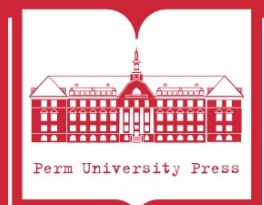


ПЕРМСКИЙ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
НАЦИОНАЛЬНЫЙ  
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
УНИВЕРСИТЕТ

В. В. Пантелеева, А. И. Бирюков

## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ ИМПЕДАНС КОРРОЗИОННЫХ СИСТЕМ



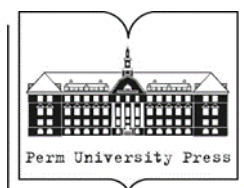
МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное автономное  
образовательное учреждение высшего образования  
«ПЕРМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

В. В. Пантелеева, А. И. Бирюков

## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ ИМПЕДАНС КОРРОЗИОННЫХ СИСТЕМ

*Допущено методическим советом  
Пермского государственного национального исследовательского университета  
в качестве учебно-методического пособия для студентов,  
обучающихся по специальности «Фундаментальная и прикладная химия»  
и направлению подготовки магистров «Химия»*



Пермь 2026

УДК 554:620.1(075.8)

ББК 24.57я73

П166

**Пантелеева В. В.**

П166 Электрохимический импеданс коррозионных систем [Электронный ресурс] : учебно-методическое пособие / В. В. Пантелеева, А. И. Бирюков ; Пермский государственный национальный исследовательский университет. – Электронные данные. – Пермь, 2026. – 3,56 Мб ; 90 с. – Режим доступа: <http://www.psu.ru/files/docs/science/books/uchebnie-posobiya/Panteleeva-Biryukov-Elektrohimicheskij-impedans-korrozionnyh-sistem.pdf>. – Заглавие с экрана.

ISBN 978-5-7944-4298-4

В учебно-методическом пособии изложены теоретические основы электрохимической импедансной спектроскопии, рассмотрены некоторые приложения метода при анализе коррозионных систем. Приведены задачи и упражнения на определение характера и количественных показателей коррозионного процесса из импедансных измерений; представлены лабораторные работы по изучению импеданса коррозионных систем, даны рекомендации к их выполнению.

Пособие предназначено для студентов, обучающихся по программе специалитета 04.05.01 «Фундаментальная и прикладная химия» и направлению подготовки магистратуры 04.04.01 «Химия».

**УДК 554:620.1(075.8)**

**ББК 24.57я73**

*Издается по решению ученого совета химического факультета  
Пермского государственного национального исследовательского университета*

*Рецензенты:* кафедра общей физики Удмуртского государственного университета (зав. кафедрой – канд. техн. наук **Т. А. Писарева**);  
канд. техн. наук, доцент, доцент кафедры «Технологии электрохимических производств» Казанского национального исследовательского технологического университета **С. С. Виноградова**

ISBN 978-5-7944-4298-4

© ПГНИУ, 2026

© Пантелеева В. В., Бирюков А. И., 2026

## Оглавление

Список основных обозначений и сокращений	4
Введение	7
1. Основы метода электрохимической импедансной спектроскопии	9
1.1. Основные понятия и термины	9
1.2. Задачи и упражнения	17
2. Импеданс коррозионных систем	20
2.1. Импеданс электрода при потенциале коррозии	20
2.2. Определение скорости коррозии из импедансных данных	26
2.3. Исследование ингибиторов коррозии методом импедансной спектроскопии	28
2.4. Импеданс защитных органических покрытий	29
2.5. Задачи и упражнения	34
3. Измерение электрохимического импеданса	39
3.1. Методы и техника эксперимента	39
3.2. Статистические критерии в импедансных измерениях	43
3.3. Лабораторные работы	46
Работа 1. Определение скорости коррозии железа в кислых средах	52
Работа 2. Изучение эффективности ингибиторов кислотной коррозии стали	57
Работа 3. Зависимость защитных свойств оксидной пленки на алюминии от условий анодирования	62
Работа 4. Защита от коррозии антикоррозионными полимерными покрытиями	66
Работа 5. Определение кинетических параметров окислительно-восстановительной реакции на платиновом и пассивном железном электродах	69
3.4. Задачи и упражнения	74
Заключение	84
Список литературы	85
Приложение 1. Техника безопасности при выполнении лабораторных работ	88
Приложение 2. Требования к отчету о лабораторной работе	89

## Список основных обозначений и сокращений

$A$	доля электрохимически активной поверхности электрода
$a$	константа уравнения Тафеля
$b$	константа уравнения Тафеля
$B$	константа уравнения Штерна – Гири
$C$	емкость
$c_0$	объемная концентрация реагента
$C_a$	адсорбционная емкость
$C_{ads}$	адсорбционная псевдоемкость
$C_{dl}$	емкость двойного электрического слоя
$C_f$	емкость слоя продуктов коррозии
$c_{inh}$	концентрация ингибитора
$CNLS$	комплексный нелинейный метод наименьших квадратов (complex non-linear least squares method)
$C_{ox}$	емкость оксидной пленки
$CPE$	элемент постоянной фазы
$c_s$	поверхностная концентрация реагента
$C_c$	емкость покрытия
$D$	коэффициент диффузии
$d$	толщина покрытия
$E$	электродный потенциал
$E_{cor}$	потенциал коррозии
$E_{eq}$	равновесный потенциал
$F$	постоянная Фарадея
$f$	частота переменного тока
$I$	сила тока
$i$	плотность тока
$\vec{i}$	скорость переноса заряда в прямом направлении
$\tilde{i}$	скорость переноса заряда в обратном направлении
$i_0$	плотность тока обмена
$I_C$	ток заряжения двойного слоя
$i_{cor}$	плотность тока коррозии
$I_F$	фарадеевский ток
$I_m$	амплитуда силы тока
$\tilde{I}_m$	комплексная амплитуда тока
$j$	мнимая единица
$L$	индуктивность

$MNLS$	многофункциональный нелинейный метод наименьших квадратов (multi-dependence non-linear least squares method)
$n$	число электронов
$p$	параметр, характеризующий фазовый угол CPE
$P$	защитный эффект
$Q$	численное значение адмиттанса при $\omega = 1$ рад/с
$R$	сопротивление, универсальная газовая постоянная
$R_a$	адсорбционное сопротивление
$R_c$	сопротивление покрытия
$R_{ct}$	сопротивление переноса заряда
$R_{ox}$	сопротивление ионного транспорта через оксидную пленку
$R_p$	поляризационное сопротивление
$R_{p,a}$	поляризационное сопротивление анодной реакции
$R_{p,c}$	поляризационное сопротивление катодной реакции
$R_{por}$	сопротивление раствора в порах
$R_s$	сопротивление раствора
$T$	температура
$t$	время
$U$	электрическое напряжение
$U_m$	амплитуда электрического напряжения
$\tilde{U}_m$	комплексная амплитуда напряжения
$Y$	адмиттанс
$Y'$	действительная составляющая адмиттанса
$Y''$	мнимая составляющая адмиттанса
$Z$	импеданс
$ Z $	модуль импеданса
$Z'$	действительная составляющая импеданса
$Z''$	мнимая составляющая импеданса
$Z_C$	импеданс емкости
$Z_{CPE}$	импеданс элемента постоянной фазы
$Z_d$	диффузионный импеданс
$Z_F$	фарадеевский импеданс
$Z_{F,a}$	фарадеевский импеданс анодной реакции
$Z_{F,c}$	фарадеевский импеданс катодной реакции
$Z_f$	импеданс пленки
$Z_{f/s}$	импеданс границы пленка/раствор
$Z_L$	импеданс индуктивности
$Z_{m/f}$	импеданс границы металл/пленка

$Z_{m/s}$	межфазный импеданс границы металл/электролит
$Z_R$	импеданс сопротивления
$Z_W$	диффузионный импеданс Варбурга
$\alpha$	коэффициент переноса, аргумент комплексного числа $e^{j\alpha}$
$\epsilon$	диэлектрическая постоянная материала покрытия
$\eta$	перенапряжение
$\theta$	степень заполнения поверхности; доля поверхности, покрытой защитной пленкой
$\sigma$	постоянная Варбурга
$\varphi$	фазовый угол
$\varphi_i$	начальная фаза колебаний тока
$\varphi_u$	начальная фаза колебаний напряжения
$\omega$	циклическая (угловая) частота
$\omega_{max}$	циклическая частота, соответствующая максимуму $ Z'' $
ВЧ	высокие частоты
ВЭ	вспомогательный электрод
ДЭС	двойной электрический слой
НЧ	низкие частоты
ПАВ	поверхностно-активное вещество
ПК	поляризационная кривая
РЭ	рабочий электрод
ст.в.э.	стандартный водородный электрод
х.с.э.	хлоридсеребряный электрод сравнения
ЭИС	электрохимическая импедансная спектроскопия
ЭС	электрод сравнения
ЭЭС	эквивалентная электрическая схема

## Введение

Коррозия металлов наносит огромный ущерб практически любой отрасли промышленности. Потери от коррозии складываются из стоимости оборудования, вышедшего из строя по причине коррозионного разрушения, простоя оборудования, его ремонта, средств на защиту от коррозии, безвозвратных потерь самого металла и т. д. Негативное влияние коррозии также связано с существенными затратами на устранение последствий разрушения металлов, серьезными рисками для экологии и безопасности людей. Для защиты металлических сооружений от коррозионного разрушения используются различные методы (легирование металлических материалов, нанесение покрытий, изменение свойств коррозионной среды, электрохимическая защита и др.).

Эффективность методов борьбы с коррозией напрямую зависит от того, насколько полно и достоверно установлены механизм и кинетические закономерности коррозионного процесса, а также влияние различных внутренних и внешних факторов на характер его протекания. Для определения скорости и механизма коррозионного разрушения материалов используются разнообразные электрохимические и неэлектрохимические методы. Среди электрохимических методов изучения коррозионных процессов заметная роль принадлежит электрохимической импедансной спектроскопии (ЭИС). Метод ЭИС основан на определении отклика электрохимической системы на синусоидальное возмущение малой амплитуды (несколько милливольт) в широком диапазоне частот (от  $\sim 10^6$  до  $10^{-4}$  Гц). Отношение возмущения (напряжения, потенциала) к сигналу отклика (току) определяет электрохимический импеданс. Импеданс является комплексной величиной и характеризуется действительной и мнимой составляющими или модулем и разностью фаз между переменными напряжением и током. Эффективность метода связана с его уникальной способностью разделения кинетики различных стадий, составляющих суммарный электрохимический процесс, благодаря тому что релаксация, обусловленная различными элементарными стадиями, проявляется на разных участках частотного диапазона в соответствии с характерными временами этих стадий. Если импеданс измерен в очень широком диапазоне частот, он содержит всю информацию, которую можно собрать о системе с помощью малоамплитудных методов.

ЭИС дает возможность получения детальной информации о поверхностных процессах и объемных свойствах разнообразных систем и явлений. В коррозиологии с помощью этого метода изучаются кинетика и механизм коррозионных процессов, пассивация металлов и формирование на их поверхности слоев малорастворимых продуктов коррозии (солей, оксидов и гидроксидов металлов, их смеси и композиций с компонентами раствора, захваченными в про-



цессе образования твердой фазы, отложений накипи и др.), адсорбционное поведение органических веществ – ингибиторов коррозии. ЭИС используется для исследования и прогнозирования эффективности защитных покрытий, в качестве которых могут выступать лакокрасочные и полимерные пленки, смолы, битумы и т. д. Импедансная спектроскопия является неразрушающим методом и поэтому зарекомендовала себя как надежный метод *in situ* контроля и мониторинга различных видов коррозионных систем и процессов.

В настоящем пособии кратко изложены теоретические основы ЭИС, рассмотрены некоторые приложения метода при анализе различных видов коррозионных систем, описаны методические особенности метода. В практической части пособия приведены задачи и упражнения по теории ЭИС, определению характера и количественных показателей коррозионного процесса из импедансных измерений; представлены лабораторные работы по изучению импеданса коррозионных систем, даны рекомендации к их выполнению.

Пособие предназначено для студентов, обучающихся по программе специалитета 04.05.01 «Фундаментальная и прикладная химия» и направлению подготовки магистратуры 04.04.01 «Химия».

# 1. Основы метода электрохимической импедансной спектроскопии

## 1.1. Основные понятия и термины

В методе измерения импеданса на электрохимическую систему, находящуюся в равновесном или в стационарном состоянии, накладывается синусоидальное напряжение малой амплитуды (несколько мВ) в широком диапазоне частот  $f$  (от  $\sim 10^6$  до  $\sim 10^{-4}$  Гц) и изучается отклик системы на этот сигнал. При наложении синусоидального напряжения малой амплитуды  $U_m$  на электрохимическую систему в ней протекает переменный ток малой амплитуды  $I_m$ , причем в общем случае оба колебания имеют различные фазы  $\varphi_u$  и  $\varphi_i$  (рис. 1.1):

$$U(t) = U_m \sin(\omega t + \varphi_u), \quad (1.1)$$

$$I(t) = I_m \sin(\omega t + \varphi_i), \quad (1.2)$$

где  $\omega$  – циклическая частота переменного тока,  $\omega = 2\pi f$ ,  $t$  – время. Причиной фазового сдвига между напряжением и током является наличие процессов релаксации на границе раздела электрод/электролит при наложении переменного сигнала вследствие конечной скорости массопереноса, адсорбции-десорбции различных частиц и др.

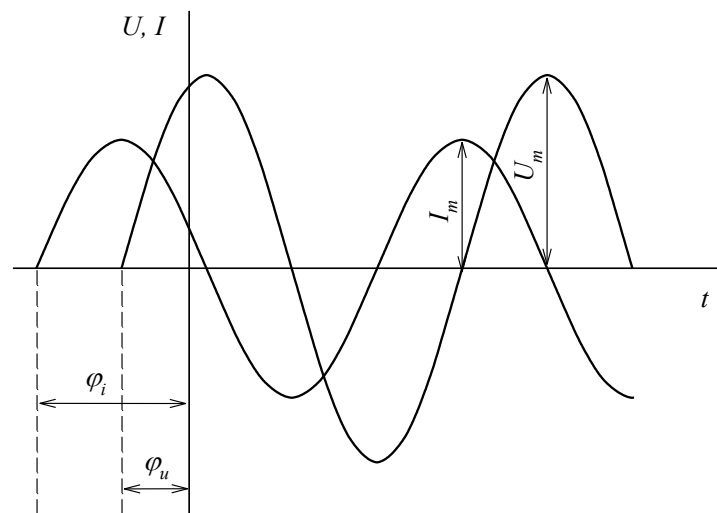


Рис. 1.1. Периодические синусоидальные напряжение и ток

Используя формулу Эйлера:

$$e^{j\alpha} = \cos \alpha + j \sin \alpha \quad (1.3)$$

(здесь  $j = \sqrt{-1}$  – мнимая единица,  $\alpha$  – величина угла между положительным направлением действительной оси комплексной плоскости и единичным вектором  $e^{j\alpha}$ , проведенным из начала координат), синусоидальное напряжение на ячейке и синусоидальный ток можно переписать в виде:

$$U(t) = U_m e^{j(\omega t + \varphi_u)} = \tilde{U}_m \exp(j\omega t), \quad (1.4)$$

$$I(t) = I_m e^{j(\omega t + \varphi_i)} = \tilde{I}_m \exp(j\omega t), \quad (1.5)$$

где  $\tilde{U}_m = U_m \exp(j\varphi_u)$  и  $\tilde{I}_m = I_m \exp(j\varphi_i)$  – комплексные амплитуды напряжения и тока соответственно.

Отношение синусоидального напряжения к синусоидальному току не зависит от амплитуды сигнала (если она достаточно мала) и называется импедансом  $Z$ :

$$Z = \frac{U(t)}{I(t)} = \frac{U_m \exp(j\varphi_u)}{I_m \exp(j\varphi_i)} = \frac{U_m}{I_m} \exp[j(\varphi_u - \varphi_i)] = \frac{U_m}{I_m} \exp(j\varphi) = |Z| \exp(j\varphi), \quad (1.6)$$

где  $\varphi$  – фазовый угол,  $|Z|$  – модуль импеданса.

Импеданс является комплексным сопротивлением и характеризуется двумя величинами – либо модулем импеданса  $|Z|$  и фазовым углом  $\varphi$ , либо действительной  $Z'$  и мнимой  $Z''$  составляющими:

$$Z = Z' + jZ'' = |Z| \exp(j\varphi). \quad (1.7)$$

Связь между компонентами импеданса, представленного двумя формами записи, имеет вид (рис. 1.2):

$$Z' = |Z| \cos \varphi, \quad Z'' = |Z| \sin \varphi; \quad (1.8)$$

$$|Z| = \sqrt{(Z')^2 + (Z'')^2}, \quad \operatorname{tg} \varphi = \frac{Z''}{Z'}, \quad \varphi = \operatorname{arctg} \frac{Z''}{Z'}. \quad (1.9)$$

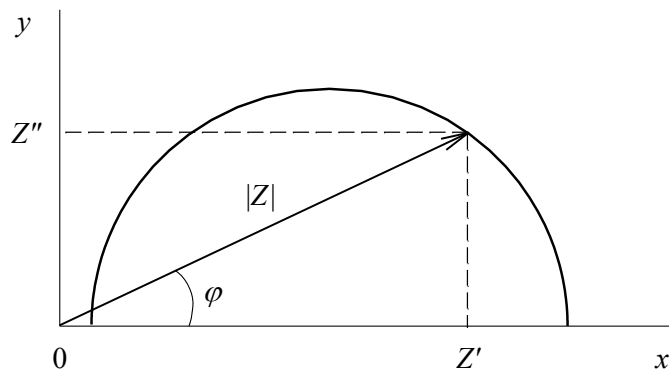


Рис. 1.2. Вектор импеданса

Все величины –  $|Z|$ ,  $\varphi$ ,  $Z'$  и  $Z''$  – зависят от частоты переменного тока. Именно частотная зависимость составляющих импеданса дает достаточно полную информацию об электрохимической системе.

Малая амплитуда сигнала при измерении импеданса необходима для того, чтобы при данном потенциале электрода к нелинейной электрохимической

системе можно было применить линейное приближение. При этом для описания границы раздела металл/раствор можно использовать линейные электрические цепи. Линейная электрическая цепь, которая имеет тот же спектр импеданса, что и исследуемая система (или максимально близкий к нему), называется эквивалентной электрической схемой (ЭЭС) или схемой замещения.

В общем случае переменный ток  $I$ , протекающий через границу электрод/раствор, складывается из двух составляющих – тока заряжения двойного электрического слоя (ДЭС)  $I_C$  и фарадеевского тока  $I_F$ , связанного с протеканием электрохимической реакции:

$$I = I_C + I_F. \quad (1.10)$$

Этому соотношению соответствует параллельное соединение фарадеевского импеданса  $Z_F$  и емкости двойного электрического слоя  $C_{dl}$  (рис. 1.3а; кроме  $Z_F$  и  $C_{dl}$  эквивалентная схема также содержит сопротивление раствора электролита  $R_s$ ).

Фарадеевский импеданс может быть представлен набором элементов (сопротивлений, емкостей и др.), соединенных определенным образом. Природа этих элементов и способ их соединения зависят от механизма электродного процесса. Например, для одностадийной реакции, лимитируемой переносом заряда,  $Z_F$  представляет собой сопротивление переноса заряда  $R_{ct}$  (рис. 1.3б), что следует из линеаризации уравнения Батлера – Фольмера:

$$i = i_0 \left[ \exp\left(\frac{\alpha n F \eta}{RT}\right) - \exp\left(-\frac{(1-\alpha)n F \eta}{RT}\right) \right], \quad (1.11)$$

где  $i_0$  – плотность тока обмена электрохимической реакции,  $\alpha$  – коэффициент переноса,  $\eta$  – перенапряжение ( $\eta = E - E_{eq}$ , где  $E$  – потенциал электрода при данном значении  $i$ ,  $E_{eq}$  – равновесный потенциал),  $n$  – число электронов, участвующих в стадии переноса заряда.

Для реакции, протекающей со смешанным диффузионно-кинетическим контролем, теория дает эквивалентную схему Эршлера – Рэндлса (рис. 1.3в). Здесь  $Z_d$  – диффузионный импеданс, в частном случае (при  $\omega \rightarrow \infty$ ), импеданс Варбурга  $Z_w$ :

$$Z_d = Z_w = \frac{\sigma}{\sqrt{\omega}}(1-j) = \frac{RT}{(nF)^2 c_0 \sqrt{2\omega D}}(1-j), \quad (1.12)$$

где  $c_0$  – концентрация реагента в объеме раствора,  $D$  – коэффициент диффузии реагирующих частиц,  $\sigma$  – постоянная Варбурга.

Двухстадийный процесс с адсорбцией промежуточного вещества отражает ЭЭС на рис. 1.3г или схема с индуктивностью  $L$  (например, рис. 1.3д). В схе-

ме на рис. 1.3г параллельная  $R_{ads}C_{ads}$ -цепь описывает адсорбцию интермедиата на поверхности электрода.

Импеданс идеально поляризуемого электрода в растворе, содержащем поверхностно-активное вещество (ПАВ), моделируется схемой Фрумкина – Мелик-Гайказяна (рис. 1.3е). Емкость  $C_{dl}$  в этой схеме отражает изменение заряда электрода при изменении его потенциала, емкость  $C_a$  – изменение заряда электрода при изменении заполнения поверхности электрода адсорбирующимся веществом, сопротивление  $R_a$  и диффузионный импеданс  $Z_d$  связаны с конечной скоростью процессов адсорбции и диффузии ПАВ.

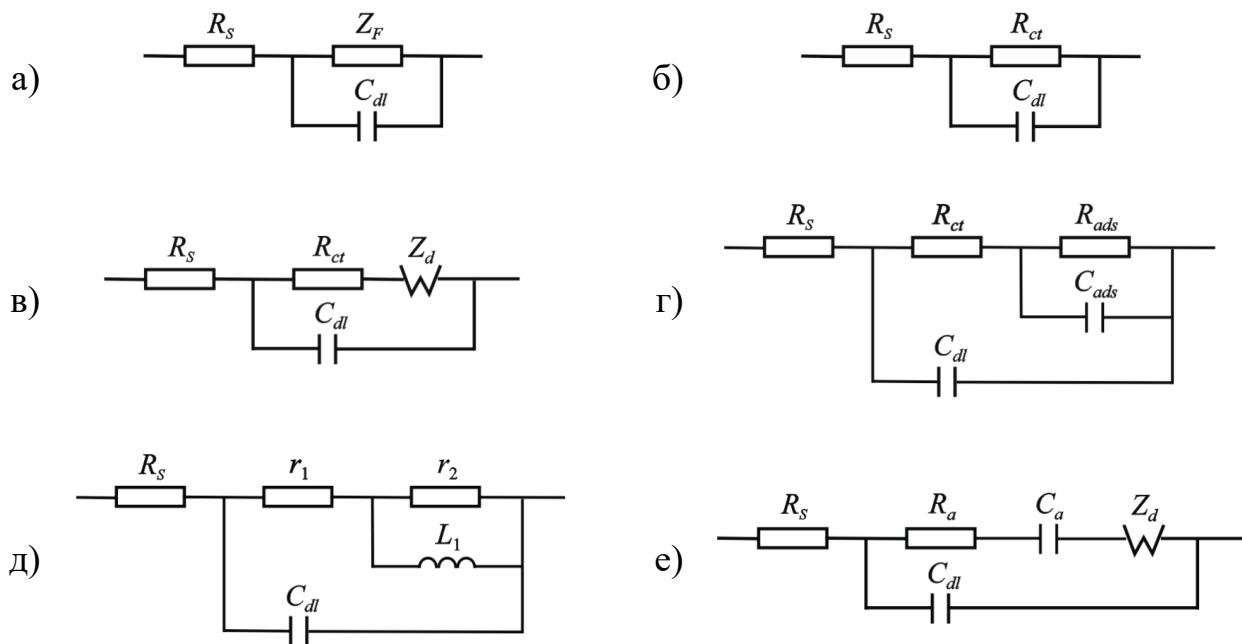


Рис. 1.3. Обобщенная эквивалентная схема (а) и некоторые частные эквивалентные схемы (б-е) для границы раздела металл/раствор

Импеданс элементов эквивалентных схем, приведенных на рис. 1.3, определяется выражениями: импеданс сопротивления  $Z_R = R$ , импеданс емкости  $Z_C = \frac{1}{j\omega C} = -j\frac{1}{\omega C}$ , импеданс индуктивности  $Z_L = j\omega L$ , импеданс Варбурга дается формулой (1.12).

Расчеты импеданса комбинаций элементов в ЭЭС производятся по следующим правилам.

При последовательном соединении элементов эквивалентной схемы складываются их импедансы:

$$Z = Z_1 + Z_2 + Z_3 + \dots \quad (1.13)$$

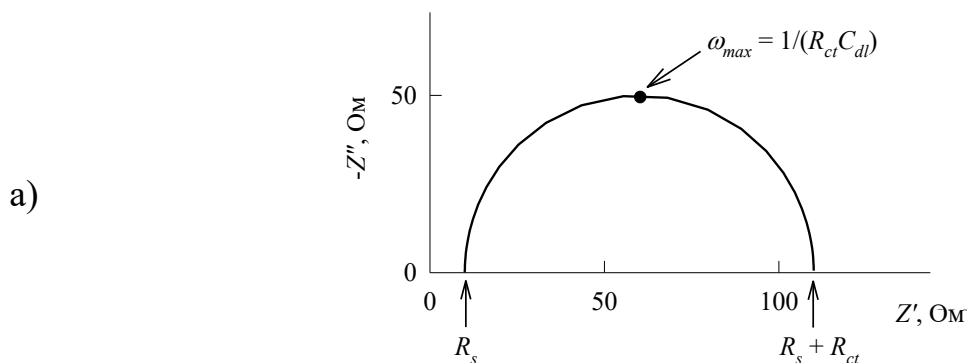
При параллельном соединении складываются адмиттансы  $Y$  (величина, обратная импедансу  $Y = 1/Z = Y' + jY''$ , где  $Y'$  и  $Y''$  – действительная и мнимая составляющие  $Y$ ), а импеданс рассчитывается по соотношению:

$$\frac{1}{Z} = \frac{1}{Z_1} + \frac{1}{Z_2} + \frac{1}{Z_3} + \dots \quad (1.14)$$

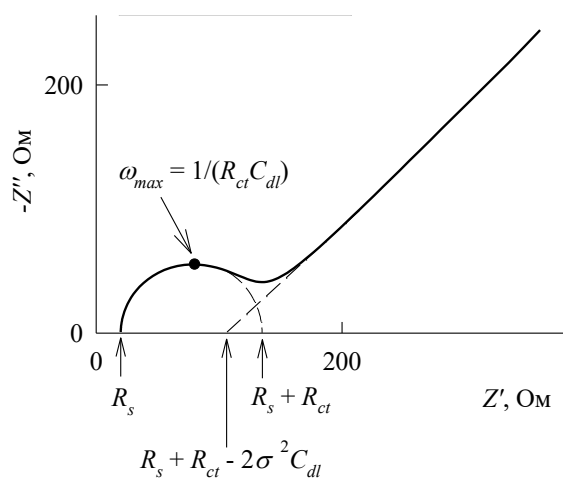
Для каждой эквивалентной схемы из трех и более элементов может быть подобрана другая схема (или другие схемы), состоящая из того же количества элементов того же рода, но отличающаяся от первой типом соединения элементов, причем частотная зависимость составляющих импеданса для них будет совпадать во всем диапазоне частот. Такие эквивалентные схемы называются тождественными. Пересчет одной тождественной схемы в другую производится по равенству  $Z_1 = Z_2$  или  $Y_1 = Y_2$ , где индексы 1 и 2 относятся к рассматриваемым схемам. Если эквивалентные схемы действительно являются тождественными, то в соотношения между их элементами не будет входить частота  $\omega$ .

Результаты измерения импеданса наиболее часто графически представляют в комплексной плоскости, т. е. в координатах  $Z'' - Z'$  (другие названия этой зависимости – график или диаграмма Найквиста, годограф импеданса). Поскольку в электрохимии импеданс преимущественно имеет емкостный характер, т. е.  $Z'' < 0$ , то на графике Найквиста отрицательные значения  $Z''$  чаще всего откладывают вверх от оси  $Z'$ . При построении графика Найквиста необходимо использовать одинаковые масштабы по обеим осям.

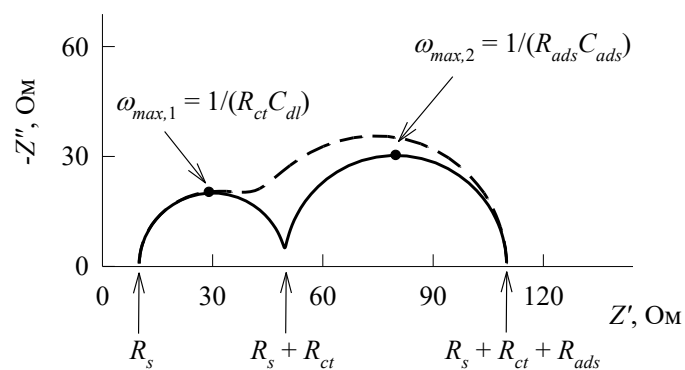
Для приведенных эквивалентных схем  $Z'', Z'$ -зависимости могут иметь вид, как на рис. 1.4. Схеме на рис. 1.3б соответствует спектр импеданса на рис. 1.4а; схеме на рис. 1.3в – спектр на рис. 1.4б; схеме на рис. 1.3г – спектр на рис. 1.4в; схеме на рис. 1.3д – спектр на рис. 1.4г. При изменении соотношения величин элементов, входящих в эквивалентную схему, форма годографа импеданса претерпевает некоторые изменения. Например, на годографе импеданса электрической цепи, приведенной на рис. 1.3г, полуокружности могут быть плохо разделены (рис. 1.4в, пунктир).



