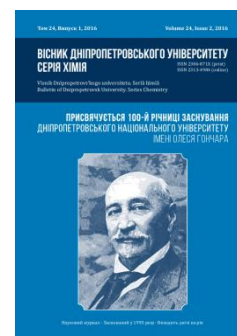




Вісник Дніпропетровського університету. Серія Хімія
Bulletin of Dnipropetrovsk University. Series Chemistry

p-ISSN 2306-871X, *e*-ISSN 2313-4984
journal homepage: <http://chemistry.dnu.dp.ua>



UDC 544.653

KINETIC PARAMETERS ESTIMATION FOR CONJUGATED ELECTROCHEMICAL SYSTEMS

Irina A. Medvedeva*, Viktor I. Korobov

Oles Honchar Dnipropetrovsk National University, 72 Gagarin Ave., Dnipropetrovsk, 49010, Ukraine

Received 29 February 2016; revised 8 April 2016; accepted 16 October 2016; available online 31 December 2016

Abstract

The new mathematical method useful for quick treatment of polarization curves obtained for corrosion process has been proposed. This method is based on function dependence between corrosion current density, Tafel constants, diffusion current density, ohmic resistance and polynomial coefficients that fit the polarization curve within ± 30 mV overpotential range. The proposed method is robust and fast. Application of this method for partial reaction of corrosion process with activation, diffusion, activation-diffusion control has been considered. The method has been tested on real objects: Ni/0.5 mol/L H₂SO₄, Zn/0.5 mol/L NaOH, Zn/3 % NaCl, Zn/3 % Na₂SO₄, Armco iron/0.5 mol/L K₂SO₄. Obtained Tafel constants and corrosion current density values correlate with published data.

Keywords: kinetic parameter; Tafel slopes; corrosion current density; approximation; degree polynomial.

ВИЗНАЧЕННЯ КІНЕТИЧНИХ ПАРАМЕТРІВ СПРЯЖЕНИХ ЕЛЕКТРОХІМІЧНИХ СИСТЕМ

Ірина А. Медведєва*, Віктор І. Коробов

*Дніпропетровський національний університет імені Олеса Гончара, просп. Гагаріна, 72,
Дніпропетровськ, 49010, Україна*

Анотація

Пропонується новий метод математичної обробки даних поляризаційних вимірювань для швидкого розрахунку кінетичних параметрів корозійного процесу. Метод ґрунтується на функціональному зв'язку між густиною струму корозії, тафелівськими сталими, густиною граничного дифузійного струму, омичним опором та коефіцієнтами степеневого полінома, яким апроксимується поляризаційна крива в інтервалі поляризацій ± 30 мВ. У роботі розглядається можливість його застосування для випадків активаційного, дифузійного, активаційно-дифузійного контролю парціальних реакцій корозійного процесу. Запропонований метод є надійним, швидким та неруйнівним. Проведена апробація розробленої методики на реальних електрохімічних системах: Ni/0.5 М H₂SO₄, Zn/0.5 М NaOH, Zn/3 % NaCl, Zn/3 % Na₂SO₄, залізо армко/0.5 М K₂SO₄. Показано, що отримані значення тафелівських сталей та густини струму корозії збігаються з літературними даними.

Ключові слова: кінетичні параметри; тафелівські сталі; густина струму корозії; апроксимація; степеневий поліном.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ СОПРЯЖЕННЫХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМ

Ирина А. Медведєва*, Виктор И. Коробов

*Днепропетровский национальный университет имени Олеса Гончара, просп. Гагарина, 72,
Днепропетровск, 49010, Украина*

Аннотация

Предлагается новый метод математической обработки данных поляризационных измерений для быстрого расчета кинетических параметров коррозионного процесса. Метод основан на функциональной зависимости

*Corresponding author: tel.: +380676307324; e-mail address: irinamedvedeva285@gmail.com

© 2016 Oles Honchar Dnipropetrovsk National University

doi: 10.15421/081617

между плотностью тока коррозии, тафелевскими постоянными, плотностью предельного диффузионного тока, омическим сопротивлением и коэффициентами степенного полинома, аппроксимирующего поляризационную кривую в интервале поляризаций ± 30 мВ. В работе рассматривается возможность его применения для случаев активационного, диффузионного, активационно-диффузионного контроля парциальных реакций коррозионного процесса. Предложенный метод – надежный, быстрый, недеструктивный. Проведена апробация разработанной методики на реальных электрохимических системах: Ni/0.5 М H₂SO₄, Zn/0.5 М NaOH, Zn/3 % NaCl, Zn/3 % Na₂SO₄, железо армко/0.5 М K₂SO₄. Показано, что полученные значения тафелевских постоянных и плотности тока коррозии совпадают с литературными данными.

Ключевые слова: кинетические параметры; тафелевские постоянные; плотность тока коррозии; аппроксимация; степенной полином.

Вступ

Визначення параметрів спряжених електрохімічних систем проводять переважно за допомогою поляризаційних вимірювань. До теперішнього часу з цією метою використовують або метод екстраполяції тафелевських ділянок поляризаційної характеристики [1–5], або метод поляризаційного опору [5–10]. Однак, указані класичні методи мають суттєві недоліки. Так, метод екстраполяції не може бути застосований, якщо, наприклад, анодна ділянка кривої ускладнена пасиваційними явищами. Використання методу поляризаційного опору обмежене дуже вузьким інтервалом поляризації електроду (± 5 мВ). Реєстрація величини струмів при цьому може мати значні експериментальні похибки. У зв'язку з цим є актуальною розробка методики визначення корозійних параметрів, яка позбавлена вказаних недоліків.

