

## ОБ ОЦЕНКЕ СОСТОЯНИЯ ГРАНИЦЫ РАЗДЕЛА ФАЗ И ИОННОЙ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ НИЗКОКОНЦЕНТРИРОВАННЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ПО РЕЗУЛЬТАТАМ ГРАФОАНАЛИТИЧЕСКОГО РЕШЕНИЯ УРАВНЕНИЯ НЕРНСТА-ЭЙНШТЕЙНА

<sup>1</sup>В. П. Косов, <sup>2</sup>Н. С. Шолтоян, <sup>3</sup>П. Н. Стойчев, <sup>1</sup>Т. С. Косова, <sup>3</sup>М. И. Бунеску

<sup>1</sup>Экспериментальная творческая мастерская РМ;

<sup>2</sup>Институт Прикладной Физики Академии наук РМ;

<sup>3</sup>Технический Университет Молдовы

### ВВЕДЕНИЕ

Глубоко связанные с электрохимией процессы коррозии металлов и технологические процессы защиты их поверхности с помощью электрического тока характеризуются отдельными стадиями переноса заряженных частиц через двойной электрический слой (д.э.с.), которые, как принято считать, осуществляются диффузией и миграцией. Известно, что суммарная скорость гетерогенного процесса зависит от степени торможения его отдельных стадий и определяется наиболее медленной из них, которая, в свою очередь, зависит от атомно-кристаллического строения структуры и химических свойств металла, наличия дефектов в кристаллической решетке, а также – от величины электропроводности системы «металл-электролит», связанной с коэффициентом диффузии.

Для решения проблемы защиты металлов от коррозии нами [1] предварительно были рассмотрены и, на наш взгляд, дополнены некоторые представления о состоянии поверхности металла и прилегающего к ней раствора электролита с использованием периодического тока с обратным импульсом.

### ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Как известно, ввиду хаотичности теплового движения атомов в кристаллической решетке, например, конструкционного металла или сплава, после их термообработки происходит образование вакансий и других дефектов структуры, результатом которой является неизвестное распределение внутренней энергии между различными атомами, особенно расположенными вблизи его поверхности, контактирующей с электролитом. При этом

разнородные атомы, совершая различные колебательные движения в пределах упругости своей кристаллической решетки (в пределах 50% от параметра решетки), обмениваются энергией между собой и соседними атомами основного металла.

В результате коррозионного разрушения поверхности, например, среднеуглеродистой качественной стали, происходит первоочередное удаление положительного иона  $Fe^{2+}$  в раствор из узла кристаллической решетки, расположенного у границы блока или зерна, у места выхода на поверхность дислокации или каверны и внутреннее перераспределение электронов. Такой акт выхода иона железа можно считать равносильным введению в рекуррентной последовательности в кристаллическую решетку двух отрицательных зарядов, электронов, от которых будут отталкиваться внутренние электроны проводимости, повышая свою энергию. Образованные единичные вакансии с первоначальной энергией –  $E_0$  могут объединяться в более подвижные дивакансии и другие сложные образования.

Появление моновакансий обуславливает рассеяние соседних электронов и повышение электрического сопротивления металла пропорционально концентрации дефектов. Образование в кристалле точечного дефекта сопровождается его взаимодействием с электронным газом и возможным перетоком электронов в другие места, обладающие более положительным зарядом.

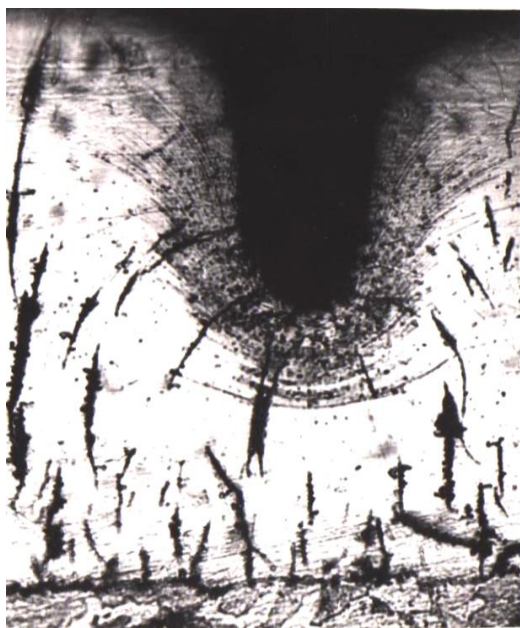
Возникновение дивакансий из моновакансий, очевидно, равноценно протеканию электрохимической реакции в данном металле, так как на поверхности металла при этом может образовываться адсорбционный слой из частично или полностью ионизированных атомов. Как отмечает Новиков [2, с. 23], энергия миграции такой дивакансии примерно вдвое больше, чем моновакансии,

поэтому вакансии оказываются более подвижными.

Кроме вакансий, на саморастворяющейся поверхности металла могут присутствовать краевые и винтовые дислокации [3], а также инородные атомы и различные несовершенства кристаллического строения структуры металла (рис.1), повышающие его поверхностную

энергию и ускоряющие процесс саморастворения.

Как показали наши исследования, после травления поверхности железа по краям каверны (рис. 1а.) образуется пористый слой, а вблизи посторонних включений (рис. 1,б.) происходит первоочередное растворение более напряженных и искаженных структурных слоев.



а.



б.

