

УДК 541.138.2

## ИССЛЕДОВАНИЕ АНОДНОГО РАСТВОРЕНИЯ НЕРЖАВЕЮЩЕЙ СТАЛИ В HCl МЕТОДОМ ИЗМЕРЕНИЯ ОМИЧЕСКОГО СОПРОТИВЛЕНИЯ

© 2020 г. К. В. Рыбалка<sup>a, \*</sup>, Л. А. Бекетаева<sup>a</sup>, А. Д. Давыдов<sup>a, \*\*</sup>

<sup>a</sup>Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН  
Ленинский просп., 31, корп. 4, Москва, 119071 Россия

\*e-mail: mamaison2000@yandex.ru

\*\*e-mail: alexdavydov@yandex.ru

Поступила в редакцию 30.04.2019 г.

После доработки 21.06.2019 г.

Принята к публикации 29.07.2019 г.

Цель настоящей работы – показать возможности метода измерения омического сопротивления при исследовании анодного растворения металлов. Показано, что одновременное измерение скорости растворения металла этим методом (по изменению массы образца, рассчитанного по изменению его сопротивления) и по затраченному количеству электричества при его поляризации, позволяет определить электрохимический эквивалент нержавеющей стали. Получена зависимость катодной компоненты тока от анодного потенциала и определена область потенциалов вблизи потенциала разомкнутой цепи, где следует учитывать одновременное протекание анодной и катодной реакции.

*Ключевые слова:* поляризация, омическое сопротивление, анодное растворение, электрохимический эквивалент

DOI: 10.31857/S042485702003010X

### ВВЕДЕНИЕ

Электрохимические процессы, в частности анодное растворение, катодное осаждение и коррозию металлов часто изучают, используя различные виды вольтаметрии. Например, метод тафелевской экстраполяции часто используют для определения скорости коррозии или скорости химического травления металлов [1–6]. Однако на поляризационных кривых в полулогарифмических координатах не всегда удается обнаружить прямолинейные участки. Кроме того, эти линейные участки отстоят на десятки милливольт от потенциала разомкнутой цепи (ПРЦ). Поэтому свойства поверхности образца в этом случае могут существенно отличаться от свойств поверхности при ПРЦ.

Метод тафелевской экстраполяции, как и многие другие электрохимические экспресс-методы, выражает скорость коррозии в А/см<sup>2</sup>. Преобразование полученных таким образом данных в величины более пригодные для практического использования требует знания электрохимического эквивалента материалов, что особенно проблематично для сплавов, имеющих сложный состав. Расчеты основываются на данных о процентном содержании компонентов сплава и выборе валентности каждого из компонентов. При этом предполагается, что растворение каж-

дого из компонентов сплава происходит независимо от растворения других компонентов. Это предположение достаточно спорно. Известно, что компоненты сплава могут анодно растворяться при потенциалах, отличных от потенциалов растворения индивидуальных металлов [7, 8]. Если механизм растворения в условиях свободного растворения неизвестен, может быть выбрана неправильная величина валентности. Это имеет место в случае хрома, железа, титана, алюминия и ряда других металлов. Кроме того, некоторые металлы могут обнаруживать при окислении аномальные величины валентности [9, 10].

Метод измерения омического сопротивления исследуемого образца известен в течение длительного времени и находит практическое применение, например, для мониторинга процессов коррозии различных устройств, находящихся в агрессивной среде [11–15]. Сенсоры коррозии, основанные на использовании тонких металлических плёнок, позволяют определять изменение толщины образца, составляющие миллионные доли сантиметра [16].

В настоящей работе исследование влияния анодной поляризации металла на скорость его растворения основано на регистрации изменения омического сопротивления образца за время его поляризации и определении затраченного при

этом количества электричества. Сочетание метода измерения омического сопротивления образца с его анодной поляризацией позволяет расширить возможности применения этого метода, особенно при изучении коррозионноустойчивых материалов. В последнем случае может потребоваться слишком большое время, для того чтобы почувствовать изменение геометрических размеров образца в условиях свободной коррозии. Анодная поляризация существенно ускоряет этот процесс. Одновременное определение количества растворенного металла и затраченного на это количества электричества позволяет получить дополнительную информацию.

В настоящей работе показаны возможности, предоставляемые сочетанием метода омического сопротивления с потенциостатическими измерениями, при исследовании закономерностей анодного растворения стали AISI 304.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Исследовали проволоочные образцы из нержавеющей стали AISI 304 диаметром 0.5 мм.

