

# ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

## КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОЦЕССОВ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ КОРРОЗИИ

### Оглавление

1.	ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ВВЕДЕНИЕ	2
1.1.	ИЗМЕРЕНИЕ ПОТЕНЦИАЛА ЭЛЕКТРОДА	2
1.2.	ТРЕХЭЛЕКТРОДНАЯ ЯЧЕЙКА. ПРИНЦИП РАБОТЫ ПОТЕНЦИОСТАТА	3
1.3.	КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ СТАДИИ ПЕРЕНОСА ЭЛЕКТРОНА. ПОЛЯРИЗАЦИОННЫЕ КРИВЫЕ	5
1.4.	КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ. СТАЦИОНАРНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ. ЯВЛЕНИЕ ПАССИВАЦИИ	8
1.5.	МЕТОДЫ ЗАЩИТЫ ОТ КОРРОЗИИ	12
2.	ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	13
2.1.	ПРИБОРЫ И ОБОРУДОВАНИЕ	13
2.2.	ПРОВЕДЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТОВ	15
2.2.1.	ИЗУЧЕНИЕ КОРРОЗИИ И АНОДНОГО РАСТВОРЕНИЯ ЖЕЛЕЗНОГО ЭЛЕКТРОДА	16
2.2.2.	ИЗУЧЕНИЕ КОРРОЗИИ И АНОДНОГО РАСТВОРЕНИЯ НИКЕЛЕВОГО ЭЛЕКТРОДА	19
3.	ПРЕДСТАВЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ РАБОТЫ	20
	ЛИТЕРАТУРА	22

## 1. ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ВВЕДЕНИЕ

*Коррозией* называют процесс самопроизвольного разрушения металлов при их контакте с окружающей средой. Принципиальная возможность коррозионного процесса с образованием того или иного продукта может быть предсказана термодинамически. На практике решающее значение имеет скорость коррозионного процесса.

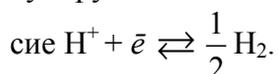
Во многих технических устройствах коррозионные явления происходят при контакте металлов с растворами электролитов. В этом случае коррозия металлов обусловлена протеканием сопряженных электрохимических реакций. Снижение скорости коррозии возможно на основе управления кинетикой этих реакций, в первую очередь кинетикой анодного окисления металла.

Цель данной работы - изучение закономерностей процессов анодного растворения металлов. Для этого необходимо измерить потенциал электрода, изменить его по заданному закону, зарегистрировать зависимость между *потенциалом электрода* и протекающим через электрод *током* (вольтамперную характеристику). В российской научной литературе такая зависимость часто называется поляризационной кривой или поляризационной характеристикой.

### 1.1. ИЗМЕРЕНИЕ ПОТЕНЦИАЛА ЭЛЕКТРОДА

*Электродным потенциалом*  $E$  принято называть разность потенциалов на концах электрохимической цепи, построенной из какого-либо стандартного электрода сравнения и исследуемого электрода. Поэтому для величины электродного потенциала необходимо указывать, относительно какого электрода сравнения он измерен (Приложение 2).

Традиционно в справочниках равновесные потенциалы редокс-систем табулируются в шкале водородного электрода, на котором реализуется равнове-



Потенциал стандартного водородного электрода (с.в.э.) при  $a_{\text{H}^+} = 1$  и  $p_{\text{H}_2} = 1$  атм условно принимается равным нулю, а зависимость потенциала водородного электрода сравнения от давления молекулярного водорода и pH раствора отражает уравнение Нернста:

$$E = \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+} - \frac{RT}{2F} \ln p_{\text{H}_2}.$$

Когда говорят о потенциалах других электродов сравнения  $E_{\text{Э.С.}}$  (см. Приложение 2), то подразумевают ЭДС цепи, составленной из стандартного водородного и данного электродов сравнения. При этом следует учитывать диффузионный скачок потенциала (*диффузионный потенциал* ( $\Delta\varphi_{\text{дифф}}$ )) на границе (раствор с.в.э.) / (раствор электрода сравнения), обусловленный различной подвижностью катионов и анионов. Для резкого уменьшения вклада диффузионного потенциала в измеряемую величину  $E$  между двумя растворами включают так называемый *солевой мостик* — трубку, заполненную концентрированным раствором соли, подвижности анионов и катионов которой практически равны (например, водные растворы KCl и  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ). При включении солевого мостика одна граница между растворами I и II заменяется двумя границами, например I / KCl и KCl / II. На каждой из новых границ  $\Delta\varphi_{\text{дифф}}$  меньше, чем на первоначальной, и, кроме того, диффузионные потенциалы на новых границах противоположны по знаку и близки по абсолютной величине, так что их общий вклад в

измеряемую разность потенциалов резко снижается (элиминирование диффузионного потенциала).

## 1.2. ТРЕХЭЛЕКТРОДНАЯ ЯЧЕЙКА. ПРИНЦИП РАБОТЫ ПОТЕНЦИОСТАТА

Измеряемый скачок потенциала в электрохимической цепи в отсутствие диффузионного скачка потенциала отвечает равновесному значению ЭДС ( $E^0$ ) при отсутствии в цепи электрического тока, и установилось в системе равновесие. В том случае, когда через электрод проходит электрический ток, необходимо использовать трехэлектродную электрохимическую ячейку (рис. 1.1). Использование такой ячейки позволяет изучать зависимость скорости процесса (величину *тока*) от потенциала только на одном из электродов, который называется рабочим электродом (Р.Э.).

Для пропускания тока между рабочим и вспомогательным электродами необходимо приложить напряжение  $U$ , например, с помощью делителя напряжения  $P$ . При этом величина скачка потенциала на границе электрод/раствор изменится в направлении противодействия протеканию электрического тока. Это смещение, вызываемое тем, что электрохимические реакции протекают на электроде с конечными скоростями, получило название *поляризации* электрода. По мере роста тока, протекающего в цепи, поляризация электрода также будет возрастать. Металлические электроды и раствор определяют внутреннее сопротивление цепи  $R_{\text{цепи}}$ . Сопротивлением

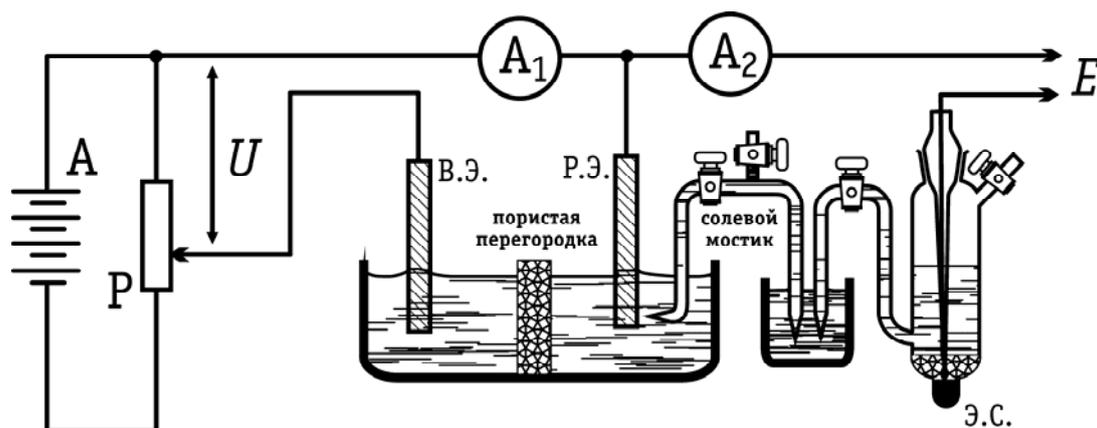


Рис. 1.1. Схема трехэлектродной электрохимической ячейки: А — аккумулятор;  $A_1$  и  $A_2$  — гальванометры; Р — делитель напряжения; В.Э. — вспомогательный электрод; Р.Э. — рабочий электрод; Э.С. — электрод сравнения;  $U$  — напряжение в поляризующей цепи;  $E$  — напряжение в измерительной цепи

металлических электродов, удельное сопротивление которых составляет  $10^{-8} - 10^{-5}$  Ом·м можно пренебречь. При прохождении тока  $I$  в растворе, удельное сопротивление которого  $10^{-4} - 10^{-2}$  Ом·м, возникает омическое падение потенциала  $E_{\text{ом}} = IR_{\text{цепи}}$ . Таким образом, при пропускании через электрохимическую цепь тока напряжение  $U$  на концах цепи равно:

$$U = E_0 + |\Delta E_{\text{Р.Э.}}| + |\Delta E_{\text{В.Э.}}| + IR_{\text{цепи}}, \quad (1.1)$$

где  $\Delta E_{\text{Р.Э.}}$  и  $\Delta E_{\text{В.Э.}}$  — электрохимическая поляризация электродов. Так как при изменении тока, текущего в цепи, в правой части этого уравнения независимо изменяются три величины, то измеряемая величина  $U$  не может быть использована для характеристики состояния отдельного электрода. Чтобы измерить поляризацию отдельного электрода, используют трехэлектродную электрохимическую ячейку (рис. 1.1), позволяющую определить  $\Delta E_{\text{Р.Э.}}$ . Скорость электродного процесса измеряют при помощи приборов, фиксирующих электрический ток в цепи рабочего и

вспомогательного электродов. В измерительной цепи  $A_2$  ток практически равен нулю (при использовании электрометрического усилителя или катодного вольтметра с высоким входным сопротивлением), поэтому подключение этой цепи не отражается на величине потенциала рабочего электрода. Между тем, поскольку в цепи  $A_1$  течет ток, то существует отличная от нуля разность потенциалов между металлом рабочего электрода и точкой раствора, в которой находится кончик соединяющего Р.Э. и Э.С. мостика. Чтобы свести к минимуму вклад омического падения потенциала в величину измеряемой поляризации рабочего электрода, оттянутый конец такого солевого мостика (называемый капилляром Луггина) подводят как можно ближе к поверхности рабочего электрода. Таким образом, измеряемая в цепи  $A_2$  разность потенциалов  $E$  складывается из трех скачков потенциала (на границах рабочий электрод/раствор, электрод сравнения/раствор, металл рабочего электрода/металл электрода сравнения) и омического падения потенциала между рабочим электродом и кончиком капилляра Луггина. При изменении тока в цепи  $A_1$  изменяются потенциал на границе рабочий электрод/раствор и омическое падение потенциала. Если последнее удастся измерить или рассчитать, то при помощи трехэлектродной ячейки можно найти **изменение** потенциала Р.Э. (но не его абсолютное значение).

