

УДК 544.43+544.421+519.688

**КОМПЛЕКСНЫЙ ПОДХОД К АНАЛИЗУ КИНЕТИКИ КОРРОЗИОННЫХ РЕАКЦИЙ
НА ПОВЕРХНОСТИ ЖЕЛЕЗА**© М. Р. Еникеев¹, И. М. Губайдуллин^{2,3}, Л. В. Еникеева^{3*},
А. Р. Еникеев¹, М. А. Малеева⁴¹ГазпромНефть НТЦ

Россия, 190000 г. Санкт-Петербург, ул. Набережная реки Мойки, 75.

²Институт нефтехимии и катализа

Обособленное структурное подразделение

Федерального государственного бюджетного научного учреждения

Уфимского федерального исследовательского центра РАН

Россия, Республика Башкортостан, 450075 г. Уфа, пр. Октября, 141.

³Уфимский государственный нефтяной технический университет

Россия, 450062 г. Уфа, ул. Космонавтов, 1.

⁴Институт физической химии и электрохимии имени А. Н. Фрумкина РАН

Россия, 119071 г. Москва, Ленинский проспект, 31.

Тел.: +7 (989) 957 43 35.

*Email: leniza.enikeeva@yandex.ru

Работа посвящена разработке комплексного подхода к оценке и прогнозированию коррозионных процессов. Применение подхода рассматривается в задаче обработки данных процесса растворения железа в сульфатно-цитратном буфере. Основными этапами данной работы являются анализ существующих методов изучения растворения железного электрода, выбор модели для описания реакции и разработка модуля для решения задачи поиска констант скорости и Тафелевских коэффициентов на основе генетического алгоритма для изучения кинетики процесса. Результаты работы могут быть использованы для анализа кинетики процесса растворения железа в других кислых средах.

Ключевые слова: коррозия металлов, кинетическая модель, обратные задачи химической кинетики, импедансные исследования, информационно-аналитическая система.

Введение

Проблема коррозии является одной из важнейших в промышленности, транспорте и сельском хозяйстве. Мониторинг коррозии, ее обнаружение и корректная интерпретация позволяют уменьшить степень воздействия коррозии.

Целью коррозионных исследований является не только определение долговечности данного металла в определенных условиях, но и раскрытие механизма коррозионного процесса, который может быть электрохимическим, химическим или смешанным. Разнообразие условий внешней среды требует использования различных средств для определения коррозионной стойкости в разных случаях, как лабораторного исследования, так и практических испытаний.

Для исследования коррозии металлов разработано сравнительно много различных приборов и методов, что можно объяснить большим разнообразием условий, в которых протекают коррозионные процессы. По способу оценки методы исследования коррозии металлов разделяют на количественные и качественные. Среди количественных методов исследований коррозии часто применяют весовой, объемный, электрохимический и другие методы. К качественным методам относятся визуальные наблюдения внешнего вида образца металла, наблюдения за изменениями в растворе: рентгенов-

ская компьютерная микрофотография [1], оптическая микроскопия [2], лазерная сканирующая микроскопия, сканерная рефлектометрия [3] и т.д.

Авторами ведется разработка информационно-вычислительной аналитической системы (ИВАС) «КорОценка» [4–5], объединяющей как качественные, так и количественные методы для анализа коррозионных реакций. Система включает в себя анализ данных экспериментов растрескивания стали [6] и коррозии на поверхности алюминия [7], относящихся к визуальным методам оценки коррозионных поражений. Однако наряду с качественной оценкой коррозии в исследовательских и практических целях необходимы методы количественной оценки коррозии. К тому же большая часть коррозионных процессов металлов имеет электрохимический характер, поэтому электрохимические методы играют большую роль в технике коррозионных испытаний.

Настоящая статья посвящена разработке инструмента для анализа результатов электрохимических методов, как части комплексного подхода изучения коррозии, на примере моделирования реакции анодного растворения железа в сульфатном электролите.

Модель растворения железного электрода

Рассмотрим модель процесса анодного растворения железа в сульфатном растворе (рис. 1).