Химический состав стали AISI 304 приведен выше в табл. 1.

Все измерения проведены в 0.5 М растворе HCl марки “ос. ч” в дистиллированной воде в трехэлектродной электрохимической ячейке при свободном доступе воздуха при температуре 25°C. Поляризация проволоочного образца осуществлялась с помощью потенциостата типа **IPC compact**. Потенциал образца отсчитывался относительно насыщенного хлорсеребряного электрода. Проволоочные образцы перед опытом обезжировали этиловым спиртом, промывали дистиллированной водой и выдерживали до начала измерений в 0.5 М растворе HCl в течение 24 ч для стабилизации состояния поверхности. Затем выдерживали образец при каждом заданном потенциале в течение шести часов и регистрировали протекающий ток. На основании этих измерений рассчитывали количество прошедшего электричества в каждом шестичасовом опыте.

До начала поляризации и после ее завершения измеряли сопротивление образца и рассчитывали изменение радиуса проволоки под влиянием анодной поляризации. На основе этих данных с учетом удельной плотности образца рассчитывали количество растворенного металла. Для проверки достоверности результатов, полученных методом определения омического сопротивления, исследуемый образец стали AISI 304 взвешивали на аналитических весах ACCULAB ALC-210d4 до и после опыта. Различие результатов не превышало 1%.

При измерениях сопротивления исследуемого образца ток заданной величины от генератора по-

**Таблица 1.** Химический состав стали AISI 304

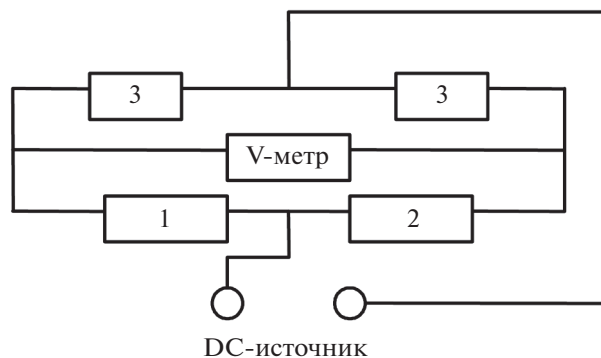
Элемент	C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	Fe
мас. %	0.07	2.00	1.0	0.045	0.03	18	9.00	>69

стоянного тока БП-49 делится на две равные части, проходя через одинаковые резисторы (3), сопротивление которых на 3 порядка превышает сопротивление исследуемого образца. Обе составляющие тока, как следует из схемы (рис. 1), проходят через исследуемый образец (1), помещенный в электролит, и через вспомогательный резистор (2), аналогичный исследуемому образцу, и расположенный на внешней стороне сосуда.

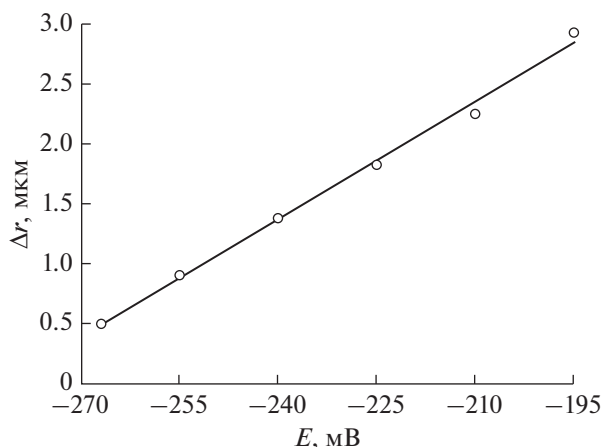
Токи, проходящие через элементы 1 и 2, протекают в противоположных направлениях, благодаря чему разности потенциалов на исследуемом образце и вспомогательном резисторе компенсируют друг друга. Это позволяет измерять небольшие изменения в сопротивлении исследуемого образца, обусловленные уменьшением его диаметра в процессе коррозии. Разность потенциалов измерялась с помощью универсального вольтметра В7-21А. Зная изменение разности потенциалов  $\Delta u(t)$  и ток  $i$ , легко определить изменение во времени сопротивления образца  $\Delta R(t) = \Delta u(t)/i$ , находящегося в электролите. Зависимость радиуса проволоки  $r(t)$  от времени его пребывания в электролите определяется следующим соотношением:

$$r(t) = \left[ \frac{1}{r_0^2} + \frac{\pi \Delta R(t)}{\rho L} \right]^{\frac{1}{2}}, \quad (1)$$

