

УДК 620.197.3:620.194

Ю.С. Герасименко, Н.А. Білоусова, Г.С. Васильєв, С.М. Васильєва,
А.В. Клименко, Ю.П. Вишневська**РОЗВИТОК ЕЛЕКТРОХІМІЧНИХ МЕТОДІВ ВИМІРЮВАННЯ ШВИДКОСТІ
КОРОЗІЇ МЕТАЛІВ НАУКОВОЇ ШКОЛИ ПРОФЕСОРА Л.І. АНТРОПОВА**

The development of scientific bases of electrochemical methods for the determination of the corrosion rate, which were originated under the guidance of outstanding electrochemists L.I. Antropov and continued by his followers' school, was investigated. Accuracy aspects of the corrosion rate determination by polarization resistance (R_p) method were discussed. It was shown that application of the two-electrode cell significantly decreases R_p determination error. The relations for the proportionality constant between R_p and corrosion rate accounting the electrochemical double layer structure and the influence of specific ion adsorption were improved and experimentally tested. Analytical dependence for corrosion rate determination in the presence of large polarization capacities was derived. A method of non-linear double polarization for the kinetic parameters of corrosion determination was discussed using analytical equation in systems with diffusion or passivation control without application of empirical coefficients. New non-destructive methods based on polarization resistance with application of non-polarizable electrodes were described. The examples of the practical application of this method in corrosion research of welded connection were shown. Quantitative relations for films growth on the metal surface at different exposure time and acid concentration were derived from time dependences of polarization resistance in sulfuric acid in the presence of aminoacids and guanidine derivatives.

Вступ

30 вересня 2013 р. виповнилося 100 років із дня народження видатного, всесвітньо відомого вченого-електрохіміка Льва Івановича Антропова. Більшу частину свого життя він працював на кафедрі технології електрохімічних виробництв, створив наукову школу, започаткував низку нових наукових напрямів, серед яких – електрохімічні методи вимірювання швидкості корозії. Цей напрям отримав подальший розвиток у роботах учнів і послідовників. Було знайдено нові теоретичні закономірності електрохімічних методів вимірювання швидкості корозії та нові підходи в дослідженні корозійних процесів з використанням методу поляризаційного опору.

Постановка задачі

Метою роботи є висвітлення основних досягнень учнів і послідовників Л.І. Антропова за напрямом розвитку електрохімічних методів вимірювання швидкості корозії металів.

Створення наукових основ електрохімічного методу вимірювання швидкості корозії

У праці Антропова і співробітників [1] започатковано новий напрям зі створення наукових основ вимірювання швидкості корозії – удосконалення методу поляризаційного опору,

запропонованого Штерном і Джірі [2]. Ці автори детально розглянули випадок, коли уповільненою стадією катодної реакції є розряд іонів водню, а анодної реакції – іонізація атомів металів. Для такого випадку отримано залежність між швидкістю корозії і поляризаційним опором:

$$R_p = \frac{b_k b_a}{2,3(b_k + b_a)} \frac{1}{i_c}, \quad (1)$$

де R_p – поляризаційний опір, i_c – швидкість корозії, b_a , b_k – константи.

Не менший інтерес становить і той випадок, коли кінетика анодної реакції визначається іонізацією металу, а катодної – дифузійною якогось-небудь деполяризатора, наприклад розчиненого кисню. Швидкість катодного процесу в цих умовах дорівнює граничному струму дифузії i_d , а швидкість анодного процесу описується рівнянням теорії сповільненого розряду. Зовнішня поляризація металу до деяких значень потенціалів впливає тільки на швидкість другого процесу. Тому залежність поляризаційного опору від струму корозії визначається рівнянням

$$R_p = \frac{b_a}{2,3} \frac{1}{i_c}. \quad (2)$$

У деяких випадках швидкість корозії може контролюватися стадією розряду іонів водню і

дифузією продуктів розчинення металу. Залежність між поляризаційним опором і швидкістю корозії для цього випадку описується рівнянням

$$R_p = \frac{b_k}{2,3} \frac{1}{i_c} \quad (3)$$

Рівняння (1)–(3) показують, що між поляризаційним опором і швидкістю корозії існує обернено пропорційна залежність. Математичний розгляд залежностей (1)–(3) на предмет похибок показує, що залежність максимальної похибки від величини поляризації визначається рівняннями

$$e \leq \frac{b}{2,3 \cdot 48} \left(\frac{i_{ap}}{i_c} \right)^3, \quad (4)$$

$$e \leq \frac{b_a i_{ap}^2}{2,3 \cdot 2 i_c^2}, \quad (5)$$

де i_{ap} – густина струму зовнішньої поляризації.

Аналіз рівнянь приводить до висновку, що значення поляризаційного опору з допустимою похибкою в межах 10 % можна отримати при поляризаціях у 5–10 мВ. Треба зазначити, що знаки при розрахунку похибок – різні: для анодної поляризації – позитивні, для катодної – негативні. Похибки, пов'язані із нелінійністю при катодній поляризації, менші, ніж при анодній. В останньому випадку відхилення можуть досягати великих значень. Наприклад, для вимірювання R_p з точністю 9,5 % поляризація в анодну сторону не повинна перевищувати 2,1 мВ. Якщо поляризувати електрод до 8,2 мВ, то похибка може перевищувати 60 %.

Уникнути цих труднощів дає змогу застосування двохелектродної схеми вимірювань, у якій два ідентичні електроди кородують в однакових умовах. Загальний струм у процесі вимірювань, проходячи через електроди, поляризує: один із них в анодну сторону, другий – у катодну. У [3] було зроблено теоретичний аналіз нелінійності для роботи із двохелектродною комірною у випадках активаційного, дифузійного та пасиваційного обмежень.

Рівняння, що пов'язують нелінійність u_n з величиною поляризації всієї комірки ΔU ($\Delta U = \Delta E_a - \Delta E_k$) мають вигляд:

активаційне обмеження (6)

$$u_n = \frac{b}{2,3 \cdot 3} \operatorname{sh}^3 \frac{2,3 \Delta U}{2b}, \quad (6)$$

дифузійне та пасиваційне обмеження

$$\Delta U = b_{a,k} \lg \frac{1 + \sqrt[3]{\frac{3,45 u_n}{b_{a,k}}}}{1 - \sqrt[3]{\frac{3,45 u_n}{b_{a,k}}}}. \quad (7)$$

Порівняння результатів розрахунків за наведеними формулами показує, що похибки вимірювань при переході на двохелектродну комірку значно зменшуються.

Роль структури подвійного електричного шару в методі поляризаційного опору

Точність розрахунку швидкості корозії за величиною поляризаційного опору залежить від надійності рівнянь, що пов'язують i_c та R_p . Значення коефіцієнта пропорційності K , що входить у ці рівняння, можна розрахувати теоретично за нахилами тафелевських ділянок поляризаційних кривих та отримати експериментально, якщо використати незалежний метод вимірювання швидкості корозії, наприклад за втратою маси зразка. Розгляд численних літературних і дослідних даних показав, що експериментальні значення досить часто не узгоджуються з теоретичними. Наприклад, розбіжності між теоретичними й експериментальними даними (до 100 % і більше) спостерігалися при корозії металу в розведених розчинах (природних водах) чи за наявності в корозійному середовищі деяких поверхнево-активних речовин (інгібіторів корозії). Це зумовлює ненадійність методу поляризаційного опору в таких умовах.

Одною з причин розбіжностей може бути неточність рівнянь розрахунку коефіцієнтів пропорційності K . Виведення залежності, що містять коефіцієнти K , проводиться на основі рівнянь Ердей-Груза та Фольмера, які не враховують структуру подвійного електричного шару. Тому в тих випадках, коли подвійний шар помітно впливає на кінетику протікання електродних реакцій, коефіцієнти пропорційності повинні мати інший вираз, ніж у відомих рівняннях Вагнера–Трауда (Стерна–Джипі).

