



KAPITEL 3 / CHAPTER 3 ²⁵

ESTIMATION OF CORROSION RATE AND TAFEL COEFFICIENTS BY POLARIZATION METHODS

DOI: 10.30890/2709-2313.2023-21-01-024

Вступ

Серед численних методів вимірювання швидкості корозії електрохімічні методи є найбільш придатними, оскільки процеси корозії в більшості випадків проходять відповідно до електрохімічного механізму. В практичній реалізації найбільше поширення має метод лінійної поляризації ((LPR) або метод поляризаційного опору (Rp), який використовує емпіричні коефіцієнти перерахунку Rp на швидкість корозії [1,2]. Відомі також різноманітні варіанти методів розрахунку кінетичних параметрів корозії (КПК – струму корозії та коефіцієнтів Тафеля) в нелінійній області поляризаційної кривої з використанням 3-електродних потенціостатичних (потенціодинамічних) вимірювань [3-16] для випадків корозії, що контролюється переносом заряду :

$$I = I_{cor} \left[\exp\left(\frac{\Delta E}{b'_a}\right) - \exp\left(-\frac{\Delta E}{b'_c}\right) \right], \quad (1)$$

де $b'_a = b_{aM}/2,303$ – коефіцієнт Тафеля для анодної реакції, $b'_c = b_{cX}/2,303$ – коефіцієнт Тафеля катодної реакції (для натурального логарифма). Використання математичної ітерації [2,5,7,13,16] або аналітичних рішень [8-12,14] рівняння (1) з використанням значень поляризаційних струмів I_i при поляризації $\Delta E = E_i - E_{cor}$ (де E_{cor} – потенціал корозії, E_i – потенціал під струмом) дозволяє одночасно визначати I_{cor} і коефіцієнти b_a и b_c . в області нелінійності поляризаційної кривої, тобто за умови $\Delta E > 0,1$ В.

Незважаючи на велику кількість робіт науковців і практиків над цими методами, деякі питання, наприклад, пов'язані з впливом параметрів подвійного електричного шару, поляризаційної ємності або псевдо-ємності, процесів пасивації металу, високого омичного опору середовища, використання двоелектродних вимірювань залишаються відкритими. Слід зазначити, що дослідження в цьому напрямку постійно вдосконалюються, особливо по відношенню до вимірювань корозії арматури в залізобетоні [18]. Що стосується діапазону поляризації для оцінки КПК, слід зауважити, що значна поляризація металу може змінювати як стан поверхні електроду, так і на склад і структуру

²⁵Authors: Bilousova N.



міжфазної межі (залежно від внутрішніх та зовнішніх факторів), що в свою чергу впливатиме на точність і надійність результатів.

Метою цієї роботи є розроблення та експериментальна перевірка методу оцінки швидкості корозії та коефіцієнтів Тафеля в умовах кисневої деполяризації в нейтральних середовищах та пасивації металу для двоелектродної вимірювальної схеми, виведення теоретичної залежності між густиною струму та поляризацією електродів для двоелектродної комірки $\Delta U=f(i)$ та оберненої функції $i=f(\Delta U)$, встановлення оптимального діапазону вимірювання та співставлення результатів розробленого методу та методів – аналогів з трьохелектродними вимірюваннями.

3.1. Теоретичні основи методу.

Нами запропоновано метод подвійної поляризації (метод ПП) для двохелектродної схеми вимірювань [19-20], що дозволяє визначити корозійні параметри з аналітичної залежності по двох значеннях поляризаційних струмів, які відповідають поляризації між електродами ΔU і $2\Delta U$. Він призначений для випадків рівномірної корозії, коли одна з суміщених реакцій перебігає на граничному струмі: 1) - корозія, контрольована катодною реакцією дифузійного відновлення кисню (в цьому випадку катодний коефіцієнт Тафеля $b_c \rightarrow \infty$); 2) - корозія, контрольована анодною пасивацією металу ($b_a \rightarrow \infty$). Обидва види є найбільш розповсюдженими як при атмосферній корозії, так і при корозії у нейтральних водних середовищах. У цих випадках рівняння (1) перетворюється на два рівняння, що обумовлюють кінетичні параметри корозійної системи з дифузійним контролем катодної реакції:

$$I = I_{cor} \left[\exp\left(\frac{\Delta E}{b'_a}\right) - 1 \right] \quad (2)$$

і, відповідно, з пасиваційним контролем анодної реакції:

$$I = I_{cor} \left[1 - \exp\left(-\frac{\Delta E}{b'_c}\right) \right] \quad (3)$$

Запропонований метод ґрунтується на тих же основних припущеннях, що і інші поляризаційні методи [1,2]:

- основний метал є одночасно анодом і катодом;



- побічні електрохімічні реакції відсутні;
- омичний спад напруги в електроліті і поверхневій плівці відсутній;
- відсутня концентраційна поляризація;
- корозійний потенціал E_{cor} не приймає значень, близьких до оборотних потенціалів будь-якої з корозійних парціальних реакцій.