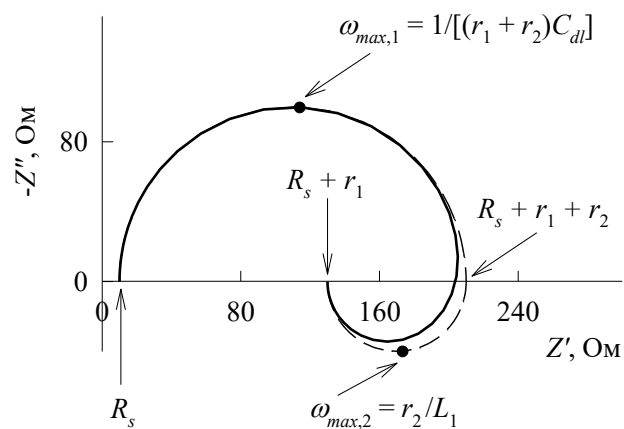
б)



в)



г)



д)

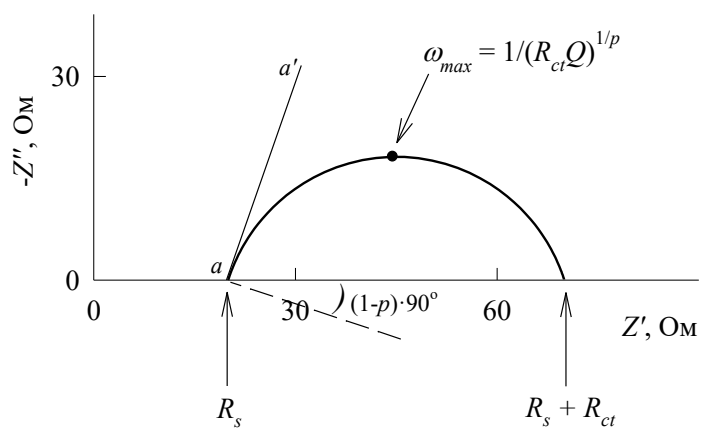


Рис. 1.4. Спектры импеданса эквивалентных схем на рис. 1.3 (пояснения в тексте)

Экспериментальные зависимости годографов импеданса часто имеют вид полуокружности с центром, лежащим ниже оси абсцисс (в области  $Z'' > 0$ ). Для описания такого типа кривых используют частотно-зависимый элемент электрической цепи, называемый элементом постоянной фазы (CPE – constant phase element). Импеданс CPE равен:

$$Z_{CPE} = Q^{-1}(j\omega)^{-p}, \quad (1.15)$$

где  $0 < p < 1$  – параметр, характеризующий фазовый угол CPE,  $Q$  – численное значение адмиттанса при  $\omega = 1$  рад/с. Появление CPE обычно связывают с поверхностной неоднородностью, шероховатостью или фрактальной геометрией, пористостью электродов, а также распределениями тока и потенциала, связанными с геометрией электродов. Для обозначения CPE в эквивалентных схемах используется специальный значок  $\rightarrow \rangle$ . Так, если вместо емкости двойного слоя в эквивалентную схему на рисунке 1.3б включен элемент постоянной фазы, то график импеданса на комплексной плоскости имеет вид полуокружности с центром, смещенным под ось  $Z'$  (рис. 1.4д; на рисунке прямая  $aa'$  – касательная к графику импеданса при  $\omega \rightarrow \infty$ ).

Анализ частотных зависимостей импеданса проводят с помощью графических, графоаналитических и аналитических методов. Определенные выводы о структуре эквивалентной схемы и величинах некоторых из входящих в нее элементов можно получить из годографа импеданса (рис. 1.4). Так, для эквивалентной схемы на рис. 1.3б годограф имеет вид правильной полуокружности (рис. 1.4а) с диаметром, равным  $R_{ct}$ , а частота  $\omega_{max}$ , соответствующая максимуму  $|Z''|$ , равна  $1/(R_{ct}C_{dl})$ . Определив  $R_{ct}$  и  $\omega_{max}$  из годографа импеданса, можно найти величину емкости двойного слоя. Если измерения проводились при равновесном потенциале, то величина  $R_{ct}$  связана с током обмена  $i_0$  реакции соотношением:

$$R_{ct} = \frac{RT}{nFi_0}. \quad (1.16)$$

При значительной постоянно-токовой поляризации, когда  $\vec{i} \gg \vec{i}$ ,  $\vec{i} \approx i$ , величина  $R_{ct}$  равна:

$$R_{ct} = \frac{RT}{\alpha nF} \cdot \frac{1}{i}. \quad (1.17)$$

Из соотношения (1.17) для поляризуемого электрода может быть вычислен коэффициент переноса  $\alpha$ .

Анализируя годограф импеданса, соответствующий эквивалентной схеме на рис. 1.3в, по высокочастотной (ВЧ) полуокружности можно определить  $R_s$ ,  $R_{ct}$  и  $C_{dl}$ , а по величине отрезка, отсекаемого прямой линией на оси абсцисс, –



рассчитать постоянную Варбурга. Если известно число электронов в электродной реакции и концентрация электроактивного вещества, то по выражению для постоянной Варбурга:

$$\sigma = \frac{RT}{(nF)^2 c_0 \sqrt{2D}}, \quad (1.18)$$

может быть определен коэффициент диффузии электроактивного вещества в растворе. Если измерения импеданса проводятся при наложении определенной поляризации постоянным током, то в выражениях (1.12) и (1.18) объемная концентрация  $c_0$  должна быть заменена на среднюю поверхностную концентрацию  $c_s$ .

Аналогичным образом могут быть проанализированы годографы импеданса на рис 1.4в-д. Зная значения элементов эквивалентной схемы, можно рассчитать физические параметры соответствующих им физико-химических процессов и явлений.

Современный анализ результатов импедансной спектроскопии электрохимических систем проводится с помощью пакетов программ для нахождения параметров ЭЭС, обеспечивающих наилучшее согласие между импедансным спектром модели (схемы) и измеренным спектром. В большинстве программ, предназначенных для анализа экспериментальных данных, используется комплексный нелинейный метод наименьших квадратов (complex non-linear least squares method, CNLS), в котором минимизируется сумма квадратов отклонений одновременно для обеих составляющих импеданса – действительной и мнимой – во всем диапазоне частот. Для отыскания минимума применяются различные численные методы, которые являются итерационными; от начальных приближений для параметров методы приводят к минимуму суммы квадратов ошибок и оптимальному набору параметров путем последовательных приближений. Из программ, предназначенных для анализа и обработки импедансных данных, можно отметить ES8, ZView, EIS Spectrum Analyzer, NOVA и др.

Следующий этап после нахождения параметров эквивалентной схемы – анализ зависимости полученных параметров от различных переменных, прежде всего, от потенциала электрода, состава раствора и температуры. Для решения этой задачи введен аналог CNLS – многофункциональный нелинейный метод наименьших квадратов (multi-dependence non-linear least squares method, MNLS). При использовании этого метода теоретические зависимости нескольких величин от общей переменной (например, от потенциала электрода) одновременно подгоняются к соответствующим экспериментальным зависимостям.

## 1.2. Задачи и упражнения

1.1. Определить модуль импеданса  $|Z|$  и фазовый угол  $\varphi$  для элементов эквивалентной схемы:  $R$ ,  $C$  и  $L$ .

Ответ:  $|Z_R| = R$ ,  $\varphi_R = 0$ ;  $|Z_C| = 1/(\omega C)$ ,  $\varphi_C = -\pi/2$ ;  $|Z_L| = \omega L$ ,  $\varphi_L = \pi/2$ .

1.2. Записать выражение для импеданса  $Z$  эквивалентных схем, приведенных на рис. 1.3б-г.

Ответ:  $Z = R_s + \frac{R_{ct}}{1 + j\omega R_{ct} C_{dl}}$ ;  $Z = R_s + \left( j\omega C_{dl} + \left( R_{ct} + \frac{\sigma}{\sqrt{\omega}}(1-j) \right)^{-1} \right)^{-1}$ ;

$$Z = R_s + \left( j\omega C_{dl} + \left( R_{ct} + \frac{R_{ads}}{1 + j\omega R_{ads} C_{ads}} \right)^{-1} \right)^{-1}.$$

1.3. Определить действительную  $Z'$  и мнимую  $Z''$  составляющие импеданса для ЭЭС, состоящей из последовательно соединенных сопротивления  $R$ , емкости  $C$  и импеданса Варбурга  $Z_d$ .

Ответ:  $Z' = R + \frac{\sigma}{\sqrt{\omega}}$ ;  $-Z'' = \frac{1}{\omega C} + \frac{\sigma}{\sqrt{\omega}}$ .

1.4. Для параллельной  $RC$ -цепи определить значения модуля импеданса  $|Z|$ , фазового угла  $\varphi$ , действительной  $Z'$  и мнимой  $Z''$  составляющих импеданса при частоте переменного тока  $\omega$ .

Ответ:  $Z' = \frac{R}{1 + (\omega RC)^2}$ ;  $-Z'' = \frac{\omega R^2 C}{1 + (\omega RC)^2}$ ;  $|Z| = \frac{R}{\sqrt{1 + (\omega RC)^2}}$ ;  $\varphi = \arctg(-\omega RC)$ .

1.5. Импеданс идеально-поляризуемого электрода равен:

$$Z = R_s - \frac{j}{\omega C_{dl}}.$$

Записать выражения для действительной и мнимой частей импеданса, модуля импеданса и фазового угла как функции частоты.

Ответ:  $Z' = R_s$ ;  $-Z'' = \frac{1}{\omega C_{dl}}$ ;  $|Z| = \sqrt{R_s^2 + \frac{1}{(\omega C_{dl})^2}}$ ;  $\varphi = \arctg\left(-\frac{1}{\omega R_s C_{dl}}\right)$ .

1.6. Определить величину модуля импеданса  $|Z|$  и фазового угла  $\varphi$  при частоте переменного тока  $f = 100$  Гц для ЭЭС, приведенной на рис. 1.3б, при следующих значениях параметров:  $R_s = 10$  Ом,  $R_1 = 220$  Ом,  $C_{dl} = 40$  мкФ.

Ответ:  $|Z| = 42,1$  Ом;  $\varphi = -66,2^\circ$ .

1.7. Для параллельной  $RC$ -цепи определить диапазон частот  $f$ , при которых  $|Z''|$  превышает  $Z'$  более чем в 10 раз. Сопротивление  $R$  принять равным 50 Ом, емкость  $C = 20$  мкФ.

Ответ:  $f > 1592,4$  Гц.

1.8. Для эквивалентной схемы, состоящей из последовательно соединенных сопротивления  $R_s$  и емкости  $C_{dl}$ , рассчитать значение частоты переменного тока  $f$ , при котором выполняется равенство  $Z' = |Z''|$ . Элементы цепи равны:  $R_s = 9,2$  Ом;  $C_{dl} = 50,5$  мкФ.

Ответ:  $f = 342,7$  Гц.

1.9. Для годографа импеданса, приведенного на рис. 1.4д, определить значение параметра  $p$ .

Ответ:  $p = 0,8$ .

1.10. Известно, что поведение некоторой системы описывается ЭЭС, состоящей из параллельно подключенных импеданса Варбурга и двойнослойной емкости. Определены значения постоянной Варбурга и емкости двойного слоя, равные  $9,8 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1/2}$  и  $120,5 \text{ мкФ/см}^2$  соответственно. Установить, при какой частоте величина переменного тока через емкость двойного слоя составит 10% от значения фарадеевского тока.

Ответ:  $f = 570,9$  Гц.

1.11. Для эквивалентной схемы на рис. 1.3б вычислить максимальное значение  $|\varphi|_{max}$ , регистрируемое в импедансных измерениях, если параметры схемы  $R_{ct}$  и  $C_{dl}$  равны  $100 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$  и  $20 \text{ мкФ/см}^2$  соответственно; сопротивление  $R_s$  принимает значения: 1) 10; 2) 50; 3)  $100 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$ . Определить значение частоты переменного тока  $f$ , при котором достигается  $|\varphi|_{max}$ .

Ответ: 1)  $|\varphi|_{max} = 56,5^\circ$ ;  $f = 264,1$  Гц; 2)  $|\varphi|_{max} = 30^\circ$ ;  $f = 137,9$  Гц; 3)  $|\varphi|_{max} = 19,5^\circ$ ;  $f = 112,6$  Гц.

1.12. Построить годограф фарадеевского импеданса для эквивалентной схемы на рис. 1.3в при следующих значениях элементов:  $R_{ct} = 120,6$  Ом;  $\sigma = 44,9 \text{ Ом} \cdot \text{с}^{-1/2}$ .

1.13. Для последовательной RCPE-цепи построить график Найквиста в диапазоне частот  $f$  от 20 кГц до 10 Гц, если сопротивление  $R$  составляет  $10 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$ , параметры  $Q$  и  $p$  элемента CPE равны  $80 \text{ мкФ} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-p}$  и 1,0; 0,9; 0,8 соответственно.

1.14. Предложить ЭЭС для идеально поляризуемого электрода в растворе, содержащем ПАВ, для случаев, когда адсорбция протекает: 1) со смешанным диффузионно-кинетическим контролем; 2) с диффузионным контролем; 3) с кинетическим контролем.

1.15. Доказать, что ЭЭС, приведенные на рис. 1.3г и 1.3д, являются тождественными. Найти соотношения между параметрами схем.

Ответ:  $r_1 = R_{ct} + R_{ads}$ ;  $r_2 = -R_{ads}$ ;  $L_1 = -C_{ads} R_{ads}^2$ .

1.16. Для эквивалентной схемы на рис. 1.3г предложить не менее трех тождественных схем.

1.17. Для электрохимической системы при равновесном потенциале зарегистрирован спектр импеданса, имеющий вид как на рис. 1.4а. Координаты точек пересечения полуокружности с осью  $Z'$  при  $\omega \rightarrow \infty$  и  $\omega \rightarrow 0$  составляют (5,2; 0) и (62,8; 0) соответственно; максимальное значение  $|Z''|$  для полуокружности достигается при частоте  $f = 109,6$  Гц. Единицы измерения  $Z'$  и  $Z''$  приведены в Ом·см<sup>2</sup>. Рассчитать плотность тока обмена  $i_0$  реакции (при  $n = 2$  и  $T = 298$  К) и емкость двойного слоя  $C_{dl}$ .

Ответ:  $i_0 = 2,23 \cdot 10^{-4}$  А/см<sup>2</sup>;  $C_{dl} = 25,2$  мкФ/см<sup>2</sup>.

1.18. При анодном растворении серебра при плотности тока  $3,9 \cdot 10^{-3}$  А/см<sup>2</sup> на комплексной  $Z$ -плоскости зарегистрирована емкостная полуокружность с центром на оси  $Z'$ . Координаты центра полуокружности равны (9,6; 0); радиус полуокружности составляет 7,5; максимальное значение  $|Z''|$  для полуокружности достигается при частоте  $f = 340,6$  Гц. Единицы измерения  $Z'$  и  $Z''$  приведены в Ом·см<sup>2</sup>, температура  $T = 298$  К. Определить сопротивление электролита  $R_s$ , сопротивление переноса заряда  $R_{ct}$ , емкость двойного слоя  $C_{dl}$ , коэффициент переноса  $\alpha$ .

Ответ:  $R_s = 2,1$  Ом·см<sup>2</sup>;  $R_{ct} = 15,0$  Ом·см<sup>2</sup>;  $C_{dl} = 31,2$  мкФ/см<sup>2</sup>;  $\alpha = 0,44$ .

1.19. Фарадеевский импеданс реакции восстановления кислорода при коррозии Fe-электрода в растворе 3% NaCl удовлетворительно описывается эквивалентной схемой, состоящей из последовательно соединенных сопротивления переноса заряда  $R_{ct}$  и диффузионного импеданса Варбурга  $Z_d$ . Определить величины  $R_{ct}$  и  $\sigma$ , если известна зависимость действительной и мнимой составляющих импеданса от частоты переменного тока  $\omega$ :  $Z' = 20,3 + \frac{44,9}{\sqrt{\omega}}$ ;  $Z'' = -\frac{44,9}{\sqrt{\omega}}$ . Единицы измерения  $Z'$  и  $Z''$  приведены в Ом.

Ответ:  $R_{ct} = 20,3$  Ом;  $\sigma = 44,9$  Ом·с<sup>-1/2</sup>.

1.20. Известно, что годограф импеданса для Fe-электрода после длительной экспозиции в растворе 0,5 М Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в условиях естественной аэрации имеет вид как на рис 1.4б. Определить постоянную Варбурга  $\sigma$ , если координаты точки пересечения полуокружности с осью  $Z'$  при низких частотах (НЧ) составляют (240,6; 0), а координаты точки пересечения НЧ-прямой с осью  $Z'$  – (182,5; 0). Единицы измерения  $Z'$  и  $Z''$  приведены в Ом. Емкость двойного слоя принять равной 40 мкФ.

Ответ:  $\sigma = 852,2$  Ом·с<sup>-1/2</sup>.

## 2. Импеданс коррозионных систем

### 2.1. Импеданс электрода при потенциале коррозии

При исследовании коррозионных систем методом ЭИС синусоидальный сигнал накладывается на электрод при потенциале коррозии  $E_{cor}$ . На корродирующем электроде одновременно протекают не менее одной анодной парциальной реакции и не менее одной катодной парциальной реакции. При этом сумма анодных токов по величине равна сумме катодных токов. Общий вид эквивалентной схемы для корродирующего электрода представлен на рис. 2.1.

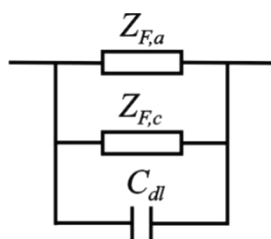


Рис. 2.1. Общий вид эквивалентной схемы электрода при потенциале коррозии

В этой схеме:  $Z_{F,a}$  и  $Z_{F,c}$  – фарадеевские импедансы анодной и катодной реакций при  $E_{cor}$ ,  $C_{dl}$  – емкость ДЭС на электроде при  $E_{cor}$ . Импедансы  $Z_{F,a}$  и  $Z_{F,c}$  могут содержать разные элементы.

В основе теоретического анализа импеданса  $Z$  корродирующих электродов лежит соотношение:

$$\frac{1}{Z} = \frac{1}{Z_{F,a}} + \frac{1}{Z_{F,c}} + j\omega C_{dl}. \quad (2.1)$$

В этом уравнении содержится предположение о выполнении принципа суперпозиции параллельных реакций, согласно которому каждая реакция дает независимый вклад в общий фарадеевский процесс. Кроме того, уравнение (2.1) соответствует независимому протеканию фарадеевских реакций и процесса заряжения двойного слоя. Следует отметить, что сложные многостадийные анодные и катодные реакции с участием промежуточных адсорбированных частиц связаны конкуренцией этих частиц за поверхностные места.

Для описания спектров импеданса металлов при коррозионном потенциале могут быть использованы ЭЭС, приведенные на рис. 2.2. Схемы отличаются природой и типом соединения элементов, что определяется характером и условиями протекания коррозии. Эквивалентная схема коррозионного процесса может значительно усложняться при необходимости учета процессов транспорта реагентов, скорости их адсорбции на электроде, наличия барьерных и пористых

оксидных слоев на поверхности металла, стадийности протекания реакции растворения металла и других явлений.

Схема на рис. 2.2а соответствует коррозионному процессу с активационным контролем одностадийных анодной и катодной парциальных реакций. В этой схеме сопротивление  $R_1$  определяется выражением (также в схемах на рис. 2.2г и 2.2д):

$$R_1 = \frac{R_{p,a} R_{p,c}}{R_{p,a} + R_{p,c}}, \quad (2.2)$$

где  $R_{p,a}$  – сопротивление, моделирующее анодный процесс,  $R_{p,c}$  – сопротивление, моделирующее катодный процесс. Двухстадийным или более сложным процессам с участием интермедиата, например реакциям растворения металла и выделения водорода, в ряде случаев (при очень высоких или очень низких заполнениях интермедиатом) с хорошим приближением может отвечать фарадеевский импеданс из одного активного сопротивления, т. е. в этих условиях также будет выполняться схема на рис. 2.2а.

Схема на рис. 2.2б может быть использована для моделирования коррозионного процесса в нейтральных или слабокислых средах. Данная схема предполагает, что на электроде параллельно протекают анодная реакция ионизации металла и катодная реакция восстановления кислорода, поэтому она содержит две параллельные ветви в фарадеевском импедансе. Катодная реакция описывается последовательным соединением сопротивления  $R_{cat}$  и диффузионного импеданса  $Z_d$ , т. е. модель отражает катодный процесс со смешанным диффузионно-кинетическим контролем. Анодная реакция в первом приближении моделируется сопротивлением  $R_{p,a}$ .

Эквивалентная схема на рис. 2.2в отличается от схемы на рис. 2.2б наличием дополнительных элементов  $R_{ads,a}$  и  $C_{ads,a}$ , связанных с анодной парциальной реакцией. Элементы  $R_{p,a}$ ,  $R_{ads,a}$  и  $C_{ads,a}$  описывают двухстадийный электродный процесс с адсорбцией промежуточного соединения на электродной поверхности; анодный процесс такого типа более вероятен на железе и сталях, чем одностадийный процесс, моделируемый сопротивлением  $R_{p,a}$  в эквивалентной схеме на рис. 2.2б.

Если коррозионный процесс протекает с водородной деполяризацией, то с учетом стадийного протекания реакции выделения водорода при отсутствии диффузионных ограничений по ионам водорода эквивалентная схема может иметь вид как на рис. 2.2г, где  $R_{ads,c}$  и  $C_{ads,c}$  связаны с катодной парциальной реакцией.

Схема на рис. 2.2д может быть использована для моделирования адсорбции поверхностно-активных органических веществ или ионов на поверхности электрода при одностадийном кинетическом переносе заряда в анодной и ка-

тодной реакциях. Последовательная  $R_a C_a Z_d$ -цепь в этой схеме применяется при смешанном контроле процесса адсорбции; при кинетическом или адсорбционном контроле схема упрощается.

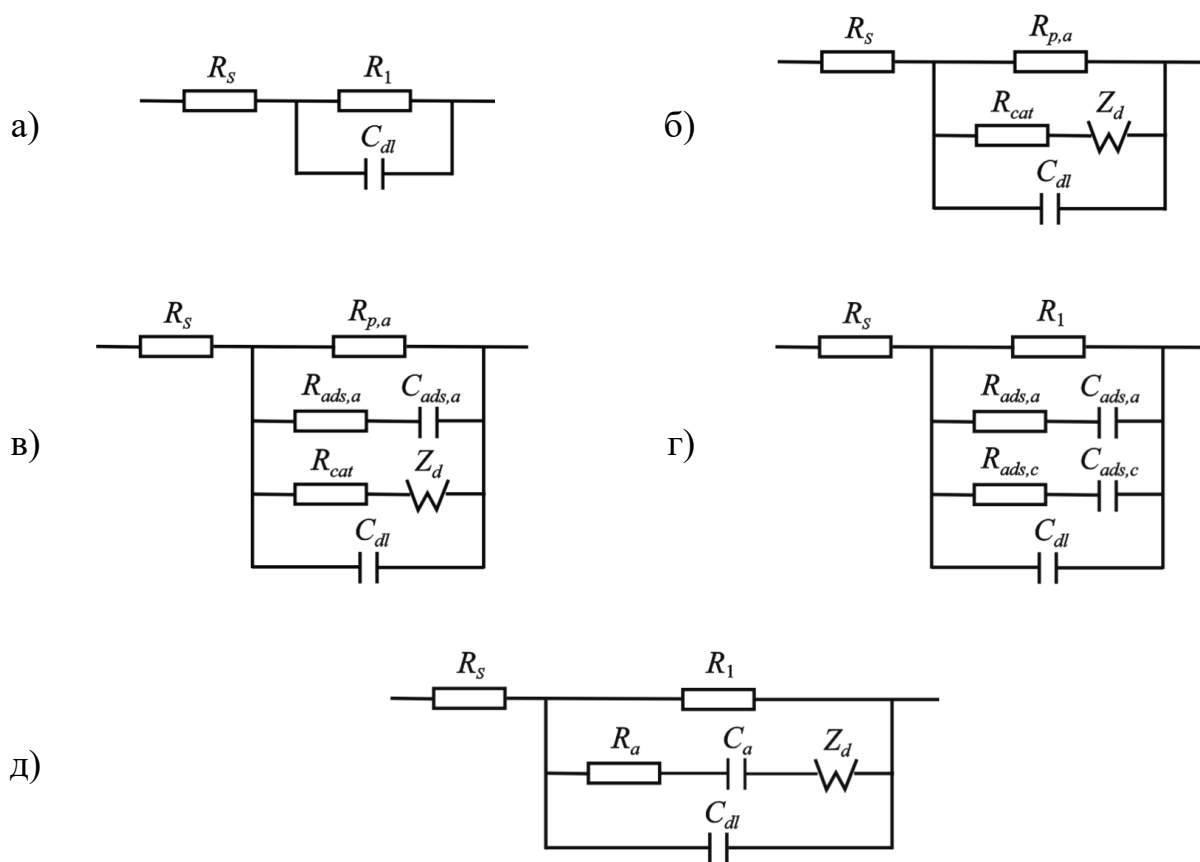


Рис. 2.2. Эквивалентные схемы для электродов при потенциале коррозии

Эквивалентные схемы на рис. 2.2 не учитывают явно образование на электродной поверхности слоя нерастворимых продуктов коррозии (мало-растворимых в водных средах солей, оксидов и гидроксидов металлов, их смеси и композиций с компонентами раствора, захваченными в процессе образования твердой фазы, отложений накипи и др.). Заключение о присутствии такой пленки на корродирующей поверхности может быть сделано лишь косвенно на основании значений элементов этих схем и их зависимости от различных факторов. В то же время образующийся слой продуктов коррозии в значительной степени определяет скорость и характер взаимодействия металла с коррозионной средой.

На рис. 2.3а приведена эквивалентная схема для электрода, покрытого пористым слоем продуктов коррозии; коррозионный процесс происходит на непокрытых участках поверхности в конце поры (рис. 2.3б). Здесь  $R_s$  – сопротивление раствора за пределами пленки продуктов коррозии,  $R_{por}$  – сопро-

тивление раствора в порах (состав и концентрация раствора в порах могут значительно отличаться от этих параметров в объеме раствора),  $C_f$  – емкость слоя продуктов коррозии,  $Z_{m/s}$  – межфазный импеданс границы металл/электролит на дне пор. Конкретный вид импеданса  $Z_{m/s}$  зависит от природы коррозионных процессов на данном металле в данной среде (см. схемы на рис. 1.3 и 2.2).

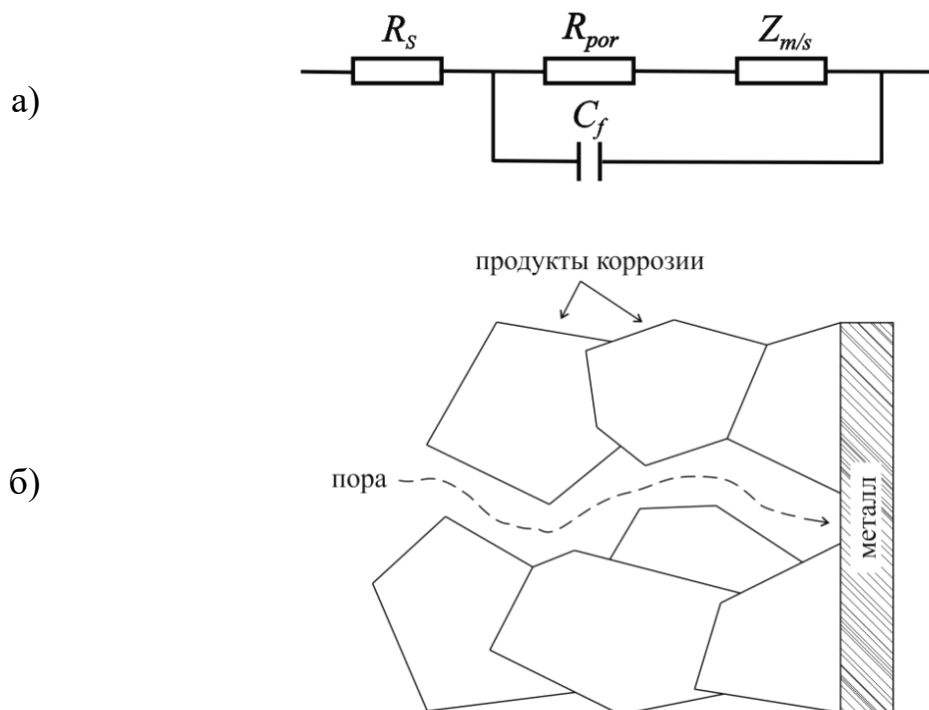


Рис. 2.3. Эквивалентная схема (а) и схема сечения (б) для электрода, покрытого пористым слоем продуктов коррозии

В коррозионных системах солевая пленка может покрывать электрод, на поверхности которого сформирован пористый оксидный слой. Если накладываются два разных слоя, эквивалентная схема может иметь вид как на рис. 2.4а с дополнительной  $RC$ -цепью, учитывающей влияние второго пористого слоя. В этой схеме сопротивление и емкость с обозначениями « $por,o$ » и « $f,o$ » соответствуют внешнему пористому слою, с обозначениями « $por,i$ » и « $f,i$ » – внутреннему пористому слою. Схема справедлива для систем с внешним пористым слоем, который заметно толще внутреннего слоя, имеющего относительно мало пор (рис. 2.4б).