На основі теорії електрохімічної перенапруги Фрумкіна виведено основні співвідношення методу поляризаційного опору з урахуванням структури подвійного електричного

шару [3, 4]. За відсутності специфічної адсорбції іонів при корозії металу з активаційним контролем будову подвійного електричного шару на позитивно зарядженій поверхні можна зобразити у вигляді, наведеному на рис. 1. Тут на зовнішній площині шару Гельмгольца містяться електростатично притягнуті аніони розчину, що створюють стрибок потенціалу. При протіканні анодної реакції іони металу переходять через шар Гельмгольца та гідратуються молекулами води. При катодній реакції електрони переходять від металу до гідроксонієвих іонів, що перебувають у тій самій площині.

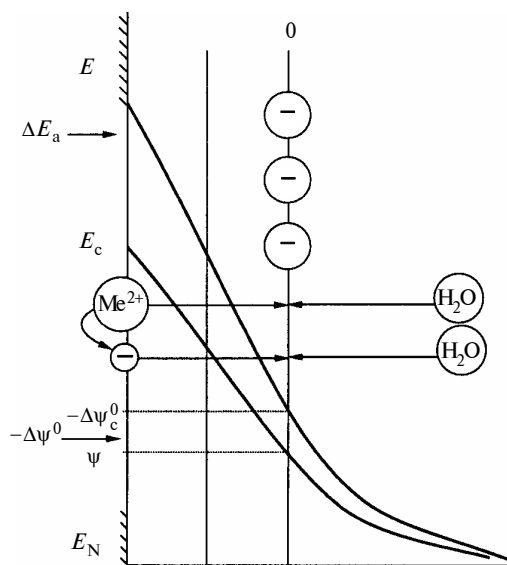


Рис. 1. Будова подвійного електричного шару на кородуючому металі з позитивно зарядженою поверхнею

Поляризація електрода зовнішнім струмом приводить до зсуву корозійного потенціалу на величину ΔE та потенціалу зовнішньої площини на величину $\Delta\psi^0$. Поляризуєчий струм при цьому розраховується за рівнянням (8)

$$i_a^b = i_c \left(e^{\frac{\beta Z^a F}{RT} \Delta E_a} e^{-\frac{\beta Z^a F}{RT} \Delta\psi^0} - e^{-\frac{Z^k F}{RT} \Delta\psi^0} e^{-\frac{\alpha F}{RT} \Delta E_a} e^{\frac{\alpha F}{RT} \Delta\psi^0} \right), \quad (8)$$

де всі величини, крім названих вище, мають загальноприйняті позначення в електрохімії.

Для отримання похідної $\frac{\partial(\Delta E)}{\partial i}$, що є поляризаційним опором, потрібно знайти вираз для $\Delta\psi^0$ та замінити $\Delta\psi^0$ на ΔE . Такий вираз ви-

водиться, виходячи з основного рівняння структури подвійного електричного шару (9):

$$\Delta\psi^0 = D \Delta E. \quad (9)$$

Множник D включає в себе параметри подвійного електричного шару. Як для катодної, так і для анодної поляризації можна записати

$$D_{k,a} = \frac{C_c RT}{AF\sqrt{C}} \sqrt{2e^{\frac{F\psi_c^0}{2RT} + e^{-\frac{F\psi_c^0}{2RT}} - 3}}. \quad (10)$$

Рівняння для розрахунку швидкості корозії за поляризаційним опором (11) з урахуванням структури подвійного електричного шару має вигляд

$$i_c = \frac{K'}{R_p}, \quad (11)$$

де K' – коефіцієнт, що враховує будову подвійного електричного шару і для якого справедливе співвідношення

$$\frac{1}{K'} = \frac{2,3}{b_a} + \frac{2,3}{b_k} - \left(\frac{2,3}{b_a} + \frac{2,3}{b_k} - \frac{2,3}{b_c} \right) D. \quad (12)$$

До цього рівняння, на відміну від рівняння Стерна–Джирі, входить додатковий член із множителем D . Коли $D = 0$, вираз (12) спрощується і збігається з методом Стерна–Джирі.

При корозії металу з дифузійним чи пасиваційним контролем будова подвійного електричного шару також впливає на залежність між i_c та R_p . У цих випадках співвідношення для коефіцієнта пропорційності можна записати відповідно у вигляді (13)

$$\frac{1}{K'} = \frac{2,3}{b_a} - \frac{2,3}{b_k} D \quad (13)$$

та

$$\frac{1}{K'} = \frac{2,3}{b_k} - \left(\frac{2,3}{b_k} - \frac{2,3}{b_o} \right) D. \quad (14)$$

Уточнені співвідношення для коефіцієнта пропорційності отримані також при специфічній адсорбції іонів. Адсорбція іонів істотно впливає на структуру подвійного шару, змінюючи величину, а іноді й знак потенціалу зовнішньої площини шару Гельмгольца. У зв'язку з цим знак $\Delta\psi^0$ може не збігатися зі знаком ΔE_c .

Уточнені співвідношення для коефіцієнтів пропорційності у випадку специфічної адсорбції іонів залежать від природи адсорбуючого іона й знака заряду поверхні. Для різних умов вони можуть бути записані в такому вигляді:

для активаційного контролю при адсорбції катіонів

$$\frac{1}{K'_k} = \frac{2,3}{b_a} + \frac{2,3}{b_k} \mp \left(\frac{2,3}{b_a} + \frac{2,3}{b_k} - \frac{2,3}{b_o} \right) D_k \quad (15)$$

та при адсорбції аніонів

$$\frac{1}{K'_a} = \frac{2,3}{b_a} + \frac{2,3}{b_k} \mp \left(\frac{2,3}{b_a} + \frac{2,3}{b_k} - \frac{2,3}{b_o} \right) D_a; \quad (16)$$

для дифузійного контролю при адсорбції катіонів

$$\frac{1}{K'_k} = \frac{2,3}{b_a} \mp \frac{2,3}{b_a} D_k \quad (17)$$

та при адсорбції аніонів

$$\frac{1}{K'_k} = \frac{2,3}{b_a} \pm \frac{2,3}{b_a} D_a. \quad (18)$$

У випадку корозії з пасиваційними чи транспортними обмеженнями анодного процесу при адсорбції катіонів співвідношення мають такий вигляд:

$$\frac{1}{K'_k} = \frac{2,3}{b_a} \mp \left(\frac{2,3}{b_k} - \frac{2,3}{b_o} \right) D_k \quad (19)$$

та при адсорбції аніонів

$$\frac{1}{K'_k} = \frac{2,3}{b_a} \pm \left(\frac{2,3}{b_k} - \frac{2,3}{b_o} \right) D_a. \quad (20)$$

В усіх цих рівняннях верхні знаки при члені з множником D відносяться до позитивно зарядженої поверхні, нижні – до негативної.

Порівняння коефіцієнтів K і K' , розрахованих за відомими рівняннями та рівняннями (15)–(20) для всіх розглянутих випадків корозії

з використанням усереднених літературних даних про нахили тафелівських прямих і про параметри подвійного електричного шару (п.е.ш.), наведено в табл. 1–3. За відсутності специфічної адсорбції (табл. 2) розрахунки проведені для двох концентрацій 1-1-валентного електроліту. Параметри подвійного шару при корозії заліза та нахили тафелівських прямих були вибрані такими, як наведено в табл. 1.

Таблиця 1. Параметри п.е.ш. і тафелівські нахили при розрахунках K' для залізного електрода (C_c – диференціальна ємність при корозійному потенціалі)

Концентрація 1-1-валентного електроліту, моль/дм ³	C_c , мкФ·см ²	ψ_c^0 , В	b_a , В	b_c , В	D
1,0	50	0,02	0,08	0,11	0,2
0,01	50	0,10	0,08	0,11	0,6

Таблиця 2. Зіставлення коефіцієнтів пропорційності, обчислених з урахуванням (K') і без урахування (K) структури п.е.ш. за відсутності специфічної адсорбції іонів

Вид корозійного процесу	Активаційний контроль	Дифузійний контроль	Пасиваційний контроль
$c = 1$ моль/дм ³			
K' , мВ	21	43	40
K , мВ	20	35	48
Розбіжність, %	+5	+23	-17
$c = 0,01$ моль/дм ³			
K' , мВ	23	83	31
K , мВ	20	35	48
Розбіжність, %	+15	+137	-35

При специфічній адсорбції (табл. 3) розрахунки проведені для концентрації 0,0005 моль/л 1-1-валентного електроліту. Передбачалося, що таким електролітом є поверхнево-активна речовина, яка є інгібітором корозії. Значення вибиралися рівними 10 мкФ/см², $\Delta\psi^0 = 0,10$ В, нахили b_k та b_a , як і в попередньому випадку, рівними 0,11 і 0,08 В відповідно.

