

МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЯ ЭЛЕКТРОДНЫХ ПОТЕНЦИАЛОВ ПРИ ПОТЕНЦИОДИНАМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЯХ ВЫСОКОСКОРОСТНОГО АНОДНОГО РАСТВОРЕНИЯ

*Уфимский государственный авиационный технический университет,
ул. К. Маркса, 12, г. Уфа, Россия*

Основным методом исследования кинетики электрохимических реакций является анализ поляризационных кривых, передающих связь между потенциалом исследуемого электрода и плотностью тока. При измерении электродных потенциалов в условиях поляризации токами высокой плотности (10–100 А/см²) сложно обеспечить достаточную точность измерения из-за падения напряжения в столбе электролита между исследуемым электродом (ИЭ) и электродом сравнения (ЭС).

Как правило, для уменьшения погрешности измерения потенциала применяют капилляр, соединенный с ЭС, который подводится на минимальное расстояние к ИЭ [1]. Однако при данном методе измерения возникают следующие погрешности:

- капилляр может экранировать поверхность исследуемого электрода;
- в течение эксперимента происходит изменение расстояния между капилляром и исследуемым электродом вследствие анодного растворения сплава.

При высоких плотностях тока невозможно исключить эти погрешности традиционными методами компенсации омической составляющей (например, путем измерения до эксперимента сопротивления столба электролита между капилляром и исследуемым электродом), так как омическая составляющая изменяется в течение эксперимента вследствие анодного растворения сплава; повышение скорости развертки потенциала (уменьшение растворения металла в течение эксперимента) позволит снизить погрешность, однако поляризационные кривые будут получаться в нестационарных условиях, что затруднит их корректную интерпретацию. Условия, в которых определяется сопротивление столба электролита между капилляром и исследуемым электродом, не соответствуют условиям эксперимента: вследствие конечной скорости транспортировки ионов электропроводность электролита в непосредственной близости от исследуемого электрода отличается от электропроводности исходного раствора [2].

Для повышения точности измерения электродного потенциала при получении поляризационной кривой усовершенствована методика компенсации омической составляющей потенциала и модернизирована стандартная установка для проведения экспериментов (рис. 1).

Поляризационная потенциодинамическая кривая получалась по методике, согласно которой на электрохимическую ячейку подается напряжение от потенциостата ПИ-50-1, обеспечивающего заданное программатором ПР-8 значение потенциала $\varphi(t, j)$.

Для компенсации омической составляющей во время получения поляризационной кривой (100 мкс) кратковременно прерывали ток (рис. 2) и измеряли значение потенциала методом разрыва электрической цепи тока за время $\sim 10^{-8}$ с (рис. 3) по методике [3] относительно дополнительного твердотельного платинового электрода сравнения ЭС2. Перед каждым измерением потенциал ЭС2 контролировался стандартным хлорсеребряным ЭС1 (см. рис. 1).

Получение поляризационной кривой только методом разрыва цепи ограничено тем, что данный метод позволяет иметь отдельные точки кривой (рис. 4, кривая А) и таким образом не позволяет получить поляризационную кривую целиком со всеми ее характерными особенностями и признаками физико-химических процессов (рис. 4, кривая В).

В качестве регистрирующей аппаратуры при практической реализации методики использовались два высокоскоростных цифровых осциллографа модели НР 54810 (см. рис. 1), один из которых (осциллограф 1) фиксировал медленный процесс относительно хлорсеребряного ЭС2, а другой (осциллограф 2) – момент разрыва цепи тока относительно ЭС2 и позволял получать данные для компенсации омической составляющей.

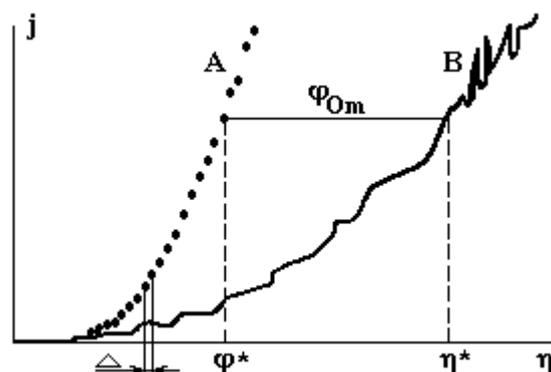


Рис. 4. Поляризационные кривые, снятые относительно ЭС1 (B) и ЭС2 (A)

Последовательность действий для получения поляризационных кривых состояла в следующем:

1. Осциллограммы сигналов с потенциостата, записанные в виде файла в стандартном формате “csv”, обрабатывались в пакете Excel, где зависимость $\varphi(t)$ аппроксимировалась линейной функцией; зависимость $j(t)$ фильтровалась для уменьшения высокочастотных помех.

2. Осциллограммы с ЭС2, полученные в моменты разрыва электрической цепи тока, обрабатывались следующим образом: кривая спада потенциала после разрыва цепи экстраполировалась методом наименьших квадратов на линию разрыва цепи; значение потенциала определялось в момент достижения нулевого значения тока; полученное значение пересчитывалось относительно потенциала хлорсеребряного ЭС.

3. Строилась поляризационная кривая: производилась компенсация омической составляющей с учетом данных, полученных в пункте 2; шкала тока пересчитывалась в шкалу плотностей тока; значения потенциалов пересчитывались в стандартную водородную шкалу потенциалов.

Описанная методика апробирована при получении поляризационных потенциодинамических кривых для WC-Co твердых сплавов в нитратных и хлоридных электролитах при высоких плотностях тока.

ЛИТЕРАТУРА

1. Давыдов А.Д. Об измерении потенциалов при исследовании процессов электрохимического растворения металлов с высокими плотностями тока // Электронная обработка материалов. 1975. № 5. С. 19 – 24.
2. Антропов Л.И. Теоретическая электрохимия: Учебник для химико-технологических специальностей вузов. М., 1975.
3. Идрисов Т.Р., Зайцев А.Н., Амирханова Н.А. Исследование электродных потенциалов в нестационарных условиях при электрохимической обработке // Электронная обработка материалов. 2001. № 1. С. 4 – 8.

Поступила 06.09.04

Summary

The technique for obtaining of potentiodynamic polarization curves under conditions of high current density is considered. Installation block-scheme and its technical characteristics are presented. Measurement error caused by ohmic voltage drop between reference electrode and anode was reduced using rapid (less than 10 ns) electric circuit break in a standard method.