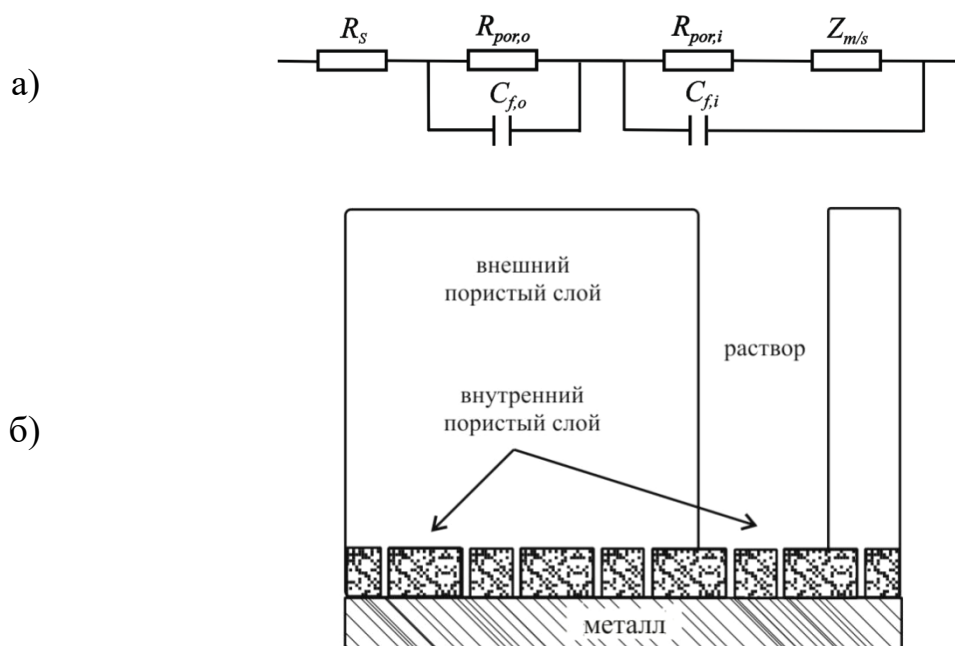


Рис. 2.4. Эквивалентная схема (а) и схема сечения (б) для электрода, покрытого двумя пористыми слоями продуктов коррозии

Если на поверхности электрода присутствует защитная (барьерная) оксидная пленка, то импеданс системы металл/пленка/раствор определяется тремя слагаемыми (без учета сопротивления раствора):

$$Z = Z_{m/f} + Z_f + Z_{f/s}, \quad (2.3)$$

где  $Z_{m/f}$ ,  $Z_f$  и  $Z_{f/s}$  – импеданс границы металл/пленка, импеданс пленки и импеданс границы пленка/раствор соответственно. Импеданс границы металл/оксидная пленка в большинстве случаев отвечает малому по величине сопротивлению и объединяется с сопротивлением раствора в одно сопротивление. Перенос заряда через оксидную пленку осуществляется за счет транспорта электронов, электронных дырок, катионных и анионных вакансий, междоузельных катионов и компонентов электролита. Таким образом, импеданс барьерной пленки может включать элементы, описывающие диффузию точечных дефектов или миграцию ионов внутри пленки. При низкой концентрации подвижных зарядов в пленке импеданс  $Z_f$  будет отвечать параллельному соединению емкости и сопротивления оксидного слоя. Импеданс границы раздела оксид/раствор, когда время релаксации поверхностного избытка катионов и анионов мало, моделируется параллельным соединением сопротивления переноса заряда и емкости ДЭС на этой границе. Эквивалентная схема для электрода с барьерной оксидной пленкой может иметь вид как на рис. 2.5а, в которой  $R_{ox}$  и  $C_{ox}$  – сопротивление ионного транспорта через оксидную пленку и емкость оксидной пленки,  $R_{ct}$  и  $C_{dl}$  – сопротивление переноса заряда и емкость ДЭС на границе оксид/раствор.

В коррозионно-активной среде барьерная оксидная пленка может частично разрушаться за счет взаимодействия с компонентами среды. Процесс начинается на границе оксид/электролит и распространяется вглубь пленки. Защитная пленка приобретает сложное строение. Для описания поведения электрода, на поверхности которого присутствует двухслойная пассивирующая пленка, состоящая из внутреннего барьерного и внешнего пористого слоев (рис. 2.5б), в общем случае может быть использована схема на рис. 2.5в.

При местном разрушении оксидной пленки, распространяющимся на относительно большие площади с формированием открытых участков металлической поверхности, эквивалентная схема границы электрод/электролит может иметь вид как на рис. 2.5г. Согласно этой схеме, на поверхности электрода присутствуют островки оксидной фазы, которые вносят определенный вклад в общий импеданс системы.

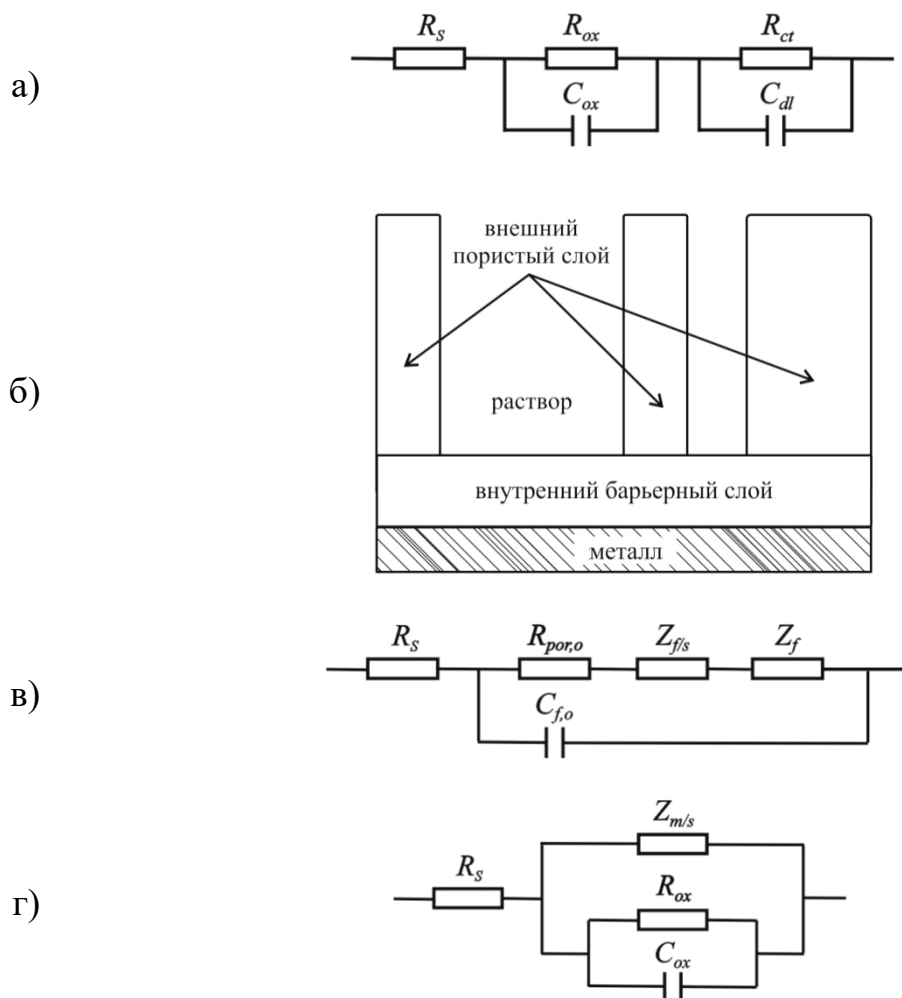


Рис. 2.5. Эквивалентные схемы для электрода с барьерной оксидной пленкой (а), с двухслойной оксидной пленкой, состоящей из внутреннего барьерного и внешнего пористого слоев (в), и с островками оксидной пленки на поверхности (г); (б) – схема сечения системы для схемы (в)

Более точное описание экспериментальных спектров импеданса коррозионных систем с помощью схем на рис. 2.1–2.5 может быть достигнуто при замене двойнослойной емкости и емкости пассивирующей пленки на элемент постоянной фазы CPE, который учитывает неоднородность электродной поверхности и пленки.

## 2.2. Определение скорости коррозии из импедансных данных

При определении скорости коррозии из импедансных данных измеряют поляризационное сопротивление  $R_p$ , из которого по соотношению Штерна – Гири рассчитывают плотность тока коррозии:

$$i_{cor} = \frac{B}{R_p}, \quad (2.4)$$

при условии, что тафелевские константы  $b_a$  и  $b_c$  известны. В уравнении (2.4) величина  $B$  – константа Штерна – Гири, равная

$$B = \frac{b_a b_c}{2,3(b_a + b_c)}. \quad (2.5)$$

Поляризационное сопротивление определяется как НЧ-предел импеданса, исправленный на сопротивление раствора:

$$R_p = |Z(j\omega)|_{\omega \rightarrow 0} - |Z(j\omega)|_{\omega \rightarrow \infty} = Z'(j\omega)|_{\omega \rightarrow 0} - Z'(j\omega)|_{\omega \rightarrow \infty}. \quad (2.6)$$

В сравнительно простых коррозионных системах, в которых процессы контролируются переносом заряда, плотность тока коррозии однозначно связана с поляризационным сопротивлением  $R_p$ . В этом случае  $Z_{F,a}$  и  $Z_{F,c}$  выражаются сопротивлениями и фарадеевский импеданс  $Z_F$  не зависит от частоты. В общем случае, частотная зависимость  $Z_F$  может возникнуть в предположении, что парциальный анодный ток и (или) парциальный катодный ток зависят не только от потенциала электрода, но еще от одного или более параметров, каждый из которых не мгновенно следует за изменением потенциала.

НЧ-предел импеданса часто не может быть точно измерен даже при использовании весьма низких частот. Даже постоянно-токовые измерения могут дать ошибочные значения  $R_p$  и  $i_{cor}$ . В таких случаях при отсутствии диффузионных ограничений можно определить  $R_p$  с использованием регрессии к уравнению полуокружности, или из эквивалентной схемы, наиболее точно соответствующей моделируемой системе.

Скорость коррозии в системах со стадиями, контролируемые массопереносом, не может быть определена только при рассмотрении НЧ-предела. В этих условиях необходимо провести количественный анализ спектра импеданса во всем диапазоне частот с использованием CNLS, чтобы получить  $R_{p,a}$  и  $i_{cor}$ .

Значения  $R_{p,a}$  в схемах на рис. 2.2, найденные при анализе импедансных данных, непосредственно связаны со скоростью  $i_a$  анодного растворения металла. По этим значениям можно оценить скорость коррозии, используя уравнение Фольмера для контролируемого переносом заряда анодного процесса:

$$i_a = \frac{b_a}{2,3} \frac{1}{R_{p,a}}. \quad (2.7)$$

В таблице 2.1 приведены соотношения между током коррозии и поляризационным сопротивлением или сопротивлением переноса заряда для некоторых случаев.

Таблица 2.1.

**Теоретические соотношения между током коррозии и поляризационным сопротивлением или сопротивлением переноса заряда**

Контроль скорости парциальных реакций		Связь с током коррозии $I_{cor}$	
анодной реакции	катодной реакции	поляризационного сопротивления $R_p$	сопротивления переноса заряда $R_{ct}$
Одностадийный тафелевский перенос электрона	Одностадийный тафелевский перенос электрона	$\frac{b_a b_c}{2,3(b_a + b_c)I_{cor}}$	$\frac{b_a b_c}{2,3(b_a + b_c)I_{cor}}$
Одностадийный тафелевский перенос электрона	Диффузионный контроль	$\frac{b_a}{2,3I_{cor}}$	$\frac{b_a b_c}{2,3(b_a + b_c)I_{cor}}$
Одностадийный тафелевский перенос электрона	Смешанный контроль	Сложное уравнение, зависит от степени контроля диффузией	$\frac{b_a b_c}{2,3(b_a + b_c)I_{cor}}$
$n_a$ необратимых последовательных стадий (тафелевские коэффициенты $b_{a,i}$ )	$n_c$ необратимых последовательных стадий (тафелевские коэффициенты $b_{c,i}$ )	Сложное уравнение, зависит от набора констант скорости	$\frac{1}{2,3 \left( \frac{1}{n_a} \sum_{i=1}^{n_a} \frac{1}{b_{a,i}} + \frac{1}{n_c} \sum_{j=1}^{n_c} \frac{1}{b_{c,j}} \right)} I_{cor}$
Пассивное растворение	Необратимый перенос заряда на пассивной поверхности	$\frac{b_c}{2,3I_{cor}}$	Сложное уравнение, зависит от кинетики растворения и пассивации

### 2.3. Исследование ингибиторов коррозии методом импедансной спектроскопии

Обычно при увеличении концентрации ингибитора величина импеданса возрастает, что соответствует уменьшению скорости коррозии. Исследование ингибиторов коррозии методом ЭИС позволяет определить их защитное действие  $P$ :

$$P = \frac{R_p - R_p^0}{R_p} \cdot 100\%, \quad (2.8)$$

где  $R_p^0$  и  $R_p$  – поляризационное сопротивление в растворе без ингибитора и с ингибитором соответственно.

Поскольку величина коэффициента  $B$  в уравнении (2.4) при переходе от неингибированного раствора к ингибированному раствору в общем случае может измениться, соотношение (2.8) следовало бы записать в виде:

$$P = \frac{B_0 / R_p^0 - B / R_p}{B_0 / R_p^0} \cdot 100\% = \frac{R_p / B - R_p^0 / B_0}{R_p / B} \cdot 100\% = 1 - \frac{R_p^0}{R_p} \frac{B}{B_0} \cdot 100\%, \quad (2.9)$$

где  $B_0$  и  $B$  – коэффициенты в уравнении (2.4) для раствора без ингибитора и с ингибитором соответственно.

Импедансные измерения позволяют изучать не только электрохимическую кинетику, но и свойства ДЭС по величине  $C_{dl}$ . Измерение  $C_{dl}$  получило широкое распространение при исследовании адсорбции органических поверхностно-активных веществ на электродах, например, ингибиторов коррозии. Степень заполнения  $\theta$  поверхности электрода адсорбированным ПАВ определяют по формуле:

$$\theta = \frac{C_{dl,0} - C_{dl}}{C_{dl,0} - C_{dl,1}}, \quad (2.10)$$

где  $C_{dl,0}$ ,  $C_{dl}$  и  $C_{dl,1}$  – емкость ДЭС в фоновом растворе, при данной концентрации  $c_{inh}$  ингибитора и при предельном заполнении поверхности молекулами ингибитора соответственно. Величина  $C_{dl,1}$  определяется экстраполяцией зависимости  $1/C_{dl}$  от  $1/c_{inh}$  до  $1/c_{inh} = 0$ .

Значения  $C_{dl,0}$  и  $C_{dl}$  можно определить при анализе частотных зависимостей импеданса, если известна определенная модель (ЭЭС) границы раздела металл/раствор. Возможен и упрощенный подход, основанный на измерении импеданса при одной частоте. С ростом частоты измеренная емкость  $C$  стремится к  $C_{dl}$  и с хорошим приближением  $C_{dl} \approx C$  при  $f \geq 10$  кГц (например, для таких систем, как Fe и Ni в растворах серной и хлороводородной кислот). По изотермам адсорбции  $\theta = f(c_{inh})$  делаются выводы о характере адсорбции, взаимодействии частиц на поверхности электрода и др.

## 2.4. Импеданс защитных органических покрытий

Органические покрытия (лакокрасочные, полимерные) широко применяются для защиты металлов от коррозии. Поскольку такие покрытия обладают весьма большим электрическим сопротивлением, сложно исследовать их поведение в коррозионных средах с помощью постоянно-токовых электрохимических методов. Импедансная спектроскопия – один из немногих электрохимических методов, который дает надежную информацию о поведении металлических материалов с органическими покрытиями в растворах электролитов.

Электрохимический импеданс металла с бездефектным покрытием  $Z_c$  ведет себя как импеданс емкости:

$$Z_c = \frac{1}{j\omega C_c}, \quad (2.11)$$

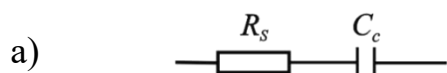
где  $C_c$  – емкость покрытия, равная

$$C_c = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon}{d}, \quad (2.12)$$

где  $\varepsilon$  – диэлектрическая постоянная материала покрытия,  $\varepsilon_0$  – электрическая постоянная ( $\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$  Ф/м),  $d$  – толщина покрытия. Для моделирования поведения металлического электрода с бездефектным покрытием может быть использована эквивалентная схема, состоящая из последовательно соединенных сопротивления электролита  $R_s$  и емкости покрытия  $C_c$  (рис. 2.6а). Этой эквивалентной схеме на графике комплексной  $Z$ -плоскости соответствует вертикальная прямая, расположенная в емкостной полуплоскости.

Реальные покрытия в растворах редко ведут себя идеально; они имеют дефекты и области с низкой степенью адгезии к металлу. Эквивалентная схема для металла с реальным покрытием в отсутствие коррозии показана на рис. 2.6б, в которой параллельно емкости  $C_c$  включено сопротивление покрытия  $R_c$ ; схема также содержит емкость диффузного слоя  $C_{dl}$  на границе металл/покрытие (содержащее ионы).

На рис. 2.6в приведена схема, моделирующая поведение электрода с двухслойным бездефектным покрытием (величиной  $C_{dl}$  в этом случае можно пренебречь).



б) 

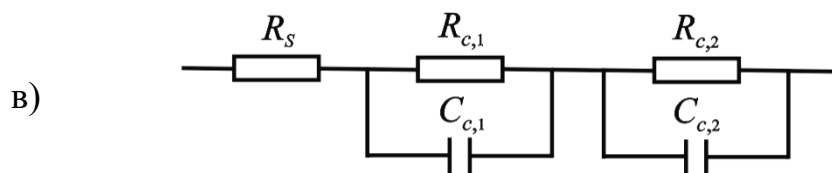


Рис. 2.6. Эквивалентные схемы металла с бездефектным покрытием (а), реальным покрытием в отсутствие коррозии (б) и двухслойным бездефектным покрытием (в) в растворе электролита при  $E_{cor}$

При воздействии коррозионной среды на систему металл/покрытие дефекты покрытия создают пути ионной проводимости, которые могут проникать до металлической подложки. Сопротивление этих путей снижается при увеличении времени выдержки. Можно выделить следующие стадии разрушения покрытия: проникновение кислорода и растворителя, транспорт катионов и анионов, образование катодных и анодных участков, протекание электрохимических реакций, блистеринг (вздутие, пузырение покрытия), образование ржавчины, отслаивание покрытия. Для некоторых стадий разрушения покрытия спектры импеданса схематично представлены на рис. 2.7. График Найквиста на рис. 2.7а отвечает исходному покрытию. Здесь график имеет вид не вертикальной прямой, как для емкости (уравнение (2.11)), а наклонной прямой, как для СРЕ, что часто наблюдается на практике. Возникновение путей ионной проводимости в покрытии при экспозиции в коррозионной среде ведет к появлению дуги в ВЧ-области спектра импеданса (рис. 2.7б). Диаметр этой дуги численно равен сопротивлению электролита в порах покрытия. При дальнейшем проникновении раствора становится возможным его контакт с металлом подложки. На поверхности подложки на дне пор начинается коррозия. На графике Найквиста ей соответствует вторая емкостная дуга (рис. 2.7в), диаметр которой равен величине сопротивления переноса заряда. Развитие коррозии может вызвать блокирование пор нерастворимыми продуктами коррозии. При этом затрудняется доступ реагентов к поверхности металла, и процесс коррозии протекает с диффузионными ограничениями. В результате на графике Найквиста в области наиболее низких частот появляется участок, соответствующий процессам массопереноса (рис. 2.7г); на графике показана только его начальная прямолинейная часть, характерная для импеданса Варбурга.

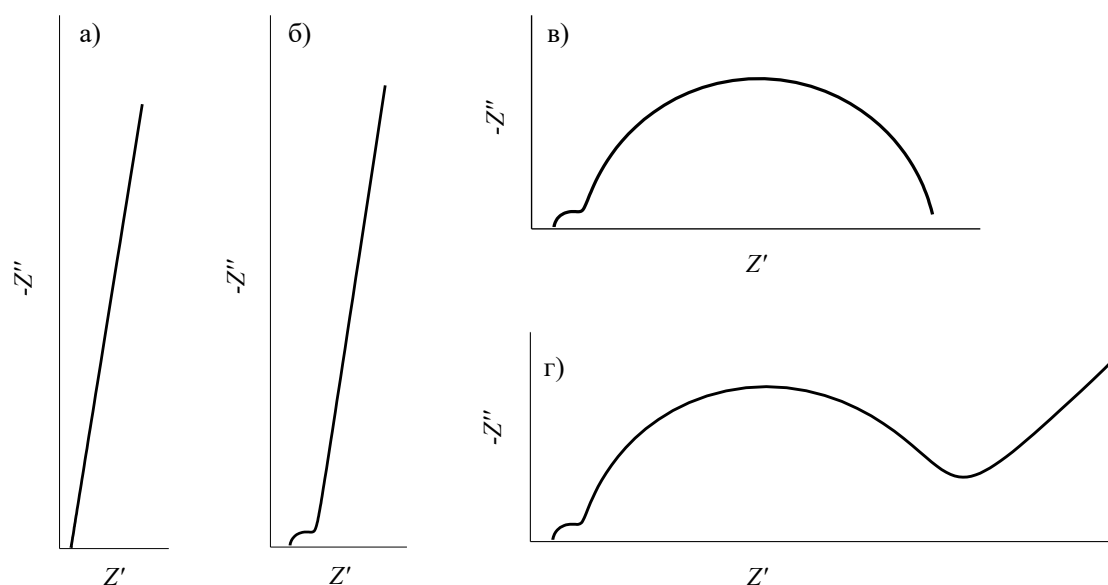


Рис. 2.7. Спектры импеданса, соответствующие различным стадиям разрушения защитного покрытия (схематично)

При наличии пор с электролитом общая модель металла с покрытием имеет вид, представленный на рис. 2.3а. Здесь  $R_s$  – сопротивление раствора за пределами пленки покрытия,  $R_{por}$  – сопротивление раствора в порах покрытия, емкость  $C_f$  следует заменить на емкость покрытия  $C_c$ ,  $Z_{m/s}$  – межфазный импеданс границы металл/электролит на дне пор. Для определения структуры  $Z_{m/s}$  и оценки удельных значений  $Z_{m/s}$  можно измерить импеданс  $Z_0$  металла без покрытия в растворе, совпадающем по составу с раствором в порах покрытия. Однако необходимо отметить, что полного совпадения удельных  $Z_{m/s}$  и  $Z_0$  может не быть, т. к. условия массопереноса, накопления продуктов коррозии у поверхности металла на дне пор и у открытой поверхности металла в общем случае различаются.

На определенной стадии взаимодействия покрытого металла с коррозионной средой возможно появление локальных отслаиваний покрытия от подложки. Простейшая модель отслоения покрытия вблизи поры – однородная по толщине пленка жидкости на поверхности металла (рис. 2.8а). Моделью такой пленки электролита под покрытием является однородная линия передачи (рис. 2.8б). Электрическая схема на рис. 2.8б означает, что процесс на каждом элементарном участке поры описывается простой моделью – параллельным соединением сопротивления переноса заряда и емкости двойного слоя. В ряде случаев импеданс  $Z_{m/s}$  представляли схемой Эршлера – Рэндлса (рис. 1.3в). Последовательное соединение сопротивления и импеданса диффузии в этой схеме могло бы моделировать катодный процесс восстановления молекул кислорода в нейтральном растворе. Однако поскольку измерения импеданса электродов с покрытиями проводят, как правило, при потенциале коррозии, в импедансе  $Z_{m/s}$



необходимо учитывать иммитанс анодной парциальной реакции, т. е. использовать, например, эквивалентные схемы, отраженные на рис. 2.2б или 2.2в.

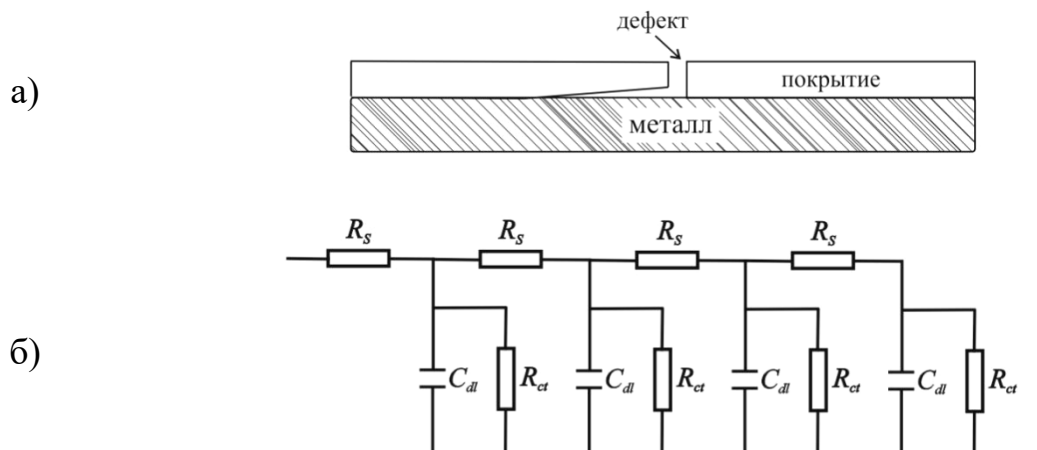


Рис. 2.8. Схема покрытия с дефектом и отслоением под покрытием (а) и линия передачи, учитывающая перенос заряда через границу раздела электрод/раствор (б)

С помощью импедансного метода можно определить некоторые характеристики органического покрытия в условиях воздействия коррозионной среды.

1. Определение электрохимически активной поверхности металла. Металл с органическим покрытием обычно корродирует так же, как незащищенный металл, но на сильно уменьшенной поверхности, в местах, где защитный слой имеет дефекты – поры, тогда как изолирующая часть покрытия дает характерное емкостное поведение при высоких частотах.

Долю поверхности  $A$ , на которой протекает коррозионный процесс, можно определить по соотношениям:

$$A = C_{dl}/C_{dl}^0, \quad (2.13)$$

$$A = R_{ct}^0/R_{ct}, \quad (2.14)$$

где  $C_{dl}^0$  и  $R_{ct}^0$  – удельная емкость и удельное сопротивление переноса заряда на непокрытом металле соответственно. Величина  $A$ , определенная по (2.13) и (2.14), должна быть примерно одинаковой. Если  $A$  включает в себя также площадь отслаивания, то следует учитывать, что в этом случае определение, например, величины  $R_{ct}$  сопряжено с измерениями, когда переменный ток протекает в узком зазоре, что приводит к неравномерному распределению тока. Любое неравномерное распределение тока дает заниженные значения  $A$ .

2. Определение изменения барьерных свойств покрытия вследствие развития пор и микродефектов в покрытии с использованием соотношения:

$$A_{por} = \rho_0 d / R_{por}, \quad (2.15)$$

где  $\rho_0$  – удельное сопротивление электролита в порах покрытия,  $d$  – толщина покрытия.

Определив  $A$  по соотношениям (2.13) и (2.14) и  $A_{por}$  из (2.15), можно различить, обусловлено увеличение активной поверхности, на которой протекает коррозия металла с покрытием, преимущественно отслаиванием (в этом случае величина  $A$  должна быть значительно больше, чем  $A_{por}$ ) или имеется также вклад деградации покрытия независимо от адгезионных свойств. Если отношение  $A_{por}/A$  постоянно, увеличение активной поверхности, смоченной электролитом, обусловлено в основном деградацией покрытия без значительного снижения адгезии. Если это отношение уменьшается со временем, имеется снижение адгезии.

Важную роль в снижении адгезии играет присутствие воды в покрытии. Начало потери адгезии можно определить по виду зависимости  $C_c$  от времени (рис. 2.9). Начальное возрастание  $C_c$  (стадия I) связано с диффузией воды в покрытие. Стадия II соответствует насыщению покрытия водой. Дальнейший рост  $C_c$  (стадия III) вызван накоплением воды и указывает на потерю адгезии покрытия к подложке. Зависимость  $C_c$  от времени не всегда имеет такой вид, как на рис. 2.9. Иногда может появляться четвертая стадия (между насыщением и дальнейшим ростом) или плато на стадии II может быть плохо выражено.

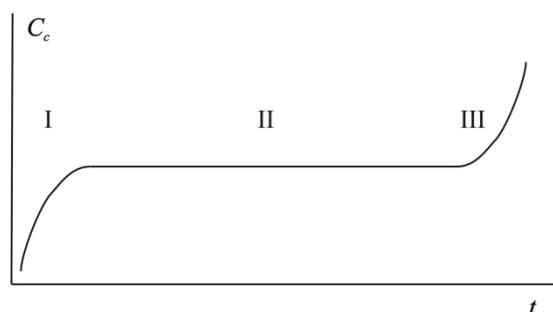


Рис. 2.9. Зависимость емкости покрытия при его деградации от времени

В некоторых случаях для описания коррозионных систем с очень тонкими поверхностными органическими слоями, например с гидрофобными пленками (органические силаны, фторуглероды и др.), могут быть использованы схемы на рис. 2.2. Подобное покрытие рассматривается как очень тонкая прослойка между металлом и ближайшим слоем молекул и ионов электролита, модифицирующая структуру ДЭС, но не меняющая природу процессов на границе электрод/электролит, а дефекты покрытия считаются равномерно распределенными по поверхности. В этих условиях влияние покрытия проявляется в изменении кинетических характеристик коррозионного процесса, экспериментальное определение которых приводит к получению усредненных по всей поверх-

ности величин. Так, емкость двойного электрического слоя  $C_{dl}$  в этих схемах определяется соотношением:

$$C_{dl} = C_{dl,0}(1 - \theta) + C_{dl,1}\theta, \quad (2.16)$$

где  $C_{dl,0}$  и  $C_{dl,1}$  – это величины емкости ДЭС на свободной от покрытия поверхности и поверхности, полностью покрытой пленкой, соответственно;  $\theta$  – доля поверхности, покрытой пленкой.