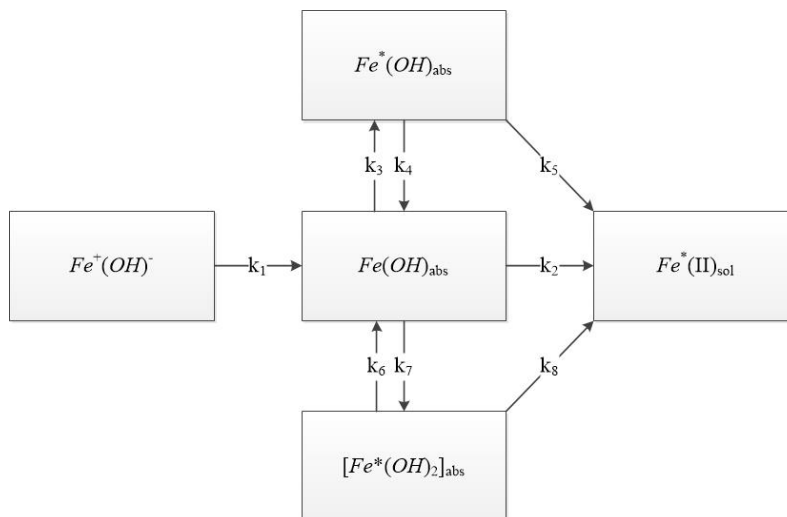


Рис. 1. Модель растворения железного электрода.

Изучение кинетических закономерностей активного растворения железа с контролируемой степенью заполнения его поверхности атомарным водородом проводилось путем совместного использования методов импедансной спектроскопии и биполярного электрода-мембраны.

Импедансный метод основывается на классическом методе передаточных функций. Сущность его состоит в том, что состояние исследуемой системы возмущается синусоидальным сигналом и при этом измеряется вызванный им сигнал отклика на выходе. Отношение между сигналами на входе и выходе определяет комплексный передаточный коэффициент системы для соответствующей частоты. Зависимость этого коэффициента от частоты формирует передаточную функцию системы. Передаточная функция линейной, причинно-обусловленной системы, определенная в достаточно широком диапазоне частот, полностью отражает ее динамические свойства [8].

Активное растворение железного электрода происходит в соответствии с реакционной схемой (рис. 1). Данная модель описывается следующей совокупностью кинетических уравнений:

$$\begin{cases} V_1 = k_1(1 - \theta_1 - \theta_2 - \theta_3) \\ V_2 = k_2\theta_1 \\ V_3 = k_3\theta_1 - k_4\theta_2 \\ V_4 = k_5\theta_2 \\ V_5 = k_6\theta_1 - k_7\theta_3 \\ V_6 = k_8\theta_3 \end{cases}, \quad (1)$$

где V_l – скорость и константа скорости, моль/(с·см²) l -ой стадии, $l = 1, 2, \dots, 6$, k_i – скорость реакции, где $k_i = k_i^0 e^{(n_i b_i E)}$, $i = 1, 2, \dots, 8$, где k_i^0 – предэкспоненциальный множитель реакции, 1/сек, E – потенциал электрода, B , n_i – число электронов, переносимых на стадии i , b_i – Тафелевские коэффициенты i -ой стадии, B^{-1} , $b_i = \frac{\beta_i F}{RT}$, F – постоянная Фарадея, (Кл·моль⁻¹), β_i – коэффициент переноса этой стадии,

R – универсальная газовая постоянная, Дж·моль⁻¹·К⁻¹, T – температура, К.

Значения $\theta_1, \theta_2, \theta_3$ – степени заполнения поверхности частицами типа $Fe(OH)_{abs}, Fe^*(OH)_{abs}, [Fe^*(OH)_2]_{abs}$ соответственно (при условии, что адсорбция-десорбция компонентов происходит по закону Лангмюра). В рамках данной модели рассматриваем, что скорость элементарных стадий экспоненциально зависит от потенциала электрода, то есть соответствует скорости i -ой стадии в анодном направлении.