Электрод называют *катодом*, если на нем протекает реакция восстановления, и *анодом*, если на нем протекает реакция окисления. Рабочий электрод в трехэлектродной ячейке (рис. 1.1) в зависимости от приложенного к нему потенциала может являться как катодом, так и анодом. Электрод из металла  $M$  в растворе соли того же металла является анодом, если его потенциал выше равновесного потенциала системы  $M^{z+}/M$  ( $E_p$ ). Соответственно, он является катодом при  $E < E_p$ .

При пропускании тока как на рабочем, так и на вспомогательном электродах протекают окислительно-восстановительные процессы, в результате чего может изменяться состав раствора. Продукты реакций, протекающих на вспомогательном электроде, могут при попадании в зону рабочего электрода взаимодействовать с ним и вызывать изменение его потенциала и (или) претерпевать обратное превращение. Чтобы избежать этого, необходимо исключить смешивание растворов, контактирующих с рабочим и вспомогательным электродами. Для этого используется электрохимическая ячейка с разделенными пространствами, в которой сосуды рабочего и вспомогательного электродов разделены пористой перегородкой (рис. 1.1) или краном. В последнем случае электрический контакт осуществляется через тонкий слой раствора на стенках крана.

Так как составы растворов, находящихся в сосудах электрода сравнения и рабочего электрода, могут отличаться, то в цепи измерения потенциала появляется диффузионный скачок потенциала, вклад которого в измеряемую величину  $E$  элиминируют при помощи солевого мостика.

Для задания и измерения потенциала и тока в электрохимической ячейке в настоящее время вместо аккумулятора и делителя напряжения, показанных на рис. 1, используют потенциостат. Этот прибор имеет высокоомный электрометрический усилитель и встроенный прецизионный вольтметр для измерения потенциала рабочего электрода (далее -  $E$ ), прецизионный амперметр для измерения тока в цепи рабочего и вспомогательного электродов ( $A_1$ ), а также усилитель напряжения, автоматически регулирующий величину  $U$  так, чтобы измеряемый потенциал рабочего электрода  $E$  был равен опорному значению, задаваемому экспериментатором. Для задания опорного значения потенциала используется программатор, генерирующий на выходе изменение напряжения по определенной программе. В современных моделях приборов потенциостат и

программатор, как правило, совмещены в одном устройстве и управляются компьютером.

Ток  $I$  в цепи рабочего электрода, нормированный на площадь поверхности электрода  $s$ , служит мерой скорости электрохимической реакции.

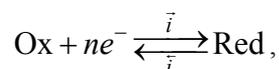
В действительности, электрический ток в цепи рабочего электрода связан не только с протеканием окислительно-восстановительного процесса на электроде (*фарадеевский ток*), но и с процессом заряжения межфазной границы электрод/раствор (*ток заряжения*). Если свойства поверхностного слоя не изменяются во времени, то через некоторое время после замыкания цепи процесс заряжения заканчивается, и в цепи протекает только фарадеевский ток. Если вольт-амперная характеристика измеряется при линейном изменении потенциала, то фиксируемый ток всегда является суммой фарадеевского тока и тока заряжения, и для определения непосредственно скорости электродного процесса необходимо вводить поправку на ток заряжения. Поправка тем больше, чем быстрее изменяется потенциал.

В отличие от обычной гомогенной химической реакции, протекающей во всем объеме раствора, электрохимическая реакция локализована вблизи границы раздела между электродом и раствором, т. е. является гетерогенной реакцией. Поэтому любой электродный процесс всегда включает стадию подвода реагирующего вещества к поверхности электрода (*стадия подвода реагента*), одну или несколько собственно электрохимических стадий, связанных с переносом электрона через границу раздела фаз (*стадии переноса электрона*) и отвод продуктов реакции от поверхности электрода (*стадия отвода продуктов реакции*). Первая и третья стадии имеют одинаковые закономерности и называются *стадиями массопереноса*. Помимо этого при протекании электродных реакций возможны также и другие стадии, например, предшествующие или последующие *химические реакции* в объеме раствора или вблизи поверхности электрода.

Если скорость одной из стадий многостадийного процесса значительно меньше скоростей всех остальных стадий, то такая стадия называется *лимитирующей*, и она определяет величину тока в цепи. Определение природы лимитирующей стадии является одной из важных задач электрохимического исследования. Для многих реакций электрохимической коррозии и растворения металлов, лимитирующей стадией является перенос электрона через границу раздела фаз.

### 1.3. КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ СТАДИИ ПЕРЕНОСА ЭЛЕКТРОНА. ПОЛЯРИЗАЦИОННЫЕ КРИВЫЕ

Любая электрохимическая реакция может быть в общем виде представлена как



где окисленная форма – Ox, восстановленная форма - Red. Частица Ox может быть как нейтральной молекулой или атомом, так и ионом. Заряд этой частицы с учетом знака обозначим  $z_O$ . Если заряд частицы Red равен  $z_R$ , то  $z_O - n = z_R$ .

При равновесном потенциале системы Ox / Red перенос  $n$  электронов осуществляется с равными скоростями в обоих направлениях ( $\vec{i} = \bar{i}$ ). При  $E > E_p$  протекает анодный ток, плотность тока которого равна  $i_A = \vec{i} - \bar{i}$ . Соответственно, при  $E < E_p$  плотность катодного тока равна  $i_K = \bar{i} - \vec{i}$ . В соответствии с правилами ИУРАС условимся считать анодный ток электрохимической реакции положительным, а катодный, соответственно, отрицательным.

**Величина разности потенциала электрода и равновесного потенциала называется перенапряжением стадии переноса электрона  $\eta$  ( $\eta = E - E_p$ ). Положительными условимся считать анодный ток электрохимической реакции и анодное перенапряжение.**

Предположим, что изменение заряда реагирующих частиц в реакции от  $z_O$  до  $z_R$  происходит в одной элементарной стадии, а не путем последовательного переноса  $n$  электронов. Следует иметь в виду, что надежно установленных примеров такого одновременного переноса не существует. Отсутствие сведений о короткоживущих промежуточных продуктах одноэлектронного восстановления не является аргументом в пользу предположения об  $n > 1$ , так как время жизни нестабильных промежуточных частиц может быть гораздо меньше характерных времен соответствующих аналитических методов.

Скорость  $r$  химической реакции 1-го порядка в условиях постоянства концентрации реагента и в не слишком широком температурном интервале подчиняется уравнению Аррениуса:

$$r = kc \exp\left(-\frac{U_{акт}}{RT}\right), \quad (1.2)$$

где  $k$  — константа скорости;  $c$  — концентрация реагента;  $U_{акт}$  — энергия активации.

Специфической особенностью электрохимической реакции является то, что в ней появляется дополнительный параметр, оказывающий влияние на скорость процесса — потенциал электрода  $E$ , сдвиг которого от равновесного значения ( $\eta$ ) в сторону более отрицательных значений должен ускорять катодный процесс, снижая его энергию активации, а сдвиг в сторону более положительных значений, соответственно, — ускорять анодный процесс. Используя допущение Брэнстеда о линейной зависимости энергий активации катодного и анодного процессов от потенциала электрода, справедливое лишь в некотором интервале перенапряжений, для скоростей прямого и обратного процессов, выраженных в электрических единицах, без учета строения заряженной межфазной границы и изменения концентрации реагентов вблизи электродов, можно записать:

$$\bar{i} = nF\bar{k}c_R \exp\left(\frac{\alpha nFE}{RT}\right) \quad (1.3)$$

$$\bar{i} = nF\bar{k}c_O \exp\left(-\frac{\beta nFE}{RT}\right) = nF\bar{k}c_O \exp\left(-\frac{(1-\alpha)nFE}{RT}\right), \quad (1.4)$$

где  $\bar{k}$  и  $\bar{k}$  — константы скорости анодного и катодного процессов, а  $\alpha$  и  $\beta$  — коэффициенты, отражающие линейную зависимость энергии активации соответствующих процессов от  $E$  (коэффициенты переноса), причем  $\alpha + \beta = 1$ .