Теоретичну основу методу ПП розглянемо на прикладі корозії з дифузійним контролем катодної реакції відновлення розчиненого кисню. Якщо припустити, що частка суміщених парціальних реакцій у процесі корозії є незначною, і ними можна знехтувати, то на основі рівняння (2) анодний та катодний струми у двоелектродній комірці з двома однаковими електродами будуть протилежні за знаком і за абсолютною величиною дорівнюють поляризуючому струму двоелектродного ланцюга I_i , тобто густина зовнішнього струму:

$$\mathbf{i} = |\mathbf{i}_a| = |-\mathbf{i}_k| \quad (4)$$

$$I_i = |I_a| = I_{cor} \left[\exp\left(\frac{\Delta E_a}{b_a}\right) - 1 \right] \quad (5)$$

$$I_i = |-I_c| = -I_{cor} \left[\exp\left(\frac{\Delta E_c}{b_a}\right) - 1 \right] \quad (6)$$

Поляризація між електродами ΔU за двоелектродною схемою вимірювання дорівнює різниці поляризації анода та катода (рис. 1):

$$\Delta U = \Delta E_a - \Delta E_c, \quad (7)$$

де $\Delta E_a = E_{ai} - E_{cor}$, $\Delta E_c = E_{ci} - E_{cor}$, З огляду на рівняння (5), (6), анодна і катодна поляризації електродів, відповідно рівні:

$$\Delta E_a = b'_a \ln\left(\frac{I_a}{I_{cor}} + 1\right), \quad (8)$$

$$\Delta E_c = b'_a \ln\left(1 - \frac{I_c}{I_{cor}}\right). \quad (9)$$

При проходженні зовнішнього струму I_1 поляризація між двома електродами буде дорівнювати (рис. 1):

$$\Delta U_1 = \Delta E_{a1} - \Delta E_{c1} = b'_a \ln\left(\frac{I_1}{I_{cor}} + 1\right) - b'_a \ln\left(1 - \frac{I_1}{I_{cor}}\right). \quad (10)$$

Якщо двічі поляризувати електроди за умови, що співвідношення між величиною поляризації $\Delta U_2 = 2\Delta U_1$, якій відповідає струм I_2 , то:



$$b'_a \ln\left(\frac{I_2}{I_{cor}} + 1\right) - b'_a \ln\left(1 - \frac{I_2}{I_{cor}}\right) = 2 \left[b'_a \ln\left(\frac{I_1}{I_{cor}} + 1\right) - b'_a \ln\left(1 - \frac{I_1}{I_{cor}}\right) \right] \quad (11)$$

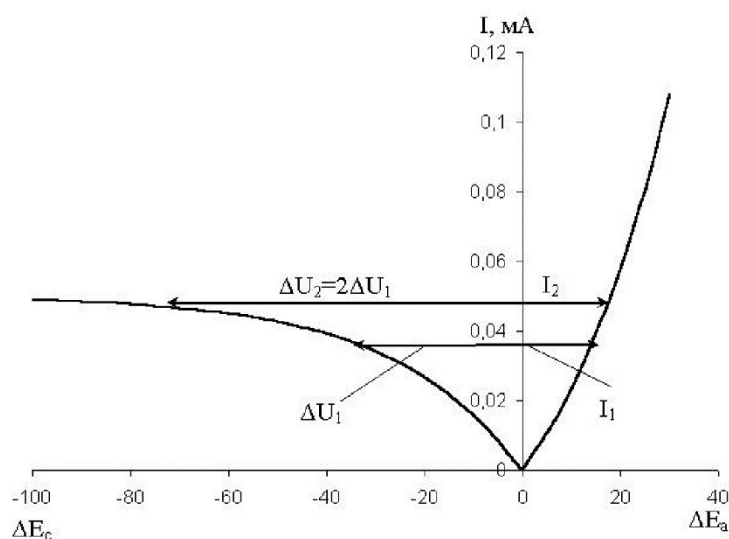


Рисунок 1 - Суміщені поляризаційні криві і принцип метода для корозії з дифузійним контролем катодної реакції.