При классическом подходе составляется система дифференциальных уравнений, полностью описывающая кинетические процессы. Вывод уравнений материального баланса приведен в работе [9]. В соответствии с гипотезой о линейности импедансного метода исходная система нелинейных уравнений (материальный баланс) линеаризуется путем разложения каждого члена уравнений в ряд Тейлора с отбрасыванием всех членов разложения кроме линейного. Далее используем преобразование Лапласа. Необходимо найти конечное решение этой системы уравнений, которое дало бы в явном аналитическом виде зависимость вещественной и мнимой составляющих импеданса от частоты. На основе работы [10] находим выражение для адмиттанса кинетики в виде дробно-рационального выражения:

$$Z = R_s + \frac{1}{pq_e + Y_k} \quad (2)$$

$$Y_k = i_0 + \frac{E_2 p^2 + E_4 p + E_6}{p^3 + T_2 p^2 + T_4 p + T_6} \quad (3)$$

где Z – импеданс системы, R_s – омическое сопротивление раствора, $p = i\omega$, ω – угловая частота, рад/с, q_e – производная заряда по потенциалу при постоянной адсорбции, что по определению является емкостью, Y_k – адмиттанс кинетики или передаточная функция, Ом⁻¹·см⁻¹) i_0 – величина адмиттанса при бесконечно большой частоте, Ом⁻¹·см⁻¹,

$E_{2,4,6}$ – коэффициенты знаменателя передаточной функции, $T_{2,4,6}$ – коэффициенты числителя передаточной функции, i – мнимая единица. Используя адмиттанс кинетики в виде дробно-рационального выражения, получим следующую систему уравнений (процесс вывода системы уравнений представлен в работе [8]):

$$\begin{cases} E_2 = F(w_i, b_j) \\ E_4 = F(w_i, b_i) \\ E_6 = F(w_i, b_i) \\ i_0 = F(w_i, b_i) \\ T_2 = F(w_i, b_i) \\ T_4 = F(w_i, b_i) \\ T_6 = F(w_i, b_i) \\ i_a = F(w_i, b_i) \end{cases}$$

где w_i – константы скорости i -ой стадии после линеаризации ($w_i = k_i^0 e^{n_i b_i E} / G_{max}$), G_{max} – максимальная концентрация данной формы адсорбента ($G_{max} = 2 \cdot 10^{-9} \text{ г} \cdot \text{см}^{-2}$), i_a – стационарный ток (A), т.е. скорость реакции при данном потенциале.

Полученная система уравнений состоит из 8 уравнений и 16 неизвестных. Данная система отно-

сится к недоопределенному типу. Для решения использовался генетический алгоритм [11–12].

Метод расчета

Опишем алгоритм решения обратной задачи.

Имеются экспериментальные данные в следующем виде: значение Фарадеевского адмиттанса эквивалентной схемы для набора напряжений [9] (обозначим Y_j^{exp} , где j – номер эксперимента).

Обратная задача решалась генетическим алгоритмом с 16-ю оптимизируемыми параметрами: k_i^0 и b_i , где $i = 1, 2, \dots, 8$. Решение задачи было реализовано в Octave (<https://www.gnu.org/software/octave/>), свободной системе для математических вычислений, использующей совместимый с MATLAB язык высокого уровня. Размер популяции для генетического алгоритма – 1000 особей. Ограничения на кинетические параметры согласно физико-химическим представлениям задавались в виде:

$$0 < b_i < 40, k_i^0 > 0, \text{ где } i = 1, 2, \dots, 8.$$

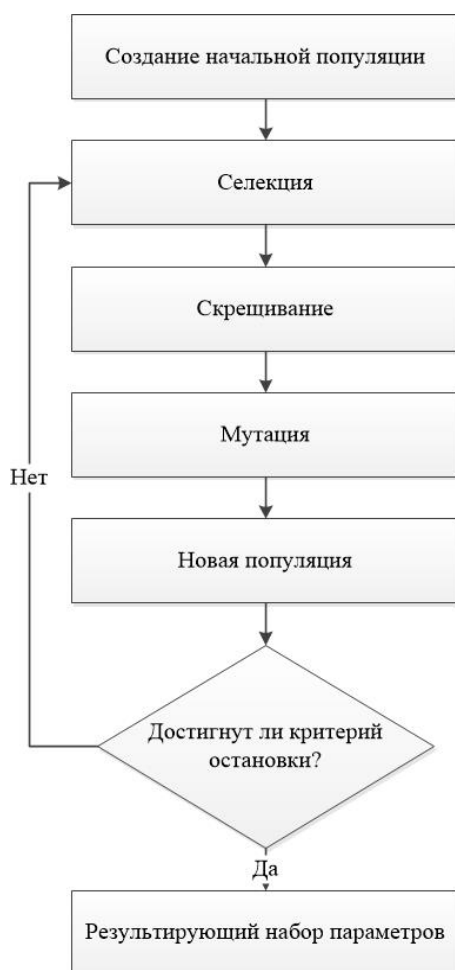


Рис. 2. Схема работы генетического алгоритма.