В условиях электрохимического равновесия (при  $E = E_p$ )

$$\bar{i} = \bar{i} = i_0. \quad (1.5)$$

Величина плотности тока обмена  $i_0$ , указывает на степень обратимости электрохимической реакции (чем больше  $i_0$ , тем более обратимой является данная реакция, и наоборот).

Если в целом в реакции наблюдается превращение вещества Red в вещество Ox, то, используя (1.3)-(1.5) и учитывая, что  $E = E_p + \eta$ , для суммарной плотности тока можно записать:

$$\begin{aligned} i &= \bar{i} - \bar{i} = \\ &= nF\bar{k}c_R \exp\left(\frac{\alpha nFE_p}{RT}\right) \exp\left(\frac{\alpha nF\eta}{RT}\right) - nF\bar{k}c_O \exp\left(\frac{\alpha nFE_p}{RT}\right) \exp\left(\frac{\alpha nF\eta}{RT}\right) = \\ &= i_0 \left\{ \exp\left[\frac{\alpha nF\eta}{RT}\right] - \exp\left[-\frac{(1-\alpha)nF\eta}{RT}\right] \right\} \end{aligned} \quad (1.6)$$

Это уравнение называют уравнением Батлера-Фольмера (Butler-Volmer Equation).

Электродный потенциал  $E$  и его равновесное значение  $E_p$  можно измерить относительно любого электрода сравнения, используя трехэлектродную ячейку. Таким образом, величина перенапряжения  $\eta$  доступна для экспериментального определения.

Более строгие выражения для зависимости плотности тока от перенапряжения, учитывающие строение заряженной межфазной границы, были получены в рамках развитой А. Н. Фрумкинским теории замедленного разряда [1]. Для широкого интервала перенапряжений зависимость энергии активации от  $E$  оказывается нелинейной, и вместо уравнения (1.6) используют другие соотношения.

При выполнении условия  $\eta \gg (RT/nF) \approx 25$  мВ в уравнении поляризационной кривой (1.6) можно пренебречь второй экспонентой, так что

$$i \approx i_0 \exp\left(\frac{\alpha n F \eta}{RT}\right), \quad (1.7)$$

или

$$\eta \approx -\frac{RT}{\alpha n F} \ln i_0 + \frac{RT}{\alpha n F} \ln i_K. \quad (1.8)$$

Вводя обозначения  $a = -\frac{RT}{\alpha n F} \ln i_0$  и  $b = \frac{2,3RT}{\alpha n F}$ , уравнение (1.8) можно представить в следующем виде:

$$\eta = a + b \lg i. \quad (1.9)$$

Уравнение (1.9) называется *уравнением (формулой) Тафеля*. По наклону тафелевской прямой (прямой в координатах  $\eta - \lg i$ ) можно найти коэффициент переноса  $\alpha$ , а затем, учитывая связь  $a$  с  $i_0$ , определить ток обмена.

При больших катодных перенапряжениях ( $\eta_K = -\eta \gg (RT/nF)$ ) соотношение, связывающее  $\eta$  и  $\lg i$ , также имеет вид уравнения Тафеля:

$$\eta_K \approx -\frac{RT}{(1-\alpha)nF} \ln i_0 + \frac{RT}{(1-\alpha)nF} \ln |i|. \quad (1.10)$$

В области малых перенапряжений ( $|\eta| \ll (RT/nF) \approx 25$  мВ), т.е. если электродный потенциал слабо отклоняется от  $E_p$ , парциальные токи сравнимы. В этих условиях, можно разложить в ряд экспоненты в уравнении поляризационной кривой (1.6) и, ограничившись двумя первыми членами разложения, получить следующее выражения:

$$\eta \approx \frac{RT}{nF} \frac{i}{i_0} = \Theta i \quad (1.11)$$

Величину  $\Theta = \frac{RT}{i_0 n F}$  называют *сопротивлением стадии переноса заряда*. Она может рас-

сматриваться как аналог омического сопротивления на границе раздела фаз, поскольку наблюдается линейная зависимость между  $\eta$  и  $i$ . При этом, чем больше ток обмена  $i_0$ , тем меньше отклонение потенциала от его равновесного значения при данной плотности тока, и наоборот.

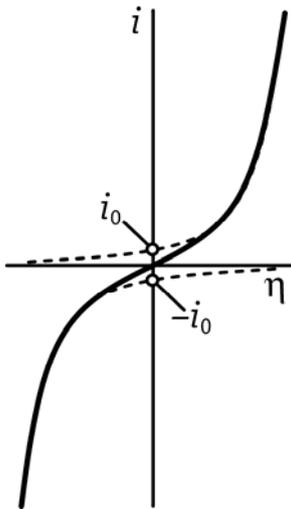


Рис. 1.2. Поляризационная кривая стадии переноса заряда при  $\alpha = 0,5$

В случае  $\alpha = 0,5$  рассчитанная по уравнению (6) кривая  $i - \eta$  симметрична относительно начала координат (рис. 1.2). При отклонениях  $\alpha$  от 0,5 симметричность  $i, \eta$ -кривой нарушается. Пунктиром на рис. 2 показаны поляризационные кривые, отвечающие зависимостям от потенциала токов  $\bar{i}$  и  $\bar{i}$ . При  $\eta = 0$   $\bar{i} = \bar{i} = i_0$ .

Обычно поляризационную кривую изображают в полулогарифмических координатах (рис. 1.3). Экстраполяция прямолинейных участков кривых для катодного и анодного перенапряжений до  $\eta = 0$  позволяет определить ток обмена  $i_0$ .

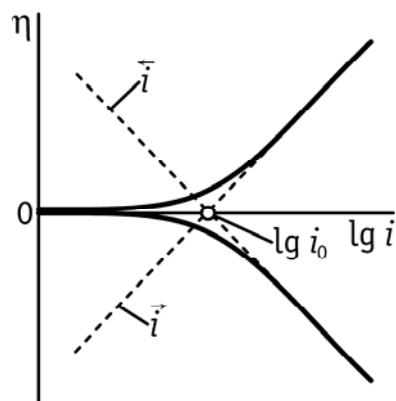


Рис. 1.3. Поляризационная кривая стадии переноса заряда в полулогарифмических (тафелевских) координатах

## 1.4. КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ. СТАЦИОНАРНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ. ЯВЛЕНИЕ ПАССИВАЦИИ

Рассмотрим основы электрохимических представлений о коррозии на примере растворения цинка в кислоте. Предположим вначале, что цинковый электрод погружен в водный раствор соли  $ZnCl_2$  с добавкой  $HCl$ . При установлении равновесия



электрод должен приобрести соответствующий равновесный потенциал  $ZnE_p$ , величина которого может быть рассчитана по уравнению Нернста:

$$ZnE_p = ZnE^0 + \frac{0.059}{2} \lg a_{Zn^{2+}} \quad (1.13)$$

При отклонении потенциала электрода от  $ZnE_p$  в сторону более отрицательных значений на его поверхности выделяется цинк. При отклонении потенциала в сторону более положительных значений начинается растворение цинка. Зависимости скоростей этих процессов от потенциала описываются уравнениями типа (1.3, 1.4) (кривая 1 на рис. 1.4).

На цинковом электроде также возможно выделение водорода:

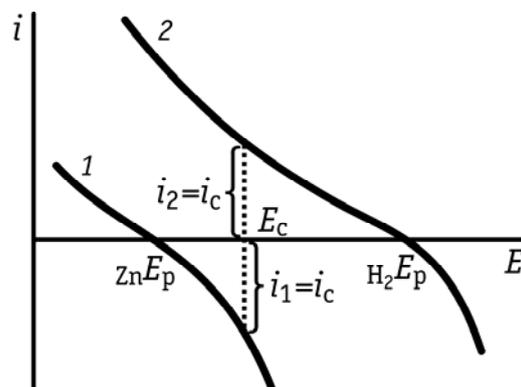
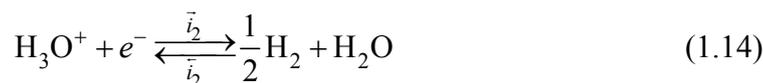


Рис. 1.4. Поляризационные кривые выделения — ионизации цинка (1) и водорода (2)

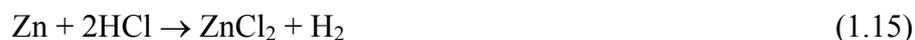


поскольку равновесный водородный потенциал  $H_2E_p$  положительнее  $ZnE_p$  (рис. 1.4, кривая 2). На разряд ионов гидроксония расходуются электроны металла. Соответственно, после начала этого процесса потенциал цинка смещается в сторону более положительных значений, и скорость выделения водорода снижается, а скорость растворения цинка растет. Наконец, устанавливается стационар-

ное состояние, при котором скорости выделения водорода ( $i_2$ ) и растворения цинка ( $i_1$ ) равны по абсолютной величине:  $i_1 = i_2 = i_c$ . При этом на электроде устанавливается некоторый потенциал  $E_c$ , промежуточный между  ${}_{\text{Zn}}E_p$  и  ${}_{\text{H}_2}E_p$ .

