

Введение Известно, что нестационарные методы измерения являются исключительно эффективными при исследовании электродной кинетики сложных электрохимических систем. Изменение электрохимической системы ведет к изменению стационарного состояния. Скорость, с которой она переходит в новое состояние, зависит от характеристик параметров (константы скорости реакции, коэффициентов диффузии, сопротивления переноса заряда, ёмкости двойного слоя). Из-за нелинейности изменения свойств системы при переносе электрона необходимо применять сигналы малой амплитуды. Малое изменение свойств электрода имеет преимущество в том, что для решения соответствующих математических уравнений можно использовать более простые преобразования, являющиеся обычно линейными [1].

Электрохимическая импедансная спектроскопия (ЭИС) является мощным методом для исследования электрических свойств веществ и границ раздела фаз у поверхности электродов [2]. Области применения метода - кинетика переноса зарядов в объем раствора или в межфазную область, ионный перенос заряда, ионные проводники, полупроводниковые электроды, ингибирование электрохимической коррозии, исследование покрытий металлов, характеристика свойств материалов и твердых электролитов, а также твердых веществ [3]. В настоящей работе посредством импедансной спектроскопии проведено исследование коррозии стали в растворе NH_4Cl с концентрацией 0.5 моль/л и проанализированы кинетика и механизм этого процесса. Раствор хлорида аммония был выбран, потому что он обладает значительно большей буферной ёмкостью, чем, к примеру, 3% NaCl , в котором pH весьма не устойчив. За счет гидролиза соли образованной сильной кислотой и слабым основанием NH_4Cl имеет слабокислую реакцию среды ($\text{pH} = 5$), благодаря чему состояние поверхности электрода постоянно [4]. Методика эксперимента Объектом исследования служил электрод из ст.10, находящийся в растворе NH_4Cl . В качестве электрода сравнения применялся хлорид -серебряный электрод, а в качестве вспомогательного - платиновый ($S_{\text{Pt}} = 0,3 \text{ см}^2$). Электрохимический импеданс стальных электродов изучали с использованием потенциостата - гальваностата ZIVE SP2 (Корея). Рабочий ($S_{\text{эл}} = 4 \text{ см}^2$) электрод имел естественные оксидные пленки. Перед экспериментом его шлифовали наждачной бумагой, обезжиривали спиртом, и выдерживали в растворе для установления квазистационарного потенциала (15 -20 мин.) и измеряли коррозионный потенциал. Электрохимический импеданс стальных электродов изучали в диапазоне частот 100 кГц - 10 мГц с амплитудой переменного напряжения 10 мВ при Екор. Обработку результатов измерений импеданса делали в программе ZMap, позволяющей проводить расчеты по любым эквивалентным схемам (ЭС). Как известно, любую электрохимическую ячейку можно представить в виде эквивалентной электрической схемы, которая представляет собой комбинацию сопротивлений, емкостей и индуктивностей,

которые являются также компонентами математической модели [5]. Для обработки данных импеданса лучше всего использовать метод комплексной плоскости, на которой импеданс, как и любое комплексное число, можно представить в виде зависимостей Z^2 от $Z\omega$ (обычно называемых диаграммами Найквиста), $Y\omega$ от Y^2 и производных величин [6]. На комплексной плоскости импеданс часто представляют также в виде зависимости R_s и $1/\omega C$ от $\lg \nu$ (ν - измеряемая частота) - график Боде [7]. Диаграммы Найквиста ($\text{Im}Z$, $\text{Re}Z$ - зависимостей), а также диаграммы Боде (зависимостей сдвига фаз от частоты переменного тока) для ст10 в растворе NH_4Cl проанализированы в программе ZMap. Для образца с помощью программного обеспечения подобрана эквивалентная схема. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Перед началом исследований на опытных образцах стали, нами были проведены эксперименты на эквиваленте электрохимической ячейки (dummy cell), чтобы протестировать работу оборудования, методики эксперимента и программного обеспечения. С помощью программы ZMap для эквивалентной ячейки было подобрано несколько эквивалентных схем, две из которых приведены на рисунке 1, в той или иной мере адекватно описывающих электрические процессы в ней. Рис. 1 - Полученные эквивалентные схемы для эквивалентной ячейки

Поскольку изначально известно, что наша эквивалентная ячейка состоит из 3 элементов (двух сопротивлений и ёмкости) мы выбрали более простую эквивалентную схему, состоящую также из трёх элементов. При этом полученные значения составляли $R_s = 189.53 \text{ Ом}$, $R = 3019 \text{ Ом}$, $Q = 995.644 \text{ мкФ}$. Это показывает очень хорошую сходимость идентификации элементов схемы. Оптимальная схема, полученная при выборе из всего многообразия предлагаемых эквивалентных схем, при моделировании состоит из шести элементов (рис. 1)..