**Рис. 1.** Микрофотографии поперечного среза электролитического железа после травления в 2,5% спиртовом растворе серной кислоты (x 400): **а** – каверна, внутренняя поверхность которой была подвергнута первоочередному коррозионному разрушению; **б** – поверхность железа с инородными включениями, вызвавшими искажения слоев роста и последующее преимущественное саморастворение близлежащих к нему слоёв, которые содержат большее количество дефектов микроструктуры, чем основной металл (см. более темные поля).

За счет хаотического теплового движения ионов происходит соответствующая миграция точечных дефектов, по-видимому, по механизму Шоттки. В рассматриваемых нами условиях, согласно этому механизму, на некоторое время на место атома, ушедшего в электролит из поверхностного слоя металла, переходит атом из более глубокого слоя. Путем такого квантования образуется вакансия, переходящая в глубь кристалла [2] и, вероятно, при этом из-за анизотропии его свойств происходит хаотичное формирование каналов проводимости зарядов как в металле, так и в электролите, и как следствие - неравномерное распределение энергии по поверхности металла, находящегося в контакте с электролитом. В связи с этим, установление на поверхности реального металла эквипотенциального состояния становится маловероятным.

При определенных условиях на поверхности металла устанавливается равновесная концентрация вакансий от перемещения узловых и межузловых атомов металла в электролит, которая ориентировочно может быть определена по известной зависимости [2]:

$$l/n = e^{-E_0/kT} \quad (1)$$

где  $l$  – количество вакансий на исследуемой поверхности кристалла;

$n$  – число атомов в кристалле;

$E_0$  – энергия образования единичной вакансии;

$k$  – постоянная Больцмана;

$T$  – температура кристалла по абсолютной шкале.

Общая равновесная концентрация вакансий ( $W$ ) на всей поверхности может быть определена из выражения:

$$W = \sqrt{\sum_{i=1}^n (l_i/n_i)^2} \quad (2)$$

где  $i = 1; 2; 3 \dots n-1$ ;  $n$  - целые числа.

При определенных условиях атомы приповерхностного слоя, приобретая избыток энергии от нижележащих соседей, могут переходить в адсорбционный поверхностный слой без полного разрыва всех своих межатомарных связей (частично ионизированные атомы), образуя при этом равновесный с раствором ионный поверхностный слой, граничащий с ионами раствора электролита. Поверхностная адсорбция ионов изменяет коэффициент активности переходного состояния окислительно-восстановительной реакции, особенно в присутствии в растворе легко адсорбирующихся анионов. Условия равновесия ионов можно представить в виде известного уравнения:

$$\overrightarrow{i} = \overleftarrow{i} \quad (3)$$

где  $\overrightarrow{i}$  и  $\overleftarrow{i}$  – прямой и обратный токи.

Из решения уравнений Фрумкина [4], учитывающих строение двойного электрического слоя, с учетом начального условия (3) можно показать, что при соблюдении условия (3):

$$\Phi = \Psi_1 \quad (4)$$

где  $\Phi$  – потенциал металла относительно раствора;

$\Psi_1$  – потенциал, при котором находится центр заряда реагирующей частицы в переходном состоянии (соответствующий внутренней плоскости Гельмгольца) относительно раствора электролита.

В рамках современной трактовки, полученное равенство (4) свидетельствует об отсутствии разности между указанными потенциалами, отсутствии  $\Psi_1$  - эффекта, и установлении динамического равновесия между поверхностными ионами металла и ионами электролита. Оно характеризует переходное

состояние системы «металл-раствор», которое практически устанавливается при условии:

$$\Phi = \Phi_{\varepsilon=0} \text{ и } \Psi_1 = \Phi_{\varepsilon=0} \quad (5)$$

где  $\Phi_{\varepsilon=0}$  – потенциал нулевого заряда поверхности металла, при котором наблюдается ионное равновесие реальной системы [5, 11] и при отклонении потенциала металла от  $\Phi_{\varepsilon=0}$  в положительную и отрицательную область, ток может менять свое направление [4].

Кроме того, в рассматриваемом случае уравнение (4) свидетельствует об отсутствии двойного электрического слоя в обычном понимании.

Следует отметить, что рассеяние поверхностной энергии, по-видимому, обусловлено не только влиянием упругого теплового колебания ионов кристаллической решетки металла, в пределах 50% от параметра решетки -  $a$  (например, для железа  $a = 2,86$  ангстрема), но и рекуррентной диффузией в глубь металла неравновесных освобожденных электронов и образующихся вакансий, а ионов - в электролит при соответствующей разности потенциалов между фазами.

При этом определенный вклад в перенос зарядов вносит взаимное влияние концентрации раствора электролита и концентрации связанных с поверхностью металла гидратированных адсорбированных ионов, от энергетического состояния которых зависит скорость выхода электрона или иона из металла в раствор и обратно.

Работа выхода электрона в раствор, может быть оценена величиной градиента (разности) потенциалов нулевых зарядов поверхности [4], например, двух контактирующих разнородных металлов, находящихся в сплаве известного химического состава.

На формирование структуры и свойств плотной и диффузной частей двойного электрического слоя, вероятно, значительное влияние оказывает эпитаксиальное воздействие поверхности металла, граничащей с раствором электролита, степень диффузионного рассеяния зарядов, величина внутренних напряжений II рода, а также наличие разного рода плёнок, инородных включений, поверхностно-активных веществ, дискретный характер адсорбированных плёнок, строение внутренних и внешних Гельмгольцевских слоев.