Потенциал  $E_c$  называется *стационарным потенциалом*, а скорость растворения металла при  $E_c$ , равная  $i_c$  — *скоростью саморастворения*.

Таким образом, процесс растворения цинка в соляной кислоте



является результатом одновременного протекания сопряженных электрохимических реакций (1.12) и (1.14).

Скорости растворения цинка и выделения водорода с учетом знака можно представить уравнениями:

$$-i_1 = \bar{i}_1 - \bar{i}_1, \quad (1.16)$$

$$i_2 = \bar{i}_2 - \bar{i}_2. \quad (1.17)$$

При стационарном потенциале, с учетом электронного баланса

$$\bar{i}_1 - \bar{i}_1 = \bar{i}_2 - \bar{i}_2, \quad (1.18)$$

или

$$\bar{i}_1 + \bar{i}_2 = \bar{i}_1 + \bar{i}_2. \quad (1.19)$$

В разобранным примере на поверхности электрода протекает два катодных и два анодных процесса. В общем случае число сопряженных катодных и анодных процессов может быть гораздо больше, и **при стационарном потенциале сумма скоростей всех катодных процессов равна сумме скоростей всех анодных процессов**. Поэтому вместо уравнения (1.19) необходимо записать:

$$\sum_k \bar{i}_k = \sum_k \bar{i}_k. \quad (1.20)$$

Между стационарным и равновесным потенциалами существуют следующие различия.

1. Равновесный потенциал отвечает равенству скоростей реакций с участием окисленной и восстановленной форм одного и того же вещества, а стационарный потенциал — равенству суммарных скоростей катодных и анодных реакций для нескольких различных систем.

2. При равновесном потенциале состав образующих электрохимическую систему фаз постоянен. При стационарном потенциале химический состав системы постепенно изменяется. Например, при растворении цинка концентрация ионов цинка в растворе растет, концентрация ионов водорода уменьшается, и одновременно накапливается газообразный водород. Так как скорости процессов зависят от концентраций компонентов раствора, то в принципе стационарный потенциал должен изменяться во времени, хотя это изменение может быть и очень медленным.

3. Равновесный потенциал определяется только природой протекающего окислительно-восстановительного процесса и не зависит от материала электрода, если он не участвует в установлении равновесия. Напротив, стационарный потенциал зависит от всех факторов, которые влияют на скорость электродных процессов (размешивание раствора, состояние поверхности электрода, наличие

на поверхности электрода адсорбированных частиц и др.). Поэтому стационарные потенциалы часто плохо воспроизводимы при измерениях.

Плотность тока саморастворения ( $i_c$ ) может быть определена прямыми аналитическими методами по убыли массы металла, по скорости выделения водорода или по изменению концентрации ионов металла в растворе и т.п.

Для определения плотности тока саморастворения  $i_c$  удобно представлять поляризационные характеристики протекающих на электроде процессов в полулогарифмических (тафелевских) координатах (рис. 1.5). Такое графическое представление широко применяется при анализе различных видов коррозии. Координаты точки пересечения поляризационных кривых, соответствующих плотностям тока растворения металла ( $i_1$ ) и выделения водорода ( $i_2$ ), отвечают стационарным значениям  $\lg i_c$  и  $E_c$ .

В большинстве случаев в коррозионных процессах могут также участвовать молекулы растворенного кислорода воздуха. Этот вид коррозии иногда называют коррозией с кислородной деполяризацией, в отличие от рассмотренных выше процессов с водородной деполяризацией. В этом случае на электроде в кислых растворах возможно протекание реакции ионизации кислорода:

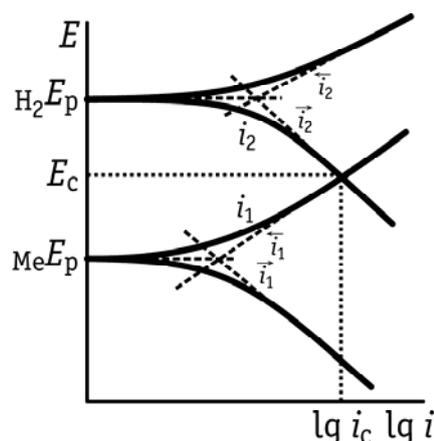


Рис. 1.5. Поляризационные характеристики реакций разряда и ионизации металла ( $\bar{i}_1$  и  $\bar{i}_1$ ) и водорода ( $\bar{i}_2$  и  $\bar{i}_2$ ), а также суммарной скорости растворения металла ( $i_1$ ) и выделения водорода ( $i_2$ ) от потенциала

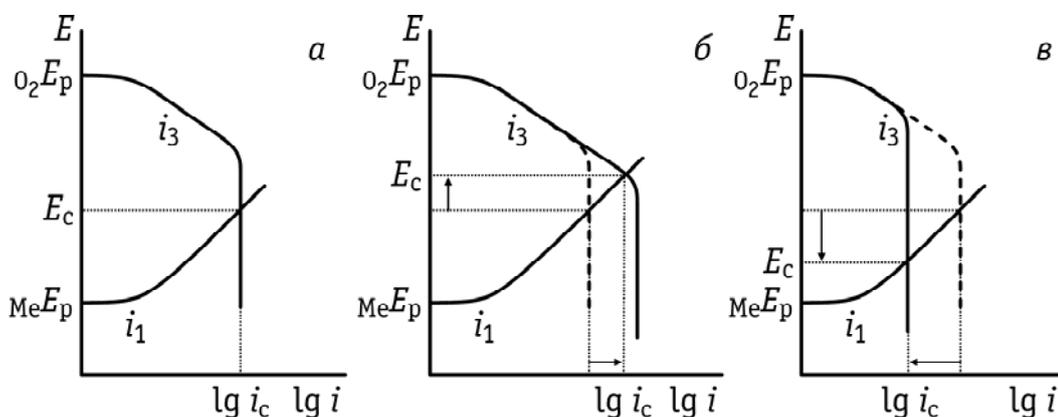


Рис. 1.6. Поляризационные кривые анодного растворения металлов ( $i_1$ ), восстановления кислорода ( $i_3$ ) в нормальных условиях (а), при размешивании раствора (б), при деаэрировании раствора инертным газом (в).

На примере процессов с кислородной деполяризацией хорошо видно, какое влияние оказывают условия измерения на величину стационарного потенциала (рис. 1.6). Растворимость кислорода в водных растворах электролитов при комнатной температуре и атмосферном давлении не превышает  $2,5 \cdot 10^{-4}$  М, поэтому площадка предельного диффузионного тока (вертикальный участок) на поляризационной кривой ионизации кислорода отвечает не слишком высоким плотностям тока. В случае активного перемешивания раствора доставка растворенного кислорода облегчается, и предельный ток диффузии возрастает, что вызывает рост тока саморастворения и смещение стационарного потенциала в сторону более положительных значений (рис. 1.6б). В то же время, если мы начнем удалять кислород из раствора током инертного газа, пре-

дельный ток восстановления кислорода уменьшится, и стационарный потенциал будет смещаться к равновесному потенциалу металла  $MeE_p$  (рис. 1.6в).

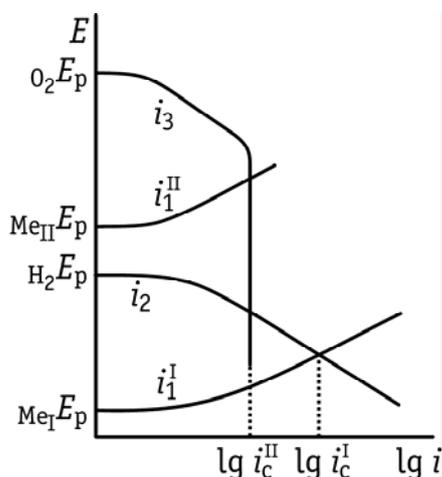


Рис. 1.7. Поляризационные кривые анодного растворения металлов ( $i_1^I, i_1^{II}$ ), выделения водорода ( $i_2$ ) и восстановления кислорода ( $i_3$ );  $i_c^I, i_c^{II}$  — токи саморастворения соответствующих металлов

В общем случае при определении  $i_c$  и  $E_c$  необходимо рассматривать поляризационные кривые всех процессов, которые могут протекать на электроде. В некоторых случаях ( $Me_I$  на рис. 1.7) можно учитывать только скорости растворения металла и выделения водорода, так как вклад токов ионизации кислорода очень мал. В других случаях ( $Me_{II}$  - «благородный» металл на рис. 1.7) выделение водорода термодинамически невозможно, и скорость процесса будет определяться скоростью ионизации кислорода. На этом примере хорошо видно, что в присутствии кислорода воздуха возможна коррозия таких металлов, для которых выполняется неравенство  $MeE_p > H_2E_p$ .

Конечно, возможна и ситуация, когда процессы выделения водорода и ионизации кислорода идут со сравнимыми скоростями (рис. 1.8), в этом случае необходимо рассматривать эти процессы совместно.