где  $r_0$  – исходный радиус проволоки,  $L$  – ее длина,  $\Delta R(t)$  – изменение ее сопротивления, обусловленное коррозией,  $\rho$  – удельное сопротивление стали. Зная изменение радиуса проволоки, легко



**Рис. 1.** Схема измерительной установки.



**Рис. 2.** Зависимость уменьшения радиуса  $\Delta r$  проволоки из стали AISI 304 в 0.5 М растворе HCl от величины анодного потенциала.

рассчитать уменьшение массы образца  $\Delta M$  за указанный выше период:

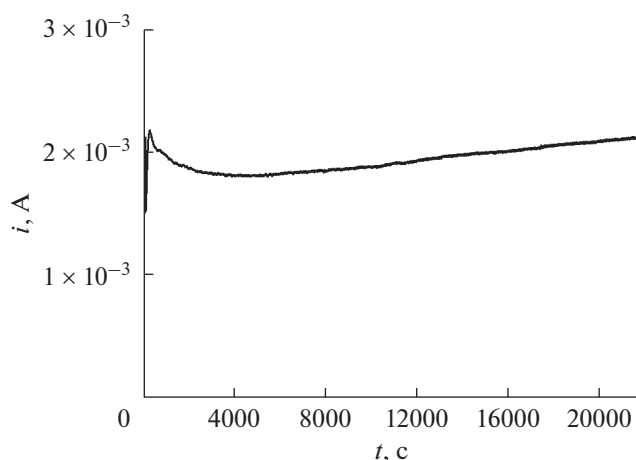
$$\Delta M = \pi(r_1^2 - r_2^2)Lg, \quad (2)$$

где  $r_1$  и  $r_2$  — радиус проволоки в начале и в конце шестичасового периода,  $L$  — длина образца,  $g$  — удельная плотность металла, равная 7.94 г/см<sup>3</sup> [17].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 приведена зависимость изменения радиуса проволоки из стали AISI 304 за 6 ч выдержки в растворе от величины навязанного потенциала  $E$ .

На рис. 3 в качестве примера приведена зависимость тока, протекающего через исследуемый



**Рис. 3.** Хроноамперограмма, полученная при потенциале  $-230$  мВ.

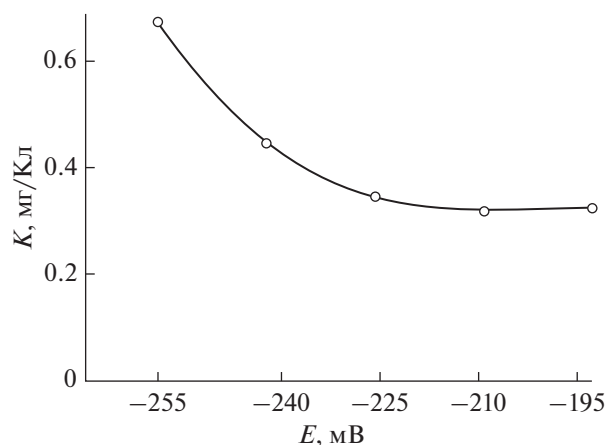
образец, от времени в шестичасовом эксперименте при потенциале  $-230$  мВ. Аналогичные зависимости были получены при других потенциалах.

Интегрированием приведенной на рис. 3 зависимости тока от времени рассчитывали количество электричества  $\Delta Q$ , затраченное на растворение металла при заданном потенциале. Отношение  $\Delta M$  (уравнение (2)) к  $\Delta Q$  позволяет определить электрохимический эквивалент стали  $K = \Delta M / \Delta Q$ .

Как следует из зависимости определенного таким образом электрохимического эквивалента от потенциала (рис. 4), при достаточно большом удалении от потенциала разомкнутой цепи, равного  $-264$  мВ, рассчитанная величина электрохимического эквивалента не зависит от потенциала. При приближении к коррозионному потенциалу его величина возрастает. Такое поведение электрохимического эквивалента объясняется тем, что вблизи коррозионного потенциала измеряемый ток включает как анодную, так и катодную (восстановление растворенного в растворе кислорода и ионов водорода) составляющие. Корректная величина электрохимического эквивалента (0.32 мг/Кл) может быть получена в той области потенциалов, где величина  $K$  не зависит от потенциала.