У [11; 12] нами було показано принципову можливість одночасного визначення швидкості корозії та тафелевських констант із ділянки сумарної поляризаційної кривої, отриманої в інтервалі поляризацій ± 30 мВ від величини стаціонарного потенціалу.

Метою даної роботи було теоретичне обґрунтування цієї методики для різних механізмів корозійного процесу та апробація її на реальних корозійних системах.

Експериментальна частина

Для поляризаційних вимірів використовували триелектродну схему. Як нікелевий електрод використовували пластину з хімічно чистого нікелю, робоча поверхня електроду 2 см². Цинкове покриття товщиною 10 мкм наносилося на зразки сталі 3 площею 2 см² електролітично при густині струму $i=4$ А/дм² з лужного електроліту. Як залізний електрод використовували металевий циліндр,

виготовлений з Армко-заліза та впресований в тефлон, поверхня електроду 0.5 см². Як допоміжний електрод використовували платиновий електрод, електрод порівняння – насичений хлоридсрібний електрод (х.с.е.). Поляризаційні вимірювання проводили в 0.5 М розчині H₂SO₄ та деаерованих 0.5 М розчині NaOH, 3 % розчині NaCl (ч.д.а.), 0.5 М розчині K₂SO₄ при швидкості розгортки потенціалу 0.1 мВ/с. Перед експериментом робочий електроліт продували аргоном не менш ніж 2 год. Безпосередньо перед потенціостатичними вимірюваннями робочий електрод витримували приблизно 10 хв. без поляризації до встановлення стійкого значення $E_{кор}$, потім при потенціалі на 30 мВ нижче за $E_{кор}$ до встановлення стаціонарного значення катодного струму. Після цього реєстрували потенціодинамічну поляризаційну криву поблизу потенціалу корозії (інтервал перенапруг від -30 до $+30$ мВ).

Як джерело поляризації використовували потенціостат ПИ-50-1, режим розгортки задавався програматором ПР-8. Потенціал реєстрували за допомогою вбудованого катодного вольтметра, струм – цифровим амперметром Щ 4313.

Результати та їх обговорення

У даній роботі наведено перевірку розробленої методики для випадку активаційного, дифузійного, активаційно-дифузійного контролю парціальних реакцій корозійного процесу. У випадку активаційного контролю швидкість процесу описується рівнянням:

$$i = i_{corr} \left\{ \exp\left(\frac{\eta}{b'_a}\right) - \exp\left(-\frac{\eta}{b'_c}\right) \right\}, \quad (1)$$

де η – перенапряга ($\eta = E - E_{кор}$); b'_a , b'_c – коефіцієнти, пов'язані з константами Тафеля для анодної та катодної парціальних реакцій співвідношенням $b = 2.303 \cdot b'$, i_{corr} – густина струму корозії. Рівняння (1) описує поведінку багатьох металів та сплавів у кислих та

лужних розчинах.

Корозія металів у аерованих нейтральних розчинах зазвичай відбувається з дифузійним контролем

$$i = i_d \left\{ \exp\left(\frac{\eta}{b_a'}\right) - 1 \right\}, \quad (2)$$

де $i_d = i_{\text{corr}}$ – граничний дифузійний струм відновлення окисника.

У випадку змішаної кінетики (активаційно–дифузійний контроль катодної реакції) слід застосовувати рівняння, запропоноване в [13]:

$$i = i_{\text{corr}} \left\{ \exp\left(\frac{\eta}{b_a'}\right) - \frac{\exp\left(-\frac{\eta}{b_c'}\right)}{1 - \left[1 - \exp\left(-\frac{\eta}{b_c'}\right)\right] \frac{i_{\text{corr}}}{i_d}} \right\}. \quad (3)$$

За умов, коли анодна та катодна парціальні реакції описуються закономірностями сповільненого розряду, кінетичні параметри корозійного процесу можна визначити шляхом обробки поляризаційної кривої поблизу потенціалу корозії. Для цього дані поляризаційних вимірювань в інтервалі перенапруг від -30 до $+30$ мВ апроксимували степеневим поліномом і за допомогою коефіцієнтів поліному (K_1, K_2, K_3) та згідно підходу, викладеному у [11], визначали тафелєвські сталі та густину струму корозії за наступними формулами:

$$\alpha = \frac{K_2}{(1 - K_1 R_\Omega)^2 K_1}, \quad (4)$$

$$\beta = \frac{\sqrt{3[2K_1 K_3 (1 - K_1 R_\Omega) + K_2^2 (4K_1 R_\Omega - 1)]}}{K_1 (1 - K_1 R_\Omega)^2}, \quad (5)$$

$$b_a = \frac{2.303}{\alpha + \beta}, \quad b_c = \frac{2.303}{\beta - \alpha}, \quad (6)$$

$$i_{\text{corr}} = \frac{K_1}{2(1 - K_1 R_\Omega)\beta}. \quad (7)$$

Омічний опір (R_Ω) можна визначити шляхом розв'язку наступного рівняння:

$$AR_\Omega^2 + BR_\Omega + C = 0, \quad (8)$$

де $A = 3K_1^2(5K_1 K_2 K_3 - K_1^2 K_4 - 5K_2^3)$,

$B = 6K_1(K_1^2 K_4 - 3K_1 K_2 K_3 + K_2^3)$,

$C = K_1 K_2 K_3 - 3K_1^2 K_4 - K_2^3$.