Поляризационная кривая растворения металла не всегда имеет столь простую форму, как показанная на рис 1.4–1.8. При анодной поляризации многих металлов после достижения определенного потенциала ( $E_{пасс}$ ) наблюдается резкий спад скорости анодного растворения — происходит *пассивация* металла. Металл переходит в так называемое пассивное состояние, характеризуемое незначительными и не зависящими от потенциала скоростями растворения ( $i_{пасс}$ ). Типичная поляризационная характеристика пассивирующегося металла показана на рис. 1.9. Подъем тока при значительной анодной поляризации обычно связан с выделением кислорода. Иногда при высоких анодных потенциалах вновь ускоряется процесс растворения металла. Это явление называется *перепассивацией*.

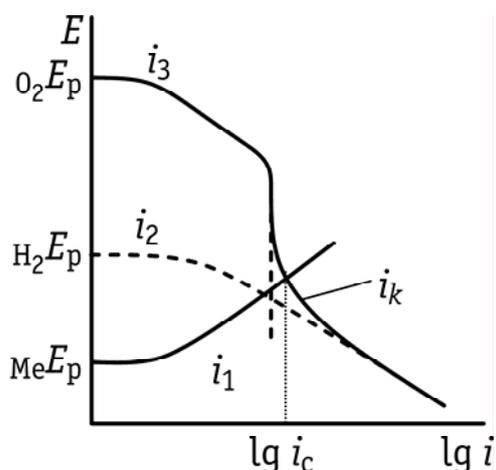


Рис. 1.8. Поляризационная кривая анодного растворения металла ( $i_1$ ) и суммарная поляризационная кривая катодных процессов ( $i_k$ ). Пунктиром показаны поляризационные кривые выделения водорода ( $i_2$ ) и восстановления кислорода ( $i_3$ ).

Механизмы возникновения пассивности для различных металлов и различных коррозионно-активных сред различны. Пассивация может вызываться формированием на поверхности металла как адсорбционных или хемосорбционных слоев, так и фазовых оксидных или солевых пленок. Образование плотных диэлектрических оксидных пленок — причина устойчивости многих металлов, например алюминия. Образование пассивирующих слоев не только сильно

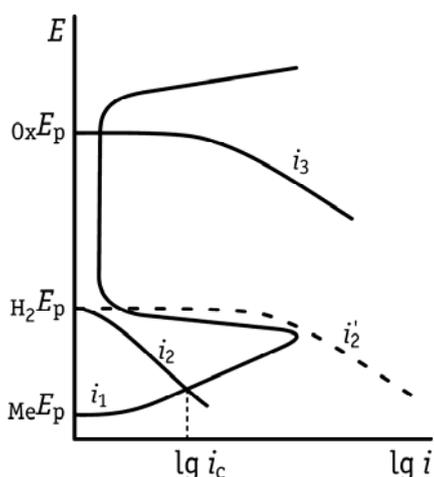


Рис. 1.9. Саморастворение пассивирующегося металла:  $i_1$  — анодное растворение пассивирующегося металла;  $i_2$  — выделение водорода на металле;  $i_2'$  — выделение водорода на более благородном металле;  $i_3$  — восстановление кислорода или другого окислителя.

влияет на анодное растворение металлов, но и приводит к изменению закономерностей протекания многих других электродных процессов. Поэтому изучение механизма пассивации, процессов образования и роста, а также свойств оксидных слоев на металлических электродах — важная задача современной электрохимии.

## 1.5. МЕТОДЫ ЗАЩИТЫ ОТ КОРРОЗИИ

Защита металлов от коррозии возможна путем исключения физического контакта между металлом и средой (нанесение защитных лакокрасочных покрытий или тонких металлических пленок из менее химически активных металлов, оксидирование, фосфатирование поверхности металла). Однако эффективность такой защиты резко снижается при нарушении сплошности покрытий.

Контролируемые методы защиты от коррозии основаны на снижении  $i_c$  путем регулирования скоростей одной или нескольких сопряженных электрохимических реакций. Например, из рис. 1.5 видно, что при отклонении потенциала металла от  $E_c$  в сторону более отрицательных значений скорость анодного растворения металла уменьшается, а скорость выделения водорода увеличивается, т. е. катодная поляризация уменьшает скорость коррозии. Такую поляризацию можно обеспечить, например, используя внешний источник тока (**метод катодной защиты**). Можно также соединить основной металл с другим металлом (протектором), который имеет более отрицательное значение  $E_p$  (см. Приложение 2). Часто для такой **протекторной** защиты используют магний или алюминий, при помощи которых защищают рельсы, мачты и другие конструкции. Протектор постепенно растворяется, и его надо периодически заменять. Примером протекторной защиты служит также цинкование железных изделий.

Из рис. 1.9 видно, что скорость коррозии можно также уменьшить, если сдвинуть потенциал металла в область пассивности (**анодная защита** металлов). Для этого прибегают к анодной поляризации металла от внешнего источника тока. Анодную защиту осуществляют также, напыляя более благородный металл на защищаемый, или используя благородные металлы в качестве легирующих добавок или протекторов. В результате основной металл поляризуется анодно и переходит в пассивное состояние. Переход в пассивное состояние может быть вызван присутствием в растворе окислителей, например кислорода и др. Так, пассивацию железа вызывают концентрированные  $\text{HNO}_3$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , что позволяет использовать железную тару для перевозки серной и азотной кислот.

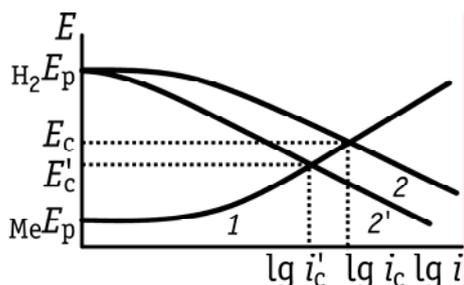


Рис. 1.10. Механизм действия ингибитора коррозии, подавляющего процесс выделения водорода, 1 — кривая анодного растворения металла, 2 — кривая катодного выделения водорода в отсутствие ингибитора, 2' — кривая выделения водорода в присутствии ингибитора коррозии.

Для защиты от коррозии широко используют **ингибиторы** — вещества, снижающие скорость, по крайней мере, одного из процессов, протекающих на поверхности металла (рис. 1.10). В качестве ингибиторов коррозии в кислых средах применяют разнообразные органические вещества, молекулы которых содержат амино-, имино-, тио- и другие группы. Необходимым условием ингибирующего действия этих веществ является их адсорбция на поверхности металла.

## 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Перед началом экспериментальной работы необходимо подготовиться к ответам на следующие вопросы.

- 1) Почему для электрохимических исследований используется трехэлектродная ячейка?
- 2) Для чего используется электрод сравнения?
- 3) Зачем необходимо разделять пространства вспомогательного и рабочего электродов?
- 4) Почему электрод сравнения отделяется от пространства рабочего электрода солевым мостиком? Каким раствором нужно заполнять мостик?
- 5) В чем различие между равновесным и стационарным значениями потенциала электрода? Какой потенциал мы будем наблюдать в нашем эксперименте при разомкнутой цепи?

### 2.1. ПРИБОРЫ И ОБОРУДОВАНИЕ

Экспериментальная установка для изучения анодного растворения и пассивации металлов (рис. 2.1) состоит из следующих основных частей:

- 1) малогабаритный цифровой потенциостат-гальваностат ИРС-Pro, контролирующий напряжение на ячейке и измеряющий ток, протекающий в ячейке;
- 2) персональный компьютер, использующийся для управления потенциостатом и регистрации результатов измерения;
- 3) трехэлектродная электрохимическая ячейка.

Кабели, соединяющие потенциостат с электрохимической ячейкой, несмотря на внешнее сходство, имеют разное внутреннее строение. Во избежание выхода из строя измерительного оборудования не отключайте кабели от потенциостата.

**Внимание! Во избежание поражения электрическим током не касайтесь клемм подключения потенциостата после включения ячейки и, тем более, не размыкайте их.**

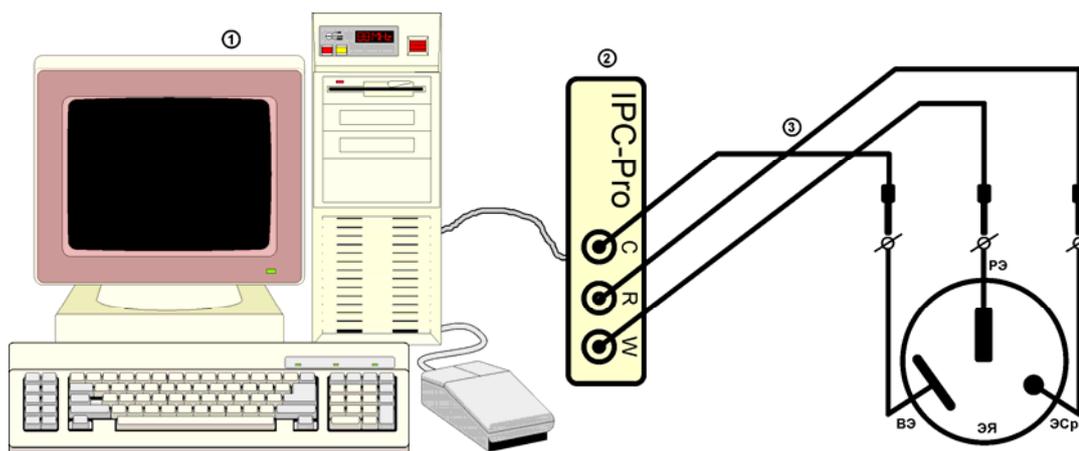


Рис. 2.1. Схема компьютеризированной экспериментальной установки для проведения электрохимических измерений. 1 – персональный компьютер, 2 – цифровой малогабаритный потенциостат-гальваностат IPC-Pro, 3 – экранированные кабели для подключения электрохимической ячейки (клемма W (Working) – рабочий электрод, R (Reference) – электрод сравнения, C (Counter) – вспомогательный электрод), Э.С. – электрод сравнения; Р.Э. – рабочий электрод; В.Э. – вспомогательный электрод).