Алгоритм состоит из нескольких шагов (рис. 2):

Первый шаг, формирование начальной популяции, т.е. случайного начального набора параметров, отвечающих заданным ограничениям.

Следующий шаг – селекция, отвечающий за выбор направления развития популяций. На данном этапе из всей популяции выбирается некая ее часть, которая будет использоваться в дальнейшем.

Скрещивание – этап, на котором происходит образование новых решений в популяции, прошедшей через отбор, для восстановления численности. Особенность в том, что при использовании оператора скрещивания берутся два или более существующих решения в популяции, и, по некоторому выбранному закону, соединяются в новом решении, которое остается в популяции.

Мутация – этап, в котором в некоторых решениях (из популяции) происходят случайные изменения в генах. Этот процесс способствует увеличению разнообразия в популяции.

Оценка решений и остановка алгоритма. Когда решение достигает заданной точности, т.е. найденный набор параметров удовлетворяет экспериментальным данным, происходит остановка алгоритма.

Генетический алгоритм минимизирует функцию приспособленности. Значением данной функции с входными параметрами k_i^0 и b_i ($i = 1, 2, \dots, 8$) является критерий отклонения значения функции экспериментального адмиттанса кинетики и опытного. В качестве данного критерия использовалось среднее относительное отклонения расчетного адмиттанса кинетики и опытного:

$$F = \frac{\sum_{j=1}^N \left| \frac{Y_j^{exp} - Y_j^{calc}}{Y_j^{exp}} \right|}{N} \rightarrow \min, \quad (4)$$

где N – количество экспериментов с различным потенциалом электрода, Y_j^{exp} – экспериментально полученные значения адмиттанса, Y_j^{calc} – рассчитанный адмиттанс кинетики по (3) с использованием подобранных k_i^0 и b_i ($i = 1, 2, \dots, 8$).

Результаты и их обсуждение

Экспериментальные исследования проводились с помощью метода электрохимической импедансной спектроскопии. Это подход исследования двойного электрического слоя, механизма и кинетики процессов на границе электрод-электролит.

Для рассматриваемого процесса растворения железа в сульфатном растворе (pH 5.5) получены следующие значения кинетических параметров (табл. 1).

Одним из способов проверки на адекватность модели является сравнение рассчитанных и экспериментальных характеристических частот. Если предположить, что в процессе изменения количества одного из адсорбатов величина остальных не изменяется, можно получить значения характеристических частот:

$$\begin{cases} w_1^{xap} = \omega_1 + \omega_2 + \omega_3 + \omega_6 \\ w_2^{xap} = \omega_4 \\ w_3^{xap} = \omega_7 \end{cases}$$

Сравнение полученных экспериментальных характеристических частот с рассчитанными представлено в табл. 2. Из табл. 2 следует, что значения характеристических частот в целом удовлетворяют эксперименту.

Таблица 1

Значения тафелевских коэффициентов b_i и констант скорости элементарных стадий k_i процесса анодного растворения железа в кислом сульфатном растворе (pH 5.5)

Номер стадии	$b_i, В^{-1}$	$k_i^0, 1/сек$
1	36.38	51582.1
2	14.25	1493.7
31	33.6	367.81
32	4.81	0.25
4	30.71	41090.1
51	19.61	46.021
52	14.68	0.893
6	22.2	100900

Таблица 2

Рассчитанные и экспериментальные характеристические частоты $E = -0.1926$

Частота	Эксперимент	Расчет
w_1^{xap}	135.01	148.24
w_2^{xap}	14.07	14.34
w_3^{xap}	0.944	0.921

На рис. 3 показаны импедансные спектры, рассчитанные с использованием кинетических характеристик элементарных стадий табл. 1. Из анализа данных табл. 2 и рис. 3 следует, что найденные кинетические параметры удовлетворительно описывают поведение импеданса системы. Однако, по результатам моделирования импеданса в промежутке $E \in [-0.18, -0.2]$ можно сделать вывод, что при использовании генетического алгоритма в качестве фитнес-функции, необходимо брать уравнение связанное с импедансным спектром, а не только разностью значений передаточной функции (см. (4)).