Для розрахунків в електрохімічних системах: Ni в аерованому 0.5 М розчині H_2SO_4 , Zn в деаерованому 0.5 М розчині NaOH, Zn в деаерованому 3 % розчині NaCl використовували поляризаційні криві, які допускали їх описання поліномом не нижче

4-ої степені, значення коефіцієнтів якого відтворювалися від досліду до досліду.

Загальновідомо, що омічний опір розчину між робочим та електродом порівняння викривляє нахил експериментальної поляризаційної кривої та призводить до систематичних похибок у визначенні електрохімічних параметрів, що характеризують корозійний процес. Тому під час розрахунків кінетичних параметрів корозійного процесу необхідно враховувати омічні втрати в електроліті. Для електрохімічної системи Zn/3 % NaCl за формулою (8) отримане значення омічного опору $R_\Omega = 22.9 \pm 3.2$ Ом·см², що корелює з літературними даними. Згідно [14], для системи Zn/0.1 М NaCl експериментальне значення складає $R_\Omega = 18 \pm 2$ Ом·см², теоретично розраховане – $R_\Omega = 55$ Ом·см². Значення коефіцієнтів степеневого полінома K_1 для електрохімічних систем: Ni/0.5 М H_2SO_4 , Zn/0.5 М NaOH згідно з розрахунками знаходяться у діапазоні $10^{-3} \div 10^{-4}$ Ом⁻¹см⁻². Вказані робочі електроліти характеризуються високою електропровідністю, згідно [15] омічний опір для 0.5 М H_2SO_4 може складати 3.85 Ом·см². У цьому випадку $K_1 R_\Omega \ll 1$, визначення омічного опору супроводжується значними похибками згідно [11], тому під час розрахунку тафелєвських сталей та густини струму корозії використовували наступні формули:

$$\alpha = \frac{K_2}{K_1}, \quad (9)$$

$$\beta = \frac{\sqrt{3[2K_1 K_3 - K_2^2]}}{K_1}, \quad (10)$$

$$i_{\text{corr}} = \frac{K_1}{2\beta}. \quad (11)$$

У [16] проаналізовано катодну тафелєвську ділянку поляризаційної кривої та показано, що експериментальний струм та його похідна за перенапругою $i' = \frac{\partial i}{\partial \eta}$ пов'язані наступним рівнянням:

$$\frac{1}{i'} = \frac{b_c'}{i} + R_\Omega. \quad (12)$$

У зв'язку з цим, для визначення омічного опору реєстрували катодні тафелєвські ділянки поляризаційної кривої (рис. 1 а.). Отримані дані лінеаризували в координатах $1/i' - 1/i$ (рис. 1 б.). Омічний опір визначали з відсікаючої по осі ординат ділянки при $1/i = 0$.

Результати розрахунку наведені в табл. 1. Омичний опір для системи Zn/3 % NaCl, визначений з катодних тафелевських ділянок, корелює з R_{Ω} , визначеному за формулою (8) під час обробки даних поляризаційних вимірювань поблизу потенціалу корозії (табл. 1).

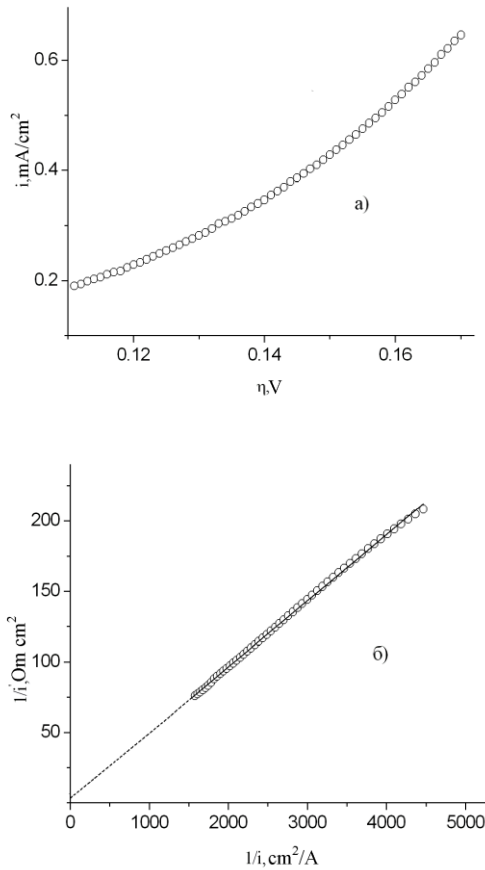


Fig. 1. Cathodic Tafel section of polarization curve for zinc electrode in 0.5 M NaOH deaerated solution (a) and its linearized in coordinates $1/i' - 1/i$ (b)