Таблиця 3. Зіставлення коефіцієнтів пропорційності, обчислених з урахуванням (K') та без урахування (K) структури п.е.ш. за наявності специфічної адсорбції іонів ($c = 0,0005$ моль/дм³)

Вид корозійного процесу	Активаційний контроль				Дифузійний контроль				Пасиваційний контроль			
	катіони		аніони		катіони		аніони		катіони		аніони	
Знак заряду поверхні	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-
K' , мВ	20	19	10	21	46	48	28	46	39	62	62	39
K , мВ	20	20	20	20	35	35	35	35	48	48	48	48
Розбіжність, %	+5	-5	-5	+5	+31	-21	-21	+31	-19	+29	+29	-19

Як видно з табл. 2 і 3, значення K' відрізняються від K особливо помітно для випадків корозії з транспортними та пасиваційними обмеженнями. Якщо розрахувати швидкість корозії за величинами R_p з використанням коефіцієнтів, які не враховують структуру п.е.ш., то розбіжності можуть досягати 100 % і більше. З урахуванням структури п.е.ш. визначення швидкості корозії є більш точним.

У роботі [3] здійснено перевірку нових залежностей (15)–(20) на підставі отриманих експериментальних даних із використанням достовірних відомостей з літератури. Корозійними системами були вибрані залізо та вісмут у кислих і нейтральних середовищах. Вплив специфічної адсорбції розглядався при введенні в корозійне середовище інгібіторів кислотного травлення металів: КПІ-3, КПІ-9, Катапіна К, ХОСП-10.

Експериментальні значення коефіцієнтів пропорційності для заліза та вісмуту в розчинах кислот різної концентрації були отримані гравіметричним методом і методом поляризаційного опору [5–7]. Поляризаційний опір вимірювали за допомогою корозиметра Р5035. Експериментальні коефіцієнти K обчислювали як добуток струму корозії на середнє за час випробувань значення поляризаційного опору. Для розрахунку теоретичних коефіцієнтів пропорційності K' встановлено значення нахилів тафельських прямих поблизу корозійного потенціалу [8, 9], тобто не спотворені значною зовнішньою поляризацією. При корозії заліза та вісмуту в кислих середовищах анодні тафельські нахили, наприклад, були рівними 0,09–0,10 і 0,05 В відповідно. Поправочний член D , що враховує структуру подвійного електричного шару у виразах для коефіцієнта пропорційності K' , розраховували за даними диференціальної ємності та значеннями потенціалів зовнішньої площини ψ_c^0 .

У розрахунках використовували найбільш надійні криві диференціальної ємності для заліза та вісмуту, відомі з літератури. Значення ψ_c^0 визначали з використанням даних про потенціали нульового заряду. Потенціал нульового заряду вісмуту визначали за допомогою спеціально розробленого методу миттєвого контакту. Отримані значення (–0,39 В за н.в.е.), за оцінкою Фрумкіна, добре збігається з кращими літературними даними. Результати розрахунків D для вісмуту в розчинах різного розведення наведені в табл. 4. Результати аналогічних

розрахунків, проведених для залізного електрода, наведено в табл. 5.

Таблиця 4. Параметри п.е.ш. при розрахунках K' для вісмуту електрода в розчинах сірчаної кислоти

Концентрація, моль/дм ³	C_c , мкФ·см ²	ψ_c^0 , В	D
0,05	22,0	0,038	0,09
0,005	24,0	0,060	0,14
0,0005	18,5	0,075	0,19

Таблиця 5. Результати розрахунків поправочного члена D для залізного електрода в розчинах сірчаної кислоти

Концентрація, моль/дм ³	C_c , мкФ·см ²	ψ_c^0 , В	D
0,5	31,4	0,009	0,09
0,05	34,0	0,026	0,21
0,005	41,7	0,052	0,34
0,0005	41,4	0,059	0,80

За рівняннями (12), (13) та за знайденим значенням поправочного члена D розраховували теоретичні значення коефіцієнтів пропорційності K' . На рис. 2 наведено розраховані й експериментальні значення коефіцієнтів пропорційності для залізного електрода залежно від концентрації H_2SO_4 . З кривих видно, що в області низьких концентрацій кислоти спостерігається відхилення експериментальних даних від розрахованих теоретично без урахування структури подвійного електричного шару, вод-

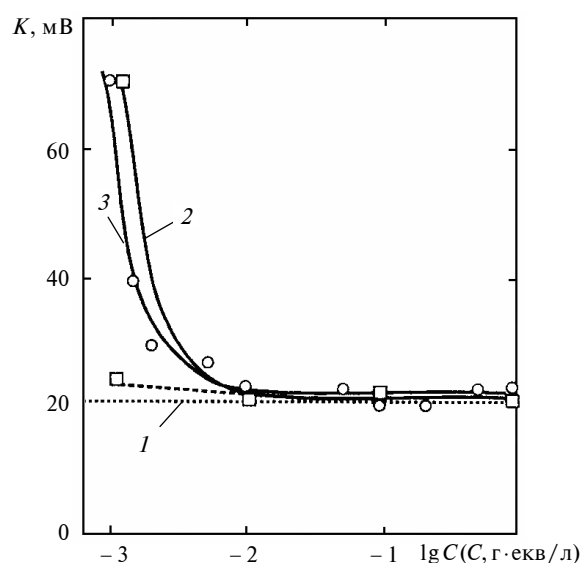


Рис. 2. Залежність коефіцієнта пропорційності K від концентрації сірчаної кислоти для залізного електрода: 1 – теоретична без урахування структури п.е.ш.; 2 – з урахуванням структури п.е.ш.; 3 – експериментальна

Таблиця 6. Зіставлення теоретичних (K') та експериментальних (K) коефіцієнтів при специфічній адсорбції інгібіторів корозії

1 н H_2SO_4 + інгібітор	Концентрація, г/дм ³	K , мВ	C_c , мкФ·см ²	ψ_c^0 , В	D	K' , мВ
КПІ-3	0,5	29	10	0,100	0,20	21–54
КПІ-9	0,5	24	10	0,100	0,19	21–54
Катапін К	0,13	58	10	0,100	0,33	65
ХОСП-10	0,063	95	10	0,100	0,48	83

ночас теоретичні криві добре узгоджуються з експериментальними даними в разі врахування його структури.

Для вісмуту спостерігається аналогічна закономірність, однак збіжність теоретичних результатів з дослідними даними дещо менша.

Розрахунок значень K' у випадку специфічної адсорбції іонів проводився з використанням концепції Антропова про можливість перенесення даних з одного металу на інший за рівних ϕ -потенціалів. Значення ψ_c^0 були визначені за зсувами електрокапілярного максимуму на ртутному електроді. Результати розрахунку K' та їх зіставлення з експериментальними даними K наведено в табл. 6.

Порівняння значень K та K' показує, що для катапіна та ХОСП-10 спостерігається добрий збіг, якщо покласти, що за наявності цих інгібіторів корозія протікає з кисневою деполяризацією. У випадку інгібіторів КПІ-3 і КПІ-9 при зазначених концентраціях корозія, ймовірно, протікає зі змішаною воднево-кисневою деполяризацією приблизно з рівними швидкостями. З урахуванням цього середні теоретичні значення задовільно відповідають експериментальним даним [10–13].