Для управления потенциостатом используется специализированное программное обеспечение (рис. 2.2), которое работает в двух основных режимах:

1) *в автоматическом режиме* (вызывается в меню «Прибор»/«Программатор»), предназначенном для изучения быстрых процессов и требующем предварительно задать полную программу измерений до начала эксперимента;

2) *в режиме ручного управления* (вызывается в меню «Прибор»/«Панель управления»), который обычно используется для изучения медленных процессов или для предварительного «знакомства» с изучаемой электрохимической системой и выбора оптимальной программы измерений.

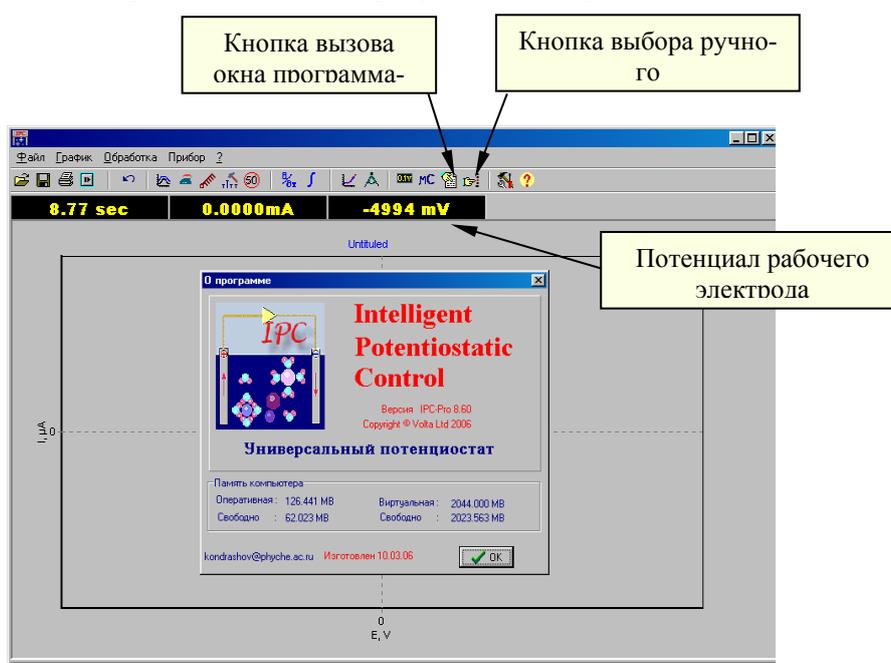


Рис. 2.2. Внешний вид главного окна программы управления потенциостатом IPC-Pro.

Схематическое изображение электрохимической ячейки, используемой в практикуме по физической химии Химического факультета МГУ, представлено на рис. 2.3.

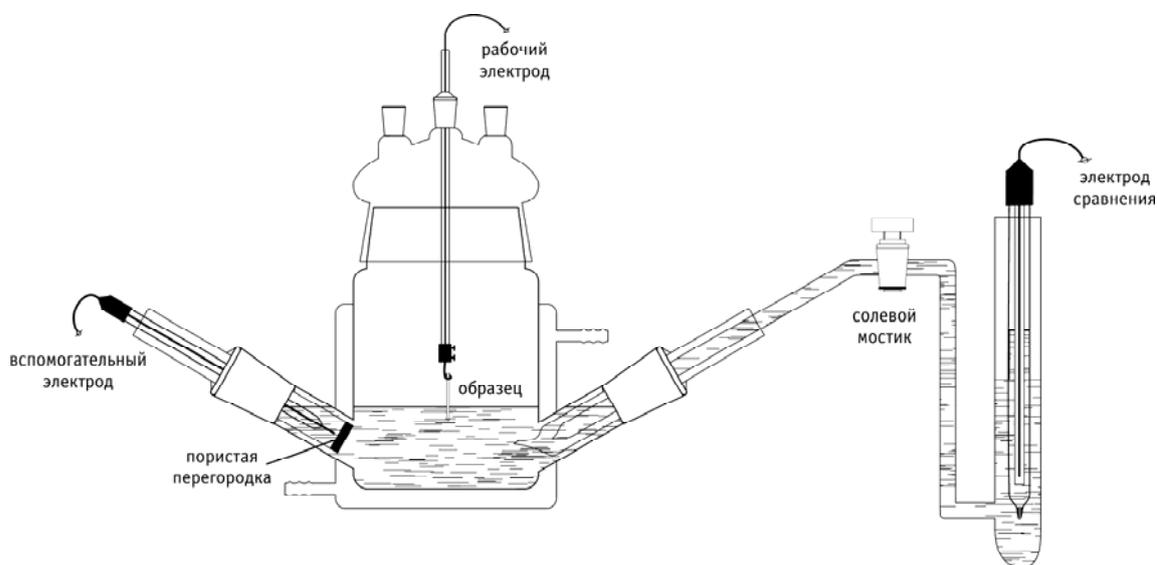


Рис. 2.3. Схематическое изображение электрохимической ячейки.

## 2.2. ПРОВЕДЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Перед выполнением задачи сначала аккуратно моют стеклянные части ячейки водопроводной водой и тщательно ополаскивают их дистиллированной водой. Собирают ячейку (рис. 2.3) и заполняют ее наполовину раствором, состав которого дан в соответствующем варианте задачи. Примыкающий к центральной части ячейки капилляр солевого мостика заполняют до крана рабочим раствором, а часть, примыкающую к сосуду электрода сравнения — насыщенным раствором хлорида калия. В сосуд солевого мостика помещают хлорсеребряный электрод сравнения. Исследуемый образец закрепляют в держателе рабочего электрода так, чтобы он был погружен в раствор на 2–3 мм.

Клеммы потенциостата подключают к ячейке [клемму «W» (Working) — к рабочему электроду, «C» (Counter) — к вспомогательному, «R» (Reference) — к электроду сравнения].

Запускают управляющую программу IPC-2000, иконка которой расположена на рабочем столе (рис. 2.2). Записывают стационарный потенциал электрода в растворе при разомкнутой цепи ( $E_c$ ), отображаемый в правом индикаторном окне. В том случае, если потенциала нестабилен, и его значение изменяется в пределах сотен милливольт, следует проверить правильность подключения контактов рабочего электрода и электрода сравнения; убедиться в отсутствии воздушных пузырьков в мостике электрода сравнения. Дальнейшие операции выполняют в соответствии с указаниями, данными в варианте работы.

## 2.2.1. ИЗУЧЕНИЕ КОРРОЗИИ И АНОДНОГО РАСТВОРЕНИЯ ЖЕЛЕЗНОГО ЭЛЕКТРОДА

В качестве рабочего электрода используется стальной гвоздь.

Обезжиривают гвоздь содой, тщательно промывают дистиллированной водой и закрепляют в держателе, как описано выше. Ячейку заполняют раствором  $0,25 \text{ M Na}_2\text{SO}_4 + 0,25 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ .

Переводят управляющую программу в режим ручного управления, выбрав в меню пункт «Прибор»/«Панель управления», либо нажав на соответствующую кнопку на панели инструментов (рис. 2.2). В появившемся на экране окне «Управление» задают программу (рис. 2.4) для измерения поляризационной кривой выделения водорода на стальном электроде в области потенциалов от наблюдаемого стационарного потенциала до  $-1200 \text{ мВ}$ .

### *Установка программы и проведение измерений:*

1. Отменяют флажок для IR-монитора.
2. Выбирают род работы прибора: «Потенциостат».
3. Устанавливают автоматический выбор пределов тока.
4. Вводят с учетом знака значение стационарного потенциала и нажимают кнопку ОК.
5. Переходят на закладку «Время».
6. Устанавливают интервал между точками:  $200 \text{ мс}$  и нажимают кнопку ОК.
7. Переходят на закладку «Развертка».
8. Задают начальное направление развертки потенциала (верхний значок из ниспадающего меню).
9. Задают скорость развертки потенциала, равную  $10 \text{ мВ/с}$ .
10. Нажимают на кнопку «Границы», чтобы настроить режим развертки потенциала. Для активации необходимых блоков окна используют кнопки «Далее» и «Назад» (рис. 2.5).
11. При изучении процесса выделения водорода на исследуемом электроде устанавливают в блоке «Критическое условие» значение потенциала развертки:  $-1200 \text{ мВ}$  и выбирают знак « $\leq$ ».
12. В блоке «Действие по условию» устанавливают команду «Изменить направление развертки».
13. В качестве критического условия 2 вводят величину начального (стационарного) потенциала (для измерения циклической вольтамперной кривой).
14. Поскольку в данной программе под циклом подразумевается развертка потенциала только в одном из направлений (в сторону катодных или анодных потенциалов), то для изменения направления развертки в ходе измерения вольтамперной кривой задаваемое число циклов должно быть не менее двух.
15. В общих настройках устанавливают функции сброса кулонометра «При старте» и записи кривой «Начать при старте».
16. По окончании ввода настроек границ развертки нажимают кнопку «Применить».
17. Нажимают на диалоговой панели «Управление» кнопку включения ячейки (рис. 2.6). При этом под ней загорается красная лампочка.
18. Включают развертку потенциала нажатием кнопки “ ОК” (на закладке «Развертка»). При этом рядом с ней начинает мигать желтая лампочка.