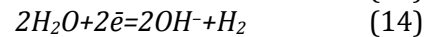
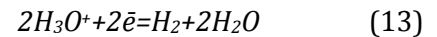
Рис.1. Катодна тафелівська ділянка поляризаційної кривої цинкового електроду у деаерованому 0.5 М розчині NaOH (a) та її лінеаризація в координатах $1/i' - 1/i$ (b)

З табл. 2 видно, що тафелівські сталі, визначені за апроксимаційною методикою, добре збігаються з даними, наведеними у літературі. Тафелівські коефіцієнти,

визначені з тафелівських ділянок, характеризуються більшими похибками визначення та у випадку катодного процесу значно відрізняються від b_c , розрахованих за апроксимаційною методикою, особливо для системи Ni / 0.5 M H₂SO₄. Очевидно, що на величину b впливає діапазон перенапруг, при яких вона визначається.

Тафелівський нахил анодної реакції для систем Zn/0.5 M NaOH, Ni/0.5 M H₂SO₄ близький до величини $2.303 \times 2RT/3F = 40$ мВ, що відповідає двостадійному розчиненню металу за активаційним механізмом зі сповільненою другою стадією. Анодний тафелівський коефіцієнт для цинку у деаерованому розчині NaCl близький до величини $2.303RT/2F = 30$ мВ, що відповідає одночасному перенесенню двох електронів.

Катодні тафелівські коефіцієнти для систем Zn/0.5 M NaOH, Ni/0.5 M H₂SO₄ наближаються до величини $2.303 \times 2RT/F = 118$ мВ, що відповідає рівнянням:



Згідно з [20] в деаерованих розчинах NaCl можливі лише дві катодні реакції, які описуються рівняннями (13), (14). При цьому реакція (13) контролюється дифузією, (14) – перебігає з активаційним контролем. Катодний тафелівський нахил у деаерованому розчині NaCl значно менше 118 мВ. Це може бути пов'язано з одночасним перебігом реакцій (13), (14), або наявністю сповільненої хімічної реакції між цинком та водою [19].

Table 1

Values of solution resistance, computed from cathodic Tafel plots

Таблиця 1

Омичний опір, визначений шляхом аналізу катодних тафелівських ділянок

	Electrochemical system		
	Ni/0.5 M H ₂ SO ₄	Zn/0.5 M NaOH	Zn/3 % NaCl
R_{Ω} , Ohm cm ²	3.4±0.7	5.6±0.5	26.2±6.3

Table 2

Values of Tafel slopes obtained using the approximation method (1) and from Tafel straight-lines slopes (2), from references (3), reference (4)

Таблиця 2

Тафелівські коефіцієнти, розраховані за апроксимаційною методикою (1) та за нахилом тафелівських ділянок (2), літературні дані (3), джерело (4)

Electrochemical system	1		2		3		4
	b_a , mV	b_c , mV	b_a , mV	b_c , mV	b_a , mV	b_c , mV	
Zn/0.5 M NaOH	37.2±1.5	90.1±4.6	39.9±4.5	107.8±19.8	30÷60	85÷145	[17]
Ni/0.5 M H ₂ SO ₄	38.9±1.9	91.7±2.9	38.7±5.9	119.7±10.3	40.6±8.0	87.1±12.4	[18]
Zn/3 % NaCl	25.9±2.8	66.4±3.8	31.2±4.0	68.9±12.2	30	-	[19]

Для перевірки отриманих значень густини струму корозії дані поляризаційних вимірювань оброблялися паралельно методом поляризаційного опору [21]. Метод поляризаційного опору є класичним, він виключає більшість проблем, пов'язаних з інтенсивною поляризацією, оскільки дослідника цікавить лише область зниження потенціалу, близька до $E_{кор}$. Припущення лінійності дає змогу визначити нахил поляризаційної кривої в точці $\eta=0$ (так званий поляризаційний опір R_p). У випадку активаційного контролю катодної та анодної реакцій головне рівняння методу має вигляд:

$$\frac{I}{R_p} = \left(\frac{\Delta i}{\Delta E} \right)_{E=E_{кор}} = 2.303 i_{corr} \frac{b_a + b_c}{b_a \cdot b_c} = B \cdot i_{corr}. \quad (15)$$

Однак, сталу B при вимірюванні R_p безпосередньо отримати не можливо. Тому її значення отримують з незалежних експериментів або з літературних джерел. Під час розрахунку B та густини струму корозії методом поляризаційного опору використовувалися тафелевські сталі, визначені за апроксимаційною методикою (i_{corr1}) та екстраполяцією тафелевських ділянок (i_{corr2}).

Результати порівняння значень струму корозії, розрахованих за методом поляризаційного опору та апроксимаційною методикою, наведені нижче (табл. 3). Значення густини струму корозії обраних систем, розрахованих за апроксимаційною методикою (i_{corr}) та методом поляризаційного опору з використанням тафелевських коефіцієнтів, знайдених апроксимаційним методом (i_{corr1}), збігаються між собою (табл. 3). Значення i_{corr2} виявилися завищеними відносно i_{corr} , та i_{corr1} (табл. 3), оскільки під час розрахунку цієї величини використовувалися тафелевські сталі, знайдені за нахилом тафелевських ділянок. Такий метод визначення тафелевських сталей є ненадійним.