Провівши відповідні алгебраїчні перетворення отримуємо аналітичні рівняння для знаходження струму корозії та коефіцієнта Тафеля b_a :

$$I_{cor} = I_1 \sqrt{\frac{I_2}{2I_1 - I_2}} \quad , \quad (12)$$

$$b_a = \frac{2,3\Delta U_1}{\ln\left(\frac{I_{cor} + I_1}{I_{cor} - I_1}\right)} \quad , \quad (13)$$

де I_1 – струм, що відповідає першій поляризації ΔU_1 , I_2 – струм другої поляризації $\Delta U_2 = 2\Delta U_1$.

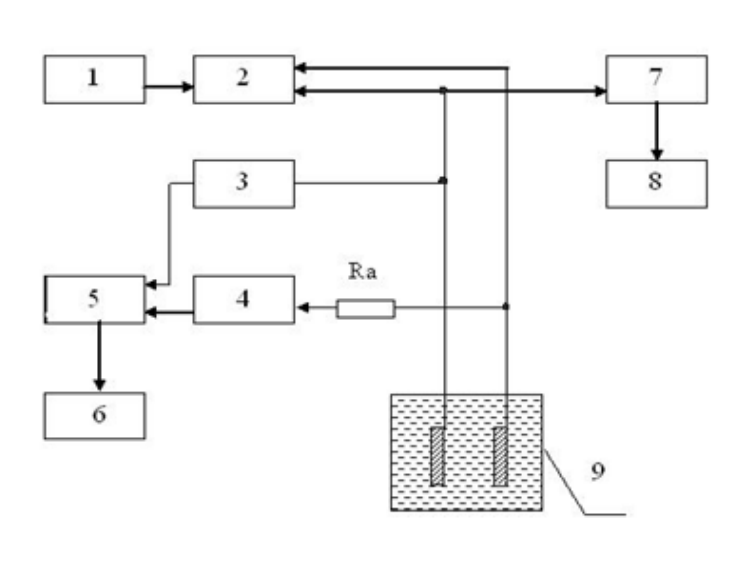
У випадку корозії під контролем анодної реакції пасивації виведення формул та кінцеві вирази для I_{cor} та коефіцієнта Тафеля для катодної реакції b_c аналогічні. Ці вирази є справедливими, якщо рівняння (2) та (3) достатньо відповідають перебігу процесу корозії, і впливом опору розчину R_s можна знехтувати.

Таким чином, для визначення I_{cor} та коефіцієнтів b_a , b_c розробленим методом ПП можна виміряти два значення поляризаційних струмів I_1 та I_2 , які відповідають подвоєному співвідношенню поляризації $\Delta U_2 = 2\Delta U_1$ використовуючи трьохелектродні або двохелектродні вимірювання.



У двоелектродних вимірюваннях використовують два металеві електроди однакового хімічного складу, форми та площі з фіксованою відстанню між ними.

Принципова схема двоелектродних вимірів наведена на рис. 2.

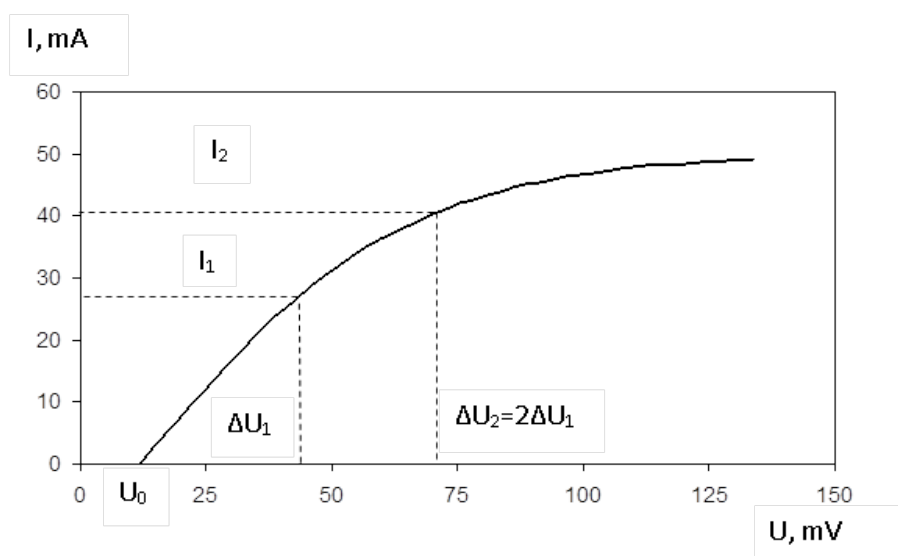


1 – програматор; 2 – підсилювач; 3 – підсилювач компенсації; 4 – електрометричний підсилювач; 5 – вимірювальний перетворювач поляризації ΔU ; 6 – реєстратор поляризації; 7 - вимірювальний перетворювач струму поляризації I_p ; 8 – реєстратор струму; 9 – двоелектродна комірка; R_a – резистор узгодження.