Из анализа современных представлений об ионном переносе зарядов следует, что для

поверхности реального металла, (когда отсутствует ионный переход), находящегося в контакте с электролитом, свойственная энергетическая неоднородность, которая является одной из основных причин ее локального коррозионного разрушения с выделением энергии. Образующиеся в металле точечные дефекты, после выхода ионов в электролит, повышают его энергию, так как удаление положительного иона из узла решетки равносильно внесению в нее дополнительного точечного отрицательного заряда и от него отталкиваются электроны проводимости, что вызывает повышение их энергии [2].

В то время как при потенциале нулевого заряда поверхности такого металла может устанавливаться динамическое равновесие между частично ионизированными атомами поверхности металла и ионами электролита (нулевой раствор), электрохимические реакции прекращаются, однако этот процесс еще недостаточно изучен.

В условиях, когда выход ионов одного сорта из решетки в раствор и обратно при динамическом равновесии системы по каким-то причинам затруднен, (например, из-за снижения электропроводности границы раздела фаз), то инородные атомы (атомы примесных веществ или компоненты сплава), для которых не достигнут потенциал незаряженной поверхности, в соответствии с принципом независимости, могут при этом переходить в раствор, но с определенными затруднениями, обусловленными величиной диффузионной электропроводности ионов раствора и металла, особенно при приближении потенциалов этих металлов к их  $\Phi_{\varepsilon=0}$  как с электроположительной, так и с электроотрицательной сторон, так как при этом усиливается адсорбция ПАВ и других веществ.

Согласно современным представлениям, наибольшее затруднение диффузии частиц оказывает плотная часть двойного электрического слоя, располагающаяся у поверхности металла, при этом распределение концентрации заряженных частиц в диффузном слое носит линейный характер. Авторы [6, с. 254] отмечают, что по мере удаления от равновесного потенциала  $\Phi_p$  скорость стадии разряда-ионизации резко возрастает. Как показали наши исследования [5], по мере удаления от стационарного потенциала ( $\Phi_{ст}$ ) в электроотрицательную сторону скорость стадий разряда-ионизации железа и водорода сначала уменьшается и при приближении к потенциалу

незаряженной поверхности стремиться к нулю. По-видимому, следует отдельно рассматривать равновесие динамическое и равновесие статическое, или электрохимическое и химическое, для идеально и неидеально поляризуемых электродов, при  $\Phi_p$ ,  $\Phi_{ст}$  и  $\Phi_{\varepsilon=0}$  соответственно.

Особого внимания, на наш взгляд, заслуживает утверждение авторов [6, с. 254...258] о том, что замедленное протекание стадии разряда-ионизации не вызывает сдвига фаз между током и напряжением, т.е. импеданс этой стадии представляет собой активное сопротивление. Однако дальнейшее развитие представления об оценке импеданса двойного электрического слоя в нестационарных условиях и импеданса электрохимической реакции имеет определенное научное и практическое значение.

Как отмечает Антропов [7], было предпринято несколько попыток создания отвечающих действительности представлений о строении д.э.с. (по Гельмгольцу, Гуи-Чапману, Штерну), но их теория не обеспечивает количественной сходимости с опытом. Дальнейшее усовершенствование теории производили Райс (1926 г.), Есин и Шахов (1943 г.), Эршлер (1946 г.), а далее Фрумкин, Грэн, Парсонс и другие исследователи. Несмотря на отсутствие единого мнения в оценке состояния границы раздела фаз, следует добавить, что в механизме коррозии детерминированные воздействия и воздействия случайных факторов происходят совместно, такие явления значительно усложняют решение проблемы управления реакциями, протекающими в двойном электрическом слое. В связи с отмеченными выше затруднениями, представляется необходимым проведение дальнейших исследований нестационарных условий протекания реакций с целью установления характера изменения основных параметров системы «металл-электролит» и использования полученных результатов при защите металлоконструкций от коррозионного разрушения.

Нами предпринята попытка определить диффузионную проводимость ( $\lambda_i$ ), реакционную проводимость ( $g$ ), общий импеданс ( $Z$ ) и подвижность ионов ( $D_i$ ) для системы «металл-электролит» с применением в исследованиях периодического тока с обратным импульсом.

## МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Как известно [4, 6], в отсутствие индифферентного электролита или в его присутствии, движение ионов в растворе в стационарных условиях осуществляется под действием диффузии и миграции, при этом потоки алгебраически складываются, результирующая величина падения потенциала в диффузионном слое  $\Delta\varphi$  складывается из величины падения омического потенциала  $\Delta\varphi_{ом}$  и диффузионного потенциала  $\Delta\varphi_d$ , то есть

$$\Delta\varphi = \Delta\varphi_{ом} + \Delta\varphi_d \quad (6)$$

В общем случае при разных подвижностях катионов и анионов (с учетом чисел переноса и эффекта экзальтации миграционного тока), делением обеих частей уравнения (6) на общую, находящуюся в фазе, мгновенную силу тока в электрической цепи ( $i_0$ ), находим соответствующие уравнению (6) величины сопротивлений:

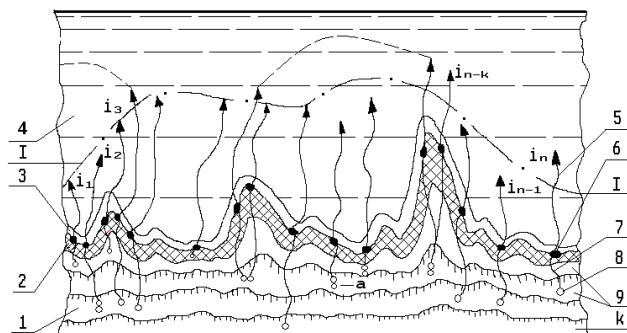
$$r = r_{ом} + r_d \quad (7)$$

Откуда следует, что слагаемые правой части уравнения (7) – сопротивление омическое ( $r_{ом}$ ) и сопротивление диффузии ( $r_d$ ) – являются однородными величинами, характеризуются одними и теми же явлениями, следовательно, с достаточным приближением к действительности можно предположить, что и их природа одна и та же.