Вимірювання швидкості корозії за наявності великих поляризаційних ємностей

Важливою проблемою при вимірюванні швидкості корозії електрохімічним методом є вплив поляризаційної (псевдо) ємності. Особливо це стосується електродів, що кородують у нейтральних водних середовищах. За тривалої експозиції на поверхні такого електрода утворюються багаточисленні плівки продуктів корозії та осадів солей жорсткості. Імпеданс електрода внаслідок впливу цих осадів має аномально велике значення ємності (десятки тисяч мкФ/см²) [14]. Схему заміщення електрода можна подати як ланцюг паралельного з'єднання поляризаційних опор R_p та ємності C_p (рис. 3). Поляризаційний опір частіше ви-

мірюють за гальваностатичної поляризації електрода. Після вмикання струму протікає перехідний процес, обумовлений зарядом поляризаційної ємності, та змінюється потенціал електрода.

Труднощі вимірювання поляризаційного опору i , відповідно, швидкості корозії під час гальваностатичної поляризації виникають через невизначеність моменту повного зарядження ємності, що зумовлює невизначеність моменту кінця вимірювання для отримання результату з достатньою точністю. Зокрема, за різних умов протікання корозії час вимірювання може коливатися від кількох секунд до кількох годин залежно від значень поляризаційних опор та ємності.

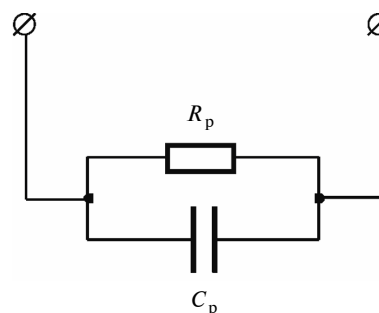


Рис. 3. Еквівалентна схема заміщення кородуючого електрода в розчині: R_p – поляризаційний опір; C_p – поляризаційна ємність

Поляризаційну ємність електродів у водних розчинах оцінювали різні автори. Зауважено [15], що поляризаційна ємність залізного електрода після 20 діб витримки в 0,1 М NaCl за доступу повітря досягає 4200 мкФ/см². За 10 днів перебування у 0,5 М NaCl + 0,1 М NaHCO₃ + 0,03 М Na₂SO₄ наближається до 58000 мкФ/см² [16]. Виявлено [17], що впродовж 250 год витримки поляризаційна ємність маловуглецевої сталі перебувала в межах 5000–12000 мкФ/см² в артезіанській воді, де на металі утворюються щільні карбонатні плівки; 40000–70000 мкФ/см² – у морській воді, де нарощуються товсті пухкі плівки продуктів корозії. Показано [14], що після утворення на поверхні електродів оксидних плі-

вок ємність подвійного електричного шару збільшується від 700–1500 до 8000–30000 мкФ/см² з тривалістю експозиції від одного дня до одного року. В праці [14] показано, що зміна поляризаційної ємності спричинена фарадеївськими процесами.

Проблеми, пов'язані з впливом C_p на вимірювання поляризаційного опору, детально були розглянуті раніше [15–20]. Запропоновано [16] ускладнити схему заміщення до двох RC-ланцюгів, що мають різні сталі часу. Подальше ускладнення схем заміщення і методики вимірювання пропонують автори праць [17, 18]. Таку необхідність пояснюють протіканням окисно-відновних реакцій і обмеженням транспортних процесів у шарі продуктів корозії, що виникають під час поляризації.

Низку праць присвячено спробам мінімізувати негативний вплив C_p на точність визначення поляризаційного опору [21, 22]. Запропоновано [21] режим форсованої поляризації, за якого під час проходження поляризуючого струму вводять додаткові імпульси поляризації тієї ж полярності, але більшої амплітуди. Це скорочує час виміру і дає можливість досягти більш повної поляризації, внаслідок чого зменшується похибка вимірювань. Для подальшого збільшення точності вимірювання запропоновано [22] режим форсування перехідного процесу, пов'язаного з розрядом поляризаційної ємності.

Для промислових потреб час вимірювання є важливим фактором, що впливає на роботу систем регулювання корозійного процесу. Тому доцільно вивести аналітичну залежність, за якою можна було б обчислити істинне значення швидкості корозії незалежно від часу повного заряду поляризаційної ємності [23]. Вивід такої залежності проводився на основі рівняння перехідного процесу в RC-ланцюгах з гальваностатичною поляризацією [19]:

$$u = IR_p(1 - e^{-t/R_p C_p}), \quad (21)$$

де u – напруга поляризації, що змінюється з часом; I – густина струму поляризації; R_p – граничний питомий поляризаційний опір; C_p – питома поляризаційна ємність; t – час поляризації; $R_p C_p = \tau$ – стала часу. Тут

$$u = U|_{t \rightarrow \infty}; u/I = r_p; r_p = K/I_p^i; R_p = K/I_p,$$

де r_p – проміжний поляризаційний опір; I_p^i – швидкість корозії, пов'язана з цим опором; I_p – істинна швидкість корозії, пов'язана з граничним поляризаційним опором; K – коефіцієнт перерахунку поляризаційного опору на швидкість корозії.

Рівняння (21) можна записати у вигляді

$$\frac{K}{I_p^i} = R_p(1 - e^{-t/R_p C_p}) = \frac{K}{I_p}(1 - e^{-t/R_p C_p}). \quad (22)$$

Після скорочення рівняння (22) на величину K у лівій і правій частинах та розгляду експоненти (23)

$$e^{-t/R_p C_p} = 1 - I_p/I_p^i, \quad (23)$$

складання системи рівнянь для двох значень t_1 і t_2 за умови (24), коли

$$t_2 = 2t_1, \quad (24)$$

можна отримати формулу розрахунку швидкості корозії I_p за двоступінчастим методом:

$$I_p = 2I_p^{t_1} - \frac{(I_p^{t_1})^2}{I_p^{t_2}}. \quad (25)$$

Формулу (25) перевіряли за допомогою дослідного макета джерела постійного струму (30 мкА) з гальваностатичною поляризацією та реєстрацією напруги поляризації (табл. 7; u_1 і u_2). Еквівалентна схема заміщення двохелектродного корозійного датчика така ж, як на рис. 3, де R_p – сума поляризаційних опорів

Таблиця 7. Визначення швидкості корозії двоступінчастим методом

C_p , мкФ	R_p , Ом	u_1	u_2	$I_p^{t_1}$	$I_p^{t_2}$	I_p^i	I_p^t	δ , %	4т, с
		мВ		мм/рік					
2000	5120	42,9	62,5	0,035	0,024	0,019	0,0195	-2,56	41
6800	5120	28,8	46,9	0,052	0,032	0,020	0,0195	2,56	139
6800	1979	19,7	26,8	0,076	0,056	0,049	0,0505	-2,97	54
6800	1009	13,5	15,0	0,111	0,100	0,099	0,0991	-0,10	27

обох електродів, C_p – половина поляризаційної ємності кожного з електродів.

Для перевірки двоступінчатого методу визначення швидкості корозії значення поляризаційних ємностей вибрані для сталевих електродів, які кородують у водному середовищі [14]. Значення поляризаційного опору відповідають швидкостям корозії I_p в межах 0,02–0,1 мм/рік. Напруги поляризації u_1, u_2 отримані за допомогою дослідного макета для вказаних значень R_p і C_p при $t_2 = 2t_1 = 34$ с. Параметри $I_p^{t_1}$, $I_p^{t_2}$ розраховували за формулою $I_p = K/R_p$ для кожного значення t_1 і t_2 відповідно. Коефіцієнт перерахунку $K = 100$ Ом·мм/рік [23]; 4τ – час перехідного процесу, за який поляризаційна ємність заряджається на 98 %. Значення істинної швидкості корозії I_p^i розраховували за формулою (25), використовуючи результати вимірювання $I_p^{t_1}$, $I_p^{t_2}$ (див. табл. 7), і порівнювали зі значеннями I_p^i , знайденими теоретично як результат від ділення коефіцієнта перерахунку K на поляризаційний опір R_p .

Як видно з табл. 7, відхилення значень швидкості корозії, розрахованих за формулою (25), від теоретичних не перевищує 3 % для різних R_p і C_p . Таким чином, у запропонованому двоступінчатому методі визначення швидкості корозії отриманий результат не залежить від поляризаційної ємності й тривалості перехідного процесу, тоді як час вимірювання (t_2) здебільшого істотно коротший, ніж час заряду поляризаційної ємності на 98 %, і є прийнятним для корозійних вимірювань.