Рисунок 2 - Блок-схема двоелектродних вимірювань.

Поляризаційні характеристики за такою схемою можна реєстрували на відповідному пристрої в координатах I , мА - ΔU , мВ в гальванодинамічному режимі зі швидкістю зміни струму поляризації – $1 \cdot 10^{-3}$ - $1 \cdot 10^{-4}$ мА/с, враховуючи початкову різницю потенціалів між електродами U_0 (Рис. 3). Визначивши поляризаційні струми I_1 та I_2 , які відповідають подвоєному співвідношенню поляризації $\Delta U_2 = 2 \Delta U_1$, розраховували КПК за формулами (12),(13).

Отже, поляризаційні характеристики можна реєструвати як за трьохелектродною, так і за двоелектродною схемами. Трьохелектродні виміри проводять на одному й тому ж електроді від потенціалу вільної корозії металу E_{cor} , поляризуючи його спочатку в катодний, а потім в анодний бік. Для зручності розрахунку корозійних параметрів розробленим методом трьохелектродні поляризаційні криві перебудовували в координатах: струм $|I|$, мА - поляризація ΔE , мВ відносно потенціалу корозії (див. принципи методу, проілюстровані на рис.1).



U_0 – початкова е.р.с. між електродами; I_1 , I_2 , ΔU_1 , ΔU_2 – параметри першої та другої поляризації

Рисунок 3 - Двохелектродна поляризаційна характеристика.

Обробку результатів поляризаційних вимірювань та обчислення значень швидкості корозії і коефіцієнтів Тафеля проводили графічним або комп'ютерним методами.

За комп'ютерною програмою Visual Basic, експериментальні поляризаційні криві перетворювали у функціональну залежність $i = f(\Delta U)$ для двоелектродної схеми вимірювань і програма забезпечувала підбір кратних значень ΔU_1 та $\Delta U_2 = 2\Delta U_1$ та відповідних їм поляризаційних струмів i_1 та i_2 в межах похибки поляризації $\pm 5\%$. КПК обчислювали за відповідними формулами.

3.1.1 Виведення функціональних залежностей поляризація-густина струму двоелектродної комірки для умов перебігу корозії з дифузійним контролем катодної реакції або пасиваційним контролем анодної реакції

Для виведення функціональної залежності міжелектродної поляризації від зовнішнього струму $\Delta U = f(i)$ використовуємо співвідношення (10) з якого отримуємо :

$$\Delta U = \frac{b_a}{2.3} \ln \left(\frac{i_{cor} + i_a}{i_{cor} - i_k} \right), \quad (13)$$

При цьому для умов катодного контролю корозії з кисневою деполаризацією має бути дійсною умова співвідношення величин струмів $i_k < i_{cor}$. Тобто, враховуючи (4) загальний вигляд співвідношення:



$$\Delta U = \frac{b_a}{2.3} \ln \left(\frac{i_{cor} + i}{i_{cor} - i} \right). \quad (14)$$

З рівняння (14) можна вивести загальне співвідношення залежності густини струму від міжелектродної поляризації двоелектродної комірки $i=f(\Delta U)$:

$$i = i_{cor} \frac{\left(e^{\frac{2.3\Delta U}{b_a}} - 1 \right)}{\left(e^{\frac{2.3\Delta U}{b_a}} + 1 \right)}. \quad (15)$$

Коефіцієнти Тафеля для відповідних парціальних реакцій знаходяться за формулою:

$$b'_a, b'_c = \frac{\Delta U}{\ln \left(\frac{i_{cor} + i}{i_{cor} - i} \right)} \quad (16)$$

У цій загальній залежності (15) можна врахувати омичний опір середовища IR_S між електродами в загальній міжелектродній поляризації ΔU . Виходячи з формули (15) і вирішуючи систему рівнянь для умови $\Delta U_2 = 2\Delta U_1$, отримуємо ті ж формули для знаходження струму корозії (12) та відповідного коефіцієнта Тафеля (13).