## 2.5. Задачи и упражнения

2.1. При исследовании коррозии Fe-электрода в растворе 0,5 М  $H_2SO_4$  в трех независимых экспериментах получены следующие значения тафельских констант анодной  $b_a$  и катодной  $b_c$  парциальных реакций (при 298 К):

№ измерения	I	II	III
$b_a$ , В	0,0628	0,0623	0,0625
$b_c$ , В	0,1121	0,1072	0,1166

Вычислить среднее значение константы  $B$  в уравнении Штерна – Гири для исследуемой системы.

*Ответ:* 0,0174 В.

2.2. Вычислить плотность тока коррозии  $i_{cor}$  стального электрода в растворах 0,5 М  $H_2SO_4$  и 1,0 М  $HCl$ , если значения тафельских констант анодной  $b_a$  и катодной  $b_c$  парциальных реакций и поляризационного сопротивления  $R_p$  систем составляют ( $T = 298$  К):

Раствор	$b_a$ , В	$b_c$ , В	$R_p$ , Ом·см <sup>2</sup>
0,5 М $H_2SO_4$	0,054	0,106	246,5
1,0 М $HCl$	0,052	0,112	219,8

*Ответ:*  $i_{cor}(0,5 \text{ М } H_2SO_4) = 6,31 \cdot 10^{-5} \text{ А/см}^2$ ;  $i_{cor}(1,0 \text{ М } HCl) = 7,02 \cdot 10^{-5} \text{ А/см}^2$ .

2.3. Поведение некоторой коррозионной системы описывается ЭЭС, приведенной на рис. 2.2а (тафельский контроль анодного и катодного процессов). Определить плотность тока коррозии  $i_{cor}$  системы, если известно, что значения действительной  $Z'$  и мнимой  $Z''$  составляющих импеданса при максимальном значении  $|\varphi|_{max}$ , достигаемого при регистрации спектра импеданса, равны 17,5 и -19,9 Ом·см<sup>2</sup> соответственно; величины тафельских наклонов составляют  $b_a = 0,056$  В и  $b_c = 0,108$  В.

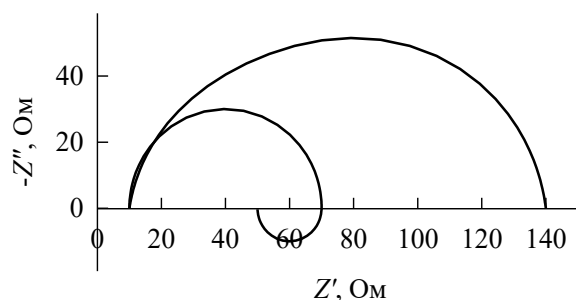
*Ответ:*  $i_{cor} = 2,66 \cdot 10^{-4} \text{ А/см}^2$ .

2.4. Вычислить плотность тока коррозии  $i_{cor}$  системы, поведение которой описывается эквивалентной схемой на рис. 2.2а (наклоны тафельских зависимостей равны  $b_a = 0,058$  В и  $b_c = 0,112$  В). Известно, что величина модуля импе-

данса  $|Z|$  при значении фазового угла  $|\varphi|_{\max} = 60^\circ$ , достигаемого при регистрации спектра импеданса, составляет  $36 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$ .

Ответ:  $i_{\text{cor}} = 1,33 \cdot 10^{-4} \text{ А/см}^2$ .

2.5. Спектр импеданса стального электрода в растворе 1,0 М НСl состоит из емкостной полуокружности в области высоких частот и индуктивной дуги в области низких частот; в растворе 1,0 М НСl + 0,01 г/л изобутилового спирта – из одной емкостной полуокружности:



Определить поляризационное сопротивление систем и защитное действие изобутилового спирта, если известно, что при введении в раствор спирта значения тафелевских констант  $b_a$  и  $b_c$  не изменяются.

Ответ:  $R_p^0 = 40 \text{ Ом}$ ;  $R_p = 130 \text{ Ом}$ ;  $P = 69,2\%$ .

2.6. Вычислить степень защиты  $P$  от коррозии стального электрода ингибитором ФЛЭК-ИК в растворе 0,1 М НСl + 0,01 г/л  $\text{H}_2\text{S}$  в зависимости от концентрации  $c_{\text{inh}}$ , если известны тафелевские константы анодного и катодного парциальных процессов и поляризационное сопротивление системы.

$c_{\text{inh}}$ , г/л	$b_a$ , В	$b_c$ , В	$R_p$ , Ом·см <sup>2</sup>
—	0,058	0,104	40,5
0,025	0,064	0,118	425,6
0,05	0,072	0,122	640,2
0,1	0,083	0,130	968,8
0,2	0,082	0,129	1184,4

Ответ:

$c_{\text{inh}}$ , г/л	0,025	0,05	0,1	0,2
$P$ , %	89,4	92,3	94,3	95,4

2.7. Определить, какой из ингибиторов, приведенных в таблице, обладает более высоким защитным действием по отношению к коррозии стального электрода в растворе 10% НСl:

Ингибитор	$b_a$ , В	$b_c$ , В	$R_p$ , Ом·см <sup>2</sup>
ПБ-5	0,039	0,112	261,1
БА-6	0,038	0,110	258,9

Ответ: БА-6.

2.8. При исследовании адсорбции ингибиторов коррозии ЭМ-1.4 и ЭМ-1.5 на стальном электроде в растворе 3% NaCl, насыщенном сероводородом, получены следующие значения емкости двойного слоя  $C_{dl}$ :

	Фон (3% NaCl)	ЭМ-1.4				ЭМ-1.5			
		$C_{inh}$ , мг/л				$C_{inh}$ , мг/л			
		25	50	100	200	25	50	100	200
$C_{dl}$ , мкФ	132,5	93,7	49,6	30,1	19,8	64,5	35,3	20,2	12,6

Определить степень заполнения поверхности электрода ингибиторами коррозии в зависимости от их концентрации.

Ответ:

Ингибитор	ЭМ-1.4				ЭМ-1.5			
$C_{inh}$ , мг/л	25	50	100	200	25	50	100	200
Степень заполнения	0,31	0,67	0,83	0,91	0,54	0,77	0,88	0,94

2.9. При исследовании ингибирующих свойств замещенного тетразола ФЦД6 в растворе 0,5 М  $H_3PO_4$  на стальном электроде были получены следующие значения поляризационного сопротивления  $R_p$  и емкости двойного слоя  $C_{dl}$ :

$C$ (ФЦД6), моль/л	$R_p$ , Ом·см <sup>2</sup>	$C_{dl}$ , мкФ/см <sup>2</sup>
—	19,9	74,4
0,01	42,2	56,3
0,1	68,5	48,6

Определить защитный эффект  $P$  и степень заполнения  $\theta$  поверхности электрода ингибитором коррозии в зависимости от его концентрации; при расчетах принять, что с увеличением концентрации ингибитора наклон анодной и катодной поляризационных кривых в тафелевской области не меняется.

Ответ:

$C$ (ФЦД6), моль/л	0,01	0,1
$P$ , %	52,8	70,9
$\theta$	0,68	0,97

2.10. Вычислить емкость двойного слоя на Ni-электроде в растворе 0,1 М HCl, если при частоте  $f$ , равной 10 кГц, величина мнимой составляющей импеданса составляет -0,46 Ом.

Ответ: 34,6 мкФ.

2.11. Известно, что коррозия сплава Sn-Cu в кислом хлоридном растворе описывается эквивалентной схемой, состоящей из параллельно подключенных импеданса Варбурга и двойнослойной емкости. Определены значения постоянной Варбурга и емкости двойного слоя, равные 12,5 Ом·см<sup>2</sup>·с<sup>-1/2</sup> и 36,4 мкФ/см<sup>2</sup> соответственно. Вычислить, при каких частотах переменного тока  $f$  в данном случае можно проводить исследования кинетики селективного растворения олова из сплава, пренебрегая влиянием двойного слоя (допустимый предел влияния не более 10%).

Ответ:  $f < 1,92$  кГц.

2.12. Активное анодное растворение сплава Ag-Au в деаэрированном нитратном растворе описывается ЭЭС Эршлера – Рэндлса. Вычислить плотность тока селективного растворения серебра, если известно, что действительная и мнимая составляющие фарадеевского импеданса при частоте переменного тока 120 Гц равны 20,6 и -1,2 Ом·см<sup>2</sup> соответственно. Расчеты провести для температуры 298 К и коэффициента переноса, равного 0,5.

*Ответ:* 2,65 мА/см<sup>2</sup>.

2.13. В импедансных измерениях при анодной поляризации сплава Ag-Pd в растворе 3% HNO<sub>3</sub> значение действительной составляющей фарадеевского импеданса при частоте  $f = 0,16$  Гц составило 9,3 Ом·см<sup>2</sup> (при 298 К). Определить, присутствуют ли в измеряемой системе диффузионные ограничения, если известно, что электродный процесс не осложнен адсорбцией, химическими стадиями, а плотность тока растворения равна 5,8 мА/см<sup>2</sup>. Коэффициент переноса принять равным 0,5. Вычислить постоянную Варбурга  $\sigma$ .

*Ответ:*  $\sigma = 0,45$  Ом·см<sup>2</sup>·с<sup>-1/2</sup>.

2.14. При исследовании барьерных свойств оксидной пленки, формирующейся на поверхности Al-электрода при погружении в раствор 0,25 М Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, методом импедансной спектроскопии было найдено, что сопротивление и емкость пленки составляют 1,74 МОм·см<sup>2</sup> и 1,92 мкФ/см<sup>2</sup> соответственно. Определить толщину  $d$  и удельное сопротивление  $\rho$  оксидной пленки, принимая, что относительная диэлектрическая проницаемость материала пленки равна 9,8.

*Ответ:*  $d = 4,52$  нм,  $\rho = 3,85 \cdot 10^{12}$  Ом·см.

2.15. В импедансных измерениях на Al-электроде после анодирования в электролите, обеспечивающим получение беспористой барьерной оксидной пленки, при частоте переменного тока  $f = 10$  кГц получено значение мнимой составляющей импеданса  $Z'' = -21,2$  Ом·см<sup>2</sup>. Вычислить толщину оксидной пленки на поверхности электрода. При расчетах принять, что относительная диэлектрическая проницаемость материала пленки равна 9,5.

*Ответ:* 11,2 нм.

2.16. При электрохимическом полировании сплава ВТЗ-1 в водном (NaCl) и водно-органическом (NaCl + этиленгликоль) растворах были получены значения емкости ДЭС, равные 92,1 и 10,8 мкФ/см<sup>2</sup> соответственно. Определить, во сколько раз площадь истинной площади поверхности сплава ВТЗ-1 после электрополирования в водном растворе превышает площадь поверхности после полирования в водно-органическом растворе, если известно, что состав и толщина поверхностной оксидной пленки на обработанном сплаве в растворах одинакова.

*Ответ:* в 8,5 раз.

2.17. Импеданс металлического электрода с неповрежденным лакокрасочным покрытием соответствует схеме на рис. 2.6а. Измеренная величина мнимой составляющей  $Z''$  импеданса электрода с покрытием при частоте 10 кГц составляет  $-79,6 \text{ кОм} \cdot \text{см}^2$ . Определить диэлектрическую проницаемость материала покрытия  $\varepsilon$ , если толщина покрытия равна 25 мкм.

Ответ:  $\varepsilon = 5,65$ .

2.18. Спектр импеданса Fe-электрода с лакокрасочным покрытием в растворе 3% NaCl имеет вид вертикальной прямой, расположенной в емкостной полуплоскости. Определить толщину покрытия на электроде, если известно, что мнимая составляющая  $Z''$  импеданса при частоте 10 кГц составляет  $-72,4 \text{ кОм} \cdot \text{см}^2$ ; диэлектрическую проницаемость материала покрытия принять равной 6,0.

Ответ: 24,1 мкм.

2.19. В импедансных измерениях при исследовании коррозии стального электрода с защитным органическим покрытием в растворе 0,5 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  получено значение емкости двойного слоя  $C_{dl}$ , равное  $8,2 \text{ мкФ/см}^2$ . Оценить долю электрохимически активной поверхности  $A$  электрода, если известно, что емкость двойного слоя на непокрытом стальном электроде в тех же условиях равна  $64,5 \text{ мкФ/см}^2$ .

Ответ:  $A = 0,127$ .

2.20. В импедансных измерениях при изучении коррозии Fe-электрода с полимерным покрытием в растворе 0,5 М  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  на комплексной  $Z$ -плоскости зарегистрированы две хорошо разделенные емкостные полуокружности с центром на оси  $Z'$ . Диаметр первой полуокружности –  $3400 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$ , второй –  $2500 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$ . Точка максимума первой полуокружности достигается при частоте 11,7 кГц, второй – 15,9 Гц. Определить сопротивление раствора в порах  $R_{por}$  поврежденного покрытия, емкость покрытия  $C_c$ , сопротивление переноса заряда  $R_{ct}$  и двойнослойную емкость  $C_{dl}$  на границе электрод/раствор на дне пор. Оценить долю электрохимически активной поверхности  $A$  электрода, если известно, что емкость двойного слоя на непокрытом Fe-электроде в том же растворе равна  $52,6 \text{ мкФ/см}^2$ .

Ответ:  $R_{por} = 3400 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$ ;  $R_{ct} = 2500 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$ ;  $C_c = 4 \text{ нФ/см}^2$ ;  $C_{dl} = 4 \text{ мкФ/см}^2$ ;  $A = 0,076$ .

### 3. Измерение электрохимического импеданса

#### 3.1. Методы и техника эксперимента

Требования к экспериментальной технике для измерения импеданса весьма высоки. Это связано с необходимостью селективного измерения только первой гармоники очень слабых сигналов (от 0,1 до 10 мВ), содержащих шумы, и с необходимостью измерения импеданса в очень широком диапазоне частот (от  $\sim 10^6$  до  $10^{-4}$  Гц), что обусловлено изменением времен релаксации элементарных процессов в электрохимических системах в широких пределах.

Существует множество способов реализации измерения импеданса, каждый из которых обладает рядом достоинств и недостатков. Выбор зависит от конкретных условий и требований к измерениям, в частности от значений модуля измеряемого импеданса, частотной области и ее диапазона, точности измерения и простоты проведения эксперимента.

В настоящее время основным инструментом для импедансных измерений являются автоматизированные установки на основе потенциостатов-гальваностатов с анализаторами частотного отклика (англ. FRA – Frequency Response Analyzer), которые позволяют измерять импеданс электрохимических систем в различных режимах. Основными характеристиками таких установок являются рабочий интервал частот и измеряемые значения модуля импеданса. Точность измерения импеданса отличается для разных комбинаций этих параметров: максимальный диапазон рабочих частот достигается в области средних величин импеданса. На практике, как правило, редко стоит задача, требующая регистрации экстремальных значений частот и значений модуля импеданса. Производителями выпускаются установки, ориентированные под разные задачи и, таким образом, предназначенные для работы с определенным типом электрохимических систем. В качестве примера можно привести установки, выпускаемые фирмами Solartron Analytical, BioLogic, Autolab, Electrochemical Instruments и др. Эти приборы комплектуются специализированным программным обеспечением для регистрации импедансных спектров и, в некоторых случаях, для их обработки.

Несмотря на высокую точность измерения импеданса с помощью частотных анализаторов, следует учитывать потенциальные источники аппаратных ошибок, к которым относятся: 1) конечная скорость отклика потенциостата (может привести к фазовому сдвигу при высоких частотах); 2) слишком быстрая развертка частоты; 3) конечное входное сопротивление потенциостата (может привести к ошибке при определении очень больших импедансов); 4) индуктивность проводов и ячейки (может быть источником ошибки при опреде-



лении очень малых импедансов); 5) расстояние между рабочим электродом и капилляром Луггина также может влиять на измерения (особенно в растворах с низкой проводимостью).

При проведении импедансных измерений изучаемая электрохимическая система должна отвечать следующим общим требованиям.

1) Причинность (измеряемый импеданс должен быть обусловлен только действием возмущающего сигнала). Случайные электрические помехи или наводки от промышленной частоты способны создавать определенные проблемы (вызывать искажения спектров импеданса), поскольку необходимо удерживать от возмущения измеряемый малый сигнал. На практике экранирование электрохимической ячейки и измерительной цепи от внешних электромагнитных полей может быть осуществлено путем использования специальных экранирующих шкафов (клеток Фарадея).

2) Линейность. Импеданс – свойство линейных систем, в то же время электрохимические системы существенно нелинейны. При использовании малой амплитуды возмущающего сигнала (обычно не более 10 мВ) можно считать, что вольтамперная характеристика в окрестностях точки  $(E_0, I_0)$ , в которой измеряется электродный импеданс, линеаризуется (рис. 3.1). Точкой  $(E_0, I_0)$  в частном случае может быть точка  $I_0 = 0$  (равновесный потенциал или потенциал коррозии). Следует обращать внимание на возможность ошибок, обусловленных малой шириной линейной области вблизи точки, в которой проводится измерение  $Z(\omega)$ . В этом случае для получения правильных результатов необходимо уменьшить амплитуду сигнала или провести серию измерений с разными значениями амплитуды.

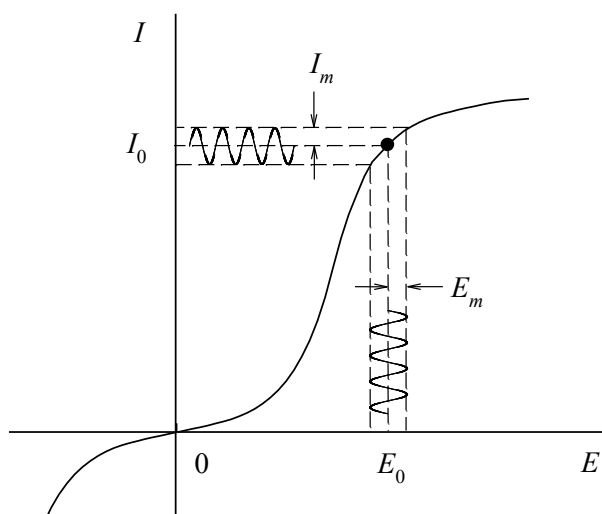


Рис. 3.1. Схематичное изображение поляризационной кривой.

На постоянноточковую поляризацию  $(E_0, I_0)$  накладывается малоамплитудный синусоидальный сигнал

3) Стабильность (система должна быть стабильной и при снятии возмущения возвращаться в исходное состояние). Стабильность (стационарность) системы является строгим требованием для надежных импедансных измерений. Стабильность исследуемой системы особенно важна при измерениях на низких частотах. Если система не вполне стабильна, ее состояние в начале измерения будет отличаться от состояния в конце измерения, что скажется на частотной зависимости  $Z(\omega)$ . На практике стабильность системы можно проверить путем повторного измерения спектра импеданса.

4) Конечность значений импеданса (импеданс должен иметь конечные значения и быть непрерывной функцией при всех  $\omega$ ).

Кроме перечисленных условий при выполнении измерений следует учитывать, что возможны погрешности, связанные с недостатками конструкции ячейки и электродов (затекание раствора электролита между электродом и изоляцией, экранирование части поверхности электрода, неравномерная поляризация электрода и др.).

Наиболее часто используемыми в электрохимических измерениях режимами регистрации частотной зависимости составляющих импеданса являются потенциостатический и гальваностатический режимы. В первом случае в процессе работы прибор прикладывает к исследуемой системе постоянную разность потенциалов и переменный возмущающий сигнал по потенциалу (напряжению), во втором случае прикладываются сигналы постоянного и переменного тока. Существуют и другие подходы. Например, регистрация зависимости импеданса от величины приложенного постоянного потенциала (или тока) при фиксированной частоте и амплитуде переменного сигнала (поляризационная зависимость импеданса); развертка амплитуды переменного сигнала при стабилизации потенциала (или тока); регистрация зависимости импеданса от времени при фиксированной амплитуде и частоте переменного сигнала и величине постоянного сигнала (по потенциалу или току) и др.

При проведении импедансных измерений для наиболее полного и глубокого понимания всех интересующих деталей исследуемой системы и наиболее достоверной идентификации ее элементов рекомендуется варьировать параметры эксперимента, среди которых могут быть температура, наложение внешней разности потенциалов, кислотность и состав электролита, концентрация электроактивного вещества и др. При этом изменяются вклады разных факторов в полный отклик системы на воздействие переменным током, что позволяет, во-первых, более надежно определить тип эквивалентной схемы и, во-вторых, проследить за изменением каждой составляющей отклика, связанной с определенным элементом схемы.

При анализе полученных данных следует помнить, что малое отклонение расчетных составляющих импеданса от экспериментальных значений не является достаточным условием правильности выбранной эквивалентной схемы. Кроме использования формальных критериев для любой рассматриваемой модели требуется проведение анализа, основанного на неформальных (физических) критериях соответствия. Если выбранная схема правильна, должны выполняться следующие критерии: 1) параметры эквивалентной схемы должны соответствовать разумным значениям для физических процессов, которые представлены этими параметрами; 2) параметры должны изменяться объяснимым образом (и, как правило, монотонно) при изменении экспериментальных условий; 3) параметры должны согласовываться со значениями, полученными другими методами.

Основные этапы эксперимента, основанного на импедансных измерениях, можно представить в виде последовательности операций, схематично приведенных на рис. 3.2. Конечной целью ЭИС-эксперимента является понимание физических явлений и процессов, определяющих поведение исследуемой системы. В зависимости от задач исследования эксперимент может быть завершён, например, на стадии количественного анализа ЭЭС.

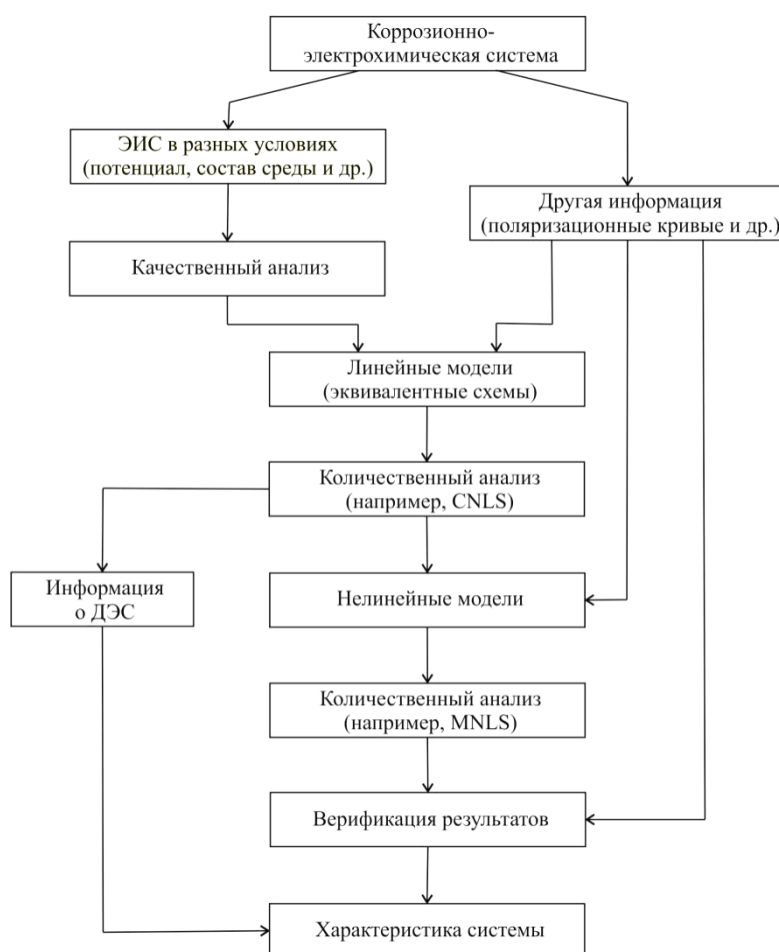


Рис. 3.2. Схема ЭИС-эксперимента

### 3.2. Статистические критерии в импедансных измерениях

Для оценки достоверности экспериментальных импедансных данных (в частности для выявления артефактов) используют преобразования Крамерса – Кронига:

$$Z'(\omega) - Z'(\infty) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{xZ''(x) - \omega Z''(\omega)}{x^2 - \omega^2} dx, \quad (3.1)$$

$$Z''(\omega) = -\frac{2\omega}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{Z'(x) - Z'(\omega)}{x^2 - \omega^2} dx, \quad (3.2)$$

где  $x$  и  $\omega$  – круговая частота ( $x$  – частота интегрирования). Точка  $x = \omega$  не является сингулярной, подынтегральная функция в этой точке имеет конечное значение. Соотношения (3.1) и (3.2) позволяют рассчитать действительную составляющую импеданса из значений  $Z''(\omega)$  при  $0 \leq \omega \leq \infty$ , и наоборот. Соотношения Крамерса – Кронига могут быть приведены в конечных разностях, при этом интегрирование заменяется суммированием.

Если измеренная действительная составляющая импеданса и преобразованная по (3.1) мнимая составляющая совпадают, то экспериментальные данные можно считать корректными. Это же относится к измеренной мнимой составляющей импеданса и преобразованной действительной составляющей (уравнение (3.2)).

При определении наиболее вероятных значений выбранной модели для достижения наилучшей сходимости между импедансом модели и экспериментальными данными в методе CNLS минимизируется сумма квадратов отклонений для действительной и мнимой составляющих импеданса во всем диапазоне частот. Минимизируемая функция имеет вид:

$$S = \sum_{k=1}^n [w'_k (Z'_e - Z'_t(\omega_k, P))_k^2 + w''_k (Z''_e - Z''_t(\omega_k, P))_k^2], \quad (3.3)$$

где  $w_k$  – весовые множители,  $P$  – набор параметров модели,  $n$  – количество частот; индекс  $e$  обозначает экспериментальные значения,  $t$  – теоретические значения. Предполагается, что частоты являются точными, случайные ошибки содержатся только в составляющих импеданса и что эти ошибки являются независимыми и некоррелированными во всем диапазоне частот.

Важная проблема в этих расчетах – правильный выбор весовых коэффициентов  $w_k$ . Используются следующие способы задания весовых коэффициентов и, соответственно, целевой функции  $S$ .

1) Единичное взвешивание:  $w'_k = w''_k = 1$ . При этом

$$S = \sum_{k=1}^n [(Z'_e(\omega_k) - Z'_t(\omega_k, P))^2 + (Z''_e(\omega_k) - Z''_t(\omega_k, P))^2]. \quad (3.4)$$

Обычно величины составляющих импеданса при изменении частоты изменяются на несколько порядков величины. Поэтому использование единичного взвешивания приведет к большому вкладу точек при низких частотах, где импеданс велик, в минимизируемую функцию; относительные отклонения расчетных значений составляющих импеданса от экспериментальных значений в области высоких частот могут оказаться значительными.

2) Пропорциональное взвешивание по экспериментальным данным, при этом

$$S = \sum_{k=1}^n \left[ \left( \frac{Z'_e(\omega_k) - Z'_t(\omega_k, P)}{Z'_e(\omega_k)} \right)^2 + \left( \frac{Z''_e(\omega_k) - Z''_t(\omega_k, P)}{Z''_e(\omega_k)} \right)^2 \right]. \quad (3.5)$$

3) Пропорциональное взвешивание по расчетным данным, когда

$$S = \sum_{k=1}^n \left[ \left( \frac{Z'_e(\omega_k) - Z'_t(\omega_k, P)}{Z'_t(\omega_k, P)} \right)^2 + \left( \frac{Z''_e(\omega_k) - Z''_t(\omega_k, P)}{Z''_t(\omega_k, P)} \right)^2 \right]. \quad (3.6)$$

4) Взвешивание по экспериментальным значениям модуля импеданса:  $w'_k = w''_k = 1/|Z_e(\omega_k)|^2$ . В этом случае

$$S = \sum_{k=1}^n \frac{[(Z'_e(\omega_k) - Z'_t(\omega_k, P))^2 + ((Z'_e(\omega_k) - Z'_t(\omega_k, P))^2)]}{(Z'_e(\omega_k))^2 + (Z''_e(\omega_k))^2}. \quad (3.7)$$

5) Взвешивание по расчетным значениям модуля импеданса:  $w'_k = w''_k = 1/|Z_t(\omega_k, P)|^2$ . При этом

$$S = \sum_{k=1}^n \frac{[(Z'_e(\omega_k) - Z'_t(\omega_k, P))^2 + ((Z'_e(\omega_k) - Z'_t(\omega_k, P))^2)]}{(Z'_t(\omega_k, P))^2 + (Z''_t(\omega_k, P))^2}. \quad (3.8)$$

По-видимому, нельзя рекомендовать одну из функций (3.5) – (3.8) как наиболее подходящую для всех случаев. Некоторые исследования показывают, что влияние выбора целевой функции на оптимизацию параметров зависит от природы конкретных импедансных данных. Применяемое взвешивание оказывает малое влияние на оценки параметров, когда ошибки малы.