Метод нелінійної подвійної поляризації

Подальший розвиток теорії електрохімічних методів вимірювання швидкості корозії полягав у створенні методу, що усуває недосконалість методу R_p , пов'язану з необхідністю використання емпіричного коефіцієнта перерахунку поляризаційного опору на швидкість корозії. Це було досягнуто розширенням області поляризації, в якій є дійсним нелінійне рівняння електрохімічної кінетики, що описує поведінку кородуючого електрода (рівняння Батлера–Фольмера), коли анодна та катодна часткові реакції контролюються переносом заряду (26):

$$I = I_c \left[\exp\left(\frac{\Delta E}{b'_a}\right) - \exp\left(-\frac{\Delta E}{b'_k}\right) \right], \quad (26)$$

де I – поляризаційний струм, що відповідає поляризації $\Delta E = E - E_c$ (E_c – потенціал вільної корозії); I_c – струм корозії; b'_a , b'_k – сталі, зв'язані зі сталими Тафеля $b_a = 2,303 b'_a$; $b_k = 2,303 b'_k$.

Теоретичне обґрунтування розробленого методу було проведено на основі базових рівнянь, що обумовлюють взаємозв'язок між зовнішнім поляризаційним струмом I , поляризацією електрода та струмом корозії для випадків дифузійного контролю катодної реакції або пасиваційного контролю анодної, тобто коли одна з двох спряжених реакцій перебігає на граничному струмі [25, 26]. Для цих випадків виведені прості аналітичні формули розрахунку струму корозії (27) та коефіцієнта Тафеля (28) відповідної реакції:

$$I_c = I_1 \sqrt{\frac{I_2}{2I_1 - I_2}}; \quad (27)$$

$$b_a (b_k) = \frac{2,3\Delta U_1}{\ln\left(\frac{I_c + I_1}{I_c - I_1}\right)}. \quad (28)$$

Для визначення кінетичних параметрів корозії методом нелінійної подвійної поляризації (НПП) можна отримувати поляризаційні характеристики у вигляді залежності поляризаційного струму I (або густини струму i) від міжелектродної поляризації ΔU , використовуючи двох- (рис. 4) або трьохелектродні вимірювання.

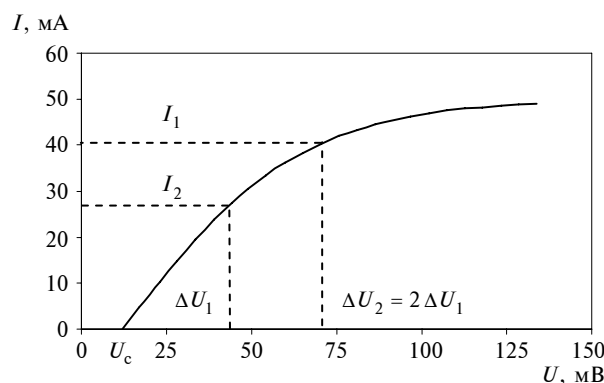


Рис. 4. Двохелектродна поляризаційна характеристика: U_c – початкова е.р.с. між електродами; I_1 , I_2 , ΔU_1 , ΔU_2 – параметри першої та другої поляризації

Суть методу полягає у вимірах двох значень поляризаційного струму: I_1 , який відповідає поляризації ΔU_1 , та I_2 , який відповідає подвоєному значенню міжелектродної поляризації: $\Delta U_2 = 2\Delta U_1$. У двохелектродних вимірюваннях було також запропоновано спосіб урахування і вилучення опору розчину з вимірюваних даних міжелектродної поляризації ΔU [27].

Необхідно зазначити, що вимірювальний діапазон поляризації в методі НПП по $\Delta U_1 - \Delta U_2$ доцільно витримувати в межах 30–120 мВ. При поляризації менше 30 мВ критичними стають величини поляризаційних струмів, особливо у випадку пасивації металу, коли I_c становить $10^{-5} - 10^{-7}$ А. Для уникнення відчутного впливу поляризаційного струму на корозійний процес при вимірюванні верхня межа поляризації не повинна перевищувати 120 мВ.

Експериментальну перевірку методу НПП і визначення впливу методичних факторів при вимірюваннях проводили на металах різного складу і природи та металевих покриттях: маловуглецевій сталі 20 в розчинах 0,1 М NaCl, модельних водах згідно з ГОСТ 9.502–82 і на цинку та цинкових покриттях, осаджених з різних електролітів. В умовах корозії з пасиваційним контролем досліди проводили в модельних водах на нержавіючій сталі 12Х18Н10Т і маловуглецевій сталі, яка пасивувалась оксоаніонами хромату та йодату в суміші з уротропіном.

Експериментальна перевірка розробленого методу в цілому підтвердила надійність і достовірність результатів та їх незалежність від способу отримання поляризаційних даних і швидкості накладання поляризації. Так, у корозійній системі сталь 20–0,1М NaCl отримали добре узгодження з даними граничного поляризаційного струму за киснем $i_d = 31,5 - 34,0$ А/м², які визначені з катодної поляризаційної кривої в цьому ж розчині, а також із літературними даними по струму корозії в нейтральних розчинах без перемішування: 15–30 мкА/см² [28].

Неруйнівний метод визначення швидкості корозії

На основі електрохімічного методу R_p розроблено варіанти неруйнівного методу визначення швидкості корозії металевих виробів. Вони ґрунтуються на вимірюванні поляризаційного опору R_p за двохелектродною схемою

на локалізованій ділянці металевої поверхні, яка слугує робочим електродом, і допоміжних неполяризованих електродів (НЕП) або поляризованих електродів із набагато більшою (в 10–100 разів) площею поверхні, ніж робочі електроди. Вважається, що допоміжний електрод через більшу площу практично не поляризується, і тому за величиною поляризаційного опору, який фактично відноситься до робочого електрода, через коефіцієнт перерахунку визначають швидкість корозії. Електролітичний контакт між ними здійснюють через розчин електроліту, наприклад розчин кислоти чи хлориду натрію.

Принципова еквівалентна схема вимірювального ланцюга неруйнівного методу [29] наведена на рис. 5. Вона включає вимірювач поляризаційного опору 1, з'єднаний контактами з двома ідентичними НЕП 2, 3; поляризаційні ємності (C_{p1}^e, C_{p2}^e) допоміжних хлор-срібних електродів збільшеної площі 4, 5; опір розчину між допоміжними електродами та поверхнею металу 6, 7 (R_s); поляризаційний опір робочих електродів 8, 10 (R_p); якими є чітко обмежені ділянки поверхні металу однакової площі, поляризаційну ємність робочих електродів 11, 12, перехідний активний опір металу 9 (R_a).

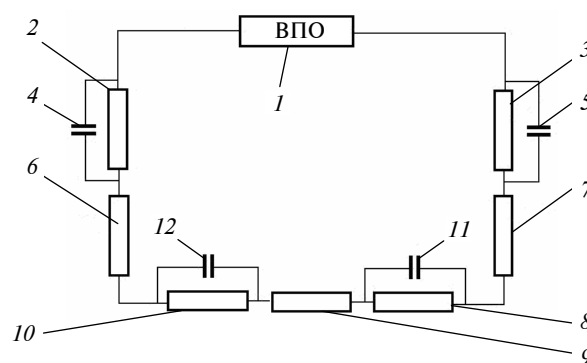


Рис. 5. Принципова еквівалентна схема неруйнівного методу

Згідно з еквівалентною схемою загальний поляризаційний опір R_p^t такого ланцюга, що вимірюється приладом 1, становитиме (29)

$$R_p^t = 2R_p^{np} + R_s + R_p + R_a, \quad (29)$$

де R_p^{np} – поляризаційний опір НЕП, R_s – опір розчину між НЕП і металом, R_a – перехідний опір металу.

Швидкість корозії вимірюють за поляризаційним опором електрохімічного ланцюга, який становить (30)

$$R_p^t = 2R_p + R_p^{np}. \quad (30)$$

Спочатку в попередньому вимірюванні визначають поляризаційний опір НЕП R_p^{np} у тому ж електропровідному розчині (наприклад, 0,5 М NaCl) за відсутності робочих електродів.