Для иллюстрации, например, процесса анодного растворения металла в электролите принята видоизмененная модель анода по Цикерману [8], изображенная на рис. 2.

При определении электропроводности такой системы нами использовался контрольный периодический ток с обратным импульсом малых амплитуд, получаемый с помощью генератора с регулируемой частотой. Состояние поверхности электрода в данной системе оценивалось по данным раздельного измерения величин потенциалов при прямом (катодном) и обратном (анодном) импульсах тока, которые имели равные количества электричества и последовательно накладывались на систему в течение каждого периода ( $T$ ) на осредненный постоянный ток металлического электрода. Количество электричества в прямом и обратном импульсах налагаемого тока поддерживалось одинаковым с помощью конденсатора, при этом

использовалось известное положение о том, что ток заряжения конденсатора равен току его разряда в данных условиях. Как известно, в реальных условиях измерить ток коррозионной микро-пары пока не представляется возможным, ввиду чрезвычайно малого расстояния между анодным и катодным участками поверхности металла и неумения измерять действительные величины дискретных кочующих токов.



**Рис. 2.** Плоская дискретная модель корродирующего участка металла, находящегося в контакте с электролитом: 1 – металл; 2 – слой металла, интенсивно разрушаемый коррозией; 3 – двойной электрический слой; 4 – электролит, контактирующий с поверхностным слоем металла; 5 – локальный кочующий ток  $i$ , стекающий в электролит; 6 – ионы металла, находящиеся в переходном состоянии (имеющие связь с металлом); 7 – токопроводящий канал; 8 – одиночная вакансия; 9 – последующие слои металла, потенциально подверженные коррозионному разрушению;  $i_1, i_2, \dots, i_{n-k}, i_n$  – токи, стекающие в электролит;  $n$  и  $k$  – целые числа;  $a$  – дивакансия;  $I-I$  – линия, соединяющая средние значения дискретных кочующих токов.

Среднеквадратичное количество электричества в замкнутой электролитом системе «металл-электролит» оценивалось как электрические флуктуации по формуле Эйнштейна [9]:

$$\sqrt{q^2} = \sqrt{t} \cdot \sqrt{2kT/r} \quad (8)$$

где  $q$  – количество электричества;  
 $t$  – время;

$l/r = i/u$  – проводимость ( $i$  и  $u$  – мгновенные значения силы тока и напряжения соответственно).

В результате математических преобразований формулы (6) получаем следующее соотношение:

$$\sqrt{q} = \sqrt{2 \cdot C_d \cdot U} \quad (9)$$

где  $C_d$  – общая емкость двойного электрического слоя (д.э.с.) с одной степенью свободы;

$U$  – осредненное значение падения напряжения на границе раздела фаз.

Данная математическая модель, как видно, усреднено характеризует процесс заряжения системы, состоящей из двух (в согласии с Грэмом) связанных емкостей (металл – внутренняя плотная часть д.э.с. и, наружная плотная часть д.э.с. – диффузная часть д.э.с.), обусловленных дискретной природой электричества, диффузным перемещением носителей зарядов в электролите и их накоплением по указанным границам раздела фаз при определенных потенциалах.

Протекающие в системе «металл-электролит» явления, согласно модели Цикермана [8], можно представить так: с микровыступов и микровпадин в электролит стекают единичные различные по величине токи,  $i_1, i_2, i_3 \dots i_n$ , величины которых зависят от фактических значений локальных переходных сопротивлений  $r_1, r_2, \dots r_n$  и от действующих локальных напряжений  $u_1, u_2, u_3 \dots u_n$ . Таким образом, между анодами и катодами коротко замкнутых контуров протекают токи, мгновенные значения которых определяются как:

$$i_1 = \frac{u_1}{r_1}; i_2 = \frac{u_2}{r_2}; \dots i_{n-1} = \frac{u_{n-1}}{r_{n-1}}; i_n = \frac{u_n}{r_n}; \quad (10)$$

Для исследования процессов на данную систему накладывается внешний контролируемый периодический ток с обратным импульсом любой формы кривой его изменения во времени. В данном случае для получения наиболее полной информации использовался широко изученный синусоидальный периодический ток с обратным импульсом повышенной частоты ( $f \geq 500 \text{ Hz}$ ). При этом среднее за период значение суммарного количества электричества равно нулю, а разность средних значений напряжения, обусловленная электрической асимметрией проводимостей системы «металл – электролит» (в прямом и обратном направлениях) принимает конечные значения.