Выводы

Разработан алгоритм и вычислительный модуль для модели растворения железного электрода. На его основе рассчитаны кинетические параметры реакции анодного растворения железа в сульфатном растворе. Корректность вычисленных параметров подтверждается совпадением экспериментальных и расчетных частот. Разработанный модуль встроен в ИВАС «КорОценка» как один из инструментов комплексного анализа коррозионных процессов.

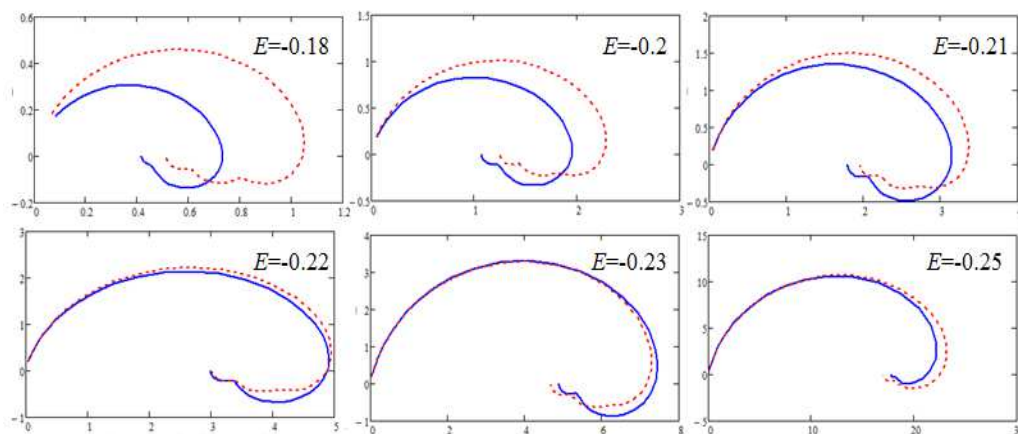


Рис. 3. Импедансный спектр железного электрода в сульфатном растворе ($pH\ 5.5$). Синей сплошной линией обозначен рассчитанный импедансный спектр, красной прерывистой линией обозначен опытный импедансный спектр на основе экспериментальных данных (значений напряжения для каждого графика в правом верхнем углу)

ЛИТЕРАТУРА

- Dong B., Fang G., Liu Yu., Dong P., Zhang J., Xing F., Hong Sh. // *Cement and Concrete Research*. 2017. V. 100. P. 311–321.
- Weisner M., Ihlemann J., Muller H. H., Lankenau E., Huttmann G. // *Review of Scientific Instruments*. 2010. V. 81. №3. 033705.
- Котенев В. А. // *Защита металлов*. 2001. Т. 37. №6. С. 565–577.
- Еникеев М. Р., Губайдуллин И. М., Малеева М. А. // *Системы и средства информатики*. 2017. Т. 27. №3. С. 155–170.
- Еникеев М. Р., Малеева М. А., Губайдуллин И. М., Коледина К. Ф. Система оценивания поверхности коррозионной трещины // *Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ №2016614234*. Дата гос. регистрации в Реестре программ для ЭВМ 19 апреля 2016 г.
- Enikeev M. R., Gubaydullin I. M. // *Proceedings of the 1st Russian Conference on Supercomputing*. Moscow, Russia, September 28–29, 2015. *CEUR Workshop Proceedings*. Vol. 1482. P. 595–600.
- Еникеев М. Р., Малеева М. А., Губайдуллин И. М. // *Системы управления и информационные технологии*. 2015. №1.1(59). С. 198–204.
- Стойнов З. Б., Графов Б. М., Савова-Стойнова Б. С. и др. *Электрохимический импеданс*. М.: Наука, 1991. 336 с.
- Елкин В. В., Малеева М. А., Маршаков А. И. // *Коррозия: материалы, защита*. 2007. №7. С. 42–48.
- Keddam M., Mattos O. R., Takenouti H. // *J. Electrochem. Soc.* 1981. V. 128. №2. P. 257–266.
- Еникеева Л. В. // *Вестник Башкирского университета*. 2017. Т. 22. №2. С. 386–390.
- Еникеева Л. В., Каримова Э. Р., Губайдуллин И. М., Еникеев М. Р. Программа для решения обратной задачи химической кинетики с использованием островной модели генетического алгоритма // *Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ №20186619408*. Дата гос. регистрации в Реестре программ для ЭВМ 6 августа 2018 г.