19. После достижения критического (конечного) потенциала развертки завершают запись поляризационной кривой, нажав на правую нижнюю кнопку панели «Управление»
20. Отключают ячейку и возвращают программатор в исходное состояние кнопкой «Сброс».
21. Выбирают команду меню «Файл / Сохранить как», находят (или создают) папку с именем, отвечающим дате измерений, вводят имя файла и щелкают на кнопке «Сохранить».

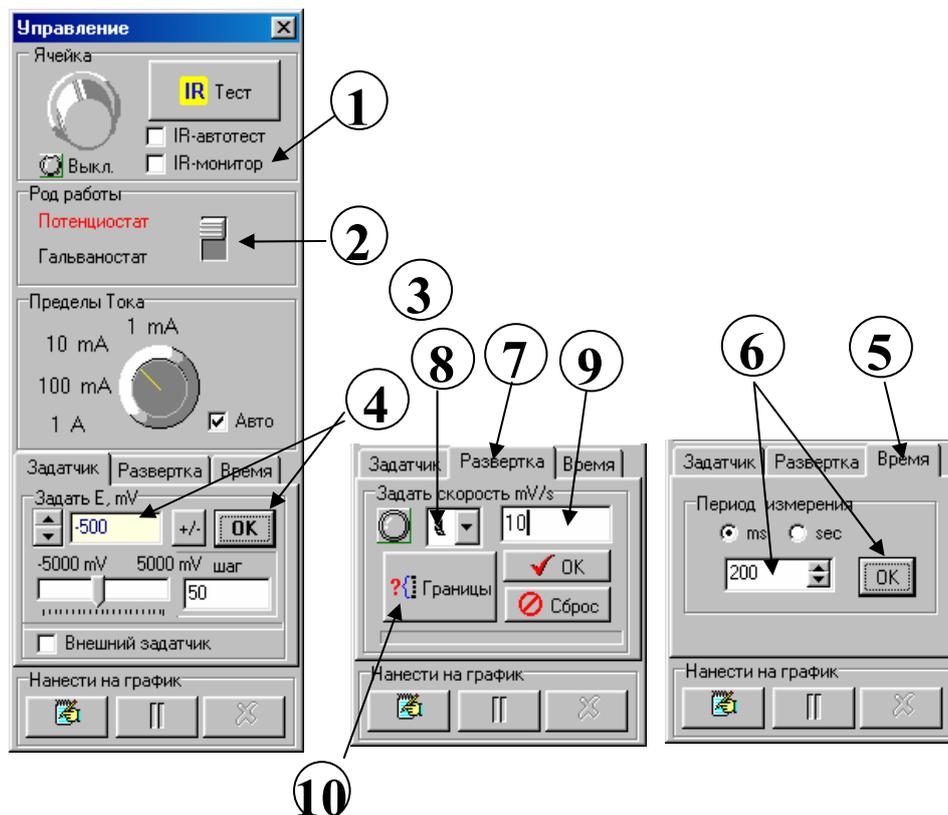


Рис. 2.4. Процедура установки программы измерений в ручном режиме управления прибором.

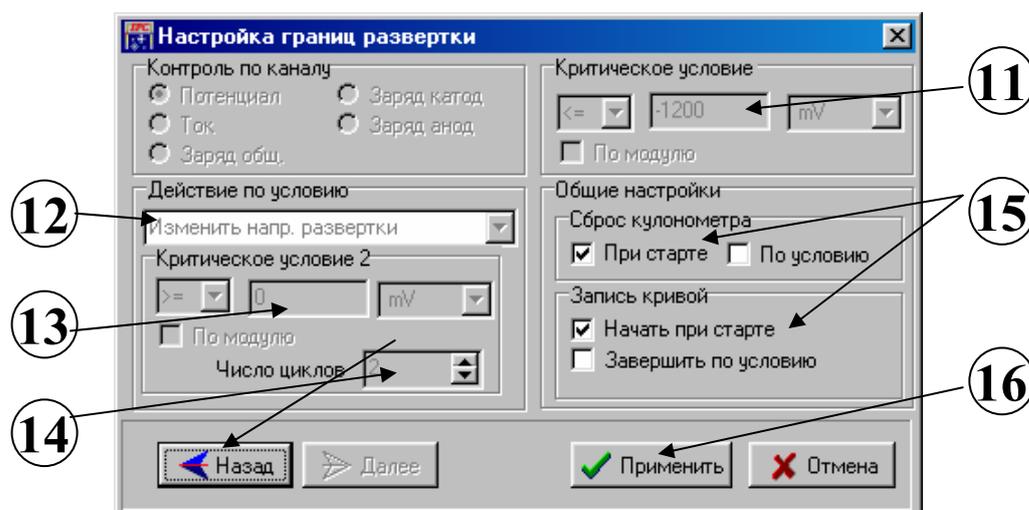


Рис. 2.5. Установка параметров развертки потенциала в ручном режиме управления прибором.

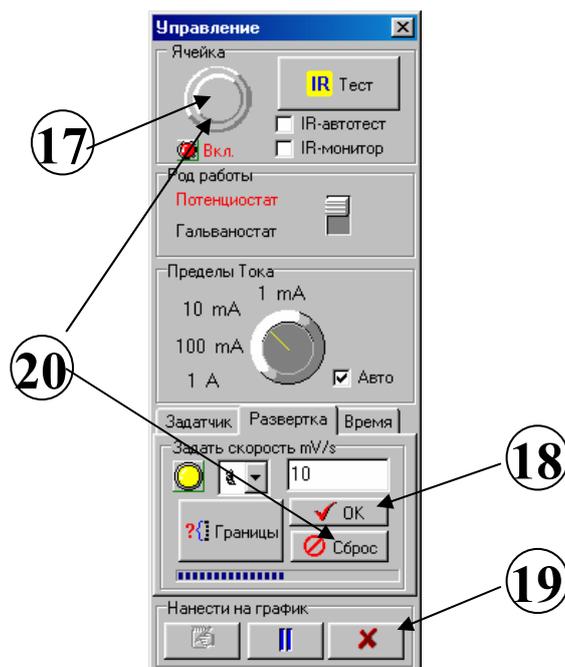


Рис. 26. Проведение измерений в ручном режиме управления потенциостатом.

В той же последовательности устанавливают на программаторе новую программу для измерения поляризационной кривой анодного растворения и пассивации железа от стационарного потенциала рабочего электрода до +2000 мВ. Для этого в заданной ранее программе измерений изменяют направление развертки, выбрав нижний значок из ниспадающего списка (рис. 2.4), а также устанавливают критический потенциал развертки +2000 мВ и знак «>=>» (рис. 2.5). Включают ячейку и записывают поляризационную кривую по вышеприведенной схеме, сохраняют полученные данные в новом файле.

**Не забыв отключить ячейку**, аккуратно отбирают из нее 1 мл раствора, а затем добавляют в центральную часть ячейки такое же количество насыщенного раствора хлорида калия. Тщательно перемешивают раствор. Вновь записывают анодную вольтамперную кривую. Повторяют измерения несколько раз, последовательно отбирая по 0,5 мл раствора из ячейки и добавляя такой же объем насыщенного раствора хлорида калия.

После окончания измерений, отключают потенциостат, предварительно проверив, выключена ли ячейка, выходят из управляющей программы. Аккуратно разбирают стеклянную ячейку и промывают ее водой. Извлекают электрод из держателя, тщательно ополаскивают его водой. С помощью штангенциркуля измеряют геометрические размеры электрода, чтобы оценить площадь поверхности  $s$ , контактирующей с раствором.

## 2.2.2 ИЗУЧЕНИЕ КОРРОЗИИ И АНОДНОГО РАСТВОРЕНИЯ НИКЕЛЕВОГО ЭЛЕКТРОДА

Данный вариант работы, в котором в качестве рабочего электрода используется никелевая проволока, выполняется по той же схеме, что и задача по изучению коррозии и анодного поведения железного электрода (раздел 2.2.1). Процедура задания программы измерений и проведения измерений подробно описана выше.

Обезжиривают никелевую проволоку содой, тщательно промывают дистиллированной водой и закрепляют в держателе так, чтобы в раствор было погружено примерно 5 мм проволоки. Ячейку заполняют раствором 0,5 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Устанавливают программу для измерения поляризационной кривой выделения водорода от стационарного потенциала до  $-800$  мВ в соответствии со схемой, описанной в (2.2.1.). Записывают вольтамперную кривую. По окончании регистрации кривой отключают ячейку и возвращают программатор в исходное состояние кнопкой «Сброс», сохраняют измеренную кривую на диске.