У [22] наведена поляризаційна крива для цинку у 3%-му розчині натрій сульфату. Швидкість корозії цинку в нейтральних аерованих розчинах визначається дифузією кисню до поверхні цинку. Цей випадок корозії задовільно описується рівнянням (2). У [22] з даних поляризаційних вимірювань за рівняннями (16) та (17) визначають параметр D та густину струму корозії:

$$D = \left(\frac{I}{b_a} - \frac{I}{b_c} \right) = \frac{I}{E} \log \left(-\frac{i_{E_+}}{i_{E_-}} \right), \quad (16)$$

$$i_{corr} = \frac{\sum_j^n \left[i_j \left(\frac{E_j}{10^{b_a}} - 10^{-\frac{E_j}{b_c}} \right) \right]}{\sum_j^n \left[\left(\frac{E_j}{10^{b_a}} - 10^{-\frac{E_j}{b_c}} \right)^2 \right]}. \quad (17)$$

Таблиця 3

Comparison between the values of corrosion current density obtained using the approximation method (1) and polarization resistance method (2)

Таблиця 3

Порівняння значень густини струму корозії, розрахованих за апроксимаційною методикою (1) та методом поляризаційного опору (2)

Electro-chemical system	1		2	
	i_{corr} , $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	R_p , $\text{Ohm}\cdot\text{cm}^2$	i_{corr1} , $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	i_{corr2} , $\mu\text{A}/\text{cm}^2$
Zn/0.5 M NaOH d	16.3±0.9	716±26	15.3±0.9	17.9±1.0
Ni/0.5 M H ₂ SO ₄ a	9.5±0.5	1264±18	9.0±0.6	9.9±0.8
Zn/3 % NaCl d	14.4±0.9	532±38	14.5±1.0	17.3±1.1

У [12] нами показано, що при дифузійних обмеженнях катодної реакції тафелевський коефіцієнт b_a та густина струму корозії i_{corr} можуть бути визначені шляхом обробки наведеної поляризаційної кривої з використанням рівнянь (18) та (19):

$$b_a = \frac{2.303KI}{2K_2}, \quad (18)$$

$$i_{corr} = \frac{K_1^2}{2K_2}. \quad (19)$$

Отримані результати наведені нижче (табл. 4). Розраховані значення кінетичних параметрів добре збігаються з даними, отриманими у [22]. Параметр D розраховувався нами за величиною тафелевського коефіцієнта анодної реакції, оскільки в умовах дифузійного контролю катодної реакції $b'_c = \infty$. Отримані результати не поступаються точністю методу [22] та свідчать про можливість застосування рівнянь (18) та (19) для визначення b_a та i_{corr} у випадку дифузійного контролю сумарного процесу.

В умовах активаційно-дифузійного контролю катодної реакції поляризаційна характеристика описується рівнянням (3), яке згідно розрахунків [18] задовільно описує корозію заліза армо у деаерованому розчині K₂SO₄. У [12] нами проведено аналіз рівняння (3) та показано, що у цьому випадку кінетичні

параметри корозійного процесу можна визначити шляхом чисельного розв'язку наступної системи рівнянь:

$$K_1 = i_{corr} \left(\frac{1}{b'_a} + \frac{1}{b'_c} - \frac{1}{b'_c} \cdot \frac{i_{corr}}{i_d} \right), \quad (20)$$

$$2K_2 = i_{corr} \left(\frac{1}{b'^2_a} - \frac{1}{b'^2_c} + \frac{3}{b'^2_c} \cdot \frac{i_{corr}}{i_d} - \frac{2}{b'^2_c} \cdot \frac{i^2_{corr}}{i^2_d} \right), \quad (21)$$

$$6K_3 = i_{corr} \left(\frac{1}{b'^3_a} + \frac{1}{b'^3_c} - \frac{7}{b'^3_c} \cdot \frac{i_{corr}}{i_d} - \frac{12}{b'^3_c} \cdot \frac{i^2_{corr}}{i^2_d} - \frac{6}{b'^3_c} \cdot \frac{i^3_{corr}}{i^3_d} \right), \quad (22)$$

$$24K_4 = i_{corr} \left(\frac{1}{b'^4_a} - \frac{1}{b'^3_c} + \frac{15}{b'^4_c} \cdot \frac{i_{corr}}{i_d} - \frac{50}{b'^4_c} \times \frac{i^2_{corr}}{i^2_d} + \frac{60}{b'^4_c} \cdot \frac{i^3_{corr}}{i^3_d} - \frac{24}{b'^4_c} \cdot \frac{i^4_{corr}}{i^4_d} \right). \quad (23)$$

Table 4

Values of kinetic parameters for Zinc in 3 % Na₂SO₄ solution

Таблиця 4

Кінетичні параметри для цинку у 3 % розчині Na ₂ SO ₄				
Method [18]			Proposed method	
D, mV ⁻¹	i _{cor} , μA/cm ²	b _a , mV	D, mV ⁻¹	i _{cor} , μA/cm ²
0.0289±0.0345	50.5	34.5	0.029	49.8

У табл. 5 порівнюються кінетичні параметри, розраховані за апроксимаційною методикою (метод 1) та ітераційним методом [18] (метод 2). Апроксимаційна методика не поступається точністю ітераційному методу [18].