Прямое экспериментальное определение  $K$ , основанное на использовании результатов уменьшения массы образца и затраченного на это количества электричества, учитывает условия растворения сплава и не требует данных о механизме его растворения и о валентности компонентов сплава.

На рис. 5 приведена зависимость скорости растворения  $U$  стали AISI 304 от потенциала, рассчитанная с учетом соотношения (2) и времени поляризации образца, и отнесенная к единице его поверхности. Метод измерения омического сопротивления позволяет определять скорость коррозии



**Рис. 4.** Зависимость экспериментально определенного электрохимического эквивалента стали AISI 304 от потенциала.

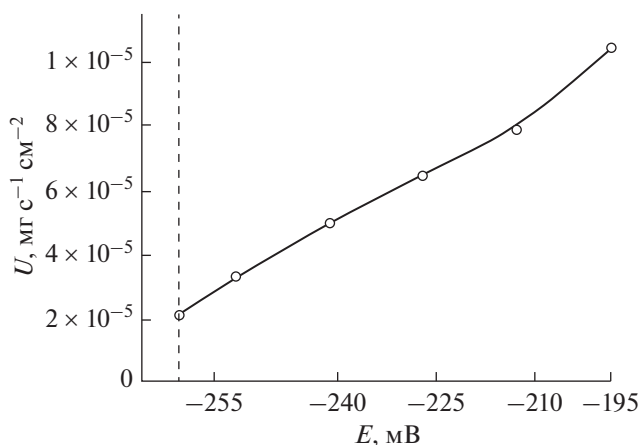


Рис. 5. Зависимость скорости растворения стали AISI 304 в 0.5 М HCl от потенциала. Пунктирная прямая соответствует положению коррозионного потенциала.

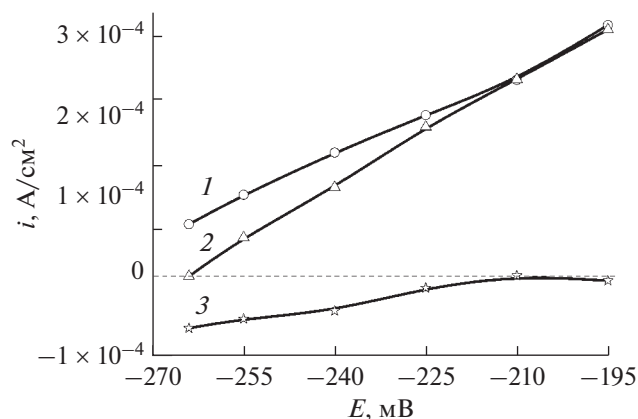


Рис. 6. Зависимость плотности тока анодного растворения стали AISI 304 от потенциала: 1 – получена из данных по изменению массы образца при его анодной поляризации (рис. 5), 2 – получена при учете средней величины тока в каждом шестичасовом опыте при разных потенциалах, 3 – кривая зависимости катодной составляющей тока от анодного потенциала.

в единицах массы также и в отсутствие поляризации. При потенциале коррозии скорость растворения стали оказалась равной  $2.1 \times 10^{-5} \text{ мг с}^{-1} \text{ см}^{-2}$ .

Определенная выше величина электрохимического эквивалента позволяет выразить скорость растворения стали (рис. 5) в электрических единицах, рис. 6, кривая 1.

Кривые 1 и 2 совпадают при некотором удалении от коррозионного потенциала. Расхождение кривых при приближении к коррозионному потенциалу обусловлено влиянием протекающих одновременно с анодным растворением процессов катодного восстановления кислорода и ионов водорода на исследуемом образце.

Метод измерения омического сопротивления позволяет определять непосредственно скорость растворения металла, на измерение которой катодные процессы не оказывают никакого влияния. На рис. 6 представлена зависимость скорости анодного растворения металла от потенциала в электрических единицах (кривая 1). Ток поляризации (кривая 2) включает как анодную, так и катодную составляющие тока. Вычитанием кривой 1 из кривой 2 удастся получить катодную составляющую тока в анодной области потенциалов. Как следует из рис. 6, катодная составляющая исчезает при удалении на 50 мВ в анодную сторону от потенциала разомкнутой цепи. В этой же области потенциалов наблюдается установившаяся величина электрохимического эквивалента (рис. 4).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом измерения омического сопротивления образца стали AISI 304 в сочетании с потенциостатическим методом определена скорость ее анодного растворения при различных потенциалах, вплоть до коррозионного.