Сравнительной мерой качества аппроксимации для выбранных моделей при реализации CNLS является стандартное отклонение  $\sigma$ :

$$\sigma = \sqrt{\frac{S}{n-p}}, \quad (3.9)$$

где  $n$  – число независимых данных,  $p$  – число параметров модели. Квадраты ошибок содержат вклады как от случайных ошибок (шум), так и от плохой аппроксимации (неправильная модель). Поэтому лучшая модель имеет меньшие значения суммы квадратов ошибок для того же количества параметров. Однако малое отклонение расчетных составляющих импеданса от экспериментальных значений не является достаточным условием правильности модели.

Наиболее точным анализом адекватности модели считается анализ графиков остаточных разностей. При этом строятся графики остатков для  $Z'$  и  $Z''$ , т. е. относительных разностей между рассчитанными и экспериментальными значениями:

$$\Delta Z'_i = \frac{Z'_{e,i} - Z'_{t,i}(\omega_i, P)}{Z'_{e,i}}, \quad \Delta Z''_i = \frac{Z''_{e,i} - Z''_{t,i}(\omega_i, P)}{Z''_{e,i}}, \quad (3.10)$$

или

$$\Delta Z'_i = \frac{Z'_{e,i} - Z'_{t,i}(\omega_i, P)}{|Z(\omega_i)|}, \quad \Delta Z''_i = \frac{Z''_{e,i} - Z''_{t,i}(\omega_i, P)}{|Z(\omega_i)|} \quad (3.11)$$

как функции частоты. Если модель правильна, то расхождение между экспериментальными и расчетными значениями должно быть обусловлено только случайным шумом. В этом случае следует ожидать остатки малой величины, случайно разбросанные около нуля при большом количестве пересечений нулевого уровня (рис. 3.3а). Если модель неверна, имеется некоторая регулярность в остатках. Шум в остатках может быть меньше, но при этом может наблюдаться определенная тенденция в изменении остатков с частотой (рис. 3.3б), что указывает на неполное соответствие модели имеющимся импедансным данным. При несколько большем шуме тренд в изменении остатков с частотой может отсутствовать, что говорит о правильном выборе модели.

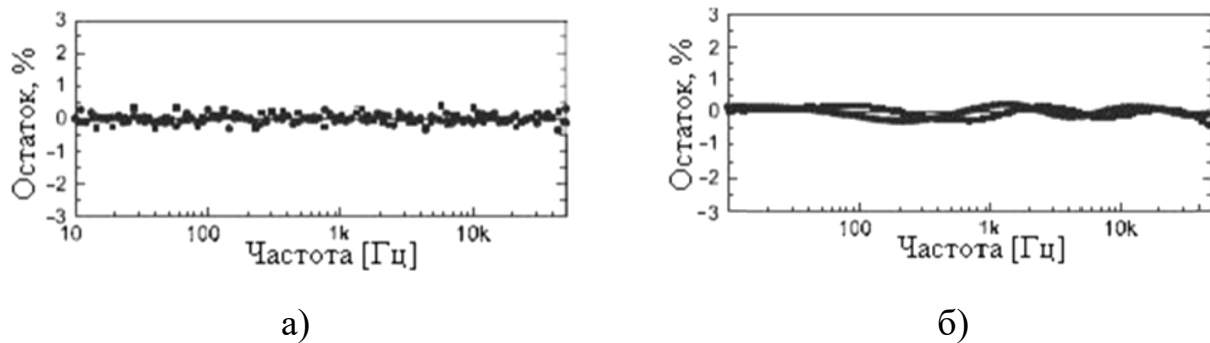


Рис. 3.3. Примеры графиков остатков

При оценке пригодности модели эффективен анализ корреляции параметров. Корреляционная матрица является характеристикой данных, модели и па-

раметров, и показывает, как связано поведение параметров. Значения « $\pm 1,0$ » указывают на полную корреляцию, и эти значения стоят в диагонали матрицы, т. к. какой-либо параметр идеально коррелирован с самим собой. Положительные корреляции показывают, что параметры стремятся совместно возрасти или уменьшиться, а отрицательные корреляции показывают, что если один параметр возрастает, то другой стремится уменьшаться. Значение «0» указывает на полное отсутствие корреляции, а малые значения указывают на слабую корреляцию. Высокие значения корреляции между параметрами позволяют предположить, что они выражают аналогичную информацию, и если эти значения очень высоки (приближаются к единице), тогда, вероятно, один из параметров не является необходимым. Близость коэффициента корреляции по модулю к единице также может быть обусловлена, например, неучитываемыми более сложными зависимостями между параметрами (например, корреляция между  $p_1$  и  $p_2$  может существовать в результате того, что обе эти переменные связаны с  $p_3$ ) либо неоправданным, со статистической точки зрения, применением данной модели к имеющимся экспериментальным данным. Лучшая модель должна иметь меньшие корреляции между параметрами.

В методе MNLS минимизируется функция

$$S_M = \sum_{m=1}^n \sum_{k=1}^l w_{km} (\Phi_e - \Phi_t)_{km}^2, \quad (3.12)$$

где  $\Phi$  – каждый из  $l$  фарадеевских элементов эквивалентной схемы,  $n$  – число потенциалов, при которых измерялись частотные зависимости импеданса  $Z(\omega)$ . Для сравнения близости теоретических и экспериментальных зависимостей при различных аппроксимациях используется величина

$$\sigma_M = \sqrt{\frac{S_M}{nl - p}}, \quad (3.13)$$

где  $p$  – количество параметров модели.

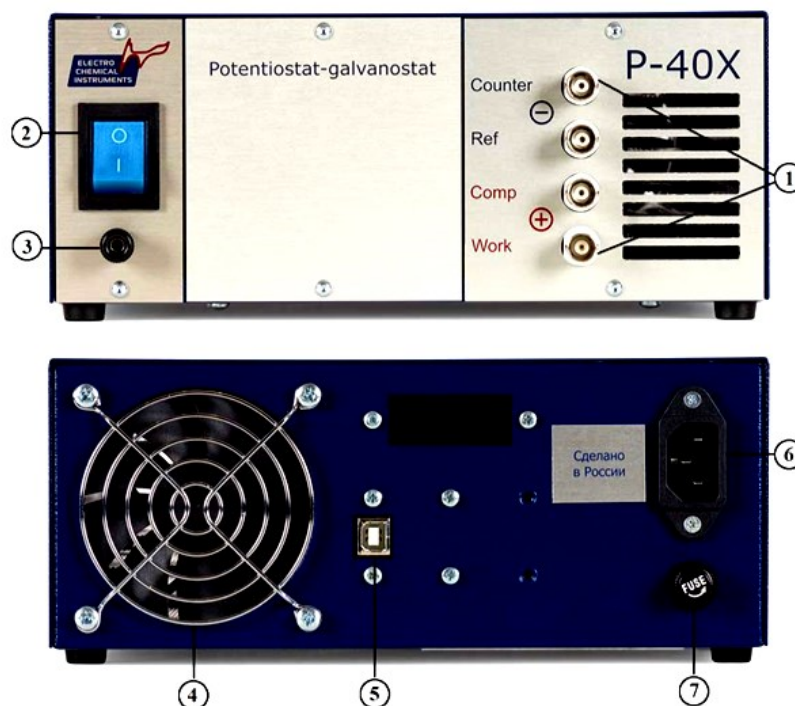
### 3.3. Лабораторные работы

Прежде чем приступить к выполнению лабораторных работ, необходимо ознакомиться с мерами предосторожности по технике безопасности. Соблюдение мер безопасности требуется как в целях предотвращения поражения электрическим током, так и во избежание вывода оборудования из строя. Кроме мер по электробезопасности при работе с электрохимической ячейкой следует со-

блюдовать меры безопасной работы с агрессивными химическими веществами (см. Приложение 1).

При выполнении лабораторных работ рекомендуется параллельно с экспериментом вести журнал, заполняя его в промежутках времени между наблюдениями. В лабораторном журнале необходимо привести условия проведения опыта (испытываемые материалы, площадь поверхности образцов, состав и концентрация электролитов, температура и др.). Результаты испытаний следует записывать в заранее составленные таблицы, формы которых приведены в описании работ. На основании полученных данных следует сделать краткие выводы о проделанной работе. Требования к отчету о лабораторной работе приведены в Приложении 2.

Для выполнения лабораторных работ может быть использован потенциостат P-40X с модулем измерения электрохимического импеданса FRA-24M (рис. 3.4а) фирмы «Electrochemical Instruments». Для управления потенциостатом используется специализированное программное обеспечение ES8. На рис. 3.4б и 3.4в приведены диалоговое окно программы ES8 при создании настроек для импедансных измерений и пример анализа спектра импеданса с выводом результата на диаграмму соответственно.





б)

Параметры импеданса

Постояннотоковое значение: 0 мВ ☐ Отн. Е РЦ

Стартовая частота: 500 КГц

Конечная частота: 3 Гц

Кол-во частот: 33 1,456

Амплитуда: 1 мВ

☒ Быстродействие ☐ Точность

☐ +Обратный ход ☒ Отключить ячейку после завершения

[Описание](#)

в)

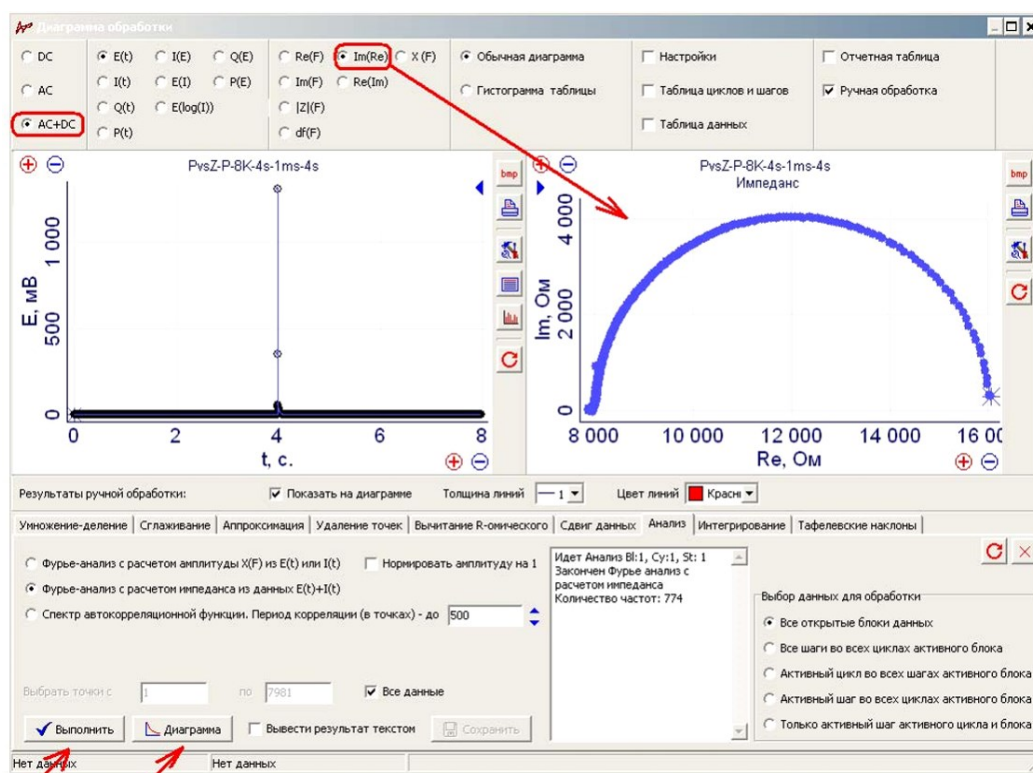


Рис. 3.4. а) Потенциостат Р-40Х с модулем измерения электрохимического импеданса FRA-24М: 1 – разъемы подключения измерительных кабелей, 2 – тумблер и индикатор включения питания, 3 – разъем заземления и экранирования, 4 – вентилятор охлаждения, 5 – USB-разъем подключения к компьютеру, 6 – разъем питания 220 В, 7 – гнездо предохранителя;

б) диалоговое окно программы ES8 (создание настроек для импедансных измерений);

в) пример анализа спектра импеданса с выводом результата на диаграмму

В зависимости от оснащения лабораторного практикума для выполнения работ могут быть использованы потенциостаты IPC Pro с модулем FRA (рис. 3.5а). Широкие возможности для проведения импедансных измерений предоставляют потенциостаты SmartStat (рис. 3.5б).



а)



б)

Рис. 3.5. Потенциостаты IPC Pro (а) и SmartStat (б) с модулем измерения импеданса

Перед началом работы рекомендуется ознакомиться с руководством по эксплуатации прибора и руководством пользователя для программного обеспечения. В руководствах приводятся описание прибора, правила и порядок измерений, описание программного обеспечения и особенности обработки результатов.

Измерения проводят в трехэлектродной электрохимической ячейке (рис. 3.6а). Перед проведением измерений ячейку промывают нагретой до 60–70 °С смесью  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (конц.) и  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Раствор для промывки выливают обратно в сосуд. После обработки ячейку тщательно промывают водопроводной водой, ополаскивают дистиллятом. Вымытую ячейку закрепляют в зажиме, заполняют ее исследуемым раствором. Электролит в ячейке должен полностью покрывать рабочую поверхность электродов. В капилляр Луггина (А) вводят электрод сравнения (ЭС), в сосуд Б – вспомогательный электрод (ВЭ). ЭС и ВЭ предварительно ополаскивают дистиллированной водой.

Если измерения проводят в электрохимической ячейке ЯСЭ-2 (рис. 3.6б), то необходимо отдельно заполнить солевой мост (В) с помощью трехходового крана (Г). Сначала заполняют исследуемым раствором ту половину моста, которая вводится в ячейку, затем вторую половину заполняют насыщенным раствором  $\text{KCl}$ , туда же вводят ЭС. Не допускается присутствие в солевом мосте воздушных пробок. В ячейке ЯСЭ-2 катодное и анодное пространства разделяются пористым фильтром (стеклянной мембраной). В сосуд Б вводят ВЭ для поляризации рабочего электрода (РЭ).

Приступают к подготовке РЭ. Рабочую поверхность электрода шлифуют с помощью наждачной бумаги с последовательным уменьшением размера зерна, обезжиривают ацетоном, ополаскивают дистиллированной водой. С помощью штангенциркуля измеряют геометрические размеры поверхности электрода, контактирующей с раствором. Вводят РЭ в ячейку, подводя его поверхность к капилляру Луггина.

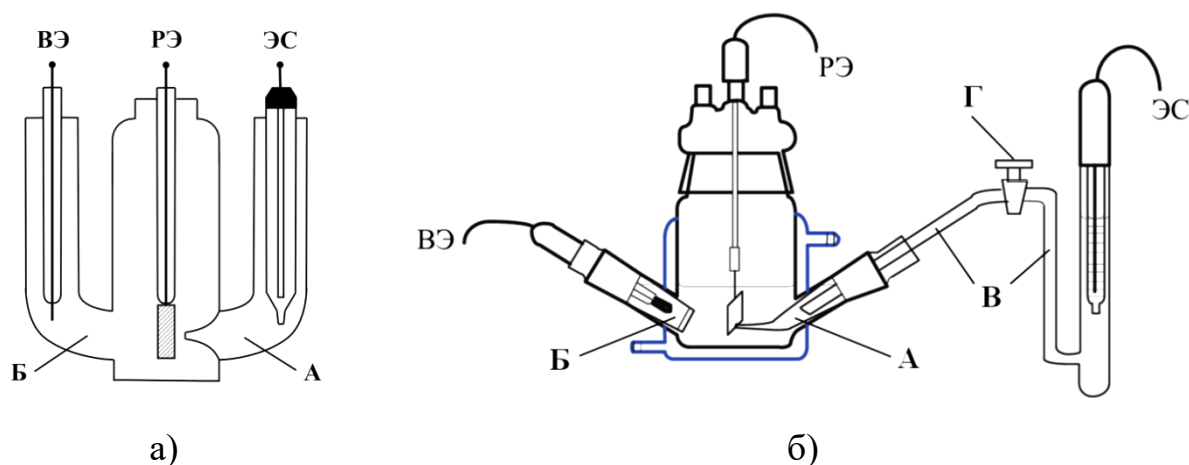


Рис. 3.6. Трехэлектродные электрохимические ячейки:

РЭ – рабочий электрод, ВЭ – вспомогательный электрод, ЭС – электрод сравнения

Для проведения коррозионных испытаний плоских образцов часто используют электрохимические ячейки «прижимного» типа, в которых образец прижимают через уплотнительное кольцо к отверстию определенного диаметра в нижней части ячейки, осуществляя его контакт с электролитом. В результате с раствором электролита контактирует всегда одна и та же хорошо известная и воспроизводимая видимая площадь поверхности образца. На рис. 3.7 приведены основные компоненты ячейки, на рис. 3.8 – схематичное изображение ячейки в разрезе.

Подготовка ячейки «прижимного» типа к работе. Сначала устанавливают образец в основание ячейки и поджимают его винтом к рабочей емкости ячейки. Располагают ячейку вертикально, заполняют ее рабочим раствором. Затем устанавливают верхние элементы. В центральное отверстие крышки устанавливают солевой мост, в боковое отверстие – ВЭ.



Рис. 3.7. Основные компоненты ячейки «прижимного» типа:

1 – стеклянная трубка для формирования рабочей емкости ячейки; 2 – фторопластовое основание; 3 – фторопластовая крышка; 4 – мостик электрода сравнения; 5 – лифт прижима образца из оргстекла; 6 – токосъемник рабочего образца; 7 – продувка

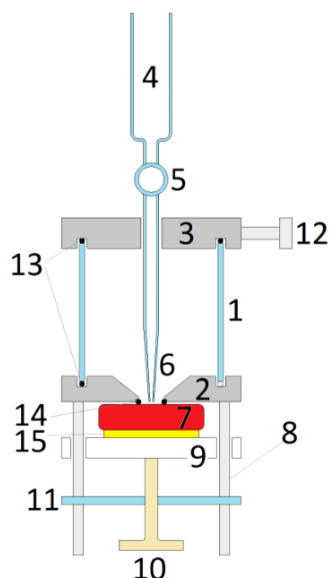


Рис. 3.8. Схематичное изображение ячейки «прижимного» типа в разрезе:

1 – стеклянная трубка, формирующая основной рабочий объем; 2 – основание с отверстием; 3 – крышка; 4 – сосуд солевого моста, в который вставляется электрод сравнения; 5 – кран солевого моста; 6 – капилляр Лuggина; 7 – образец (РЭ); 8 – винтовые соединители, обеспечивающие конструкцию ячейки; 9 – лифт для прижима образца; 10 – винтовой прижим образца; 11 – основание ячейки с резьбой для винтового прижима; 12 – винт для фиксации солевого моста; 13 – резиновые кольца для уплотнения рабочего объема; 14 – резиновое кольцо для уплотнения рабочего окна; 15 – токосъемник

Рекомендуется следующая последовательность выполнения работы:

а) включить прибор (подключить кабель к компьютеру, сетевой шнур, включить прибор, убедиться в его работоспособности по индикатору на передней панели и шуму вентиляторов охлаждения);

б) запустить управляющую программу ES8 на компьютере и убедиться в том, что содержимое основного окна программы соответствует типу используемого прибора;

в) собрать трехэлектродную электрохимическую ячейку. Подключить клеммы прибора к ячейке. Клеммы «Work» и «Comp» замкнуть на себя и подключить к рабочему электроду, «Counter» – к вспомогательному электроду, «Ref» – к электроду сравнения;

г) записать стационарный потенциал РЭ при разомкнутой цепи. В том случае, если потенциал нестабилен и его значение изменяется в пределах сотен милливольт, следует проверить правильность подключения контактов РЭ и ЭС и убедиться в отсутствии воздушных пузырьков в солевом мосте;

д) ввести величины параметров эксперимента в соответствующие поля программы (выбрать скорость сканирования потенциала, диапазон частот и амплитуду переменного сигнала, тип отображаемого графика и др.);

е) запустить эксперимент.

## Работа 1.

### Определение скорости коррозии железа в кислых средах

Коррозией (лат. «corrodere» – разъедать, разрушать) металлов называют самопроизвольное разрушение металлических материалов вследствие химического или электрохимического взаимодействия с окружающей средой. Коррозионный процесс является гетерогенным и протекает на границе раздела двух фаз: металл/окружающая среда. Коррозия начинается с поверхности металла и при дальнейшем развитии распространяется вглубь, что приводит к разрушению металлических конструкций, изделий, аппаратов, трубопроводов и др. Поскольку коррозионные процессы являются необратимыми, их необходимо обнаружить на ранних стадиях, своевременно дать оценку коррозионного повреждения, спрогнозировать опасность развития в случае непринятия мер по усилению коррозионной защиты.

Форма коррозионного разрушения металлов и скорость его протекания зависят от различных внутренних и внешних факторов. К внутренним факторам, связанным с природой металлического материала, относятся его термодинамическая устойчивость, химический состав и структура, наличие внутренних напряжений, способ обработки поверхности и др. Внешние факторы связаны с условиями протекания коррозионного процесса. В растворах электролитов скорость коррозии зависит от pH и состава электролита, его температуры, концентрации растворенного кислорода, скорости движения среды относительно металла и др.

Одним из наиболее важных факторов, воздействующих на скорость коррозионного разрушения, является активность ионов водорода в растворе. Изменение pH раствора может оказывать влияние на процессы, протекающие как на катодных, так и на анодных участках микроэлементов, имеющих на поверхности металла. Это влияние проявляется в изменении потенциала и перенапряжения парциальных реакций, растворимости продуктов коррозии и т. д. Если кислота является окислителем, то возможна пассивация металла в концентрированных растворах кислот и уменьшение скорости коррозии.

Перед выполнением работы необходимо ознакомиться со следующими вопросами: 1) коррозия, классификация коррозионных процессов; 2) внутренние и внешние факторы электрохимической коррозии и их влияние на скорость и характер коррозии; 3) зависимость скорости коррозии разных металлов от pH коррозионной среды; 4) диаграммы Пурбе; 5) коррозия железа в кислых средах.

**Цель работы:** определение скорости коррозии Fe-армко в растворах хлороводородной кислоты, установление влияния концентрации кислоты на кинетические параметры коррозионного процесса.

**Приборы и реактивы:** потенциостат Р-40Х с модулем измерения электрохимического импеданса FRA-24М (или другой импедансметр), персональный компьютер с установленным программным обеспечением ES8, трехэлектродная электрохимическая ячейка, рабочий электрод (Fe-армко), платиновый вспомогательный электрод, насыщенный хлоридсеребряный электрод сравнения, раствор хлороводородной кислоты концентрации 0,1 и 1,0 М, наждачная бумага, ацетон, вата, штангенциркуль, термометр, штатив.

### Ход работы

- 1) Включить компьютер, прибор, запустить управляющую программу.
- 2) Подготовить рабочий (Fe-армко), вспомогательный (Pt) и хлоридсеребряный электрод сравнения по методике, приведенной выше.
- 3) Собрать трехэлектродную электрохимическую ячейку (рис. 3.6), заполнить ее раствором 0,1 М HCl. Ячейка и электроды должны быть надежно закреплены с помощью штатива и держателей.
- 4) Подключить электроды к прибору. В течение 15–20 мин регистрировать изменение потенциала РЭ до установления стационарного значения. Измеренное значение потенциала (потенциала разомкнутой цепи, потенциала коррозии  $E_{cor}$ ) записать в лабораторный журнал.
- 5) Регистрация поляризационной кривой (ПК). Регистрацию ПК провести в потенциодинамическом режиме ходом из катодной в анодную область со скоростью развертки (изменения) потенциала 0,5 мВ/с. Область регистрации потенциалов задать  $\pm 0,2$  В относительно ранее измеренного потенциала разомкнутой цепи.
- 6) После регистрации ПК рабочий электрод извлечь из ячейки, ополоснуть дистиллированной водой, остатки жидкости с поверхности электрода удалить фильтровальной бумагой. Импедансные измерения проводятся в этой же электрохимической ячейке, поэтому ее не разбирают, вспомогательный электрод и электрод сравнения не извлекают из раствора.
- 7) Подготовка к проведению импедансных измерений. РЭ зашкурить, обезжирить, ополоснуть дистиллированной водой, погрузить в раствор, подключить к прибору. В течение 15–20 мин следить за изменением потенциала РЭ до установления стационарного значения. Установившееся значение  $E_{cor}$  записать в журнал.
- 8) Регистрация спектра импеданса. Измерение импеданса проводится при стационарном потенциале коррозии. Диапазон частот задать от 10 кГц до 0,1 Гц. Поскольку при регистрации спектра импеданса порядок измерения частот производится от больших к меньшим, стартовая частота должна быть больше, а конечная – меньше. Количество частот, при которых будет измерен

импеданс из указанного диапазона частот, устанавливается в диапазоне от 30 до 100. Чем больше частот, тем более точно будет зарегистрирован спектр импеданса, однако при этом увеличится время регистрации спектра импеданса. Амплитуда переменного сигнала – 5–10 мВ.

9) После регистрации спектра импеданса отключить ячейку от прибора, извлечь электроды из раствора, заменить раствор в ячейке на раствор 1,0 М HCl (предварительно разобрать и промыть ячейку). Провести регистрацию ПК и спектра импеданса в растворе 1,0 М HCl в таком же режиме, как и в предыдущем растворе.

10) После окончания измерений отключить потенциостат, предварительно проверив, выключена ли ячейка, выйти из управляющей программы. Извлечь электроды из раствора, разобрать ячейку, промыть ее водой.

### Обработка результатов измерений

1) Построить поляризационные кривые в координатах  $-E = f(\lg i)$ , где  $E$  – потенциал, В;  $i$  – плотность тока, А/см<sup>2</sup>. Перед построением кривых значения потенциалов перевести из шкалы хлоридсеребряного электрода (х.с.э.) в стандартную водородную шкалу (ст.в.э.):

$$E(\text{ст.в.э.}) = E(\text{х.с.э.}) + 0,2. \quad (3.14)$$

Кривые, полученные для разных растворов, построить на одном графике.

2) Экстраполируя линейные участки ПК в катодной  $CBA$  и анодной  $CDE$  областях до пересечения их друг с другом в точке  $K$ , определить потенциал и плотность тока коррозии (рис. 3.9).

3) Рассчитать наклоны тафелевских участков поляризационных кривых в катодной  $b_c$  и анодной  $b_a$  областях (рис. 3.9). По формуле (2.5) вычислить коэффициент Штерна – Гири  $B$ .

4) Построить спектры импеданса на комплексной  $Z$ -плоскости (в координатах  $-Z'' = f(Z')$ ), соблюдая масштаб по осям. На одном графике представить все зарегистрированные спектры импеданса.

5) По формуле (2.6) рассчитать поляризационное сопротивление  $R_p$  исследованных коррозионных систем. Пользуясь выражением (2.4), вычислить плотность тока коррозии.

Результаты обработки ПК и спектров импеданса занести в таблицу 3.1. Сопоставить величины  $i_{cor}$ , полученные разными методами; объяснить возможные расхождения в их значениях.

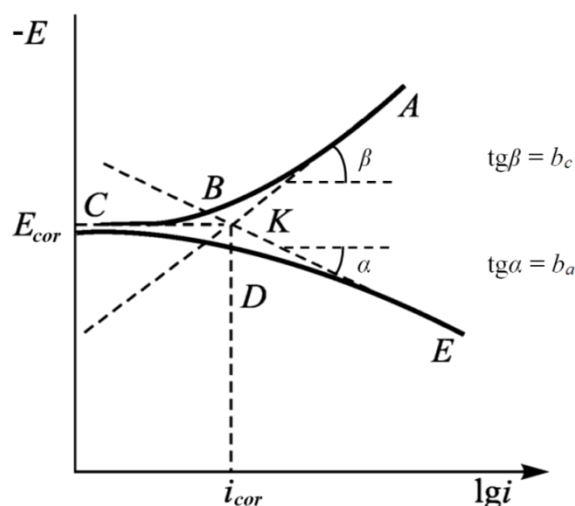


Рис. 3.9. Катодная (CBA) и анодная (CDE) поляризационные кривые

Таблица 3.1

**Влияние концентрации хлороводородной кислоты  
на скорость коррозии Fe-армко при  $t = \text{ }^\circ\text{C}$**

$c(\text{HCl}), \text{M}$	$E_{cor}, \text{В}$	$i_{cor} (\text{ПК}), \text{А/см}^2$	$b_a, \text{В}$	$b_c, \text{В}$	$B, \text{В}$	$R_p, \text{ОМ} \cdot \text{см}^2$	$i_{cor} (\text{ЭИС}), \text{А/см}^2$

6) Предложить и обосновать возможные эквивалентные схемы для моделирования спектров импеданса. Соотнести каждый элемент ЭЭС с физическими процессами и явлениями в коррозионной системе.

7) Для каждого из исследованных растворов свести значения элементов эквивалентной схемы, для которой наблюдается наилучшее согласие с экспериментальными данными, в таблицу (например, для ЭЭС на рис. 1.3г данные могут быть приведены в виде таблицы 3.2). Провести анализ полученных значений элементов схемы в зависимости от концентрации раствора хлороводородной кислоты.

Таблица 3.2

**Значения параметров эквивалентной схемы на рис. 1.3г  
для Fe-электрода в растворах HCl при  $t = \text{ }^\circ\text{C}$**

$c(\text{HCl}), \text{M}$	$R_s, \text{ОМ} \cdot \text{см}^2$	$R_{ct}, \text{ОМ} \cdot \text{см}^2$	$R_{ads}, \text{ОМ} \cdot \text{см}^2$	$C_{ads}, \text{мкФ/см}^2$	$C_{dl}, \text{мкФ/см}^2$

В выводе по работе сделать заключение о влиянии концентрации кислоты на скорость коррозии, величины параметров импеданса; привести возможный



механизм коррозионного процесса с указанием природы лимитирующей стадии парциальных реакций.