Table 5

Values of kinetic parameters for Armco iron in 0.5 M K₂SO₄ deaerated solution

Таблиця 5

Кінетичні параметри для заліза армко в 0.5 М деаерованому розчині K ₂ SO ₄				
Method	b _a , mV	b _c , mV	i _{corr} , μA/cm ²	i _d , μA/cm ²
1	74.6±2.3	114.9±8.1	33.9±1.7	115±11
2	83.7±5.6	109±18	32.2±3.9	113±19

Висновки

Проведена апробація апроксимаційної методики на реальних корозійних системах для випадку активаційного (Ni в аерованому 0.5 М розчині H₂SO₄, Zn в деаерованому 0.5 М розчині NaOH, Zn в деаерованому 3 % розчині NaCl), дифузійного (Zn у аерованому 3 % розчині Na₂SO₄), активаційно-дифузійного (Fe-Армко у деаерованому 0.5 М K₂SO₄) контролю парціальних реакцій. Визначені тафелевські сталі корелюють з літературними

даними. Порівняння значень струмів корозії, розрахованих за апроксимаційною методикою та методом поляризаційного опору, свідчить про достатню точність методу та дає підстави рекомендувати його для аналізу реальних корозійних систем.

Библиографические ссылки

- [1] Gu C. D. Corrosion resistance of AZ31B magnesium alloy with a conversion coating produced from a choline chloride – Urea based deep eutectic solvent / C. D. Gu, W. Yun, J. P. Tu // Corros. Sci. – 2016 – Vol. 106, N 5. – P. 108–116. Way of Access : <http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2016.01.030>
- [2] Electrochemical investigation of the corrosion properties of three-dimensional nickel electrodes on silicon microchannel plates / S. Xu [et al.] // Corros. Sci. – 2015 – Vol. 100. – P. 113–120. Way of Access : <http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2015.07.015>
- [3] Characterization of corrosion resistance of electrodeposited Zn–Ni Zn and Cd coatings / K. R. Sriraman [et al.] // Electrochem. Acta. – 2013, Vol. 105. – P. 314–323. Way of Access : <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2013.05.010>
- [4] Яворська Н. М. Вплив нанопорошку нітриду бору на корозійну стійкість композиційних електродних покриттів на основі нікелю / Н. М. Яворська // Вісн. Хмельниц. нац. ун-ту. Сер. Техн. науки. – 2015. – N 2. – С. 21–24. Режим доступу : http://nbuv.gov.ua/UJRN/Vchnu_tekh_2015_2_6
- [5] Electrochemical study of the corrosion rate of carbon steel in soil: Evolution with time and cathodic protection / M. Barbalat [et al.] // Corros. Sci. – 2012. – Vol. 55. – P. 246–253. Way of Access : <http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2011.10.031>
- [6] Determination of the rate of atmospheric corrosion of metal structures by the method of polarization resistance / L. I. Nyrkova [et al.] // Mater. Sci. – 2012. – Vol. 47, N. 5. – С. 683–688. . Way of Access : <http://dx.doi.org/10.1007/s11003-012-9444-7>
- [7] Kumar M. An investigation of mechanical properties and corrosion resistance of Al2618 alloy reinforced with Si₃N₄, AlN and ZrB₂ composites / M. Kumar, S. Kumaran, L. A. Kumaraswamidhas // J. Alloys Comp. – 2015 – Vol. 652. – P. 244–249. Way of Access : <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.08.205>
- [8] Effects of size of nickel powder additive on the low-temperature electrochemical performances and kinetics parameters of AB5-type hydrogen storage alloys for negative electrode in Ni/MH battery / M. Zhewen [et al.] // J. Alloys Comp. –