Таблица 1 - параметры и элементы эквивалентной схемы (рис. 1)

Элемент	Значения
C_1	0.92 мкФ
C_2	1.89 мкФ
R_1	3019 Ом
Q_1	18.08 мкФ
Q_2	999.73 нФ
R_2	3154 Ом

Сравнение численных параметров трёх и шести элементной схемы (табл. 1) весьма затруднено, поэтому нами не проводится. После завершения тестирования оборудования и методики расчета на эквиваленте и получения удовлетворительных результатов, были выполнены эксперименты на реальной электрохимической системе - образец ст.10 в растворе хлорида аммония. Для поиска эквивалентной схемы ячейки строили диаграммы Найквиста ($\text{Im}Z$, $\text{Re}Z$ - зависимостей) и Боде (зависимостей сдвига фаз от частоты переменного тока). Данные диаграммы приведены на рис. 2 и 3. С помощью математического пакета ZMap, позволяющей проводить расчеты по любым эквивалентным схемам была подобрана наиболее оптимальная схема, состоящая из шести элементов (рис. 4) для описания процесса коррозии Ст10 в растворе хлорида аммония. Рис. 2 - Диаграммы Найквиста ст.10 в растворе NH_4Cl Рис. 3 - Диаграммы Боде ст.10 в растворе NH_4Cl Рис. 4 - Эквивалентная схема для ст.10 в растворе NH_4Cl

Таблица 2 - Параметры и элементы шестиэлементной

эквивалентной схемы (рис.4) Параметр Значения C1 2,166 мкФ R1 12,407 Ом R2 14,135 Ом C2 280,674 мкФ Qy1 4,092 мкФ Qa1 642,561 нФ R3 73,544 Ом

Рассмотренная эквивалентная схема в том или ином приближении описывает процесс коррозии поверхности металла. Можно предположить, что R1 - сопротивление раствора. Не исключено, что растворение металла и восстановление кислорода происходит на разных участках поверхности. Анодная ионизация контролируется стадией переноса заряда, а катодный процесс - диффузией [8]. Так C1 - ёмкость двойного электрического слоя, C2 - ёмкость собственно пленки окислов, а R2 - сопротивление раствора в её порах. Так как измерения проводили при Е_{корр}, то фарадеевский импеданс должен содержать вклады катодной и анодной реакции, поэтому R3 - сопротивление переноса заряда в анодной реакции ионизации металла и катодной реакции восстановления O₂. Величина Q - электрический заряд, который имеет два вклада - Q_{y1} - перенос зарядов (свободных электронов) на стали, не сопровождающийся химическими превращениями и Q_{a1} - перенос зарядов в растворе, ведущий к химическим изменениям. Поскольку эквивалентная схема является моделью, которая более или менее точно отражает реальность, то для достижения конкретных утилитарных целей она не должна содержать слишком много элементов, поскольку ошибка из-за погрешностей соответствующих параметров станет слишком большой и рассматриваемая модель не будет соответствовать действительности. По этой причине нами было принято решение упростить эквивалентную схему до трёх элементной. При этом полученные значения составляли: R_s = 5,5 Ом, R = 78,5 Ом, Q = 0,65 мкФ. Можно предположить, что здесь R_s - сопротивление раствора электролита, R - эквивалент поляризационного сопротивления, - Q - ёмкость двойного электрического слоя. Можно считать, что полученное таким методом значение поляризационного сопротивления электрода можно использовать для определения скорости коррозионного процесса [9], например величины тока коррозии, которая в нашем случае составляет величину порядка 1 А/м².

Выводы

- 1) Метод импедансной спектроскопии и подбора эквивалентной схемы для исследуемого объекта хорошо себя показал, и результаты, полученные в ходе экспериментов можно считать достоверными. Однако, существует и ряд проблем, связанных с этим методом. Главная из них то, что к исследуемому объекту подходит множество эквивалентных схем, так как одни и те же электрические процессы можно описать с высокой точностью совершенно разными математическими уравнениями. Поэтому при выборе эквивалентных схем следует идти по пути упрощения, так как огромное количество элементов в схеме может привести к большим погрешностям и, следовательно, к серьезным отклонениям от действительности.
- 2) Предложенная нами эквивалентная схема позволяет удовлетворительно моделировать коррозионное поведение электрода из ст.10 в растворе NH₄Cl с концентрацией 0.5 моль/л.