### Вопросы для самоконтроля

1. В чем заключаются основные отличия процессов электрохимической и химической коррозии металла?
2. Охарактеризуйте процесс электрохимической коррозии железа, протекающей с водородной деполяризацией, а также с кислородной деполяризацией.
3. Приведите основные механизмы реакции выделения водорода.
4. Приведите механизмы анодного растворения железа. Объясните роль промежуточных веществ, анионов раствора в анодном растворении железа.
5. В чем заключаются различия между равновесным и стационарным электродным потенциалом?
6. Электродная поляризация, перенапряжение, лимитирующая стадия электродного процесса, поляризационная кривая. Дать понятие.
7. Запишите полное уравнение поляризационной кривой для электрохимического перенапряжения.
8. Запишите уравнение Тафеля, укажите физический смысл коэффициентов в уравнении, приведите формулы для их расчета. Укажите, от каких параметров зависят значения коэффициентов уравнения.
9. Диаграммы Пурбе. Дать понятие.
10. Как зависит скорость коррозии железа, меди и цинка от pH коррозионной среды? Описать диаграммы Пурбе для этих металлов.
11. Перечислите основные качественные и количественные показатели коррозии и коррозионной стойкости металлов.
12. Перечислите основные методы определения скорости и характера коррозионного разрушения металлов и их ограничения.
13. Метод ЭИС в коррозионных испытаниях. Возможности метода, сферы применения, информативность.
14. Дайте оценку точности определения скорости коррозии на основе поляризационных и импедансных измерений.
15. Охарактеризуйте (шероховатость, наличие поверхностных пассивирующих слоев и др.) границу электрод/электролит на основе значений емкости ДЭС металлического электрода в кислой среде.

## **Работа 2.**

### **Изучение эффективности ингибиторов кислотной коррозии стали**

В зависимости от характера коррозии и условий ее протекания применяются различные методы защиты. Выбор способа защиты определяется его эффективностью в данных условиях, а также экономической целесообразностью. Основные методы, которые широко используются для защиты металлических конструкций от коррозионного разрушения, можно условно разбить на следующие группы: 1) повышение химического сопротивления конструкционных материалов (легирование); 2) обработка коррозионной среды (уменьшение содержания деполяризатора, введение замедлителей коррозии); 3) нанесение защитных покрытий (металлические и неметаллические покрытия); 4) электрохимическая защита (катодная и анодная электрозащита, протекторная защита).

Эффективным методом борьбы с коррозией является использование ингибиторов. Ингибиторами коррозии называются вещества или их композиции, введение которых в коррозионную среду в незначительном количестве приводит к заметному снижению скорости коррозии. Метод ингибирования отличается высокой экономичностью, легкостью производственного внедрения без изменения ранее принятого технологического режима, обычно не предусматривает для своей реализации специального оборудования. Ингибиторная защита может применяться как самостоятельный метод борьбы с коррозией, а также в сочетании с другими методами (комплексная защита).

Ингибиторы коррозии могут различаться по характеру и механизму действия, химической природе, типу коррозионно-активной среды и др. В зависимости от конкретных условий применения ингибиторы подразделяются на ингибиторы кислотной, сероводородной, углекислотной коррозии, замедлители коррозии в нейтральных и щелочных растворах, атмосферной коррозии и др. В настоящее время описано большое количество разнообразных индивидуальных соединений и различных смесей, способных служить в качестве ингибиторов кислотной коррозии стали.

К ингибиторам, кроме снижения скорости растворения металла, могут предъявляться и другие требования. При выборе ингибитора необходимо руководствоваться комплексной оценкой эффективности его действия, которое определяется физико-химическими свойствами ингибитора, видом коррозии, свойствами поверхности корродирующего металла и др. В частности, важно учитывать влияние используемых веществ на коррозионную усталость, коррозионное растрескивание, водородное охрупчивание и др.

Перед выполнением работы необходимо ознакомиться со следующими вопросами: 1) методы защиты металлов от коррозии, принцип их действия и область применения; 2) ингибиторы коррозии, их классификация, влияние на ход поляризационных кривых; 3) эффективность ингибиторной защиты и ее количественные показатели (степень защиты, ингибиторный эффект); 4) адсорбция и ее виды, изотермы адсорбции; 5) комплексная характеристика ингибиторов коррозии (требования, предъявляемые к ингибиторам коррозии); 6) ингибиторы кислотной коррозии металлических материалов.

**Цель работы:** определение эффективности ингибиторов коррозии стали в растворе 0,1 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

**Приборы и реактивы:** потенциостат Р-40Х с модулем измерения электрохимического импеданса FRA-24М (или другой импедансметр), персональный компьютер с установленным программным обеспечением ES8, трехэлектродная электрохимическая ячейка, рабочий электрод (углеродистая сталь), платиновый вспомогательный электрод, насыщенный хлоридсеребряный электрод сравнения, раствор 0,1 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , ингибитор коррозии (индивидуальное вещество или промышленная композиция), наждачная бумага, ацетон, вата, штангенциркуль, термометр, штатив.

### Ход работы

Эффективность защиты от коррозии ингибиторами определяют, измеряя скорости коррозии в контрольных и ингибированных растворах. Контрольным раствором служит раствор 0,1 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Растворы с ингибитором (концентрация 0,025; 0,05 и 0,1 г/л) готовят в мерной колбе на 100 мл, в которую изначально вводят ~50 мл раствора 0,1 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . На аналитических весах взвешивают в пробирке необходимое количество ингибитора, затем вводят в пробирку ~1–2 мл коррозионной среды (0,1 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) и полученный раствор выливают в мерную колбу; операцию повторяют не менее трех раз, что обеспечивает полноту перенесения ингибитора в коррозионную среду. Если ингибитор трудно растворяется в коррозионной среде, его предварительно растворяют в 0,5–1 мл спирта. Раствор в колбе доводят до метки раствором 0,1 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Далее приступают к проведению измерений.

1) Включить компьютер, прибор, запустить управляющую программу.

2) Подготовить рабочий (углеродистая сталь), вспомогательный (Pt) и хлоридсеребряный электрод сравнения.

3) Собрать трехэлектродную электрохимическую ячейку (рис. 3.6), заполнить ее раствором 0,1 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

4) Подключить электроды к прибору. В течение 15–20 мин регистрировать изменение потенциала РЭ до установления стационарного значения  $E_{cor}$ .

5) Регистрацию поляризационной кривой провести в потенциодинамическом режиме ходом из катодной в анодную область со скоростью развертки потенциала 0,5 мВ/с. Область регистрации потенциалов задать  $\pm 0,2$  В относительно ранее измеренного значения  $E_{cor}$ .

6) После регистрации ПК рабочий электрод извлечь из ячейки, ополоснуть водой, остатки жидкости с поверхности электрода удалить фильтровальной бумагой.

7) Измерение импеданса провести в этой же электрохимической ячейке, заполненной раствором 0,1 М  $H_2SO_4$ , при стационарном потенциале коррозии. РЭ зашкурить, обезжирить, ополоснуть дистиллированной водой, погрузить в раствор, подключить к прибору. В течение 15–20 мин следить за изменением потенциала РЭ до установления стационарного значения. Задать диапазон частот от 10 кГц до 0,02 Гц, количество частот – 50–60, амплитуду переменного сигнала – 5–10 мВ.

8) После регистрации спектра импеданса отключить ячейку от прибора, извлечь электроды из раствора, заменить раствор в ячейке на раствор с ингибитором концентрации 0,025 г/л. Провести регистрацию ПК и спектра импеданса в таком же режиме, как и в предыдущем растворе. Аналогично провести измерения в растворах с концентрациями ингибитора 0,05 и 0,1 г/л.

9) После окончания измерений отключить потенциостат, предварительно проверив, выключена ли ячейка, выйти из управляющей программы. Извлечь электроды из раствора, разобрать ячейку, промыть ее водой.

### Обработка результатов измерений

1) Построить поляризационные кривые в координатах  $-E = f(\lg i)$ . Перед построением кривых значения потенциалов перевести из шкалы х.с.э. в шкалу ст.в.э. (уравнение 3.14).

2) Рассчитать наклоны тафелевских участков ПК в катодной  $b_c$  и анодной  $b_a$  областях (рис. 3.9), по формуле (2.5) вычислить коэффициент Штерна – Гири В. Определить потенциал и плотность тока коррозии (рис. 3.9), вычислить защитный эффект:

$$P = \frac{i_{cor}^0 - i_{cor}}{i_{cor}^0} \cdot 100\%, \quad (3.15)$$

где  $i_{cor}^0$  и  $i_{cor}$  – плотность тока коррозии в контрольном и ингибированном растворах соответственно.

3) Построить спектры импеданса на комплексной  $Z$ -плоскости (в координатах  $-Z'' = f(Z')$ ), соблюдая масштаб по осям. По формуле (2.6) рассчитать поляризационное сопротивление коррозионных систем, по формуле (2.9) – защитный эффект.

Результаты обработки ПК и спектров импеданса занести в таблицу 3.3.

Таблица 3.3

**Влияние ингибитора на скорость коррозии стали и тафелевские наклоны поляризационной кривой в растворе 0,1 М  $H_2SO_4$  при  $t =$  °С**

$c_{inh}$ , г/л	$E_{cor}$ , В	$i_{cor}$ , А/см <sup>2</sup>	$b_a$ , В	$b_c$ , В	$B$ , В	$P$ (ПК), %	$R_p$ , Ом·см <sup>2</sup>	$P$ (ЭИС), %	$\theta$

4) Предложить и обосновать возможные эквивалентные схемы для моделирования спектров импеданса. Соотнести каждый элемент ЭЭС с физическими процессами и явлениями в коррозионной системе.

5) Для исследованных растворов свести значения элементов эквивалентной схемы, для которой наблюдается наилучшее согласие с экспериментальными данными, в таблицу (например, для ЭЭС на рис. 1.3г данные могут быть приведены в виде таблицы 3.2). Провести анализ полученных значений элементов схемы в контрольном растворе и растворах с ингибитором. Объяснить отмеченные закономерности.

6) На основе вычисленных значений емкости ДЭС по формуле (2.10) рассчитать степень заполнения  $\theta$  поверхности электрода ингибитором во всех исследованных растворах. Полученные величины  $\theta$  внести в таблицу 3.3.

7) Построить изотерму адсорбции (график в координатах  $\theta = f(c_{inh})$ ), сделать выводы о характере адсорбции.

В выводе по работе на основе комплексного анализа ПК и результатов ЭИС сделать заключение о типе ингибитора коррозии, механизме его действия, характере адсорбции и др.; указать максимальную величину защитного действия ингибитора и значение концентрации, при которой оно достигается.

### Вопросы для самоконтроля

1. Как введение ингибитора в коррозионную среду влияет на величину электродной поляризации и значения tafelевских наклонов поляризационной кривой? В чем заключается физический смысл изменений этих параметров?
2. Что такое степень заполнения поверхности ингибитором коррозии? Приведите уравнения изотерм адсорбции Генри, Ленгмюра, Фрейндлиха и Темкина. Укажите области и условия выполнения этих изотерм.
3. Перечислите основные методы определения эффективности ингибиторной защиты, укажите их ограничения.
4. В чем состоят преимущества и недостатки применения ингибиторов по сравнению с другими методами защиты от коррозии?
5. Приведите примеры органических ингибиторов коррозии и области их промышленного применения.
6. Стимулятор коррозии. Сформулируйте определение, приведите примеры.
7. Перечислите факторы, обуславливающие снижение емкости двойного электрического слоя при адсорбции ингибитора коррозии.
8. Метод ЭИС при исследовании ингибиторов коррозии. Возможности метода, сферы применения, информативность.
9. Определение защитного эффекта ингибитора коррозии из импедансных измерений при активационном контроле катодной и анодной парциальных реакций, при диффузионном контроле катодного процесса.
10. Схематично изобразите изменение вида спектров импеданса при анодной и катодной поляризации электрода в ингибированном и неингибированном растворах.
11. Адсорбция ингибитора коррозии с кинетическим, диффузионным и смешанным диффузионно-кинетическим контролем процесса: влияние на вид спектра импеданса.
12. Приведите ЭЭС, моделирующие поведение корродирующего электрода в ингибированном растворе (адсорбция ингибитора, формирование пленки ингибитора на поверхности металла и др.).

### Работа 3.

#### **Зависимость защитных свойств оксидной пленки на алюминии от условий анодирования**

Защита металлов от коррозии возможна путем исключения физического контакта между металлом и коррозионно-активной средой в результате нанесения защитных покрытий. Защитные покрытия подразделяют на металлические и неметаллические (лакокрасочные, неорганические химические соединения, органические полимеры). Независимо от вида защитное покрытие должно быть сплошным, непроницаемым для агрессивной среды, иметь высокую прочность сцепления с металлом, равномерно распределяться по всей поверхности и обладать высокой коррозионной стойкостью. Эффективность такой защиты резко снижается при нарушении сплошности покрытий.

Оксидирование – это метод защиты металлов от коррозии, заключающийся в создании на поверхности оксидной пленки. Оксидирование может осуществляться паротермическим, химическим, электрохимическим (анодное оксидирование, анодирование) и другими способами. Наибольшее распространение этот метод защиты получил для алюминия и его сплавов.

В результате химического оксидирования алюминия образуются малопрочные пленки небольшой толщины, значительно уступающие по своим защитным свойствам пленкам, полученным анодированием. Анодирование алюминия осуществляется в серноокислых, хромовокислых, щавелевоокислых электролитах и др. Анодирование в растворах серной кислоты и в хромовокислых растворах проводится с целью защиты от коррозии и декоративной отделки, в щавелевой кислоте – для получения оксидной пленки, обладающей электроизоляционными свойствами. В промышленности нашло широкое применение анодирование в растворе серной кислоты.

Перед выполнением работы необходимо ознакомиться со следующими вопросами: 1) защита от коррозии оксидными пленками; 2) способы оксидирования алюминия, их преимущества и недостатки; 3) зависимость свойств анодных оксидных пленок на алюминии от состава электролита; 4) механизм анодирования алюминия в растворе серной кислоты; 5) способы повышения защитных свойств оксидной пленки на алюминии и его сплавах.

**Цель работы:** установление зависимости защитных свойств оксидной пленки на алюминии от продолжительности анодирования (или от напряжения на ванне при анодировании) в растворе серной кислоты.

**Приборы и реактивы:** потенциостат Р-40Х с модулем измерения электрохимического импеданса FRA-24М (или другой импедансметр), персональный компьютер с установленным программным обеспечением ES8, трехэлек-

тродная электрохимическая ячейка, рабочий электрод (Al-образцы), платиновый вспомогательный электрод, насыщенный хлоридсеребряный электрод сравнения, источник постоянного тока, свинец (пластины), ванна для анодирования, раствор 20%-ной серной кислоты, раствор 0,1 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , щавелевая кислота, сушильный шкаф, наждачная бумага, ацетон, вата, штангенциркуль, термометр, штатив.

### Ход работы

Для анодирования алюминия используют раствор чистой 20%-ной серной кислоты или раствор 20%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  с добавкой 10 г/л щавелевой кислоты. Раствор, содержащий щавелевую кислоту, готовят растворением навески кристаллогидрата  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в растворе 20%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в мерной колбе на 250 мл непосредственно перед экспериментом.

Перед проведением анодирования алюминиевые образцы зашкуривают, обезжиривают ацетоном, ополаскивают дистиллированной водой. Штангенциркулем определяют размеры рабочей поверхности образцов.

Собирают установку для проведения анодирования согласно схеме на рис. 3.10.

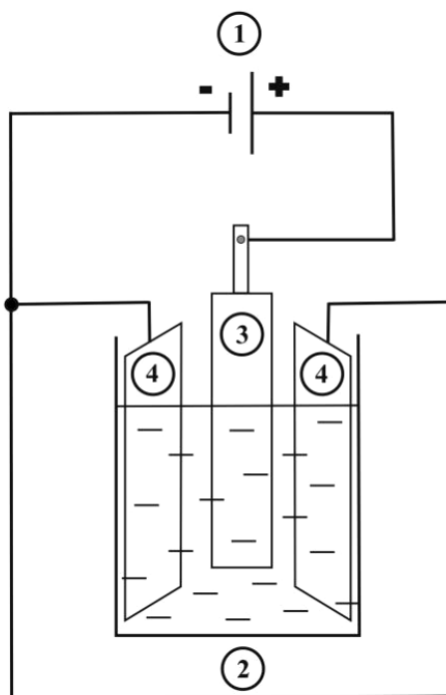


Рис. 3.10. Схема установки для анодирования алюминия: 1 – источник постоянного тока, 2 – ванна с электролитом, 3 – образец, 4 – свинцовые катоды

Образец № 1 анодируют при напряжении 12 В в течение 10 минут; образец № 2 – в течение 20 минут. Подключают источник питания и устанавливают переключатель напряжения в заданное положение. После завершения анодиро-



вания образец извлекают из ванны, промывают проточной, затем дистиллированной водой, после этого осушают фильтровальной бумагой и сушат в сушильном шкафу в течение 15–20 минут.

Далее приступают к проведению импедансных измерений.

1) Включить компьютер, прибор, запустить управляющую программу.

2) Подготовить рабочий (исходный Al-образец), вспомогательный (Pt) и хлоридсеребряный электрод сравнения. РЭ зашкурить, обезжирить, ополоснуть дистиллированной водой.

3) Собрать трехэлектродную электрохимическую ячейку (рис. 3.6), заполнить ее раствором 0,1 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

4) Подключить электроды к прибору. В течение 15–20 мин регистрировать изменение потенциала РЭ до установления стационарного значения  $E_{cor}$ . Измеренное значение потенциала записать в лабораторный журнал.

5) Измерение импеданса провести при стационарном потенциале коррозии. Диапазон частот задать от 10 кГц до 0,1 Гц, количество частот – 50–60, амплитуду переменного сигнала – 10–20 мВ.

6) После регистрации спектра импеданса отключить ячейку от прибора, извлечь РЭ из раствора, промыть и просушить.

7) Провести регистрацию спектра импеданса анодированных Al-образцов №1 и № 2 в том же растворе и в таком же режиме, как и для исходного образца (пункты 4–6). Анодированные образцы алюминия не зашкуривать и не обезжиривать.

8) После окончания измерений отключить потенциостат, предварительно проверив, выключена ли ячейка, выйти из управляющей программы. Извлечь электроды из раствора, разобрать ячейку, промыть ее водой.

### **Обработка результатов измерений**

1) Построить спектры импеданса на комплексной  $Z$ -плоскости (в координатах  $-Z'' = f(Z')$ ), соблюдая масштаб по осям.

2) Предложить и обосновать возможные эквивалентные схемы для моделирования спектров импеданса. Соотнести каждый элемент ЭЭС с физическими процессами и явлениями в коррозионной системе.

3) Для исследованных образцов алюминия (исходный, анодированные образцы № 1 и № 2) свести значения элементов схемы, для которой наблюдается наилучшее согласие с экспериментальными данными, в таблицу (например, для ЭЭС на рис. 1.3г данные могут быть приведены в виде таблицы 3.2). Прове-

сти анализ полученных значений элементов схемы для исходного образца и анодированных образцов. Пояснить отмеченные закономерности.

4) По формуле (2.12) рассчитать толщину оксидной пленки на поверхности электрода. При расчетах принять, что относительная диэлектрическая проницаемость материала пленки равна 9,5.

В выводе по работе сделать заключение о влиянии анодирования на коррозионное поведение Al-электрода в растворе 0,1 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , продолжительности анодирования (или напряжения на ванне при анодировании) на защитные свойства оксидной пленки, дать объяснение наблюдаемым закономерностям.

### **Вопросы для самоконтроля**

1. Перечислите теории пассивности металлов, сформулируйте их основные положения.
2. Охарактеризуйте свойства и строение оксидных пленок.
3. Укажите законы роста оксидных пленок на металлах, сформулируйте их основные положения.
4. Приведите модели, описывающие кинетику роста анодных оксидных пленок.
5. На основе диаграммы Пурбе охарактеризуйте электрохимические и коррозионные свойства алюминия.
6. Отметьте влияние различных ионов на электрохимическое поведение алюминия.
7. Опишите возможности метода ЭИС при исследовании поверхностных оксидных пленок на металлах.
8. Определение толщины, удельного сопротивления, степени однородности и строения оксидных пленок из импедансных измерений.
9. Приведите основные эквивалентные схемы, используемые для моделирования металлических электродов, покрытых оксидными пленками.
10. Схематично изобразите эволюцию спектров импеданса металлического электрода, покрытого барьерной оксидной пленкой, при введении в коррозионную среду ионов-активаторов разрушения оксидного слоя.

## **Работа 4.**

### **Защита от коррозии антикоррозионными полимерными покрытиями**

Эффективным методом защиты металлических изделий от коррозии является применение антикоррозионных полимерных покрытий, образующих физический барьер между агрессивной средой и металлом.

Антикоррозионные полимерные покрытия можно разделить на термопластичные (полипропилен, полиэтилен, фторполимеры и др.), термореактивные (эпоксидные смолы, полиуретан, виниловые эфиры) и эластомеры (галогенированные каучуки). В состав композиций для нанесения покрытий входят связующие (смолы), отвердители – в случае термореактивных покрытий, пигменты/наполнители, растворители и функциональные добавки. Стойкость покрытий зависит от всех компонентов, а также от условий отверждения, предварительной обработки защищаемой подложки и метода нанесения. Дegradaция полимерных покрытий в коррозионно-активных средах протекает по физическому и/или химическому механизму.

Физическая деградация происходит за счет диффузии компонентов коррозионной среды внутрь покрытия к подложке. Это может вызвать набухание покрытия, растрескивание и потерю механических свойств, а также способствует химической деградации самого покрытия. Скорость диффузии молекул через пленку покрытия зависит от плотности сшивки, кристалличности, наличия пигментов и температуры стеклования, тогда как для проникающей молекулы важную роль играют размеры и химическое сродство с покрытием. Диффузию можно ограничить, увеличив плотность сшивки и кристалличность или используя барьерные пигменты.

Химическая деградация полимерных покрытий происходит за счет химического взаимодействия компонентов агрессивной внешней среды с самим покрытием. Химический состав и структура покрытия обуславливают его восприимчивость к воздействию, а определенные химические связи или функциональные группы в сетке смолы могут в большей или меньшей степени вступать в реакцию с компонентами коррозионной среды. Однако оценить реакционную способность может быть непросто, а анализа функциональных групп и химических связей недостаточно для определения химической стойкости смол. Молекулярная структура смолы, наличие стерических препятствий может также влиять на реакционную способность покрытия.

Механизм химической деградации зависит от соотношения между скоростью химической реакции и скоростью диффузии компонентов коррозион-

ной среды в покрытие. Если скорость реакции превышает скорость диффузии, происходит поверхностная химическая реакция и компоненты коррозионной среды не успевают проникнуть внутрь покрытия. Это приводит к медленному разрушению поверхности, и можно наблюдать постепенное уменьшение толщины пленки. Если скорость химической реакции меньше, чем скорость диффузии, то раствор диффундирует в пленку покрытия, а затем наблюдается реакция между покрытием и продиффундировавшими молекулами. Возможен смешанный механизм разрушения при относительном равенстве скоростей реакции и диффузии.

Перед выполнением работы необходимо ознакомиться со следующими вопросами: 1) номенклатура полимерных покрытий для защиты металлических изделий от коррозии; 2) методы нанесения антикоррозионных полимерных покрытий и системы покрытий; 3) электрохимические свойства границы металл с покрытием/раствор; 4) изменение характеристик (сопротивления, емкости и др.) полимерных покрытий при экспозиции в водных коррозионно-активных средах; 5) механизм подповерхностной коррозии при разрушении полимерных покрытий.

**Цель работы:** определение эффективности защиты стали от коррозии полимерными покрытиями в растворе 3% NaCl.

**Приборы и реактивы:** потенциостат Р-40Х с модулем измерения электрохимического импеданса FRA-24М (или другой импедансметр), персональный компьютер с установленным программным обеспечением ES8, трехэлектродная ячейка «прижимного типа», рабочий электрод (пластина из углеродистой стали), платиновый вспомогательный электрод, насыщенный хлоридсеребряный электрод сравнения, раствор 3% NaCl, полимерные композиции (эпоксидные, эпоксиуретановые эмали), кисть для нанесения покрытия, сушильный шкаф, наждачная бумага, ацетон, вата, термометр, штатив.

### Ход работы

Подготовка рабочего электрода к проведению измерений. Рабочую поверхность стальной пластины шлифуют наждачной бумагой с последовательным уменьшением размера зерна, обезжиривают ацетоном, сушат на воздухе. На подготовленную поверхность кистью равномерно наносят антикоррозионное полимерное покрытие в один слой. Затем устанавливают пластину на специальную подставку и сушат в сушильном шкафу в течение 20–30 минут.

После охлаждения пластины с нанесенным покрытием до комнатной температуры собирают трехэлектродную ячейку «прижимного» типа (рис. 3.8), заполняют ее раствором 3% NaCl. Измерения импеданса проводят через 1 час экспозиции электрода в коррозионной среде и через 7 и 14 суток.

Порядок проведения измерений.

- 1) Включить компьютер, прибор, запустить управляющую программу.
- 2) Подключить электроды к прибору. В течение 1 часа регистрировать изменение потенциала РЭ до установления стационарного значения  $E_{cor}$ . Измеренное значение потенциала записать в лабораторный журнал.
- 3) Регистрация спектра импеданса. Измерение импеданса провести при  $E_{cor}$ . Задать диапазон частот от 10 кГц до 0,02 Гц, количество частот – 50–60, амплитуду переменного сигнала – 10–20 мВ.
- 4) После регистрации спектра импеданса отключить ячейку от прибора, выключить потенциостат, выйти из управляющей программы.
- 5) Следующее измерение провести через 7 суток в таком же режиме.
- 6) После проведения всех измерений (через 1 час, 7 и 14 суток) разобрать ячейку, промыть ее водой.

### **Обработка результатов измерений**

- 1) Построить спектры импеданса на комплексной  $Z$ -плоскости (в координатах  $-Z'' = f(Z')$ ), соблюдая масштаб по осям.
- 2) Предложить и обосновать возможные эквивалентные схемы для моделирования спектров импеданса. Соотнести каждый элемент ЭЭС с физическими процессами и явлениями в коррозионной системе.
- 3) Свести значения элементов эквивалентных схем, для которых наблюдается наилучшее согласие с экспериментальными данными, в таблицу (например, для ЭЭС на рис. 1.3г данные могут быть приведены в виде таблицы 3.2). Провести анализ полученных значений элементов схемы в зависимости от продолжительности экспозиции электрода с покрытием в коррозионной среде.
- 4) Вычислить поляризационное сопротивление изученных систем (уравнение 2.6). Охарактеризовать защитные свойства и стойкость полимерного покрытия.

В выводе по работе сделать заключение об эффективности защиты стали от коррозии покрытием, влиянии продолжительности экспозиции на защитные свойства и стойкость покрытия, дать объяснение отмеченным закономерностям.

### **Вопросы для самоконтроля**

1. Какими достоинствами и недостатками обладают антикоррозионные полимерные покрытия?
2. Какие факторы необходимо учитывать при выборе антикоррозионных полимерных покрытий для защиты металлических изделий от коррозии?
3. Контроль качества сформированного антикоррозионного полимерного покрытия (основные показатели).
4. В чем заключаются различия способов нанесения термопластичных и термореактивных полимерных покрытий? Привести примеры.
5. Раскрыть механизм разрушения полимерных покрытий в различных средах в отсутствие повреждения покрытия и при повреждении.
6. Какими способами можно усилить антикоррозионные свойства полимерных покрытий?
7. Охарактеризовать возможности метода ЭИС при исследовании защитных свойств антикоррозионных полимерных покрытий на металлах.
8. Определение толщины, степени дефектности и других характеристик антикоррозионных полимерных покрытий из импедансных измерений.
9. Привести основные эквивалентные схемы, используемые для моделирования металлических электродов, покрытых полимерными пленками.
10. Схематично изобразить эволюцию спектров импеданса металлического электрода, покрытого защитной антикоррозионной пленкой, в зависимости от продолжительности экспозиции в коррозионной среде.

### **Работа 5.**

#### **Определение кинетических параметров окислительно-восстановительной реакции на платиновом и пассивном железном электродах**

Знание механизма и кинетических параметров электрохимических реакций, лежащих в основе коррозии, необходимо для эффективного управления коррозионной системой, прогнозирования ее поведения, разработки эффективных методов защиты металлов от коррозии и др. Выяснение механизма и кинетики электродного процесса предполагает определение природы стадий, из которых состоит суммарный процесс, установление лимитирующей стадии, нахождение значений кинетических параметров (констант скорости и коэффициентов переноса стадий).

В данной работе предлагается изучить кинетические закономерности модельной электрохимической реакции, не осложненной специфической адсорбцией реагентов на электродной поверхности:  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} + e \leftrightarrow [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ , в

равновесном состоянии. При низкой каталитической активности электродного материала скорость установления равновесия на границе электрод/электролит при наложении на систему синусоидального переменного сигнала будет лимитироваться переносом заряда через межфазную границу; при высокой каталитической активности электродной поверхности более вероятен диффузионный контроль процесса.

Перед выполнением работы необходимо ознакомиться со следующими вопросами: 1) окислительно-восстановительные электроды, их классификация; требования, предъявляемые к металлическому проводнику при конструировании этого типа электродов; 2) основы теории электрохимического перенапряжения; 3) концентрационная поляризация; 4) основные кинетические характеристики электрохимической стадии (плотность тока обмена, коэффициент переноса, порядок реакции, стехиометрическое число).

**Цель работы:** определение механизма и кинетических параметров окислительно-восстановительной реакции  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} + e \leftrightarrow [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  на платиновом и пассивном железном электродах.

