corrosion.// J. Appl. Electrochem.- 1972.-v.2, №1.- P.71-79.
5. Mansfeld F. Recording and analysis of AC impedance data for corrosion studies. I: Background and methods of analysis.// Corrosion.- 1981.- v.37 - №5.- P.300-307.
6. Капітонов О.Г. Математична модель релаксації електричного заряду на твердофазних електродах. Питання адекватності //Системні технології. Регіональний міжвузівський збірник наукових праць. – Випуск 2 (67). – Дніпропетровськ, 2010. – С. 96-99.