Промислове випробування неруйнівного методу проводили на зварних зразках сталі магістрального трубопроводу. Аналіз аварій газопроводів, які сталися на території України, показав, що утворення тріщин стрес-корозійного руйнування відбувалось на відстані до 30 мм від заводського зварного шва, тому проводили дослідження корозійної стійкості фрагментів зон зварного з'єднання трубної сталі: основного металу (ОМ); зони термічного впливу (ЗТВ); зварного шва (ЗШ) [30]. Дослідження проводили в кислому та лужному електролітах, складу 1,92 г/л HCOOH + 54,5 г/л HCOONa + 10 г/л KCNS та 0,1 М NaHCO₃ + 0,1 М Na₂CO₃ відповідно. Швидкість корозії зон зварного з'єднання в електролітах визначали методом поляризаційного опору на індикаторі Р5126, використовуючи спеціальну притискну двокамерну комірку з отворами площею 0,5 см² у нижній кришці (рис. 6).

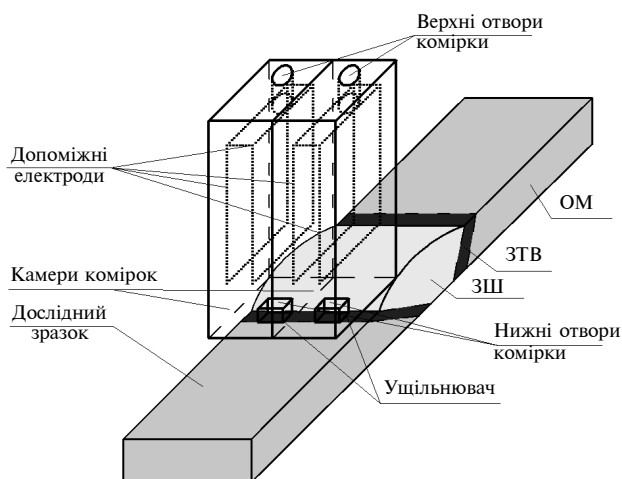


Рис. 6. Схема притискної комірки

Як допоміжні використовували електроди зі сталі 08кп площею по 50 см². Для розрахунку швидкості корозії вимірювали поляризаційний опір допоміжних електродів (R_{p11} , R_{p12}) і сумарний поляризаційний опір (R_p), який склався

з поляризаційного опору допоміжних і робочих (R_{p21} , R_{p22}) електродів (рис. 7).

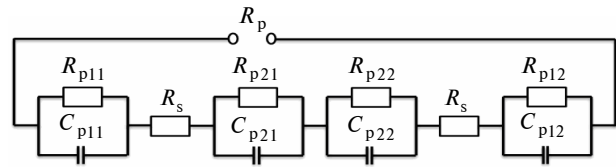


Рис. 7. Еквівалентна схема вимірювання поляризаційного опору: R_{p11} , R_{p12} , C_{p11} , C_{p12} — поляризаційні опори і ємності допоміжних електродів; R_{p21} , R_{p22} , C_{p21} , C_{p22} — поляризаційні опори і ємності робочих електродів; R_s — опір електроліту

Спрощене рівняння сумарного поляризаційного опору (R_p) має вигляд (31)

$$R_p = R_{p11} + R_{p21} + R_{p22} + R_{p12}. \quad (31)$$

Поляризаційний опір робочих електродів визначали як різницю між сумарним поляризаційним опором та поляризаційним опором допоміжних електродів (32):

$$(R_{p21} + R_{p22}) = R_p - (R_{p11} + R_{p12}). \quad (32)$$

Значення швидкості корозії розраховували за формулою (33)

$$I_c = \frac{K}{R_{p21} + R_{p22}}, \quad (33)$$

де K — розрахований коефіцієнт пропорційності, який становив 1,54 кОм·мм/рік.

Таблиця 8. Значення поляризаційного опору (R_p) та швидкості корозії (I_c) зон зварного з'єднання в кислому і лужному електролітах

Зона зварного з'єднання	Кислий електроліт		Лужний електроліт	
	I_c , мм/рік	R_p , Ом	I_c , мм/рік	R_p , Ом
Зварний шов	1,03	1496	0,30	5165
Зона термічного впливу	1,06	1451	0,25	6235
Основний метал	1,11	1391	0,21	7525

За результатами вимірювання поляризаційного опору та розрахунку швидкості корозії зон зварного з'єднання (табл. 8) отримали, що в кислому електроліті найменшу корозійну стійкість проявляв ОМ ($I_c = 1,11$ мм/рік). У лужному електроліті сумарна швидкість корозії була

в 3,5–5,5 разу нижча порівняно з кислим електролітом. За результатами порівняльного аналізу значень швидкості корозії між зонами зварного з'єднання в лужному електроліті найменшу корозійну стійкість проявляв ЗШ ($I_c = 0,30$ мм/рік).

Застосування методу поляризаційного опору при дослідженні впливу органічних лігандів на кінетику електродних процесів

При дослідженні впливу органічних лігандів на кінетику електродних процесів з метою встановлення механізму їх інгібуючої дії Д.А. Ткаленком з колегами й учнями було розширено сферу застосування методу поляризаційного опору та розроблено узагальнені математичні моделі для аналізу динаміки формування фазових металорганічних шарів за наявності комплексотвірних інгібаторів. Авторами [31–34] показано, що процес формування фазової плівки супроводжується ростом її товщини й опірності та підпорядковується законам дифузійної кінетики.

Застосування методу поляризаційного опору дало змогу одержати миттєві значення швидкості корозії та провести аналіз динаміки формування захисного шару із застосуванням рівнянь і співвідношень, що характеризують ріст фазових плівок на поверхні металів. Характер зміни поляризаційного опору в часі за наявності амінокислот і похідних гуанідину показано на рис. 8.

Встановлено, що величина R_p включає не лише опір переносу заряду R_{ct} , але й опір дифузії R_d , який у цих умовах визначається дифузійним опором плівки. Отже, величина R_d безпосередньо пов'язана з товщиною та властивостями плівки, а характер зміни сумарного поляризаційного опору ($СПО = R_{ct} + R_d$) у часі, за умови $R_{ct} + R_d \gg R_{ct}$, відображає кінетику формування фазового шару.

Запропоновано еквівалентну схему електрохімічної системи, яка враховує дифузійний опір R_d фазових плівок, сформованих на поверхні двох симетричних електродів за наявності комплексотвірних інгібаторів (рис. 9).

Відомо, що у випадку формування на поверхні щільної плівки характер наростання її товщини описується параболічним законом росту, який можна представити виразом

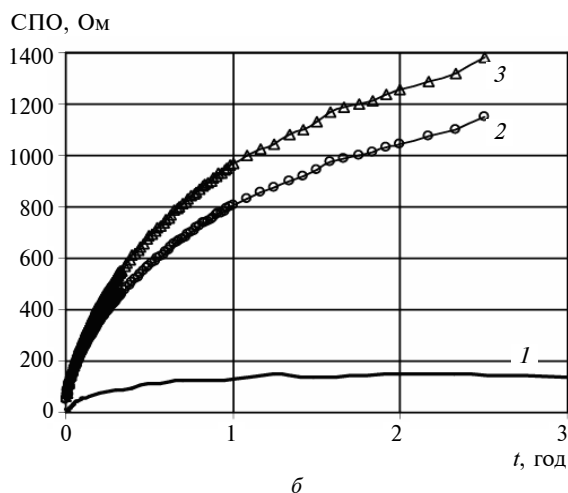
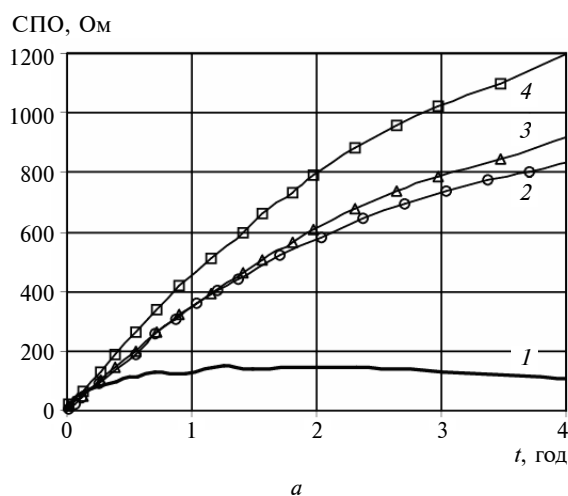