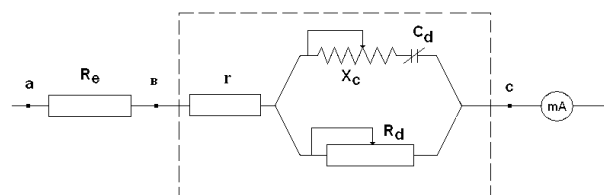
Для измерения величины прямого и обратного тока применялись микроамперметры ( $\mu\text{A}$ ) магнитоэлектрической системы, а для дополнительного контроля тока и потенциала были использованы электронные микроамперметры и электронный осциллограф с длительным послесвечением.

При характеристике процесса корроирования металла, например, в низкоконцентрированных агрессивных средах, определенный научный и практический интерес представляет эквивалентная ионная проводимость ( $\lambda$ ) системы «металл-электролит» и коэффициент диффузии ( $D_i$ ) заряженных частиц, величины которых определялись для конкретных условий путем решения известного уравнения Нернста-Эйнштейна [6, 9]:

$$\lambda = D_i \cdot |z_i| \cdot F^2 / RT \quad (11)$$

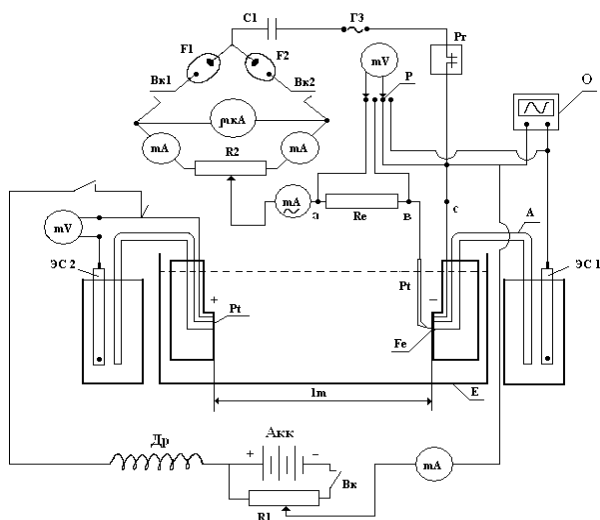
где  $z_i$  – заряд реагирующих частиц;  
 $F$  – число Фарадея;  
 $R$  – газовая постоянная.

Эквивалентная электропроводность термостатированной системы, например, железо – водопроводная вода (грунт, морская вода, раствор кислоты или щелочи) определялась путем представления этой системы в виде «черного ящика» и наложения на него периодического тока с обратным импульсом (рис. 3 – разветвленный участок цепи  $bc$ , в котором железный электрод находился при стационарном потенциале ( $\Phi_{ст}$ ), а его величина определялась относительно хлор-серебряного электрода сравнения и пересчитывалась на водородную шкалу).



**Рис. 3.** Упрощенная эквивалентная схема для определения электропроводности системы «металл – электролит»:  $R_e$  – эталонный резистор ( $1 \text{ Ом}$ );  $r$  – сопротивление электролита на межэлектродном участке электрической цепи;  $X_c$  – реактивное (диффузионное) переменное сопротивление участка  $bc$ ;  $C_d$  – общая переменная емкость д.э.с.;  $R_d$  – активное (реакционное) переменное сопротивление участка  $bc$ .

На данную систему накладывался широко исследованный синусоидальный периодический ток с обратным импульсом (рис. 4), частота которого устанавливалась с помощью звукового генератора (ГЗ). Исследования проводились в диапазоне частот ( $f=500\dots 2000$  Hz) на линейном участке вольт-амперной характеристики системы «металл-электролит». Сила тока в общей цепи измерялась с помощью миллиамперметра электромагнитной системы, а падение напряжения на участках **ав**, **вс** и **ас** оценивалось с использованием милливольтметра с внутренним сопротивлением –  $10$  МОм. Формы кривых изменения тока и напряжения дополнительно контролировались с применением двухлучевого электронного осциллографа. Эффективные значения налагаемого тока и напряжения пересчитывались на амплитудные. Кратность повторения экспериментов была равна 7; точность измерений постоянного напряжения составляла  $\pm 1 \cdot 10^{-4}$  V, а переменного  $\pm 1 \cdot 10^{-3}$  V. В качестве вспомогательного электрода в случае подвода к электролизеру постоянного напряжения использовался платиновый электрод, площадью  $1 \cdot 10^{-4}$  м<sup>2</sup>, помещенный в электрододержатель (рис. 4).



**Рис. 4.** Схема установки для определения проводимости д.э.с. системы электрод – электролит и оценки состояния поверхности железного электрода в процессе исследований: ЭС – электроды сравнения потенциалов; *mV* – милливольтметры; *mA* – миллиамперметры; *F1* и *F2* – формирователи прямого и обратного импульсов периодического тока;  $\mu A$  – микроамперметр; *Bк* – выключатели цепи; *R1*–*R2* – регулируемые резисторы; *ГЗ* – генератор звуковой частоты; *P* – переключатель рода

работ; *a*, *в* и *с* – точки подключения милливольтметра при измерении величин падения периодических напряжений с обратным импульсом; *O* – осциллограф; *A* – агар-агаровый токопроводящий мостик; *Pt* – платиновые электроды; *Fe* – железный электрод; *E* – электролизёр с электролитом; *lм* – анодно-катодное расстояние (м); *Акк* – аккумулятор; *Др* – дроссель.