3.1.2 Аналіз похибок визначення швидкості корозії методом подвійної поляризації

Запропонований метод, як і аналогічні методи визначення КПК з аналітичних формул [1,7-14], мають два основні джерела похибок: 1- експериментальні похибки вимірювання поляризаційних струмів; 2 – похибки, які виникають внаслідок припущення, що поляризаційні криві можуть бути апроксимовані теоретичними рівняннями (1), (2) і (3).

Розглянемо випадки визначення відносної похибки струму корозії $\delta_{I_{cor}}$ методом ПП, яка є результатом експериментальної неточності вимірювання поляризаційних струмів або округлення їх величини. Коли відносна похибка експериментального вимірювання струмів має одне і теж позитивне або негативне значення:

$$\frac{|\Delta I_1|}{I_1} = \frac{|\Delta I_2|}{I_2} = \delta_I, \quad (17)$$

рівняння (12) матиме вигляд:

$$I_{cor(P)} = I_1(1 + \delta_I) \cdot \sqrt{\frac{I_2(1 + \delta_I)}{2I_1(1 + \delta_I) - I_2(1 + \delta_I)}} = I_1 \sqrt{\frac{I_2}{2I_1 - I_2}} \cdot (1 + \delta_I), \quad (18)$$

тобто відносна похибка визначення швидкості корозії дорівнює відносній



похибці експериментальних вимірів струму.

Для встановлення максимально можливих відносних похибок визначення

струму корозії, функцію $f(I_1, I_2) = I_1 \cdot \sqrt{\frac{I_2}{2I_1 - I_2}}$ необхідно дослідити на монотонність в межах дійсності її значень: $I_1 < I_2 < 2I_1$. В цій області функція $f(I_1, I_2)$ завжди монотонно зростає по I_2 і монотонно спадає по I_1 . Тому умовою максимального значення похибки $\delta_{I_{cor}}$ буде $\Delta I_1 < 0$, а $\Delta I_2 > 0$, а умовою мінімального її значення буде $\Delta I_1 > 0$, $\Delta I_2 < 0$.

Перевірку розробленого методу та розрахунки відносних похибок визначення швидкості корозії $\delta_{I_{cor}}$ проводили на основі теоретичних поляризаційних кривих з параметрами: $I_{cor} = 0,005; 0,05; 0,100$ мА/см²; $b_a = 60; 80; 100; 120$ мВ. В таблиці 1 на прикладі теоретичної поляризаційної кривої з параметрами $I_{cor} = 0,005$ мА/см²; $b_c = 100$ мВ при значеннях $\Delta U_1 = 45$ мВ і $\Delta U_2 = 90$ мВ, $I_1 = 0,0024$ мА, $I_2 = 0,0039$ мА наведені можливі похибки визначення струму корозії, які обчислені за відповідними формулами для максимальної та мінімальної відносної похибки.

Таблиця 1 - Відносні похибки визначення струму корозії методом ПП.

Експ. похибка	$\delta_{I_{cor}}, \%$	Експ. похибка	$\delta_{I_{cor}}, \%$
$\delta_I = \pm 1\%$	-1,08 +0,92	$\delta_{I1} = + 1\%$ $\delta_{I2} = - 1\%$	- 4,04
$\delta_I = \pm 5\%$	-5,08 +4,91	$\delta_{I1} = - 1\%$ $\delta_{I2} = + 1\%$	+ 4,68
$\delta_I = \pm 10\%$	-10,07 -9,91	$\delta_{I1} = + 5\%$ $\delta_{I2} = - 5\%$	- 15,97
$\delta_I = \pm 20\%$		$\delta_{I1} = - 5\%$ $\delta_{I2} = + 5\%$	+ 35,43
-	-	$\delta_{I1} = + 10\%$ $\delta_{I2} = - 10\%$	- 25,59
-	-	$\delta_{I1} = - 10\%$ $\delta_{I2} = + 10\%$	+ 417,0

Аналіз розрахунків можливих похибок, пов'язаних з неточністю вимірювання струмів, показав, що коли δ_i мають протилежні значення в 5 - 10% максимальна похибка зростає в десятки і навіть сотні разів, а коли струми виміряні з однаковою відносною похибкою $\delta_i = 1; 5; 10\%$, що найчастіше зустрічається на практиці, то $\delta_{I_{cor}}$ матиме таку ж величину.