**Приборы и реактивы:** потенциостат Р-40Х с модулем измерения электрохимического импеданса FRA-24М (или другой импедансметр), персональный компьютер с установленным программным обеспечением ES8, трехэлектродная электрохимическая ячейка, рабочий электрод (Pt или Fe-армко), платиновый вспомогательный электрод, насыщенный хлоридсеребряный электрод сравнения, рН-метр, рабочие растворы, наждачная бумага, ацетон, вата, штангенциркуль, термометр, штатив.

Варианты работы предполагают использование разных рабочих электродов и составов растворов. Рабочие растворы представляют собой разные соотношения смесей  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  и  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  на фоне боратного буферного раствора. Состав буферного раствора с  $\text{pH} \sim 7,0\text{--}8,5$  подбирается путем сливания растворов 0,05 М  $\text{H}_3\text{BO}_3$  и 0,075 М  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ .

Если исследуют кинетические параметры реакции на Pt-электроде, то используют растворы (суммарная концентрация окисленной и восстановленной форм ионов не превышает 0,02 М):

а) 0,01 М  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  + 0,0003 М  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ; 0,01 М  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  + 0,001 М  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ; 0,01 М  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  + 0,003 М  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  (фон – боратный буферный раствор);

б) 0,01 М  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  + 0,0003 М  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ; 0,01 М  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  + 0,001 М  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ; 0,01 М  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  + 0,003 М  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  (фон – боратный буферный раствор).

Если измерения проводят на пассивном Fe-электроде, то используют растворы (смесь окисленной и восстановленной форм ионов в суммарной концентрации не превышает 0,5 М):

а) 0,1 М  $K_4[Fe(CN)_6]$  + 0,003 М  $K_3[Fe(CN)_6]$ ; 0,1 М  $K_4[Fe(CN)_6]$  + 0,01 М  $K_3[Fe(CN)_6]$ ; 0,1 М  $K_4[Fe(CN)_6]$  + 0,03 М  $K_3[Fe(CN)_6]$  (фон – боратный буферный раствор);

б) 0,1 М  $K_3[Fe(CN)_6]$  + 0,003 М  $K_4[Fe(CN)_6]$ ; 0,1 М  $K_3[Fe(CN)_6]$  + 0,01 М  $K_4[Fe(CN)_6]$ ; 0,1 М  $K_3[Fe(CN)_6]$  + 0,03 М  $K_4[Fe(CN)_6]$  (фон – боратный буферный раствор).

### Ход работы

1) Включить компьютер, прибор, запустить управляющую программу. Собрать трехэлектродную электрохимическую ячейку (рис. 3.6), заполнить ее соответствующим раствором.

2) Если рабочим электродом служит Pt-электрод, то его следует обезжирить, ополоснуть дистиллированной водой, погрузить в раствор, подключить к прибору. В течение 15–20 мин регистрировать изменение потенциала РЭ до установления стационарного значения.

3) Измерение импеданса провести при стационарном потенциале (в данном случае, равновесном потенциале). Диапазон частот задать от 10 кГц до 0,02 Гц, количество частот – 50–60, амплитуду переменного сигнала – 5–10 мВ.

4) После регистрации спектра импеданса отключить ячейку от прибора, заменить раствор в ячейке. Провести регистрацию спектра импеданса в таком же режиме, как и в предыдущем растворе.

5) После завершения всех измерений (в трех разных растворах) отключить потенциостат, разобрать ячейку, промыть ее водой.

При проведении измерений на Fe-электроде его необходимо предварительно запассивировать при потенциале 0,2–0,3 В (относительно х.с.э.) в течение 30 мин в фоновом растворе. Далее раствор в ячейке следует заменить на исследуемый раствор.

### Обработка результатов измерений

1) Построить спектры импеданса на комплексной  $Z$ -плоскости (в координатах  $-Z'' = f(Z')$ ), соблюдая масштаб по осям. На одном графике представить все зарегистрированные спектры.

2) Предложить и обосновать возможные эквивалентные схемы для моделирования спектров импеданса. Соотнести каждый элемент ЭЭС с физическими процессами и явлениями в коррозионной системе.



3) Для каждого из исследованных растворов свести значения элементов эквивалентной схемы, для которой наблюдается наилучшее согласие с экспериментальными данными, в таблицу (например, для ЭЭС на рис. 1.3г данные могут быть приведены в виде таблицы 3.2).

4) Провести расчет кинетических параметров системы (плотность тока обмена, коэффициент переноса и т. д.).

Если поведение исследуемой системы описывается эквивалентной схемой Эршлера – Рэндлса (рис. 1.3в), т. е. спектр импеданса имеет вид как на рис. 1.4б, то из вычисленных значений сопротивления переноса заряда  $R_{ct}$  по формуле (1.16) рассчитать плотность тока обмена  $i_0$  при заданных исходных концентрациях  $c_{Ox}^0$  и  $c_{Red}^0$ . Полученные  $i_0$  занести в таблицу 3.4.

Таблица 3.4

**Кинетические параметры реакции  $[Fe(CN)_6]^{3-} + e \leftrightarrow [Fe(CN)_6]^{4-}$ ,  
электрод: \_\_\_\_\_,  $t =$  \_\_\_\_\_ °C**

Состав раствора	$R_{ct}$ , Ом·см <sup>2</sup>	$i_0$ , А/см <sup>2</sup>	$\alpha$	$i_0^0$ , А/см <sup>2</sup>	$\sigma$ , Ом·см <sup>2</sup> ·с <sup>-1/2</sup>	$D$ , см <sup>2</sup> /с

Уравнение зависимости плотности тока обмена от концентраций окисленной и восстановленной форм, записанное в полулогарифмическом виде, выражается формулой:

$$\ln i_0 = \ln i_0^0 + (1 - \alpha) \ln c_{Ox}^0 + \alpha \ln c_{Red}^0, \quad (3.16)$$

где  $i_0^0$  – стандартная плотность тока обмена.

Вычислив плотность тока обмена при различных  $c_{Ox}^0$  и  $c_{Red}^0 = \text{const}$  (или, наоборот, при различных  $c_{Red}^0$  и  $c_{Ox}^0 = \text{const}$ ), построить график зависимости в координатах  $\ln i_0 = f(\ln c_{Ox}^0)$  (или  $\ln i_0 = f(\ln c_{Red}^0)$ ). По угловому коэффициенту наклона данной линейной зависимости  $\ln i_0 = f(\ln c_{Ox}^0)$  найти коэффициент переноса  $\alpha$ , а затем по величине отсекаемого на оси ординат участка – стандартную плотность тока обмена  $i_0^0$ .

Из величины  $\sigma$  (уравнение 3.17) в предположении  $D_{Red} \approx D_{Ox}$  оценить коэффициенты диффузии разряжающихся ионов.

$$\sigma = \frac{RT}{(nF)^2 \sqrt{2}} \left( \frac{1}{c_{Ox}^0 \sqrt{D_{Ox}}} + \frac{1}{c_{Red}^0 \sqrt{D_{Red}}} \right). \quad (3.17)$$

Результаты занести в таблицу 3.4.

Если значения плотности тока обмена электрохимической реакции очень низкие, влияние диффузионного импеданса на измеряемые величины практически отсутствует. В этом случае эквивалентная схема, соответствующая исследуемой реакции, упрощается и имеет вид как на рис. 1.3б (спектр импеданса имеет вид как на рис. 1.4а). Влияние оксидной пленки на иммитанс системы может быть учтено путем использования ЭЭС, приведенной на рис. 2.5а. Расчет кинетических параметров ( $\alpha$  и  $i_0^0$ ) окислительно-восстановительного процесса проводится по формулам (1.16 и 3.16). Результаты расчетов занести в таблицу 3.4.

В выводе по работе указать скорость-лимитирующую стадию изученной окислительно-восстановительной реакции, привести кинетические параметры реакции. Сделать заключение о кинетических параметрах реакции в зависимости от состава и состояния электродной поверхности, дать объяснение наблюдаемым закономерностям.

### Вопросы для самоконтроля

1. Сформулируйте основные признаки равновесной и неравновесной электрохимической системы.
2. Какие стадии может включать в себя суммарный электродный процесс?
3. Что такое поляризация электрода, каковы ее причины?
4. Электрохимическое, диффузионное, химическое, фазовое перенапряжение. Дать понятие.
5. Запишите уравнение поляризационной кривой (в координатах  $\eta = f(\lg i)$ ) для электрохимического и диффузионного перенапряжения.
6. Определение тафелевских констант из поляризационных кривых. Какие кинетические параметры электрохимической стадии можно рассчитать на основе тафелевских констант?
7. Определение предельного диффузионного тока из поляризационных кривых. От каких параметров зависит величина предельного тока?
8. Опишите эффективность метода ЭИС при установлении кинетики и механизма электродного процесса.
9. Приведите эквивалентные схемы, моделирующие протекание электрохимической реакции с кинетическим, диффузионным, смешанным диффузионно-кинетическим контролем.
10. Определение кинетических параметров электрохимической реакции из импедансных данных.

### 3.4. Задачи и упражнения

3.1. Предложить и обосновать возможные эквивалентные схемы для моделирования электрохимических и коррозионных систем:

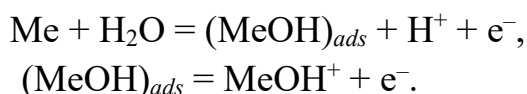
а) Электровосстановление молекулярного кислорода в растворе 0,5 М Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в условиях естественной аэрации.

б) Активное анодное растворение Ni-электрода в растворе 0,5 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; процесс протекает в две стадии и сопровождается адсорбцией промежуточного вещества на поверхности электрода.

в) Анодное селективное растворение меди из сплава Cu-Au в кислом хлоридном растворе; процесс осложнен адсорбцией интермедиата на поверхности электрода.

г) Коррозия стального электрода в растворе 5 % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; анодный парциальный процесс протекает в две стадии с адсорбцией промежуточного вещества на электродной поверхности, катодный процесс – в одну стадию (активационный контроль).

д) Коррозия металлического (Me) электрода в растворе 0,1 М NaCl в условиях естественной аэрации; процесс растворения металла описывается схемой:



е) Коррозия Fe-электрода в растворе 0,5 М Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; на поверхности металла присутствует защитная пленка из продуктов коррозии.

ж) Коррозия стального электрода в растворе 3 % NaCl, содержащем N-фенилантранилат натрия; катодный и анодный процессы контролируются переносом заряда, адсорбция N-фенилантранилата натрия протекает со смешанным диффузионно-кинетическим контролем.

з) Адсорбция *n*-толуидина на Bi-электроде в растворе 1 М KF; процесс лимитируется стадией диффузии органического вещества к электроду.

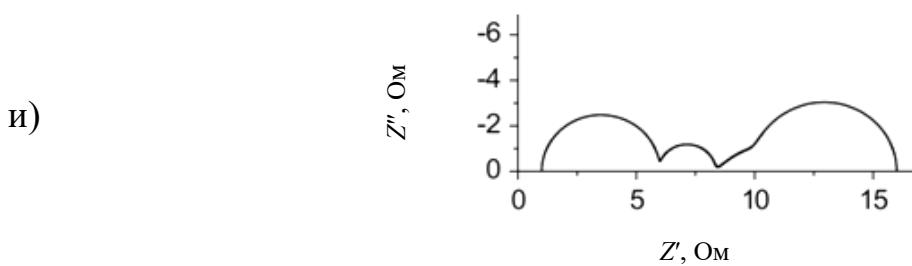
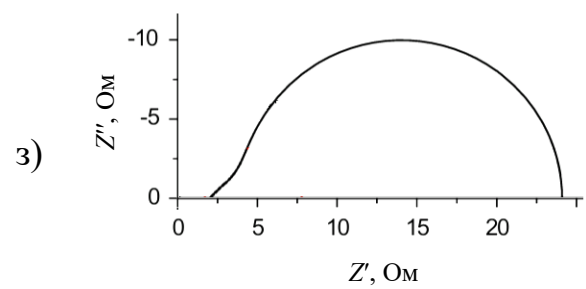
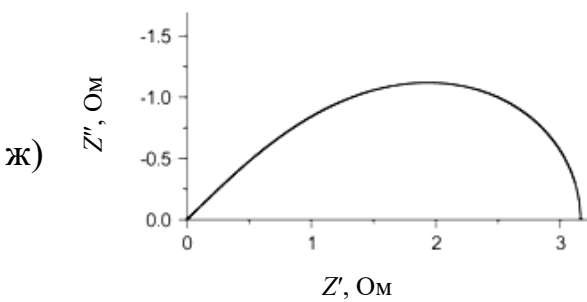
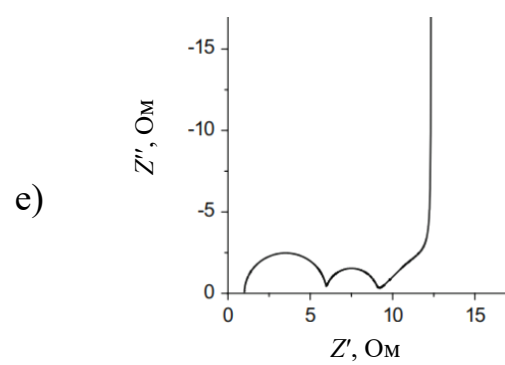
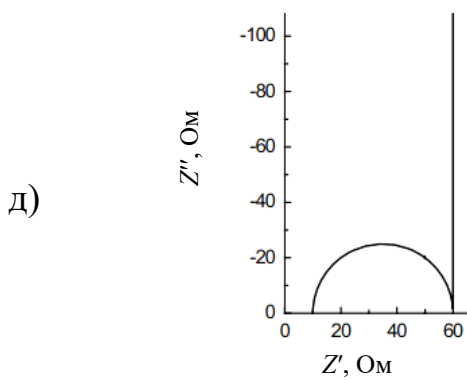
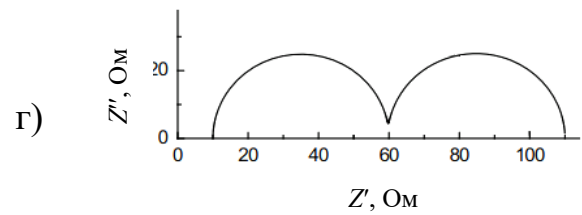
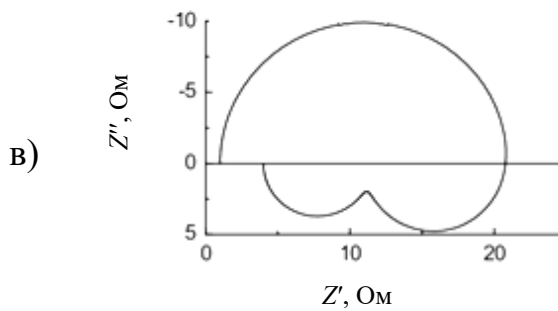
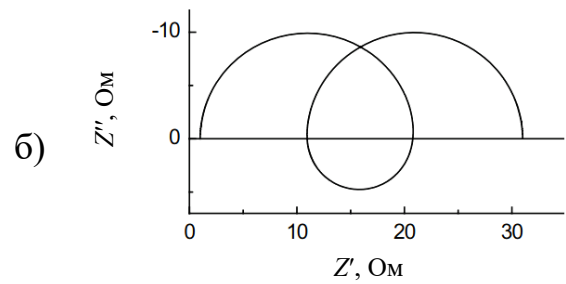
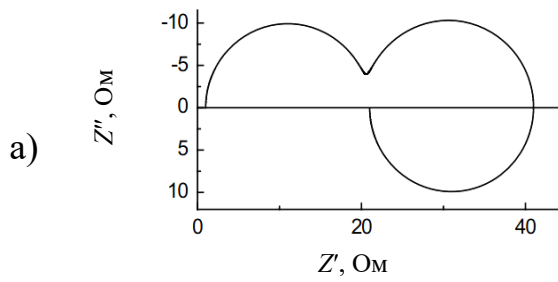
и) Адсорбция N-фенилантранилата натрия на предварительно запассивированном (окисленном) железе в растворе 0,5 М HNO<sub>3</sub>; адсорбция протекает с диффузионным контролем.

к) Пассивное состояние Ti-электрода в растворе 0,1 М HClO<sub>4</sub>; на поверхности электрода присутствует барьерная оксидная пленка.

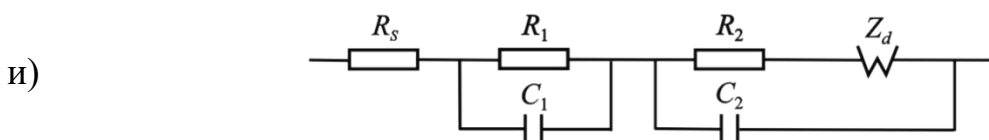
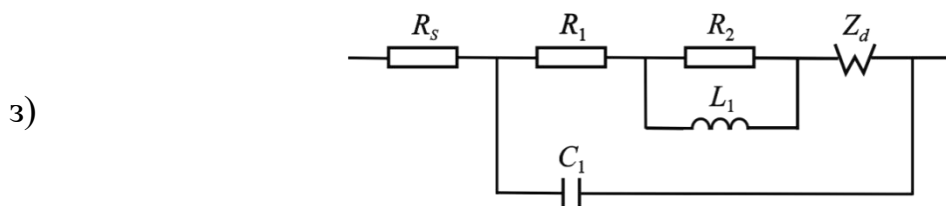
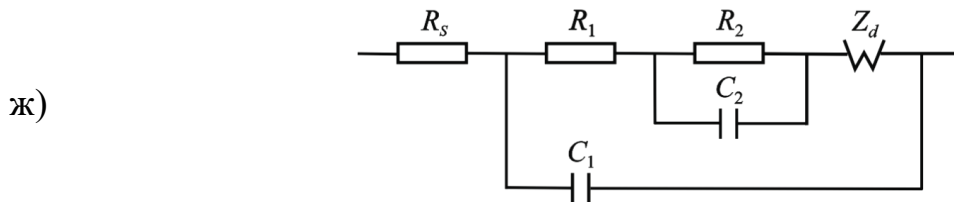
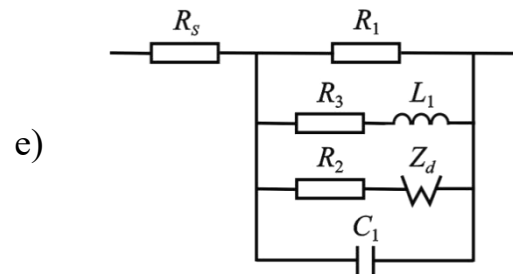
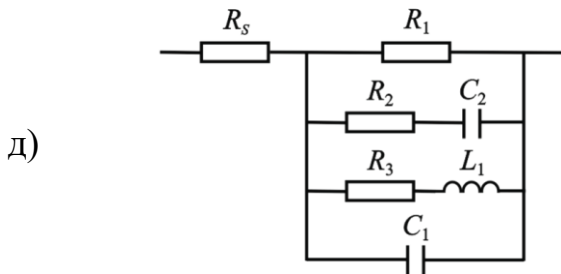
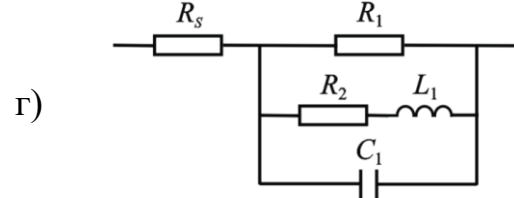
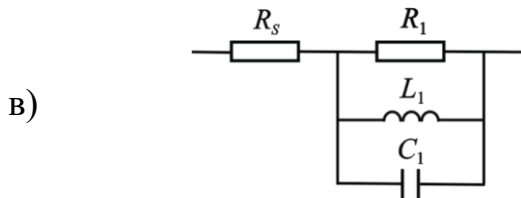
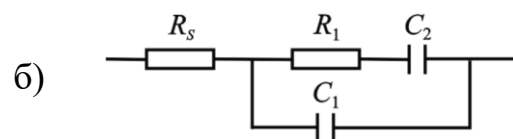
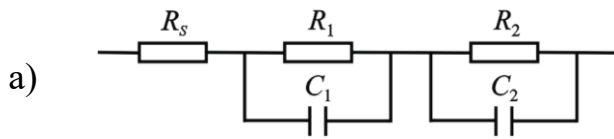
л) Металлический электрод с нанесенным барьерным лакокрасочным покрытием погружен в раствор 10 % HCl.

м) Стальной электрод с пористым полимерным покрытием погружен в раствор 0,1 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

3.2. Предложить эквивалентные схемы для описания спектров импеданса. Привести примеры физических процессов, моделируемых этими схемами.

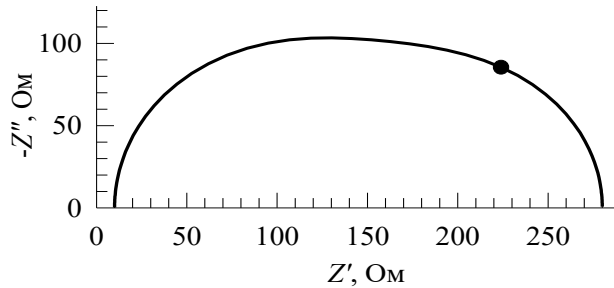


3.3. Для предложенных эквивалентных схем изобразить на комплексной  $Z$ -плоскости возможный вид спектров импеданса:

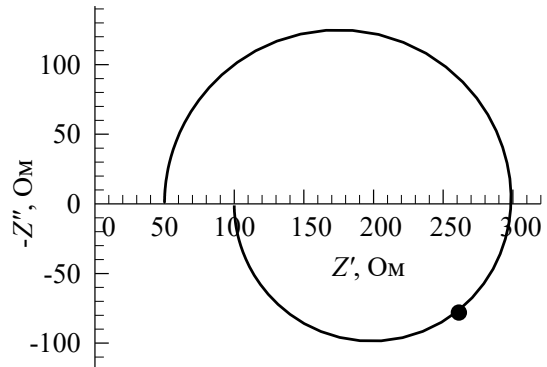


3.4. Для отмеченной на графике импеданса точки определить значения действительной  $Z'$  и мнимой  $Z''$  составляющих импеданса, фазовый угол  $\varphi$ . Вычислить максимальное значение достигаемого в импедансных измерениях фазового угла  $|\varphi|_{max}$ .

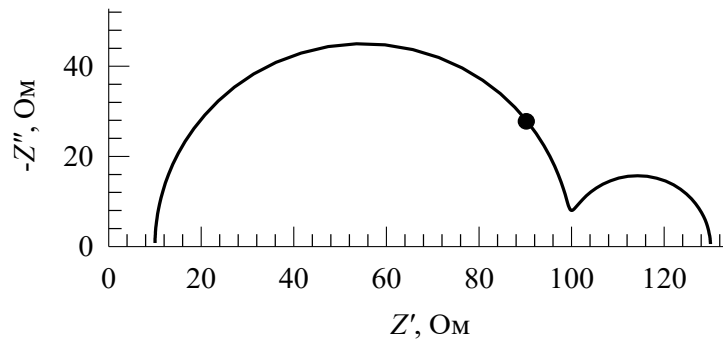
а)



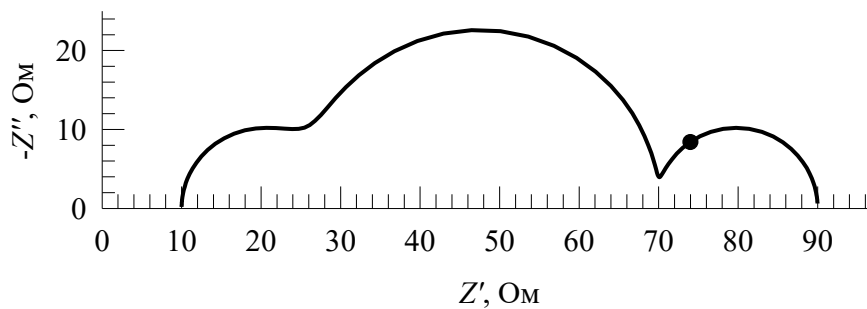
б)



в)



г)



Ответ: а)  $Z' = \sim 225 \text{ Ом}$ ;  $Z'' = \sim 85 \text{ Ом}$ ;  $|\varphi| = \sim 21^\circ$ ;  $|\varphi|_{max} = \sim 65^\circ$ ;

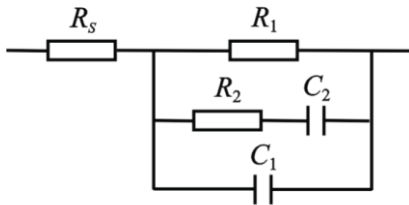
б)  $Z' = \sim 260 \text{ Ом}$ ;  $Z'' = \sim 78 \text{ Ом}$ ;  $|\varphi| = \sim 17^\circ$ ;  $|\varphi|_{max} = \sim 46^\circ$ ;

в)  $Z' = \sim 90 \text{ Ом}$ ;  $Z'' = \sim 28 \text{ Ом}$ ;  $|\varphi| = \sim 17^\circ$ ;  $|\varphi|_{max} = \sim 55^\circ$ ;

г)  $Z' = \sim 74 \text{ Ом}$ ;  $Z'' = \sim 8 \text{ Ом}$ ;  $|\varphi| = \sim 6^\circ$ ;  $|\varphi|_{max} = \sim 28^\circ$ .

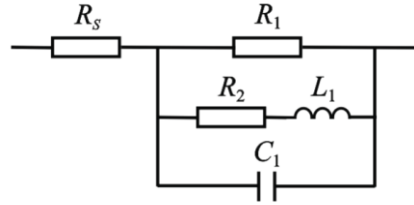
3.5. Определить поляризационное сопротивление  $R_p$  систем, поведение которых моделируется ЭЭС при заданных значениях их элементов:

а)



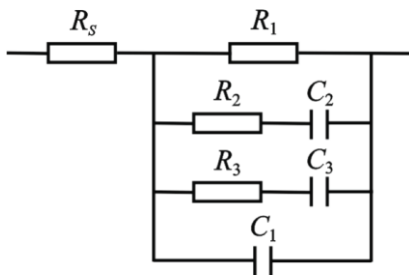
$$R_s = 1,5 \text{ Ом}; R_1 = 40,6 \text{ Ом}; R_2 = 96,2 \text{ Ом}; \\ C_1 = 20,6 \text{ мкФ}; C_2 = 0,0025 \text{ Ф}$$

б)



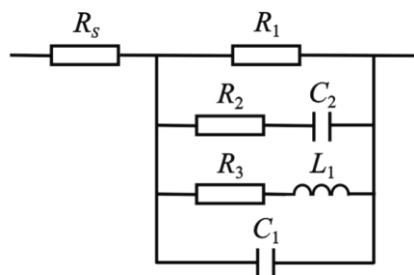
$$R_s = 2,1 \text{ Ом}; R_1 = 20,5 \text{ Ом}; R_2 = 39,5 \text{ Ом}; \\ C_1 = 32,5 \text{ мкФ}; L_1 = 0,18 \text{ Гн}$$

в)



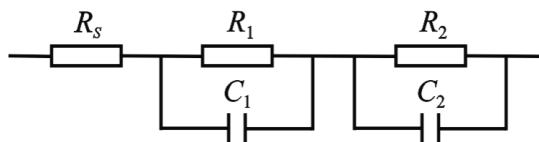
$$R_s = 1,3 \text{ Ом}; R_1 = 30,4 \text{ Ом}; \\ R_2 = 68,2 \text{ Ом}; R_3 = 56,1 \text{ Ом}; \\ C_1 = 40,8 \text{ мкФ}; C_2 = 350 \text{ мкФ}; \\ C_3 = 0,012 \text{ Ф}$$

г)



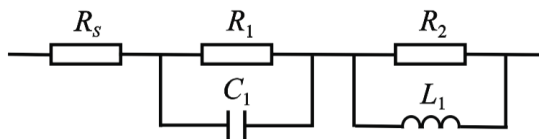
$$R_s = 2,4 \text{ Ом}; R_1 = 26,4 \text{ Ом}; \\ R_2 = 43,2 \text{ Ом}; R_3 = 52,3 \text{ Ом}; \\ C_1 = 18,5 \text{ мкФ}; C_2 = 0,005 \text{ Ф}; \\ L_1 = 0,78 \text{ Гн}$$

д)



$$R_s = 1,8 \text{ Ом}; R_1 = 90,4 \text{ Ом}; R_2 = 68,2 \text{ Ом}; C_1 = 20,8 \text{ мкФ}; C_2 = 35,4 \text{ мкФ}$$

е)



$$R_s = 2,6 \text{ Ом}; R_1 = 56,4 \text{ Ом}; R_2 = 43,2 \text{ Ом}; C_1 = 28,6 \text{ мкФ}; L_1 = 0,24 \text{ Гн}$$

Ответ:

а) 40,6 Ом

б) 13,5 Ом

в) 30,4 Ом

г) 17,5 Ом

д) 158,6 Ом

е) 56,4 Ом

3.6. При исследовании некоторой коррозионной системы зарегистрированы следующие зависимости действительной  $Z'$  и мнимой  $Z''$  составляющих импеданса от частоты переменного тока  $f$ . Построить график в координатах  $Z'' = f(Z')$ , предложить ЭЭС для моделирования системы, определить значения элементов схемы.