Рис. 8. Залежність поляризаційного опору сталевго електрода від тривалості контакту в розчинах з амінокислотами (а): 1 – 0,5 М H_2SO_4 , 2 – 0,5 М H_2SO_4 + 5 г/л метіоніну, 3 – 0,5 М H_2SO_4 + 5 г/л цистеїну; 4 – 0,5 М H_2SO_4 + 5 г/л АЦЦ; та похідними гуанідину (б): 1 – 0,5 М H_2SO_4 , 2 – 0,5 М H_2SO_4 + 5 г/л ПГМГ, 3 – 0,5 М H_2SO_4 + 5 г/л ПГМБ

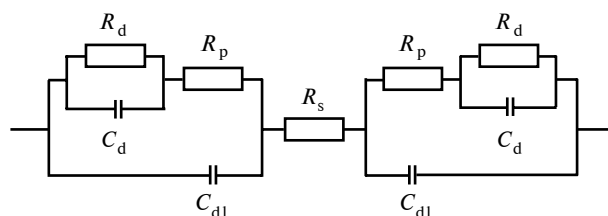


Рис. 9. Еквівалентна схема електрохімічної системи за умови формування фазових захисних шарів

$$h^2 = k \cdot t = (2 \cdot d \cdot c) \cdot t, \quad (34)$$

де d і c – коефіцієнт дифузії та концентрація частинок, що беруть участь у процесі росту плівки, h – товщина плівки, t – час, k – ста-

лий коефіцієнт. Оскільки в першому наближенні величина СПО лінійно пов'язана з товщиною плівки, то за параболічним законом має змінюватись у часі й сумарний поляризаційний опір. Аналіз експериментальних даних показав, що характер зміни СПО у часі підпорядковується параболічному закону і відповідно описується рівнянням

$$R_{ct} + R_d = (2 \cdot d \cdot c)^{0,5} \cdot \rho \cdot t^{0,5}, \quad (35)$$

де ρ – ефективний питомий опір шару.

Графічне зображення параболічної залежності сумарного поляризаційного опору від часу в координатах СПО– $t^{0,5}$ для полігексаметиленбігуанідину (ПГМБ) і полігексаметиленгуанідину (ПГМГ) має вигляд прямих ліній (рис. 10). Параболічна залежність, подібна до зображеної на рис. 10, спостерігається у випадках, коли швидкість росту плівки обмежується швидкістю дифузії в ній реагентів (або продуктів). Тобто параболічна залежність СПО свідчить, що за наявності ПГМГ та ПГМБ плівка росте в режимі з дифузійним контролем. Зображення кривих у координатах \lg СПО– $\lg t$ (рис. 11) дає змогу визначити показник степеня у рівнянні (35). Експериментальні криві СПО = $f(t)$ у координатах \lg СПО– $\lg t$ мають вигляд прямих, нахил яких становить $n = 0,51$ для розчинів з ПГМГ і ПГМБ. Таке значення n близьке до показника степеня, що характерне для дифузійного режиму росту.

Таким чином, одержані експериментально нахили побудованих графіків відповідають рів-

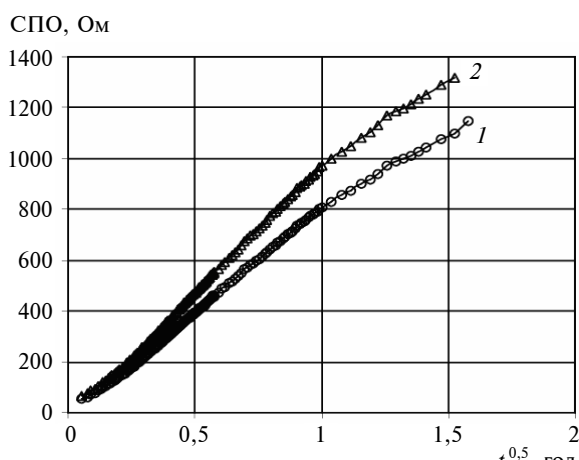


Рис. 10. Залежність СПО сталевого електрода від часу в координатах СПО– $t^{0,5}$ за наявності похідних гуанідину: 1 – ПГМГ, 2 – ПГМБ

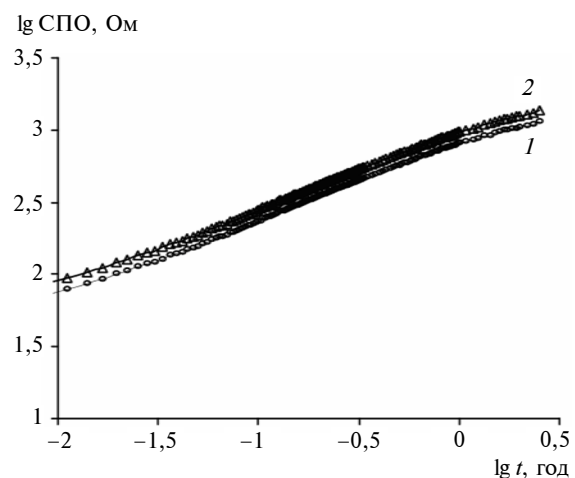


Рис. 11. Залежність СПО від часу експозиції в подвійних логарифмічних координатах за наявності 5 г/л: 1 – ПГМГ; 2 – ПГМБ

нянню для чисто дифузійного режиму росту плівки:

$$\lg h = \lg k + 0,5 \lg t = 0,5 \lg(2 \cdot D \cdot C) + 0,5 \lg t. \quad (36)$$

Встановлено, що зі збільшенням концентрації метіоніну та цистеїну спостерігається зростання СПО, нахил прямих у координатах \lg СПО– $\lg t$ практично не змінюється. Отже, підвищення концентрації інгібітору не приводить до зміни механізму інгібуючої дії. Відповідно до рівняння (36), при формуванні плівки з чисто дифузійним контролем із підвищенням концентрації графік функції в координатах \lg СПО– $\lg t$ зміщується паралельно, відтинаючи на осі ординат величину $\lg(2dc)^{0,5}$, що відповідає новій концентрації.

Таким чином, одержано кількісні співвідношення між поляризаційним опором, захисними властивостями і товщиною сформованої плівки та часом експозиції і концентрацією інгібітору. Показано, що за наявності органічних лігандів товщина фазової плівки та її захисні властивості ростуть у часі за параболічним законом і підпорядковуються законам дифузійної кінетики.

На основі результатів лабораторних і дослідно-промислових випробувань із використанням методу поляризаційного опору розроблено практичні рекомендації щодо сфери та режимів застосування запропонованих інгібіторів комплексотвірного типу.

Висновки

Започаткований видатним вченим-електрохіміком Л.І. Антроповим науковий напрям зі створення теоретичних основ вимірювання швидкості корозії металів отримав значний розвиток у працях його учнів і послідовників. Нові теоретичні закономірності електрохімічних методів вимірювання швидкості корозії та нові під-

ходи в дослідженні корозійних процесів на основі методу поляризаційного опору дали можливість створити й нові засоби вимірювання та дослідження. Розроблено датчики корозії, лабораторні та промислові прилади – корозиметри, системи корозійного моніторингу. Останніми роками всі розробки широко застосовуються в різних галузях науки, промисловості, будівництва, комунального господарства.