Стосовно вимірювального діапазону поляризаційних даних необхідно зазначити, щоб уникнути відчутного впливу зовнішнього струму на процес корозії при вимірюванні, поляризацію електродів доцільно додержувати по $\Delta U_1 \div \Delta U_2$ в межах 30 – 120 мВ. Ці висновки також підтверджуються теоретичними розрахунками дійсності вимірювального діапазону нелінійних методів, проведені в [8-12]. При поляризації менше 30 мВ більш критичними стають виміряні величини поляризаційних струмів, особливо у випадку пасивації металу, коли I_{cor} має порядок $10^{-5} \div 10^{-7}$ А або менше. Для уникнення відчутної дії поляризаційного струму на перебіг корозійного процесу при вимірюванні, верхня межа поляризації повинна бути якомога нижчою, як для зменшення розтравлювання поверхні металу, так і зменшення впливу побічних процесів.

3.2. Експериментальна перевірка розробленого методу

Проводилась системах корозії з дифузійним контролем та пасивацією [19,21] для встановлення оптимальних режимів потенціодинамічного (для 3х-електродної схеми та гальванодинамічного 2х-електродного вимірювання залежно від швидкості зміни поляризації та тривалості експозиції.

В якості об'єкта для корозії з дифузійним контролем використовували маловуглецеву сталь 20 (мас. %: C – 0,17- 0,24; Si < 0,37; S ≤ 0,04) в 0,1 М NaCl. Циліндричні електроди діаметром 6 мм з площею поверхні 6 см² очищали дрібним шліфувальним папером і активували у 20% сірчаній кислоті 1-2 с. Випробування проводили при 25°C, в умовах природної аерації без перемішування розчину. Для встановлення надійності результатів швидкість корозії також визначалася за втратою маси електрода та кількістю заліза, що перейшло в розчин, використовуючи результати спектрофотометричного аналізу розчину після тестування.

Результати експерименту.

Вплив поляризації на зміну швидкості корозії та коефіцієнта Тафеля b_a реальної корозійної системи (сталь 20 в 0,1 М NaCl) оцінювали протягом 6 годин в інтервалами 0,5; 1; 2; 4 та 6 годин. Швидкість накладання поляризації - 1 мВ/с. Середньо-інтегральні значення i_{cor} порівняно з даними розрахунку швидкості корозії за втратою маси електрода (i_M) та кількістю заліза, що перейшло в розчин після 6 годин тестування (i_A), наведені в таблиці 2. Результати показують, що



найменші відхилення i_{cor} від значень, обчислених за зміною маси та аналітичного аналізу розчину, відповідають вимірюванням за поляризації між електродами $\Delta U_1 = 30$ мВ. Зі збільшенням поляризації відхилення зростають, залишаючись, тим не менш, нижче 20%, що є прийнятним для вимірювання швидкості корозії. Отримані результати також добре узгоджуються з літературними даними щодо корозії $i_{cor} = 15 - 30$ мкА/см², що відбувається з деполяризацією кисню в неперемішуваних нейтральних розчинах.

Таблиця 2 - Результати визначення i_{cor} (А/м²) сталі 20 в 0,1М NaCl методом ПП залежно від величини поляризації ΔU_1 та відносні відхилення значень (δ , %), отриманих масовими та аналітичним вимірами.

ΔU_1 , mV	Тривалість експозиції зразка, години					i_{cor} , А/м ²	δ_M , %	i_M , А/м ²	δ_A , %	i_A , А/м ²
	0,5	1	2	4	6					
30	0,289	0,290	0,233	0,231	0,202	0,237	+3	0,229	+6	0,223
40	0,318	0,298	0,254	0,240	0,208	0,249	+9		+12	
50	0,319	0,303	0,259	0,241	0,210	0,252	+10		+13	
60	0,320	0,301	0,260	0,240	0,210	0,252	+10		+13	

Щоб обґрунтувати вибір оптимальної швидкості поляризації під час вимірювання, експерименти проводили на електродах, що кодували протягом 6 годин та 14 днів у 0,1М NaCl. Слід зазначити, що за відносно короткий час впливу електрода (години, 1-3 доби) оптимальною є швидкість 1 мВ/с. При тривалій експозиції електрода значення i_{cor} , обчислені за швидкості розгортки потенціалу 0,2 мВ/с і 0,5 мВ/с, мають менші відхилення від $i_{mac} = 0,221$ А/м², що обчислена за втратою маси (табл. 3), і менше залежать від величини поляризації ΔU_1 .