2016. – Vol 660. – P. 289–296. Way of Access : <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.11.078>
- [9] Бочкарьова Т. О. Дослідження корозійних властивостей сталі 12X18H10T / Т. О. Бочкарьова, Ю. В. Борисенко // Вісн. Київ. нац. ун-ту технол. та дизайну. Сер. Техн. науки. – 2015 – N 4 (88). – С. 152–157. Режим доступу : http://irbis-nbuv.gov.ua/cgi-bin/irbis_nbuv/cgiirbis_64.exe?C21COM=2&I21D BN=UJRN&P21DBN=UJRN&IMAGE_FILE_DOWNL OAD=1&Image_file_name=PDF/vknutdtn_2015_4_26.pdf
- [10] Оцінювання експлуатаційної деградації сталей магістральних нафтогазопроводів електрохімічними методами досліджень / Д. Ю. Петрина [та ін.] // Методи та прилади контролю якості. – 2012. – № 2. – С. 138–145. Режим доступу : http://nbuv.gov.ua/UJRN/metody_2012_2_19
- [11] Коробов В. И. Учет омических потерь в электролите путем обработки данных поляризационных измерений / В. И. Коробов, И. А. Медведева, В. А. Середюк // Укр. хим. журн. – 2001. – Т. 67, N 7–8. – С. 111–116.
- [12] Медведева І. А. Визначення струму корозії в умовах змішаної кінетики / І. А. Медведева // Вопр. химии и хим. техн. – 2011. – Т. 47, N 4 б. – С. 63–66.
- [13] Nagy Z. Effect of mass transport on the determination of corrosion rates from polarization measurements / Z. Nagy // J. Electrochem. Soc., 1986 – Vol. 133, N 10. – P. 2013–2017. Way of Access : <http://dx.doi.org/10.1149/1.2108331>
- [14] Walter G. W. The effect of IR-drop on corrosion rates calculated from low polarization data / G. W. Walter // Corros. Sci., 1978. – Vol. 18, N 10. – P. 927–945. Way of Access : [http://dx.doi.org/10.1016/0010-938X\(78\)90013-6](http://dx.doi.org/10.1016/0010-938X(78)90013-6)
- [15] Rocchini G. A teoretical study of influence of the ohmic drop on polarization curves / G. Rocchini // Corros. Sci., 1996. – Vol. 38, N 4. – P. 655–668. Way of Access : [http://dx.doi.org/10.1016/0010-938X\(95\)00156-E](http://dx.doi.org/10.1016/0010-938X(95)00156-E)
- [16] Коробов В. И. Учет омической составляющей при известном механизме коррозии: анализ тафелевской области поляризационной кривой / В. И. Коробов, И. А. Медведева, Л. М. Прокуда // Вісн. Дніпропетр. ун-ту. Сер. Хімія. – 2000. – N 4 – С. 19–21.
- [17] Chang Yu-Chi. A model for the Anodic dissolution of zinc in alkaline electrolyte / Yu-Chi Chang, G. Prentice // J. Electrochem. Soc., 1984. – Vol. 131, N 7. – P. 1465–1468. Way of Access : <http://dx.doi.org/10.1149/1.2115875>
- [18] Рейнгерц М. Д. Определение кинетических параметров общей коррозии металлов по данным поляризационных измерений / М. Д. Рейнгерц, Ю. Г. Хайт, А. Н. Сергеева // Защита металлов – 1993 – Т. 29, N 5. – С. 704–711.
- [19] Zembura Z. The Corrosion of zinc in de-aerated 0.1 M NaCl in the pH range from 1.6 to 13.3 / Z. Zembura, L. Burzynska // Corros. Sci. – 1977. – Vol. 17, N 11. – P. 871–876. Way of Access : [http://dx.doi.org/10.1016/0010-938X\(77\)90093-2](http://dx.doi.org/10.1016/0010-938X(77)90093-2)
- [20] Corrosion behavior of electrogalvanized steel in sodium chloride and ammonium sulphate solutions; a study by E.I.S. / L. Fedrizzi [et al.] // J. Appl. Electrochem. – 1992 – Vol. 22, N 1. – P. 247–254. Way of Access : <http://dx.doi.org/10.1007/BF01030185>
- [21] Stern M. A Theoretical Analysis of the Shape of Polarization Curves/ M. Stern, A. L. Geary // J. Electrochem. Soc. – 1957. – Vol. 104, N 1. – P. 56–63. Way of Access : <http://dx.doi.org/10.1149/1.2428496>
- [22] Rodney L. Le R. Evaluation of corrosion rates from nonlinear polarization data / L. Le Roy Rodney // J. Electrochem. Soc. – 1977. – Vol. 124, N 7. – P. 1006–1012. Way of Access : <http://dx.doi.org/10.1149/1.2133470>

References

- [1] Gu, C.D., Yun, W., & Tu, J. P. (2016). Corrosion resistance of AZ31B magnesium alloy with a conversion coating produced from a choline chloride – Urea based deep eutectic solvent. *Corros. Sci.*, 106(5), 108–116. doi: [10.1016/j.corsci.2016.01.030](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2016.01.030)
- [2] Xu, S., Zhu, Y., Xiong, D., Zhang, W., Wang, L., Yung, P., & Chu, P. (2015). Electrochemical investigation of the corrosion properties of three-dimensional nickel electrodes on silicon microchannel plates. *Corros. Sci.*, 100, 113–120. doi: [10.1016/j.corsci.2015.07.015](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2015.07.015)
- [3] Sriraman, K. R., Brahimi, S., Szpunar, J. A., Osborne, J.H., & Yue, S. (2013). Characterization of corrosion resistance of electrodeposited Zn–Ni Zn and Cd coatings. *Electrochem. Acta*, 105, 314–323. doi: [10.1016/j.electacta.2013.05.010](https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.05.010)
- [4] Yavorska, N. M. (2015). [Effect of nanopowder boron nitride on corrosive resistance of the compositional electrochemical coverages on the basis of nickel]. *Visn. Khmelnyts. Nats. Univ.: Tekhn. nauky – Herald Khmelnyts. Nat. Univ.: Techn. Sci.*, 2, 21–24 (in Ukrainian). Retrieved from http://nbuv.gov.ua/UJRN/Vchnu_tekh_2015_2_6
- [5] Barbalat, M., Lanarde, L., Caron D., Meyer, M., Vittonato, J., Castillon, F., Fontaine, S., & Refait, Ph. (2012). Electrochemical study of the corrosion rate of carbon steel in soil: Evolution with time and determination of residual corrosion rates under cathodic protection. *Corros. Sci.*, 55, 246–253. doi: [10.1016/j.corsci.2011.10.031](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2011.10.031)
- [6] Nyrkova, L. I., Polyakov, S. H., Osadchuk, S. O., Mel'nychuk, S. L., & Hapula, N. O. (2012). Determination of the rate of atmospheric