#### Вариант I

$f$ , Гц	$Z'$ , Ом	$Z''$ , Ом	$f$ , Гц	$Z'$ , Ом	$Z''$ , Ом	$f$ , Гц	$Z'$ , Ом	$Z''$ , Ом
10000	2,63	-0,754	199,5	15,0	-15,74	3,98	76,9	-32,90
8913	2,65	-0,836	177,8	16,5	-16,30	3,55	80,3	-31,73
7943	2,67	-0,927	158,5	18,0	-16,75	3,16	83,5	-30,27
7079	2,69	-1,03	141,3	19,6	-17,10	2,82	86,4	-28,61
6310	2,71	-1,14	125,9	21,1	-17,33	2,51	88,9	-26,80
5623	2,74	-1,26	112,2	22,7	-17,46	2,24	91,1	-24,92
5012	2,77	-1,40	100,0	24,2	-17,50	2,00	93,0	-23,01
4467	2,81	-1,55	89,1	25,7	-17,46	1,78	94,6	-21,13
3981	2,85	-1,71	79,4	27,1	-17,37	1,58	96,0	-19,31
3548	2,89	-1,90	70,8	28,4	-17,25	1,41	97,2	-17,58
3162	2,95	-2,10	63,1	29,5	-17,13	1,26	98,1	-15,94
2818	3,01	-2,32	56,2	30,7	-17,04	1,12	98,9	-14,42
2512	3,08	-2,57	50,1	31,7	-17,01	1,00	99,5	-13,02
2239	3,16	-2,84	44,7	32,6	-17,05	0,891	100,1	-11,73
1995	3,26	-3,14	39,8	33,5	-17,20	0,794	100,5	-10,55
1778	3,37	-3,46	35,5	34,3	-17,47	0,708	100,9	-9,48
1585	3,50	-3,82	31,6	35,2	-17,87	0,631	101,1	-8,51
1413	3,64	-4,22	28,2	36,0	-18,41	0,562	101,4	-7,64
1259	3,82	-4,65	25,1	36,9	-19,12	0,501	101,6	-6,85
1122	4,02	-5,12	22,4	37,8	-19,98	0,447	101,7	-6,13
1000	4,26	-5,62	20,0	38,9	-21,00	0,398	101,9	-5,49
891,3	4,53	-6,18	17,8	40,1	-22,18	0,355	102,0	-4,92
794,3	4,85	-6,77	15,8	41,5	-23,49	0,316	102,1	-4,40
707,9	5,23	-7,41	14,1	43,1	-24,91	0,282	102,1	-3,94
631,0	5,66	-8,09	12,6	44,9	-26,42	0,251	102,2	-3,53
562,3	6,17	-8,81	11,2	47,0	-27,96	0,224	102,2	-3,15
501,2	6,75	-9,57	10,0	49,5	-29,47	0,200	102,3	-2,82
446,7	7,41	-10,36	8,91	52,2	-30,89	0,178	102,3	-2,52
398,1	8,18	-11,17	7,94	55,3	-32,15	0,158	102,3	-2,26
354,8	9,04	-11,99	7,08	58,6	-33,16	0,141	102,4	-2,02
316,2	10,0	-12,81	6,31	62,1	-33,87	0,126	102,4	-1,81
281,8	11,1	-13,62	5,62	65,8	-34,22	0,112	102,4	-1,62
251,2	12,3	-14,38	5,01	69,6	-34,17	0,100	102,4	-1,44
223,9	13,6	-15,10	4,47	73,3	-33,73			



# Вариант II

$f, \text{Гц}$	$Z', \text{Ом}$	$Z'', \text{Ом}$	$f, \text{Гц}$	$Z', \text{Ом}$	$Z'', \text{Ом}$	$f, \text{Гц}$	$Z', \text{Ом}$	$Z'', \text{Ом}$
10000	4,63	-1,60	199,5	28,2	-25,6	3,98	58,7	6,94
8913	4,67	-1,77	177,8	30,8	-26,2	3,55	57,8	6,74
7943	4,73	-1,95	158,5	33,5	-26,7	3,16	56,9	6,44
7079	4,79	-2,14	141,3	36,2	-27,0	2,82	56,2	6,08
6310	4,85	-2,36	125,9	39,0	-27,1	2,51	55,5	5,68
5623	4,93	-2,60	112,2	41,8	-26,9	2,24	55,0	5,25
5012	5,01	-2,86	100,0	44,6	-26,5	2,00	54,6	4,82
4467	5,11	-3,14	89,1	47,3	-25,9	1,78	54,2	4,40
3981	5,22	-3,46	79,4	49,9	-25,1	1,58	53,9	3,99
3548	5,34	-3,80	70,8	52,4	-24,1	1,41	53,6	3,61
3162	5,48	-4,18	63,1	54,8	-22,9	1,26	53,4	3,25
2818	5,64	-4,59	56,2	56,9	-21,6	1,12	53,3	2,92
2512	5,82	-5,04	50,1	58,9	-20,2	1,00	53,1	2,62
2239	6,02	-5,53	44,7	60,7	-18,6	0,891	53,0	2,34
1995	6,25	-6,06	39,8	62,3	-17,0	0,794	53,0	2,09
1778	6,51	-6,65	35,5	63,7	-15,4	0,708	52,9	1,87
1585	6,81	-7,28	31,6	65,0	-13,7	0,631	52,8	1,66
1413	7,16	-7,96	28,2	66,0	-12,0	0,562	52,8	1,48
1259	7,55	-8,71	25,1	66,9	-10,3	0,501	52,8	1,32
1122	8,00	-9,50	22,4	67,5	-8,56	0,447	52,8	1,17
1000	8,51	-10,4	20,0	68,0	-6,85	0,398	52,7	1,04
891,3	9,10	-11,3	17,8	68,3	-5,16	0,355	52,7	0,927
794,3	9,77	-12,3	15,8	68,5	-3,50	0,316	52,7	0,824
707,9	10,5	-13,3	14,1	68,4	-1,89	0,282	52,7	0,731
631,0	11,4	-14,4	12,6	68,1	-0,35	0,251	52,7	0,650
562,3	12,4	-15,5	11,2	67,7	1,11	0,224	52,7	0,577
501,2	13,5	-16,7	10,0	67,1	2,45	0,200	52,7	0,512
446,7	14,8	-17,9	8,91	66,3	3,66	0,178	52,7	0,454
398,1	16,2	-19,1	7,94	65,3	4,70	0,158	52,7	0,403
354,8	17,8	-20,3	7,08	64,3	5,56	0,141	52,7	0,358
316,2	19,5	-21,5	6,31	63,2	6,21	0,126	52,7	0,317
281,8	21,4	-22,7	5,62	62,0	6,67	0,112	52,7	0,281
251,2	23,5	-23,8	5,01	60,9	6,93	0,100	52,7	0,249
223,9	25,8	-24,7	4,47	59,8	7,01			

### Вариант III

$f, \text{Гц}$	$Z', \text{Ом}$	$Z'', \text{Ом}$	$f, \text{Гц}$	$Z', \text{Ом}$	$Z'', \text{Ом}$	$f, \text{Гц}$	$Z', \text{Ом}$	$Z'', \text{Ом}$
10000	2,85	-1,55	199,5	15,0	-21,0	3,98	89,4	-9,14
8913	2,93	-1,68	177,8	16,5	-22,7	3,55	89,7	-8,32
7943	3,01	-1,82	158,5	18,2	-24,3	3,16	90,0	-7,57
7079	3,11	-1,97	141,3	20,2	-26,0	2,82	90,3	-6,88
6310	3,22	-2,13	125,9	22,3	-27,6	2,51	90,5	-6,25
5623	3,34	-2,29	112,2	24,8	-29,3	2,24	90,7	-5,67
5012	3,47	-2,46	100,0	27,4	-30,8	2,00	90,9	-5,15
4467	3,60	-2,64	89,1	30,3	-32,2	1,78	91,1	-4,67
3981	3,75	-2,83	79,4	33,5	-33,4	1,58	91,2	-4,24
3548	3,90	-3,03	70,8	36,8	-34,4	1,41	91,3	-3,84
3162	4,06	-3,24	63,1	40,3	-35,2	1,26	91,4	-3,48
2818	4,23	-3,46	56,2	43,9	-35,7	1,12	91,5	-3,16
2512	4,40	-3,69	50,1	47,5	-35,9	1,00	91,6	-2,86
2239	4,57	-3,94	44,7	51,2	-35,9	0,891	91,7	-2,59
1995	4,75	-4,22	39,8	54,9	-35,5	0,794	91,7	-2,35
1778	4,94	-4,51	35,5	58,4	-34,8	0,708	91,8	-2,13
1585	5,13	-4,84	31,6	61,8	-33,9	0,631	91,9	-1,93
1413	5,33	-5,20	28,2	65,0	-32,7	0,562	91,9	-1,74
1259	5,53	-5,60	25,1	68,0	-31,4	0,501	91,9	-1,58
1122	5,75	-6,05	22,4	70,8	-29,9	0,447	92,0	-1,43
1000	5,99	-6,54	20,0	73,3	-28,3	0,398	92,0	-1,29
891,3	6,24	-7,09	17,8	75,6	-26,7	0,355	92,0	-1,17
794,3	6,52	-7,70	15,8	77,7	-25,0	0,316	92,1	-1,06
707,9	6,83	-8,37	14,1	79,5	-23,3	0,282	92,1	-0,960
631,0	7,18	-9,11	12,6	81,1	-21,7	0,251	92,1	-0,869
562,3	7,57	-9,92	11,2	82,5	-20,1	0,224	92,1	-0,787
501,2	8,02	-10,8	10,0	83,8	-18,6	0,200	92,1	-0,712
446,7	8,53	-11,8	8,91	84,9	-17,1	0,178	92,2	-0,645
398,1	9,11	-12,9	7,94	85,8	-15,7	0,158	92,2	-0,583
354,8	9,78	-14,0	7,08	86,6	-14,4	0,141	92,2	-0,528
316,2	10,5	-15,2	6,31	87,3	-13,2	0,126	92,2	-0,478
281,8	11,4	-16,6	5,62	88,0	-12,1	0,112	92,2	-0,432
251,2	12,5	-18,0	5,01	88,5	-11,0	0,100	92,2	-0,391
223,9	13,6	-19,5	4,47	89,0	-10,0			

# Вариант IV

$f, \text{Гц}$	$Z', \text{Ом}$	$Z'', \text{Ом}$	$f, \text{Гц}$	$Z', \text{Ом}$	$Z'', \text{Ом}$	$f, \text{Гц}$	$Z', \text{Ом}$	$Z'', \text{Ом}$
10000	4,66	-0,907	199,5	19,4	-20,4	3,98	63,8	-7,69
8913	4,68	-1,01	177,8	21,4	-21,3	3,55	64,3	-7,53
7943	4,70	-1,11	158,5	23,5	-22,1	3,16	64,7	-7,39
7079	4,73	-1,24	141,3	25,7	-22,7	2,82	65,2	-7,27
6310	4,75	-1,37	125,9	28,0	-23,2	2,51	65,6	-7,16
5623	4,78	-1,52	112,2	30,4	-23,5	2,24	66,1	-7,07
5012	4,82	-1,68	100,0	32,8	-23,6	2,00	66,6	-6,99
4467	4,86	-1,86	89,1	35,1	-23,4	1,78	67,1	-6,91
3981	4,91	-2,06	79,4	37,4	-23,2	1,58	67,5	-6,84
3548	4,96	-2,28	70,8	39,7	-22,7	1,41	68,0	-6,77
3162	5,02	-2,53	63,1	41,8	-22,1	1,26	68,5	-6,70
2818	5,10	-2,80	56,2	43,8	-21,4	1,12	69,0	-6,64
2512	5,18	-3,09	50,1	45,7	-20,6	1,00	69,4	-6,57
2239	5,27	-3,42	44,7	47,4	-19,7	0,891	69,9	-6,50
1995	5,38	-3,78	39,8	49,0	-18,8	0,794	70,4	-6,43
1778	5,51	-4,18	35,5	50,4	-17,9	0,708	70,9	-6,35
1585	5,65	-4,62	31,6	51,7	-17,0	0,631	71,3	-6,28
1413	5,82	-5,10	28,2	52,9	-16,1	0,562	71,8	-6,20
1259	6,02	-5,62	25,1	54,0	-15,2	0,501	72,3	-6,13
1122	6,25	-6,20	22,4	55,0	-14,4	0,447	72,7	-6,06
1000	6,52	-6,82	20,0	55,9	-13,6	0,398	73,2	-5,99
891,3	6,83	-7,50	17,8	56,7	-12,9	0,355	73,7	-5,92
794,3	7,20	-8,24	15,8	57,4	-12,2	0,316	74,1	-5,85
707,9	7,62	-9,04	14,1	58,1	-11,6	0,282	74,6	-5,76
631,0	8,12	-9,90	12,6	58,7	-11,0	0,251	75,1	-5,65
562,3	8,70	-10,8	11,2	59,3	-10,5	0,224	75,6	-5,51
501,2	9,37	-11,8	10,0	59,9	-10,0	0,200	76,1	-5,35
446,7	10,1	-12,8	8,91	60,4	-9,58	0,178	76,6	-5,15
398,1	11,0	-13,9	7,94	60,9	-9,20	0,158	77,0	-4,92
354,8	12,1	-15,0	7,08	61,4	-8,86	0,141	77,5	-4,67
316,2	13,2	-16,1	6,31	61,9	-8,57	0,126	77,8	-4,39
281,8	14,5	-17,2	5,62	62,4	-8,30	0,112	78,2	-4,10
251,2	16,0	-18,3	5,01	62,9	-8,07	0,100	78,5	-3,80
223,9	17,6	-19,4	4,47	63,3	-7,86			

Вариант V

$f, \text{Гц}$	$Z', \text{Ом}$	$Z'', \text{Ом}$	$f, \text{Гц}$	$Z', \text{Ом}$	$Z'', \text{Ом}$	$f, \text{Гц}$	$Z', \text{Ом}$	$Z'', \text{Ом}$
10000	2,90	-0,560	199,5	12,4	-8,75	3,98	20,8	1,07
8913	2,92	-0,620	177,8	13,3	-8,78	3,55	20,7	0,977
7943	2,93	-0,687	158,5	14,2	-8,74	3,16	20,6	0,885
7079	2,95	-0,761	141,3	15,1	-8,63	2,82	20,5	0,798
6310	2,97	-0,842	125,9	15,9	-8,46	2,51	20,5	0,717
5623	2,99	-0,933	112,2	16,7	-8,24	2,24	20,5	0,643
5012	3,02	-1,03	100,0	17,5	-7,98	2,00	20,4	0,575
4467	3,05	-1,14	89,1	18,2	-7,70	1,78	20,4	0,514
3981	3,08	-1,26	79,4	18,9	-7,39	1,58	20,4	0,458
3548	3,12	-1,40	70,8	19,5	-7,06	1,41	20,4	0,408
3162	3,17	-1,54	63,1	20,1	-6,72	1,26	20,3	0,363
2818	3,22	-1,71	56,2	20,7	-6,37	1,12	20,3	0,323
2512	3,28	-1,88	50,1	21,3	-6,00	1,00	20,3	0,287
2239	3,36	-2,08	44,7	21,8	-5,61	0,891	20,3	0,255
1995	3,44	-2,29	39,8	22,4	-5,19	0,794	20,3	0,226
1778	3,54	-2,52	35,5	22,9	-4,71	0,708	20,3	0,201
1585	3,65	-2,78	31,6	23,3	-4,18	0,631	20,3	0,178
1413	3,79	-3,05	28,2	23,8	-3,58	0,562	20,3	0,158
1259	3,94	-3,35	25,1	24,1	-2,93	0,501	20,3	0,140
1122	4,12	-3,67	22,4	24,3	-2,23	0,447	20,3	0,124
1000	4,34	-4,01	20,0	24,4	-1,51	0,398	20,3	0,110
891,3	4,58	-4,37	17,8	24,3	-0,821	0,355	20,3	0,098
794,3	4,87	-4,75	15,8	24,2	-0,191	0,316	20,3	0,086
707,9	5,20	-5,15	14,1	23,9	0,347	0,282	20,3	0,077
631,0	5,58	-5,57	12,6	23,5	0,777	0,251	20,3	0,068
562,3	6,01	-5,99	11,2	23,1	1,09	0,224	20,3	0,060
501,2	6,50	-6,41	10,0	22,8	1,30	0,200	20,3	0,053
446,7	7,05	-6,83	8,91	22,4	1,42	0,178	20,3	0,047
398,1	7,66	-7,23	7,94	22,0	1,47	0,158	20,3	0,042
354,8	8,33	-7,61	7,08	21,7	1,47	0,141	20,3	0,037
316,2	9,07	-7,95	6,31	21,5	1,42	0,126	20,3	0,033
281,8	9,85	-8,25	5,62	21,3	1,35	0,112	20,3	0,029
251,2	10,7	-8,48	5,01	21,1	1,26	0,100	20,3	0,026
223,9	11,5	-8,65	4,47	20,9	1,17			

## Заключение

Рассмотрение теоретических основ метода ЭИС и лишь немногих из возможных его приложений к исследованию коррозионно-электрохимических систем позволяет сделать вывод, что при данном методе выявляются многие детали механизма сложных электродных реакций, составляющих коррозионный процесс, вскрывается природа и характер явлений, сопровождающих эти превращения.

Возможности экспериментального изучения коррозионных и электрохимических систем еще более возрастают при использовании не только ЭИС, но и других видов импедансной спектроскопии, где некоторые из величин (сопряженных возмущений и откликов) не являются электрическими по природе. К таким видам импеданса относятся, например, электрогидродинамический, магнитогидродинамический, термоэлектрический, фотоэлектрохимический импеданс и др.

Дополнительную информацию об электродных процессах можно получить, используя метод нелинейного импеданса. При рассмотрении электрохимического импеданса обычно имеют в виду первое (линейное) приближение разложения в степенной ряд отклика электрохимической системы на слабое внешнее возмущение. Метод нелинейного импеданса объединяет группу методов, основанных на изучении следующего (второго, квадратичного, нелинейного) приближения отклика электрохимической системы: методы фарадеевского выпрямления, второй гармоники, двухчастотный метод и др.

Использование различных вариантов проведения импедансных измерений в совокупности с варьированием экспериментальных условий делает этот метод одним из самых информативных и эффективных методов исследования коррозионно-электрохимических систем.

## Список литературы

1. Астафьев Е.А. Практическое руководство по методу электрохимического импеданса / Е.А. Астафьев; Федер. исслед. центр проблем хим. физики и мед. химии РАН. Черноголовка: ФИЦ ПХФиМХ РАН, 2022. 132 с.
2. Буянова Е.С. Импедансная спектроскопия электролитических материалов: учеб. пособие / Е.С. Буянова, Ю.В. Емельянова. Екатеринбург: Урал. гос. ун-т, 2008. 70 с.
3. Васильев Р.Б. Метод спектроскопии импеданса для исследования электрофизических свойств материалов: метод. разработка к программам повышения квалификации. М.: Изд-во МГУ, 2011. 49 с.
4. Графов Б.М. Метод электрохимического импеданса / Б.М. Графов, Е.А. Укше // Кинетика сложных электрохимических реакций. М.: Наука, 1981. С. 7–49.
5. Графов Б.М. Электрохимические цепи переменного тока: моногр. / Б.М. Графов, Е.А. Укше; отв. ред. А.Н. Фрумкин; АН СССР. Ин-т электрохимии, АН СССР. Ин-т новых химических проблем. М.: Наука, 1973. 128 с.
6. Импедансная спектроскопия: теория и применение: учеб. пособие / Ю.В. Емельянова, М.В. Морозова, З.А. Михайловская, Е.С. Буянова; под общ. ред. Е. С. Буяновой; М-во образования и науки Рос. Федерации, Урал. федер. ун-т. Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2017. 156 с.
7. Импульсный потенциостат-гальваностат «Р-40Х» [Электронный ресурс]: руководство по эксплуатации. Черноголовка, 2018. URL: [www.potentiostat.ru](http://www.potentiostat.ru) (дата обращения: 28.04.2025 г).
8. Кичигин В.И. Импеданс электрохимических и коррозионных систем: учеб. пособие по спецкурсу / В.И. Кичигин, И.Н. Шерстобитова, А.Б. Шеин; Перм. гос. ун-т. Пермь, 2009. 239 с.
9. Метод импедансной спектроскопии в коррозионных исследованиях: учеб. пособие / С.С. Виноградова, И.О. Исхакова, Р.А. Кайдриков, Б.Л. Журавлев; М-во образ. и науки России, Казан. нац. исслед. технол. ун-т. Казань: КНИТУ, 2012. 96 с.
10. Определение и идентификация импеданса электрохимических систем / В.А. Меньшиков, В.Н. Гришин, В.В. Киренков, Д.В. Коврижкин— М.: НИИКС, 2008. 249 с.
11. Пантелеева В.В. Импедансная спектроскопия электрохимических систем: задачи и упражнения [Электронный ресурс]: учебно-методическое пособие / В. В. Пантелеева; Перм. гос. нац. исслед. ун-т. Электронные данные. Пермь, 2024. 129 с.

12. *Поклонский Н.А.* Основы импедансной спектроскопии композитов: курс лекций / Н.А. Поклонский, Н.И. Горбачук. Минск: БГУ, 2005. 130 с.
13. Практикум по электрохимии: Учеб. пособие для хим. спец. вузов / Б.Б. Дамаскин, О.А. Петрий, Б.И. Подловченко и др.; под ред. Б.Б. Дамаскина. М.: Высш. шк., 1991. 288 с.
14. Приборы и методы исследования электрохимических систем. Лабораторный практикум: учеб.-метод. пособие для студентов специальности 1-48 01 04 «Технология электрохимических производств» / И.М. Жарский, А.А. Черник, О.А. Слесаренко, В.Г. Матыс. Минск: БГТУ, 2021. 121 с.
15. Программное обеспечение ES8 [Электронный ресурс]: руководство пользователя. Часть 1 – Измерение. Черногловка, 2018. URL: [www.potentiostat.ru](http://www.potentiostat.ru) (дата обращения: 28.04.2025 г).
16. Программное обеспечение ES8 [Электронный ресурс]: руководство пользователя. Часть 2 – Обработка. Черногловка, 2018. URL: [www.potentiostat.ru](http://www.potentiostat.ru) (дата обращения: 28.04.2025 г).
17. *Пустов Ю.А.* Коррозионностойкие и жаростойкие материалы: методы коррозионных исследований и испытаний: курс лекций / Ю.А. Пустов, А.Г. Ракоч. М.: Изд. Дом МИСиС, 2013. 128 с.
18. *Сафонов В.А.* Импедансная спектроскопия для изучения и мониторинга коррозионных явлений // Электрохимия. 1993. Т. 29, № 1. С. 152–160.
19. Сборник задач по теоретической электрохимии: учеб. пособие для вузов / Ф.И. Кукоз, И.Д. Кудрявцева, В.И. Гончаров, К.А. Рыбьянец; под ред. Ф.И. Кукоза. М.: Высш. школа, 1982. 160 с.
20. *Семенова И.В.* Коррозия и защита от коррозии: учебное пособие / И.В. Семенова, Г.М. Флорианович, А.В. Хорошилов; под ред. И.В. Семеновой. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2010. 416 с.
21. Электроаналитические методы. Теория и практика / А.М. Бонд, Д. Инцельт, Х. Калерт и др.; под ред. Ф. Шольца; пер. с англ. под ред. В.Н. Майстренко. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2006. 326 с.
22. Электрохимическая импедансная спектроскопия: тематический выпуск // Электрохимия. 1993. Т. 29, № 1. 161 с.
23. Электрохимическая ячейка «Э-7СФ» [Электронный ресурс]: руководство по эксплуатации. Черногловка, 2020. URL: [www.potentiostat.ru](http://www.potentiostat.ru) (дата обращения: 28.04.2025 г).
24. Электрохимический импеданс / З.Б. Стойнов, Б.М. Графов, В.В. Елкин, Б. Савова-Стойнова; АН СССР, Ин-т электрохимии им. А.Н. Фрумкина. М.: Наука, 1991. 336 с.

25. *Epelboin I. et al.* Alternating-current impedance measurements applied to corrosion studies and corrosion rate determination // *Electrochem. Corros. Testing*. Philadelphia, Pa. 1981. P. 150–166.
26. Inhibition of mild steel corrosion in hydrochloric acid solution by triazole derivatives: Part I. Polarization and EIS studies / H.H. Hassan, E. Abdelghani, M.A. Amin // *Electrochim. Acta*. 2007. Vol. 52, № 22. P. 6359–6366.
27. *Lasia A.* Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications. New York: Springer, 2014. 367 p.
28. *Macdonald D.D., McKubre M.C.H.* Electrochemical impedance techniques in corrosion science // *Electrochem. Corros. Testing*, ASTM STP 727. F. Mansfeld and U. Bertocci, Eds. ASTM, 1981. P. 110–149.
29. *Macdonald J.R.* Impedance Spectroscopy. Theory, Experiment, and Applications; ed. E. Barsoukov. 2<sup>nd</sup> ed. New Jersey: A John Wiley & Sons, Inc., 2005. 595 p.
30. *Orazem M.E., Tribollet B.* Electrochemical Impedance Spectroscopy. Hoboken: John Wiley and Sons, 2008. 533 p.
31. *Shuyters-Rehbach M.* Impedance of electrochemical systems: Terminology, nomenclature and representation // *Pure and Appl. Chem.* 1994. Vol. 66, № 9. P. 1831–1891.
32. *Wellstead P.E.* Frequency response analysis // Technical Report № 10. Solartron, 2003. 20 p.



### Техника безопасности при выполнении лабораторных работ

В лаборатории следует соблюдать следующие меры предосторожности.

1) Приступать к работе можно только после получения инструктажа по технике безопасности.

2) Недопустимо работать без халата; загромождать рабочее место оборудованием и склянками с реактивами и растворами, которые не используются для проведения данной работы; класть личные вещи на лабораторный стол (их следует убирать в специально отведенные для этого места).

3) В помещении лаборатории запрещается хранить пищевые продукты, принимать пищу, использовать лабораторную посуду под продукты питания, пробовать на вкус сухие реактивы и их растворы.

4) Следует беречь от огня и плиток легко воспламеняющиеся жидкости; при обезжиривании образцов рекомендуется пользоваться небольшими дозами органических растворителей и немедленно закрывать склянку пробкой.

5) При переливании рабочих растворов из сосуда в сосуд следует использовать воронки, мензурки, мерные цилиндры. Жидкость, разлитую на стол или на пол, нужно немедленно удалить сухой тряпкой, а затем тряпкой, обильно смоченной водой, защитив руки резиновыми перчатками. Пролитую кислоту рекомендуется предварительно нейтрализовать содой.

6) При попадании на руки растворов кислот или щелочей необходимо тщательно промыть их большим количеством воды; если потребуется, пораженные участки кожи следует обработать слабым раствором соды (при попадании кислоты) или слабым раствором уксусной или лимонной кислоты (при попадании щелочи).

7) Во избежание поражений кожи нельзя брать руками непромытые образцы; для извлечения из растворов образцов следует пользоваться специальными держателями или щипцами.

8) Запрещается оставлять без присмотра работающие установки, включенные электронагревательные приборы.

9) При подключении электрохимических ячеек к приборам нужно помнить о необходимости изоляции токоведущих проводов. При работающей установке недопустимо касаться оголенных токоведущих частей электрической схемы и производить какие-либо переключения в схеме под напряжением.

10) Обо всех несчастных случаях следует немедленно сообщать преподавателю.

### Требования к отчету о лабораторной работе

Отчет о лабораторной работе должен включать следующие пункты.

1) Дата выполнения, название, цель и задачи работы.

2) Теоретическая часть. Краткое изложение теории изучаемого процесса; теоретические сведения, необходимые для выполнения работы, обработки и анализа результатов, формулирования выводов.

3) Методика выполнения работы. Описание условий выполнения работы, испытываемых материалов (состав материала, площадь рабочей поверхности и др.), используемых реактивов, оборудования, схемы подключения ячеек и приборов, последовательность выполнения работы, методики основных операций, предварительные расчеты, необходимые для выполнения работы, и т. д. Необходимо указать, какие параметры системы изменяются в процессе работы и что при этом измеряется.

4) Результаты работы и их анализ. Результаты работы должны содержать данные, полученные в ходе выполнения работы. При записи различных величин необходимо указывать их единицы измерения.

Результаты измерений подлежат аналитической и графической обработке. При выполнении вычислений необходимо привести расчетную формулу и один расчет полностью, т. е. с подстановкой в формулу опытных величин, а для остальных аналогичных расчетов – только конечные результаты. Полученные данные должны быть сведены в таблицы и представлены в виде графических зависимостей. Таблицы и графики должны быть пронумерованы и иметь название.

Графики строят на миллиметровой бумаге или с помощью компьютерных программ и вклеивают в отчет. На координатных осях графических зависимостей необходимо указать обозначения откладываемых величин и единицы их измерения. Экспериментально полученные точки на графиках должны быть аппроксимированы соответствующей функцией (для графиков, построенных на миллиметровой бумаге, допускается проведение аппроксимирующей линии «от руки»).

5) Выводы по работе. В выводах необходимо привести окончательные значения измеренных или вычисленных величин с указанием единиц измерения, характер и причины установленных зависимостей, сравнение найденных величин с теоретическими значениями, физически обоснованные предположения относительно возможных причин расхождения теоретических и экспериментальных значений.

*Учебное издание*

**Пантелеева Виктория Вячеславовна  
Бирюков Александр Игоревич**

## **Электрохимический импеданс коррозионных систем**

Учебно-методическое пособие

Редактор *А. С. Беляева*  
Корректор *С. А. Семицветова*  
Компьютерная верстка: *В. В. Пантелеева*

---

Объем данных 3,56 Мб  
Подписано к использованию 23.01.2026

---

Размещено в открытом доступе  
на сайте [www.psu.ru](http://www.psu.ru)  
в разделе НАУКА / Электронные публикации  
и в электронной мультимедийной библиотеке ELiS

Управление издательской деятельности  
Пермского государственного  
национального исследовательского университета  
614068, г. Пермь, ул. Букирева, 15  
Тел.: (342) 239-65-47