Як видно з таблиці 3, на початку експерименту коефіцієнти Тафеля b_a не залежать від швидкості накладання потенціалу і близькі до теоретичного $b_a = 60$ мВ для реакції анодного розчинення заліза [2]. За 14 діб експозиції значення b_a змінюються і збільшуються майже двічі зі збільшенням поляризації ΔU_1 . Це може бути пов'язане як з впливом швидкості накладання поляризації при вимірюванні на перебіг парціальних реакцій, так і зі зміною механізму анодної реакції внаслідок зростання пухких шарів продуктів корозії сталі. Отже, в умовах тривалої експозиції електрода для визначення параметрів корозії краще використовувати низьку швидкість накладання поляризації.



Таблиця 3 - Визначення швидкості корозії i_{cor} (А/м²) і коефіцієнтів Тафеля b_a (мВ) за 14 діб експерименту в залежності від швидкості розгортки потенціалу V (мВ/с) для сталі 20 в 0,1М NaCl.

V, мВ/с	Поляризація ΔU_1 , мВ	Початок		1 доба		3 доби		7 діб		14 діб		Середнє i_{cor}	Відхил. від масомери i %
		i_{cor}	b_a	i_{cor}	b_a	i_{cor}	b_a	i_{cor}	b_a	i_{cor}	b_a		
0,2	30	0,347	57	0,128	31	0,141	38	0,199	57	0,206	40	0,186	-15,8
	50	0,316	61	0,132	32	0,144	38	0,240	58	0,216	40	0,204	-7,7
0,5	30	0,459	67	0,171	42	0,155	43	0,224	67	0,268	60	0,223	+0,9
	50	0,388	66	0,167	42	0,175	44	0,313	70	0,279	60	0,261	+18,0
1,0	30	0,323	60	0,173	43	0,199	55	0,278	83	0,249	80	0,244	+10,4
	50	0,371	61	0,182	44	0,229	55	0,391	85	0,310	81	0,313	+42,0

3.3. Порівняння результатів методу подвійної поляризації з аналогами

Цікаво було також провести порівняння КПК, отриманими методом ПП з розрахунками, проведеними згідно аналітичних алгебраїчних методів, які є аналогами розробленого нами методу, проте використовують тільки трьохелектродні анодні або катодні поляризаційні виміри. Найбільш близькими в цьому відношенні є „двохточковий” метод Енгеля [2] і двохточкова модифікація методу Белеєвського-Куделіна [11] для корозійних процесів, в яких одна з суміщених реакцій перебігає на граничному струмі. Метод Енгеля використовує як анодні, так і катодні поляризаційні дані поблизу потенціалу корозії і КПК визначаються за формулами [2]:

$$I_{cor} = \frac{I_1 / |I_2|}{(I_1 - |I_2|)} \quad (19)$$

$$b_a = -\frac{\Delta E_1}{\log(|I_2|/I_1)} \quad (20)$$

де I_1 – струм при анодній поляризації ΔE_a , I_2 – струм при катодній поляризації, умовою є рівність $\Delta E_c = \Delta E_a$.

За аналітичними рівняннями (21, 22) розраховують i_{cor} та коефіцієнти Тафеля методом Белеєвського-Куделіна, використовуючи дані поляризації одного знаку [11]:

$$I_{cor} = I_1 / (I_2 / I_1 - 2), \quad (21)$$

$$b = \Delta E / \lg(I_2 / I_1 - 1), \quad (22)$$



де струми I_1 та I_2 відповідають анодній або катодній поляризації ΔE та $2\Delta E$.

Проведені нами розрахунки КПК усіма трьома методами за теоретичними поляризаційними кривими в широкому інтервалі поляризації дають відносні похибки в межах 1%. Порівняльні результати обчислення швидкості корозії і коефіцієнтів Тафеля цими методами для реального корозійного середовища на прикладах сталі 20 в 0,1М NaCl наведені в таблиці 4. Катодні і анодні виміри поляризаційних даних проводили з кроком у 5 мВ за трьохелектродною схемою на одному й тому ж електроді протягом 6 годин досліду, щоб звести до мінімуму вплив випадкових факторів та падіння напруги на опорі розчину.