Изменение массы образца в процессе поляризации, определенное методом измерения омического сопротивления, и затраченное при этом количество электричества, рассчитанное интегрированием хроноамперограмм, позволили определить электрохимический эквивалент стали, без привлечения данных о степени окисления ее основных компонентов.

Рассчитана зависимость катодной компоненты измеряемого тока от анодного потенциала.

Определена область анодных потенциалов, примыкающая к потенциалу коррозии, в которой проявляется влияние катодных реакций на величину тока.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Analytical Methods in Corrosion Science and Engineering*, Marcus, P. and Mansfeld, F., Eds Boca Raton, FL: CRC Press, Taylor & Francis Group, 2006.
2. Mansfeld, F., *The polarization resistance technique for measuring corrosion currents*, in *Advances in corrosion science and technology*, Fontana, G. and Staehle, R.W., Eds., N.Y.: Plenum Press, 1976, vol. 6, ch. 2, p.163.

3. Kelly, R.G., Scully, J.R., Shoesmith, D.W., and Buchheit, R.G., *Electrochemical Techniques. In Corrosion science and engineering*, N.Y.: Marcel Dekker, 2003.
4. Stansbury, E.E. and Buchanan, R.A., *Fundamentals of the Electrochemical Corrosion*, Ohio: ASM International, Materials Park, 2000. ch. 6.
5. McCafferty, E., *Introduction to Corrosion Science*, N.Y.: Springer, 2010.
6. *Corrosion: fundamentals, testing, and protection*, Cramer, S.D. and Covino, B.S., Eds., ASM International, ASM Handbook, vol. 13A, 2003.
7. Давыдов, А.Д., Кирияк, Е.Н., Кашеев, В.Д. Основные закономерности электрохимического растворения сплавов при высоких плотностях тока. Сплавы никеля с хромом. *Электрохимия*. 1978. Т. 14. С. 420. [Davydov, A.D., Kiriya, E.N., and Kashcheev, V.D., Basic features of electrochemical alloy dissolution at high current densities. Nickel-chromium alloys, *Soviet Electrochem.*, 1978, vol. 14, p. 352.]
8. Davydov, A.D. and Volgin, V.M., *Electrochemical Machining, in Encyclopedia of Electrochemistry*, Macdonald, D.D., Schmuki, P., Eds, Wiley. 2007, vol. 5, p. 809.
9. James, W.J., *Anodic Dissolution of Metals – Anomalous Valence, in Advances in Corrosion Science and Technology*, Fontana, M.G. and Staehle, R.W., Eds, N.Y.: Plenum Press, 1974, p. 85.
10. Dražić, D.M. and Popić, J.P., Anomalous dissolution of metals and chemical corrosion, *J. Serb. Chem. Soc.*, 2005, vol. 70, p. 489.
11. Suganya, S., Jeyalakshmi, R., and Rajamane, N.P., Corrosion rate monitoring of mild steel in underground soil at different depths using electrical resistance (ER) probe technique, *Orient J. Chem.*, 2017, vol. 3, p. 937.
12. Jankowski, J., Sokólski, W., and Hoffmann, A., Application of the electrical resistance technique to monitoring of cathodic protection effectiveness, *Ochrona Przed Korozją*, 2012, vol. 55, p. 347.
13. Cessna, J.C., Electrical resistance method for studying corrosion inhibitors in automotive anti-freezes, *Corrosion*, 1959, vol. 15, p. 67.
14. Azumi, K., Nakajima, M., Okamoto, K., and Seo, M., Dissolution of Ti wires in sulphuric acid and hydrochloric acid solutions, *Corros. Sci.*, 2007, vol. 49, p. 469.
15. Hunt, G.J., Gahagan, M.P., and Peplow, M.A., Wire resistance method for measuring the corrosion of copper by lubricating fluids, *Lubr. Sci.*, 2017, vol. 29, p. 279.
16. Roller, D. and Scott, W.R., Detecting and measuring corrosion using electrical resistance techniques, *Corrosion Technology*, 1961, vol. 8, p. 71.
17. *Corrosion Tests and Standards: Application and Interpretation*, 2nd edn., Baboian, R., Ed., Baltimore, MD: ASTM International, 2005, p. 25.