Для подвода и измерения величины контрольного переменного синусоидального напряжения между электролитом и железным электродом использовался микрокапилляр с платиновым проводником, площадью  $S=4 \cdot 10^{-6}$  м<sup>2</sup>, остекленный рабочий участок которого периодически шлифовался под углом  $45^\circ$  к исследуемому образцу [10]. Последовательное подключение измеряемых участков **ав**, **вс** и **ас** электрической цепи к милливольтметру (*mV*) или осциллографу (*O*) производилось с помощью переключателя рода работ (*P*), имеющего серебряные контакты. Для того, чтобы свести к минимуму частотные помехи питающей сети и шумы регистрирующей аппаратуры, нами было применено заземление экрана и трансформаторная развязка (на рис. 4 не показаны) между переменным и постоянным токами, последний использовался для смещения потенциала железного электрода в область отрицательных или положительных значений.

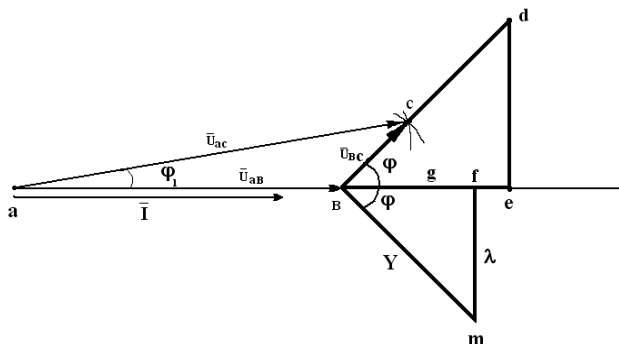
## РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Измерив величины падения переменного напряжения на участках **ав**, **вс** и **ас** электрической цепи (рис. 3) и построив в масштабе векторный треугольник напряжений **авс** (рис. 5), находили угол  $\phi$  сдвига фаз между векторами активного напряжения  $U_{ав}$  и реактивного напряжения  $U_{вс}$  при стационарном потенциале железного электрода.

Из диаграммы **авс** видно, что вектор  $U_{вс}$  смещен относительно вектора  $U_{ав}$  на угол  $\phi$ . Установленное смещение вектора  $U_{вс}$  на угол  $\phi$  свидетельствует о том, что в цепи имеется реактивное сопротивление.

Так как в исследованиях используется периодический ток с обратным импульсом известной величины и частоты, то мгновенное значение тока в общей цепи (**вс**), не содержащей индуктивности, может быть определено по

формуле:  $\mathbf{i} = \mathbf{I}_m \cdot \sin(\omega \cdot t + \varphi)$ , а мгновенное напряжение на этом участке  $u_{bc} = U_m \cdot \sin \omega t$



**Рис. 5.** Векторная диаграмма напряжений (**abc**) при смешанном соединении элементов электрической цепи системы «металл-электролит», треугольник сопротивлений (**bde**) и треугольник проводимостей (**bfm**).

где  $I_m$  и  $U_m$  – амплитудные значения тока и напряжения. Общая проводимость участка **bc** может быть определена по действующим значениям тока и напряжения из соотношения  $Y = I/U_{bc}$ . С другой стороны, эта же проводимость:

$$Y = \sqrt{g^2 + \lambda^2}$$

где  $g$  – суммарная активная (реакционная) проводимость цепи **bc**;

$\lambda = 1/X_C$  – эквивалентная диффузионная проводимость, характеризующая перенос зарядов ионами;

$X_C = 1/\omega C_d$  – емкостное сопротивление цепи;

$\omega$  – угловая частота, используемого периодического тока.

Таким образом, зная угол  $\varphi$ , можно разделить импеданс электрохимической реакции и импеданс д.э.с., так как общий импеданс

$$Z = \sqrt{R_d^2 + (1/\omega C_d)^2}$$

соответствует гипотенузе прямоугольного треугольника сопротивлений **bed**.

Известная величина полной проводимости  $Y$  в общем случае может быть представлена как гипотенуза построенного в масштабе треугольника проводимостей **bfm**, содержащего тот же острый угол  $\varphi$ . Отложив в масштабе

величину полной проводимости  $Y$  под найденным углом  $\varphi$  к направлению активной составляющей напряжения  $U_{ab}$  и опустив перпендикуляр из точки **m** на продолжение горизонтальной прямой (**ab**), находим точку **f** полученного треугольника проводимостей **bfm**. В этом треугольнике против угла  $\varphi$  лежит катет **mf**, длина которого соответствует величине диффузионной проводимости  $\lambda$ , а длина прилежащего катета **bf** соответствует величине активной проводимости  $g$ . Диффузионная проводимость двойного электрического слоя соответствует величине противолежащей стороны **fm** треугольника проводимостей **bfm** и может быть вычислена как катет прямоугольного треугольника по формуле:

$$\lambda = \sqrt{Y^2 - g^2} \quad (12)$$

или определена графически по длине стороны **fm** с учетом выбранного масштаба. С другой стороны, после математических преобразований формулы (8), теоретически получаем следующую зависимость:

$$\lambda = \omega k T / U_{bc}^2 \quad (13)$$

где  $\omega$  – частота используемого периодического тока;

$U_{bc}$  – действующее значение напряжения на участке **bc**.