Як показує аналіз співставлення результатів, значення швидкості корозії, отримані методом ПП (1) та методу 2 і методу 3 мають хороше узгодження, проте більш близькі до даних гравіметричного ($0,229 \text{ A/m}^2$) та аналітичного ($0,223 \text{ A/m}^2$) методів (таблиця 2), ніж дані методу Енгеля (2) та Белеєвського-Куделіна (3), які розраховані за анодними кривими. Оцінка i_{cor} методом (2) за вимірами на 30 хвилині і 2 годині випробувань була завищеною майже у 2 рази, а методом (3) з анодних вимірів – у 3 рази. Значення ba , отримані трьома методами мали краще узгодження. Лише дані методу (3), які отримані з катодних поляризаційних кривих, добре узгоджуються із значеннями, розрахованими методом ПП. Розбіжність розрахунків методом (3) за катодними і анодними кривими, на думку авторів [11] може бути пов'язана з тим, що корозійний процес перебігає зі змішаним (дифузійно-кінетичним) контролем, який є характерним для нейтральних аерованих середовищ. Але в даному разі коректність розрахунків I_{cor} методом (3) з катодних кривих, підтверджена узгодженням з масометричними і аналітичними розрахунками (табл. 2), вказує на те, що корозійний процес повністю відповідає моделі дифузійного контролю катодної реакції.

Таким чином розроблений метод визначення КПК за двоелектродною схемою вимірювань в умовах корозії для реальних середовищ, які відповідають моделі корозії з дифузійним або пасиваційним контролем має перевагу в простоті - не потребує електрода порівняння, не дає суперечливих результатів, на відміну від аналогічних методів, і має достатню точність вимірювання. Цим методом також можна визначати КПК за триелектродною схемою вимірювань. Тому він є перспективним як при проведенні лабораторних вимірювань, так і для розроблення приладів контролю швидкості корозії.



Таблиця 4 - Порівняльні результати визначення корозійних параметрів розробленим методом ПП (1), методом Енгеля (2) і Белеєвського-Куделіна (3) для сталі 20 в 0,1М NaCl

Тривалість, години	ΔU_1 ; ΔE_1 , мВ	Метод 1		Метод 2		Метод 3			
		$i_{cor} \times 10^2$, А/м ²	b_a , мВ	$i_{cor} \times 10^2$, А/м ²	b_a , мВ	Катодна крива		Анодна крива	
						$i_{cor} \times 10^2$, А/м ²	b_a , мВ	$i_{cor} \times 10^2$, А/м ²	b_a , мВ
0,5	30	28,9	122	63,4	125	28,7	109	74,8	151
	35	30,2	129	56,4	113	29,9	116		
	40	31,8	136	54,0	110	29,9	115		
	45	32,3	139	50,7	105	30,2	118		
	50	31,6	138	48,7	102	30,6	120		
	Середнє	30,9		54,6		29,9			
2,0	30	23,3	95	43,6	86	24,9	95	99,0	405
	35	24,6	102	41,0	83	24,3	92		
	40	25,4	106	39,7	82	24,6	93		
	45	25,7	107	38,3	81	24,5	93		
	50	25,9	109	37,6	80	24,5	92		
	Середнє	25,0		40,0		24,6			
6,0	30	20,2	83	30,3	61	20,3	79	61,2	249
	35	20,3	84	29,9	61	20,1	79		
	40	20,8	87	28,5	59	19,9	75		
	45	21,0	89	28,6	62	19,7	74		
	50	21,0	89	27,7	63	20,2	80		
	Середнє	20,7		29,0		20,0			

Висновки

В представлений роботі наведено теоретичні основи метода подвійної поляризації (ПП) для двохелектродної схеми вимірювань, які дозволяють безпосередньо визначити струм корозії і коефіцієнти Тафеля для корозійних процесів, що перебігають з дифузійним контролем катодної реакції або з пасиваційним контролем анодної реакції. Виведені аналітичні формули розрахунку КПК по двох значеннях поляризаційних струмів I_1 та I_2 , які відповідають поляризації ΔU та $2\Delta U$.

Проведено аналіз можливих похибок методу ПП на прикладі теоретичних кривих і показано, що протилежні за значеннями похибки струмів $\pm 1\%$ приводять до $\delta I_{cor} = 4-5\%$ і збільшуються залежно від точності округлення. При вимірюваннях на реальних об'єктах похибка вимірів суттєво зростає в діапазоні поляризації нижче 25 - 30 мВ, що пов'язане з неточністю вимірів низьких значень



поляризаційних струмів.

Показано і обґрунтовано, що найменші відносні похибки визначення кінетичних параметрів корозії в межах 10-15% відповідають вимірам у діапазоні поляризації 30 – 120 мВ, який є оптимальним для такого вимірювання. Метод є перспективним для визначення кінетичних параметрів корозії для середовищ, близьких до нейтральних.