1. Антропов Л.И., Герасименко М.А., Герасименко Ю.С. Определение скорости коррозии и эффективности ингибиторов методом поляризационного сопротивления // Защита металлов. – 1966. – 2, № 2. – С. 115–121.
2. M. Stern and A.L. Geary, “Electrochemical Polarization I. A Theoretical Analysis of the Shape of Polarization Curves”, J. Electrochem. Soc., vol. 104, p. 56, 1957.
3. Герасименко Ю.С. Развитие метода поляризационного сопротивления и разработка на его основе коррозионно-измерительной техники: Дис. ... док. техн. наук: 23.06.81. – К., 1981. – 383 с.
4. Герасименко Ю.С. Учет структуры двойного электрического слоя в методе поляризационного сопротивления // Защита металлов. – 1984. – 20, № 6. – С. 898–907.
5. Поляков С.Г. Электрохимический мониторинг в защите от коррозии сварных трубопроводов: Дис. ... док. техн. наук: 05.17.14. – К., 1999.
6. Сорокин В.И., Герасименко Ю.С., Ковтун А.В. Взаимосвязь между поляризационным сопротивлением и скоростью коррозии висмута в серноокислых средах // Защита металлов. – 1986. – 22, № 5. – С. 773–776.
7. Сорокин В.И., Герасименко Ю.С., Эгерт О.И. Зависимость коэффициента пропорциональности между скоростью коррозии и поляризационным сопротивлением от марки углеродистой стали // Там же. – 1985. – 21, № 2. – С. 263–265.
8. Герасименко М.А., Сорокин В.И., Герасименко Ю.С. Наклоны тефелевских прямых для железа в кислых средах и их использование в методе поляризационного сопротивления // Там же. – 1982. – 18, № 5. – С. 745–748.
9. Определение наклона анодной поляризационной кривой железа в нейтральных средах методом поляризационного сопротивления / Ю.С. Герасименко, Н.Ф. Кулешова, В.И. Сорокин, М.А. Герасименко // Там же. – 1985. – 21, № 3. – С. 398–402.
10. Определение коррозионной активности травильных растворов с помощью прибора P5035 / Ю.С. Герасименко, В.И. Сорокин, Н.А. Третьякова, В.С. Яремич // Там же. – 1980. – 16, № 4. – С. 518–520.
11. Влияние ингибитора ТАЛ-2 на коэффициент пропорциональности между поляризационным сопротивлением и скоростью коррозии в водных высокоминерализованных растворах / Ю.С. Герасименко, С.А. Нестеренко, В.И. Сорокин, В.И. Супрунчук // Коррозия и защита нефтегаз. пром-сти. – 1982. – № 2. – С. 10–13.
12. Герасименко Ю.С., Кулешова Н.Ф. Взаимосвязь между поляризационным сопротивлением и скоростью коррозии стали в природных водах // Защита металлов. – 1983. – 19, № 3. – С. 438–441.
13. Герасименко Ю.С., Кулешова Н.Ф., Хоменко Т.Н. Связь поляризационного сопротивления со скоростью коррозии при кислородно-водородной депольаризации // Там же. – 1986. – 22, № 2. – С. 309–311.
14. Борискин А., Герасименко Ю. Поляризационная емкость корродирующих стальных электродов // Фіз.-хім. механіка матеріалів. Спец. вип. № 4. Проблеми корозії та протикорозійного захисту матеріалів. – Львів, 2004. – 1. – С. 41–46.
15. M. Prazak, “The polarization resistance method for corrosion testing”, Werkstoffe und Korrosion, vol. 25, no. 2, pp. 104–112, 1974.
16. N. Azzerri, “Corrosion rate measurement by polarization resistance on hindered surfaces exhibiting pseudocapacitance”, J. Appl. Electrochem., vol. 6, pp. 139–146, 1976.
17. Герасименко Ю.С., Кулешова Н.Ф., Король И.А. Оценка поляризационной емкости малоуглеродистой стали в нейтральных средах с помощью измерителя P5035 // Защита металлов. – 1988. – 24. – С. 887–890.
18. Kato M., Kojima M. Модифицированный метод поляризационного сопротивления. Измерение поляризационного сопротивления из начальных переходных кривых при постоянном токе // Босеку гидзюцу. – 1985. – 34, № 4. – С. 215–221.
19. F.P. Ijsseling, “Application of electrochemical methods of corrosion rate determination to systems involving corrosion product layers”, B. Corrosion J., vol. 21, no. 2, pp. 95–101, 1986.

20. *D.A. Jones and M.D. Greene*, "Electrochemical measurement of low corrosion rates", *Corrosion*, vol. 22, no. 7, pp. 198, 1966.
21. *Измеритель* поляризационного сопротивления: А.с. № 1790291 G 01N 27/48 / Ю.С. Герасименко, И.А. Король, А.В. Борискин. – Заявл. 20.05.87, опубл. 22.09.92, Бюл. 9.
22. *Измеритель* поляризационного сопротивления: А.с. № 1831111 G 01N 27/26 / И.А. Король, А.В. Борискин, Ю.С. Герасименко. – Заявл. 25.11.87, опубл. 13.10.92, Бюл. 10.
23. *Герасименко Ю.С., Васильев Г.С.* Двоступінчатий метод визначення швидкості корозії металів // Фізико-хімічна механіка матеріалів. – 2009. – № 6. – С. 122–126.
24. *Коррозионно-индикаторная установка типа УК-2/ Ю.С. Герасименко, Н.Ф. Кулешова, А.В. Борискин и др.* // Водоснабжение и санитарная техника. – 1989. – № 11. – С. 23.
25. *Герасименко Ю.С., Білоусова Н.А.* Метод подвійної поляризації для визначення швидкості корозії в умовах дифузійного контролю // Фізико-хімічна механіка матеріалів. – 2001. – 37, № 4. – С. 92–96.
26. *Герасименко Ю.С., Білоусова Н.А.* Метод подвійної поляризації для визначення швидкості корозії в умовах пасивації та дифузійного контролю // Фізико-хімічна механіка матеріалів. Електрохімічний захист і корозійний контроль. – 2001. – № 2 [спец. вип.]. – С. 22–26.
27. *Білоусова Н.А., Герасименко Ю.С.* Метод визначення швидкості корозії в мало провідних середовищах // "Фізико-хімічна механіка матеріалів". Проблеми корозії і протикорозійного захисту матеріалів. – 2004. – 1, № 4 [спец. вип.]. – С. 289–295.
28. *Розенфельд И.Л., Жигалова К.А.* Ускоренные методы коррозионных испытаний металлов (теория и практика). – М.: Металлургия. – 1966. – 347 с.
29. *Спосіб* неруйнівного корозійного контролю металевих виробів: Пат. України на корисну модель UA 74034-G01N 17/00 / Ю.С. Герасименко, Н.А. Білоусова. – Заявл. 24.04.2012, № заявки у 201205102, Бюл. № 19.
30. *Клименко А.В., Герасименко Ю.С.* Методи і засоби моніторингу стрес-корозійного руйнування магістральних газопроводів // Фізико-хімічна механіка матеріалів. – 2012. – 2, № 9. – С. 647–652.
31. *О связи* поляризационного сопротивления железа с концентрацией ингибитора в растворах кислот / Д.А. Ткаленко, Ю.П. Вишневская, Е.В. Белецкий, С.К. Позняк // Ресурсо- и энергосберегающие технологии и оборудование, экологически безопасные технологии: материалы Междунар. науч.-техн. конф., 24–26 ноября 2010 г., Минск: в 2 ч. – Минск: БГТУ, 2010. – Ч. 2. – С. 239–242.
32. *Ткаленко Д.А., Вишневська Ю.П.* Кінетика формування захисних шарів у присутності інгібіторів корозії металів // Доповіді НАН України. – 2011. – № 9. – С. 121–125.
33. *Вишневська Ю.П.* Фазові металорганічні шари для протикорозійного захисту маловуглецевих сталей: Автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.17.14. – К., 2012. – 20 с.
34. *Зміна* поляризаційного опору під час формування захисних фазових шарів за участі органічних лігандів / Д.А. Ткаленко, Ю.П. Вишневська, Ю.С. Герасименко, І.Ф. Хірх-Ялан // Фізико-хімічна механіка матеріалів. – 2013. – 49, № 3. – С. 28–33.

Рекомендована Радою
хіміко-технологічного факультету
НТУУ "КПІ"

Надійшла до редакції
3 жовтня 2013 року