Уравнение (13) хорошо описывает поведение многих электролитов. Определив величину  $\lambda$  одним из трех методов, можно с помощью уравнения Нернста-Эйнштейна (11) оценить величину коэффициента диффузии частиц:

$$D_i = \lambda \cdot RT / |z_i| \cdot F^2 \quad (14)$$

При известной величине диффузионной проводимости  $\lambda$  определяется полная диффузионная емкость д.э.с. системы, как через частоту налагаемого контрольного тока, так и через напряжение на д.э.с. (при использовании неэлектрохимических методов исследования):

$$C_d = \lambda / \omega = k T / U_{bc}^2 \quad (15)$$



Заряд емкости со стороны диффузной части д.э.с.

$$q = \lambda \cdot U_{BC} / \omega = kT / U_{BC} \quad (16)$$

Так как железо, использованное нами в качестве электрода, не является идеально поляризуемым электродом в исследованных низкоконтентрированных электролитах (водопроводная вода, вода Черного моря, 0,01 N раствор  $H_2SO_4$ , разные грунты), то для практических целей с достаточной степенью приближения «черный ящик» можно рассматривать соответствующим схеме (рис. 4), в которой величина емкости  $C_d$  явным образом зависит от частоты налагаемого тока  $\omega$  и величины напряжения, а ее заряд  $q$  – от величины переменного емкостного сопротивления  $X_c$ , и переменного напряжения  $U_{bc}$  на д.э.с., величины которых изменяются по закону изменения поляризующего тока в течение каждого периода.

Экспериментальное определение величины электропроводности ( $\lambda$ ) и коэффициента диффузии ( $D_i$ ), например, в 0,01 N водном растворе  $H_2SO_4$  при  $T = 298 K$ , показало, что при действующем значении силы периодического тока в цепи  $I = 0,025 A$ , падение напряжения на участках  $ab$ ,  $bc$  и  $ac$  составило соответственно:  $U_{ab} = 0,025 V$ ;  $U_{bc} = 0,0072 V$  и  $U_{ac} = 0,031 V$ .

$$Y = I / U_{BC} = 0,0250 / 0,0072 = 3,472 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2 / \text{г} - \text{экв}$$

Эта же общая электропроводность может быть определена и по известной формуле:

$$Y = \sqrt{g^2 + \lambda^2} \quad (17)$$

как гипотенуза прямоугольного треугольника проводимостей. Построив в масштабе треугольник проводимостей  $bfm$ , находим расчетным путем:

$$g = Y \cdot \cos\varphi, \quad \lambda = Y \cdot \sin\varphi \quad (18)$$

или измерением длин сторон, например,  $bf=61$  мм,  $bf=47$  мм,  $fm=39,5$  мм и переводом в действительные значения с учетом выбранного масштаба.

Таким образом, величины реакционной и диффузионной электропроводностей для 0,01 N раствора  $H_2SO_4$  составляют соответственно:

$$g = 2,66 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2 / \text{г} - \text{экв}; \quad \lambda = 2,23 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2 / \text{г} - \text{экв};$$

а общая электропроводность

$$Y = 3,472 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2 / \text{г} - \text{экв};$$

Подставив известную величину диффузионной проводимости  $\lambda$  в формулу Нернста-Энштейна (14), получаем для  $Fe^{2+}$  в расчете на 1 г-экв величину коэффициента диффузии:

$$D_i = 2,23 \cdot \frac{\text{См} \cdot \text{см}^2}{\text{г} - \text{экв}} \cdot 0,025V \cdot \frac{1}{2} \cdot 96485 \frac{A \cdot c}{\text{г} - \text{экв}} = 2,8 \cdot 10^{-6} \frac{\text{см}^2}{c} = 2,8 \cdot 10^{-10} \frac{M^2}{c}$$

Аналогичным путем нами были определены данные для грунта, воды Черного моря, водопроводной воды, которые согласуются с точностью до  $\pm 10\%$  с результатами, полученными с использованием известных методов исследования электрохимических процессов [6, 11].

Следует также отметить, что использование в исследованиях переменного тока позволяет получить дополнительные сведения об изменении параметров электрохимической реакции и одновременно ввести некоторые ограничения при теоретическом рассмотрении процессов.

Так как перенапряжение диффузии отстает по фазе от тока [1], то в данном случае отношение перенапряжения к плотности тока вряд ли можно представить в виде омического сопротивления, как это принято в случае поляризации постоянным током. Для решения данной задачи Феттер [11, с. 235] предлагает принять омическую и ёмкостную составляющие равными между собой, обосновывая это тем, что угол сдвига фаз между перенапряжением и током  $\approx 45^\circ$ . При этом перенапряжение диффузии не может быть измерено отдельно, ввиду наложения влияния емкости двойного слоя, связанной с величиной изменения перенапряжения во времени и колебаний концентрации электролита.

Путом деления амплитудного значения перенапряжения ( $\varphi_d$ ) на максимальную плотность тока в цепи ( $I_{max}$ ) рассчитывают величину импеданса диффузии ( $Z_d = \varphi_{max} / I_{max}$ ), которая, как показали наши исследования, является весьма приближенной величиной, так как в отдельные моменты заметный вклад в перенапряжение диффузии может вносить фарадеевское выпрямление, впервые изученное Доссом и Агарваём [13]. Величина смещения

среднего за период значения потенциала электрода, относительно стационарного потенциала, является достаточно приближенным значением, более достоверные результаты могут быть достигнуты при отсчете перенапряжения относительно потенциала незаряженной поверхности.

Таким образом, использование эффекта сдвига фаз между током и напряжением, учёт закономерностей изменения электрокинетических параметров в течение одного периода тока позволили разделить реакционную и диффузионную стадии в условиях смешанной кинетики электрохимического процесса.