Поступила в редакцию 03.09.2018 г.

COMPREHENSIVE APPROACH TO ANALYSIS OF CORROSIVE REACTION KINETICS ON THE SURFACE OF IRON

© M. R. Enikeev¹, I. M. Gubaydullin^{2,3}, L. V. Enikeeva^{3*},
A. R. Enikeev¹, M. A. Maleeva⁴

¹"GazpromNeft" NTC

75 Moika River Embankment, 190000 Saint Petersburg, Russia.

²Institute of Petrochemistry and Catalysis, Ufa Federal Research Center of RAS
141 Oktyabrya Avenue, 450075 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia.

³Ufa State Petroleum Technological University
1 Kosmonavtov Street, 450062 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia.

⁴A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, RAS
31 Leninsky Avenue, 119071 Moscow, Russia.

Phone: +7 (347) 243 11 35.

*Email: leniza.enikeeva@yandex.ru

This work is focused on development of an integrated approach to assessment and forecasting of corrosion. The approach has been implemented for data processing of iron dissolution in sulfate citrated buffer. The authors of the article developed algorithm and computation module for the model of iron electrode dissolution. Kinetic parameters for the anodic dissolution of iron reaction in sulfate solution were calculated. A correctness of calculated parameters was confirmed by matching of experimental and calculated frequencies. The developed module was integrated into information-computation analytical system "KorOcenka" as one of the tools for comprehensive approach of corrosion analysis. Experimental studies were conducted with the use of the method of electrochemical impedance spectroscopy. The method was applied study electric double layer, as well as mechanisms and kinetics of the processes taking place along the border between the electrode and the electrolyte. The results of the work can be used in analyzing kinetics of dissolution of iron in acid media.

Keywords: corrosion of metals, kinetic model, inverse problem of chemical kinetics, impedance studies, information-analytical system.

Published in Russian. Do not hesitate to contact us at bulletin_bsu@mail.ru if you need translation of the article.

REFERENCES

1. Dong B., Fang G., Liu Yu., Dong P., Zhang J., Xing F., Hong Sh. Cement and Concrete Research. 2017. Vol. 100. Pp. 311–321.
2. Weisner M., Ihlemann J., Muller H. H., Lankenau E., Huttmann G. Review of Scientific Instruments. 2010. Vol. 81. No. 3. 033705.
3. Kotenev V. A. Zashchita metallov. 2001. Vol. 37. No. 6. Pp. 565–577.
4. Enikeev M. R., Gubaidullin I. M., Maleeva M. A. Sistemy i sredstva informatiki. 2017. Vol. 27. No. 3. Pp. 155–170.
5. Enikeev M. R., Maleeva M. A., Gubaidullin I. M., Koledina K. F. Svidetel'stvo o gosudarstvennoi registratsii programmy dlya EVM No. 2016614234. Data gos. registratsii v Reestre programm dlya EVM 19 aprelya 2016 g.
6. Enikeev M. R., Gubaidullin I. M. Proceedings of the 1st Russian Conference on Supercomputing. Moscow, Russia, September 28–29, 2015. CEUR Workshop Proceedings. Vol. 1482. Pp. 595–600.
7. Enikeev M. R., Maleeva M. A., Gubaidullin I. M. Sistemy upravleniya i informatsionnye tekhnologii. 2015. No. 1.1(59). Pp. 198–204.
8. Stoinov Z. B., Grafov B. M., Savova-Stoinova B. S. i dr. Elektrokhimicheskii impedans [Electrochemical impedance]. Moscow: Nauka, 1991.
9. Elkin V. V., Maleeva M. A., Marshakov A. I. Korroziya: materialy, zashchita. 2007. No. 7. Pp. 42–48.
10. Keddham M., Mattos O. R., Takenouti H. J. Electrochem. Soc. 1981. Vol. 128. No. 2. Pp. 257–266.
11. Enikeeva L. V. Vestnik Bashkirskego universiteta. 2017. Vol. 22. No. 2. Pp. 386–390.
12. Enikeeva L. V., Karimova E. R., Gubaidullin I. M., Enikeev M. R. Svidetel'stvo o gosudarstvennoi registratsii programmy dlya EVM No. 20186619408. Data gos. registratsii v Reestre programm dlya EVM 6 avgusta 2018 g.

Received 03.09.2018.