Устанавливают на программаторе новую программу для измерения поляризационной кривой анодного растворения и пассивации никеля от стационарного потенциала до  $+1800$  мВ. Для этого в заданной ранее программе измерений изменяют направление развертки, выбрав нижний значок из ниспадающего списка (рис. 14), а также устанавливают критический потенциал развертки  $+1800$  мВ и знак «>=». Включают ячейку, записывают поляризационную кривую и сохраняют полученные данные в новом файле.

**Не забыв предварительно отключить ячейку**, аккуратно отбирают из нее 5 мл раствора, а затем добавляют в центральную часть ячейки такой же объем раствора  $0.25$  М  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  +  $0.5$  М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Тщательно перемешивают раствор в ячейке. Записывают вольтамперную кривую и сохраняют данные в новом файле. Записывают еще несколько поляризационных кривых, последовательно добавляя в ячейку по 2 мл насыщенного раствора КСl (предварительно отобрав из ячейки такой же объем раствора). Сохраняют на диске все измеренные кривые.

После окончания измерений, отключают потенциостат, предварительно проверив, выключена ли ячейка, выходят из управляющей программы. Аккуратно разбирают стеклянную ячейку и промывают ее водой. Извлекают электрод из держателя, тщательно ополаскивают его водой. С помощью штангенциркуля измеряют геометрические размеры электрода, чтобы оценить площадь поверхности  $s$ , контактирующей с раствором.

### 3. ПРЕДСТАВЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ РАБОТЫ

Отчет о работе должен включать:

- Название работы, дату выполнения, цели работы.
- Краткое описание работы с приведением всех уравнений реакций, протекающих в системе
- График, на котором представлены все измеренные анодные поляризационные кривые (типичные кривые приведены на рис. 3.1), а также кривая катодного выделения водорода.

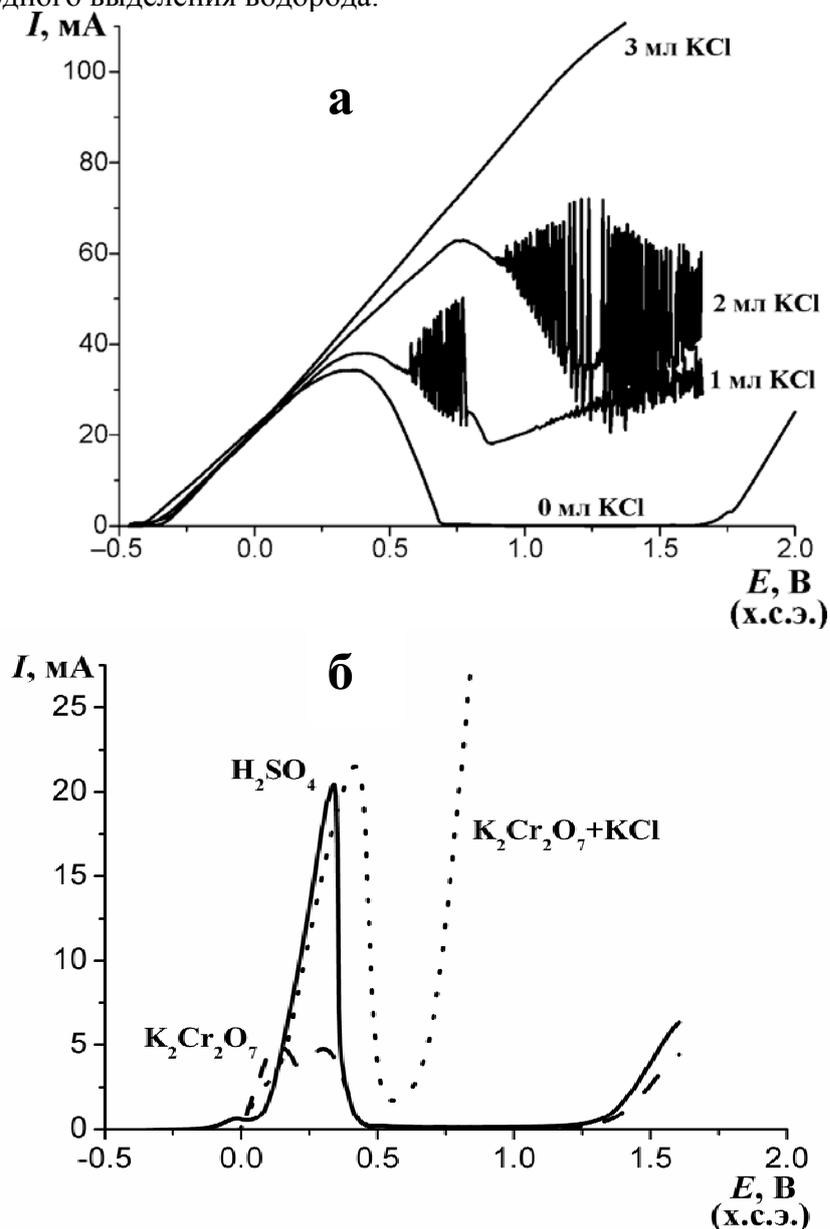


Рис. 3.1. Типичные формы поляризационных кривых а) железного электрода в подкисленном растворе  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , а также в присутствии добавок  $\text{KCl}$ ; б) никелевого электрода в растворе  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и в присутствии добавок  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  и  $\text{KCl}$ .

- Таблицу 3.1 или 3.2, в которой приведены значения потенциала пассивации и плотности тока в области пассивного состояния, определенные из анодных поляризационных кривых, измеренных в растворах разного состава.

Таблица 3.1. Влияние состава раствора на потенциал пассивации и плотность тока в области пассивации железа

Добавка нас. р-ра KCl, мл	$E_{\text{пасс}}, \text{В}$	$i_{\text{пасс}}, \text{мА/см}^2$
0		
1		
...		
...		

Таблица 3.2. Влияние состава раствора на потенциал пассивации и ток в области пассивации никеля

Добавка р-ра $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4$ , мл	Добавка р-ра KCl, мл	$E_{\text{пасс}}, \text{В}$	$i_{\text{пасс}}, \text{мА/см}^2$
0	0		
5	0		
0	2		
0	4		
...	...		
...	...		

- Графики зависимости  $E$ ,  $\lg |i|$  для начальных участков (в интервале 200–250 мВ от стационарного потенциала) кривых выделения водорода и растворения металла в исходном растворе (без добавок хлорида или бихромата калия) (пример построения приведен на рис. 3.2).

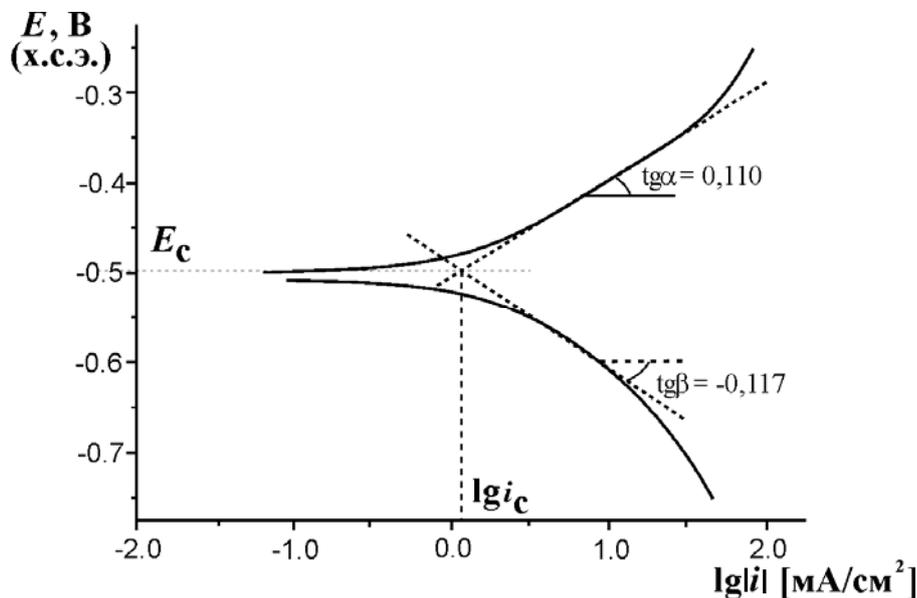


Рис. 3.2. Пример анализа тафельской зависимости для активного растворения железа и схематическая иллюстрация определения тока саморастворения и наклона линейных участков

- Определенные экстраполяцией и представленные в виде Таблицы 3.3 ток саморастворения  $i_c$  и тангенс угла наклона линейных участков тафельских зависимостей (рис. 3.2).

**Таблица 3.3.** Определенные из тафельских зависимостей ток саморастворения и тангенс угла наклона линейных участков

$i_c, \text{мА/см}^2$	$\text{tg } \alpha$	$\text{tg } \beta$

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Цирлина Г.А. **Электрохимия**. М.: Химия, КолосС, 2006, С. 223-248, 471-490, 603-612.
2. Кеше Г. **Коррозия металлов. Физико-химические принципы и актуальные проблемы**. М.: Металлургия, 1984, 400 с.