Представленный метод оценки ионной электропроводности системы «металл-электролит» может быть использован в полевых и лабораторных условиях при разработке схем рационального расположения анодов и определении их количества, с целью защиты от коррозии существующих и проектируемых трубопроводов, судов, мостов и различных металлоконструкций, постоянно контактирующих с агрессивной средой.

## ВЫВОДЫ

1. Предложен механизм коррозионного разрушения металла, граничащего с раствором электролита, заключающийся в образовании равновесного с раствором адсорбционного поверхностного слоя из полностью и частично ионизированных атомов, истекающих из глубины металла, и перемещении одиночных вакансий, неравновесных свободных электронов и каналов проводимости (как в металле, так и в электролите); рассмотрено равновесное состояние системы «металл-электролит» и показана возможность введения её в переходное состояние, при котором не может проявляться известный  $\Psi_1$ -эффект. Составлено представление о квантово-механическом процессе коррозии металла, основанном на энергетическом неравновесии субмикроструктурных составляющих кристаллической решетки, точечных и линейных дефектов поверхностного слоя.
2. Для экспериментального определения электрокинетических параметров при исследовании механизма процесса саморазрушения металла, находящегося в агрессивном электролите, предложено производить наложение на систему «металл-электролит» периодического тока с обратным импульсом при поддержании равенства количества электричества в прямом и обратном импульсах.
3. Разработано устройство, позволяющее осуществлять измерение величины прямого и обратного тока в процессе коррозионного разрушения поверхности металла и по разности скоростей прямой и обратной реакций оценивать степень изменения разрушающейся поверхности металла.
4. Использовано представление Эйнштейна об электрических флуктуациях применительно к определению среднеквадратичного количества электричества в замкнутой электролитом системе по величине емкости двойного электрического слоя и значению измеренного напряжения (формула 9).
5. Предложен графо-аналитический метод определения величин диффузионной и реакционной проводимостей системы «металл-электролит», основанный на использовании эффекта сдвига фаз между током и напряжением в присутствии в цепи емкости, и показана возможность его практического применения.
6. Составлено представление о модели двойного электрического слоя, содержащей переменную емкость, а также – изменяющиеся в течение одного периода реактивное и активное сопротивления системы «металл-электролит». Показана возможность разделения импеданса электрохимической реакции и импеданса двойного электрического слоя графо-аналитическим методом.
7. Получена формула (13) для оценки величины диффузионной проводимости системы при известном значении частоты тока и напряжения, а также формула (15) для определения полной диффузионной емкости двойного слоя по константе Больцмана, температуре и напряжению на д.э.с. системы «металл-электролит»; установлена зависимость между величиной заряда емкости д.э.с., значениями диффузионной проводимости, частоты тока, напряжения и энергетическими параметрами поля (формула 16).

**Литература**

1. **V. P. Kosov.** *Sposob opredeleniya potentsiala nulevogo zaryada poverhnosti e`lektroda. Jurnal «E`lektronnaya obrabotka materialov», № 5, 2002, s. 63...66. Primenenie periodicheskogo toka s obratny'm impul'som pri issledovanii osnovny'h parametrov processa e`lektrohimicheskogo formoobrazovaniya. Jurnal «E`lektronnaya obrabotka materialov», № 3, 2003, s. 9...13.*
2. **I. Novikov.** *Defekty' kristallicheskogo stroeniya metallov. Moskva. Izd. «Metallurgiya». 1975. s. 16...27.*
3. **V. P. Kosov, E. A. Mamontov.** *Spirali rosta e`lektroliticheskikh osadkov jeleza. Moskva. Izd. AN SSSR, jurn. «E`lektrohimiya» 4. № 11. 1968. s. 1391.*
4. **A. N. Frumkin.** *Potentsialy' nulevogo zaryada. Moskva. Izd. «Nauka». 1979. s. 228-229, (formuly' 9-4 a i 9-4 b).*
5. **Brevet. № 2506.** *Method and device for determining the zero charge potential of the soling metal electrode surface. / Cosov V. G01 № 27/26; G01 R19/00; 2003.01.27; BULETIN 7/2004.*
6. **B. B. Damaskin, O. A. Petriy.** *Vvedenie v e`lektrohimicheskuyu kinetiku. Moskva. Izd. «Vy'sshaya shkola». 1975. s. 254...259.*
7. **L. I. Antropov.** *Teoreticheskaya e`lektrohimiya. Moskva, izdatel'stvo «Vy'sshaya shkola». 1975. s. 284...294.*
8. **L. YA. Cikerman.** *Diagnostika korrozii truboprovodov s primeneniem E`VM. Moskva. Izd. «Nedra». 1977. s. 5...7.*
9. **A. E`ynshteyn.** *K teorii brounovskogo dvijeniya. V knige «Sobranie nauchny'h trudov». Moskva. Izd. «Nauka». 1966.T. 3. s. 118...127.*
10. **N. P. Gnusin.** *Jurnal fizicheskoy himii. 1958. s. 689.*
11. **K. Fetter.** *E`lektrohimicheskaya kinetika. Moskva. Izd. «Himiya». 1967. s. 216...232, 414.*
12. **Warburg E.** *Wied. Ann., 67, 1889. 493*
13. **Doss K. S. Agarwal H.P.** *Proc. Indian Acad. Sei., 34 A, 1951, 263; 35 A, 1952. 45.*