- corrosion of metal structures by the method of polarization resistance. *Mater. Sci.*, 47(5), 683–688. doi: 10.1016/j.corsci.2011.10.031
- [7] Kumar, M., Kumaran, S., & Kumaraswamidhas, L. A. (2015). An investigation of mechanical properties and corrosion resistance of Al2618 alloy reinforced with Si₃N₄, AlN and ZrB₂ composites. *J. Alloys Comp.*, 652, 244–249. doi: 10.1016/j.jallcom.2015.08.205
- [8] Zhewen, M., Zhou, W., Chaoling, W., Zhu, D., Huang, L., Wang, Q., Zhengyao, T., & Chen, Y. (2016). Effects of size of nickel powder additive on the low-temperature electrochemical performances and kinetics parameters of AB5-type hydrogen storage alloys for negative electrode in Ni/MH battery. *J. Alloys Comp.*, 660, 289–296. doi: 10.1016/j.jallcom.2015.11.078
- [9] Bochkariova, T. A., & Borysenko, Yu. V. (2015). [Study of corrosion properties of steel 12X18H10T]. *Visn. Kyiv. Nats. Univ. tekhnol. ta dizajnu: Tekhn. Nauky – Bull. Kyiv Nat. Univ. Technol. and Design: Techn. Sci.*, (2 (88)), 152–157 (in Ukrainian). Retrieved from: http://irbis-nbuv.gov.ua/cgi-bin/irbis_nbuv/cgiirbis_64.exe?C21COM=2&I21DBN=UJRN&P21DBN=UJRN&IMAGE_FILE_DOWNLOAD=1&image_file_name=PDF/vknutdtn_2015_4_26.pdf
- [10] Petrina, D. Yu., Petrina, Yu. D., Shulyar, B. R., Kozak, O. L., & Gogol, V. M. (2012). [Evaluation of operational degradation steel main oil pipelines electrochemical methods research]. – *Metody ta Prylady Kontroliu Yakosti – Quality Control Tools and Techniques*, 29, 138–145 (in Ukrainian). Retrieved from http://nbuv.gov.ua/UJRN/metody_2012_2_19
- [11] Korobov, V. I., Medvedeva, I. A., & Seredjuk, V. A. (2001). [Registration of ohmic losses in an electrolyte by the method of processing of polarizate instrumentation data]. *Ukr. Chem. J.*, 67(7–8), 111–116 (in Ukrainian).
- [12] Medvedeva, I. A. (2011). [Corrosion rate determination under conditions of mixed kinetics]. *Voprosy khimii i khimicheskoi technologii – Issues of Chemistry and Chemical Technology*, 47(4 b), 63–66 (in Ukrainian).
- [13] Nagy, Z. (1986). Effect of mass transport on the determination of corrosion rates from polarization measurements. *J. Electrochem. Soc.*, 133(10), 2013–2017. doi: 10.1149/1.2108331
- [14] Walter, G. W. (1978). The effect of IR-drop on corrosion rates calculated from low polarization data. *Corros. Sci.*, 18(10), 927–945. doi: 10.1016/0010-938X(78)90013-6
- [15] Rocchini, G. (1996). A theoretical study of influence of the ohmic drop on polarization curves. *Corros. Sci.*, 38(4), 655–668. doi: 10.1016/0010-938X(95)00156-E
- [16] Korobov, V. I., Medvedeva, I. A., & Prokuda, L. M. (2000). [Estimation with a known mechanism of corrosion: an analysis of Tafel polarization curve plot]. *Bull. Dnipropetrovsk Univ. Ser. Chem.*, (4), 19–21 (in Ukrainian).
- [17] Chang, Yu-Chi (1984). A model for the Anodic dissolution of zinc in alkaline electrolyte. *J. Electrochem. Soc.*, 131(7), 1465–1468. doi: 10.1149/1.2115875
- [18] Reingeverts, M. D., Khait, Y. G., & Sergeeva, N. A. (1993). Determination of kinetic-parameters of general metal corrosion from polarization measurements. *Prot. Met.*, 29(5), 572–578.
- [19] Zembura, Z. & Burzynska, L. (1977). The Corrosion of zinc in de-aerated 0.1 M NaCl in the pH range from 1.6 to 13.3. *Corros. Sci.*, 17(11), 871–876. doi: 10.1016/0010-938X(77)90093-2
- [20] Fedrizzi, L., Ciaghi, L., Bonora, P. L., Fratesi, R., & Roventi, G. (1992). Corrosion behavior of electrogalvanized steel in sodium chloride and ammonium sulphate solutions; a study by E.I.S. *J. Appl. Electrochem.*, 22(1), 247–254. doi: 10.1007/BF01030185
- [21] Stern, M., & Geary, A. L. (1957). A Theoretical Analysis of the Shape of Polarization Curves. *J. Electrochem. Soc.*, 104(1), 56–63. doi: 10.1149/1.2428496
- [22] Rodney, L. Le R. (1977). Evaluation of corrosion rates from nonlinear polarization data. *J. Electrochem. Soc.*, 124(7), 1006–1012. doi: 10.1149/1.2133470