



УДК 620.193

## Температурная и концентрационная (по $H^+$ ) зависимости диффузии водорода через стальную мембрану в хлоридных растворах

Вигдорович В.И., Алексашина Е.В.

*Тамбовский государственный технический университет, Тамбов*

### Аннотация

Изучена температурная зависимость потока диффузии водорода через стальную мембрану из кислых хлоридных растворов с постоянной ионной силой и концентрацией ионов водорода ( $5 \cdot 10^{-3} - 0,9$ ) моль/л в широком температурном интервале при компромиссном потенциале. Оценена доля адсорбированного водорода, удаляемая абсорбцией в металл как функция температуры и кислотности среды

**Ключевые слова:** мембрана, углеродистая сталь, кинетика, адсорбция, абсорбция, диффузия, водород, концентрация, потенциал коррозии.

Dependence of hydrogen diffusion flux through the steel membrane on temperature ( $20 - 80^\circ$ ) has been studied in the aqueous chloride solutions at the corrosion potential. The influence of temperature and medium acidity on the portion of hydrogen absorbed with the metal has been estimated.

### Введение

Соотношение скоростей реакции выделения водорода (РВВ,  $i_K$ ) и его диффузии в твердую фазу ( $i_H$ ) удобно выражать посредством коэффициента

$$\rho = i_H / i_K,$$

граничные условия которого, на первый взгляд, очевидны [1]:

1.  $\rho = 0$ , когда удаление  $N_{адс}$  – продукта реакции Фольмера



обусловлено исключительно последней стадией РВВ, протекающей по уравнению Гейровского



или Тафеля



независимо от того, какая из реакций (1), (2) или (3) является замедленной.

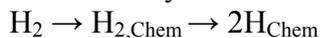
2.  $\rho = 1$  – теоретически возможный случай, когда весь  $N_{адс}$  переходит в твердую фазу ( $N_{абс}$ )



3.  $0 < \rho < 1$  – наиболее часто реализуемый вариант.

4.  $\rho > 1$ . Это соотношение, в принципе, возможно, если параллельно протекает процесс образования  $H_{\text{адс}}$ , идущий без переноса заряда через границу раздела фаз. На подобные маршруты, в частности, указывается в [1–5].

Согласно [2], подпотенциальный  $H_{\text{адс}}$  (по терминологии авторов) появляется на поверхности Pt, Pd, Ir, Rh при потенциалах ( $E$ ) более положительных, чем  $E$  равновесного водородного электрода. Его свойства, по [2], практически идентичны  $H_{\text{Chem}}$  – продукту хемосорбции  $H_2$  из газовой фазы на каталитически активных металлах с последующей деструкцией по H-связи:



Другим маршрутом посадки  $H_{\text{адс}}$  без переноса заряда через границу раздела фаз является деструкция, в частности, на Fe, хемосорбированных молекул растворителя [3 – 5].

Величина  $\rho$  на железной мембране в водных сульфатных средах систематически снижается с ростом катодной поляризации ее входной стороны (BC) [6]. Подобная картина наблюдается в этиленгликолевых, и этанольных растворах HCl [7–9], в том числе и содержащих стимуляторы наводороживания ( $C_5H_5N$ ,  $NaSO_4^{2-}$ ,  $(NH_2)_2CS$ ) при различной концентрации воды (0,1 – 90 мас. %). В ряде случаев зависимость  $i_H = f(E_K)$  проходит через максимум [7,8], где  $E_K$  – потенциал электрода в условиях сдвига BC мембраны в катодную область. В целом, характер функции  $i_H = f(E_K)$  не зависит от природы сольватной формы разряжающегося протона ( $H_3O^+$ ,  $C_2H_4(OH)_2H^+$ ,  $C_2H_5OH_2^+$ ), молекул растворителя, сольватирующих поверхность металла ( $H_2O$ ,  $C_2H_4(OH)_2$ ,  $C_2H_5OH$ ), анионов кислоты ( $SO_4^{2-}$ ,  $Cl^-$ ).

Наблюдается систематическое снижение  $\rho$  при катодной поляризации стальной мембраны с ростом концентрации восстанавливаемых доноров протонов ( $E_{\text{кат}} = \text{const}$ ). Качественный характер такой зависимости не определяется природой и составом смешанного растворителя [7, 8]. Указанный эффект интерпретирован посредством надповерхностной  $H_{\text{адс}}^r$  и подповерхностной  $H_{\text{адс}}^s$  форм адсорбированного водорода [10,11] и зависимости константы равновесия



от статистической суммы состояния системы [10]. Наличие различных форм адсорбированного водорода на металлах отмечается рядом авторов и обобщено в [12]. Однако до сих пор отсутствуют данные о характере связи диффузии водорода через стальную мембрану со скоростью ее коррозии. Неизвестна и зависимость  $\rho = f(C_{H^+})$  при  $E_{\text{кор}}$ .

Целью настоящей работы явилось изучение связи потока диффузии водорода через стальную мембрану ( $i_H$ ) с ее коррозией в тех же условиях и характера зависимости  $\rho = f(C_{H^+})$  при  $E_{\text{кор}}$  в широком интервале температур, когда с существенной скоростью ( $i_a$ ) протекает ионизация металла,  $i_a = i_K$  ( $i_K$  – скорость реакции выделения водорода (РВВ)) и значительную роль могут играть промежуточные продукты стадийной ионизации.

## Методика эксперимента

Величину  $i_K$  оценивали из скорости коррозии углеродистой стали Ст3 при компромиссном потенциале и сопоставляли с  $i_H$ , полученным по методике [13,14] в средах, не содержащих окислителя.

Исследования проведены в водных солянокислых растворах с постоянной ионной силой  $\mu$  и составом электролита  $x \text{ M HCl} + (1-x) \text{ M LiCl}$ , полученных насыщением бидистиллированной воды сухим хлористым водородом, образующимся при взаимодействии  $\text{NaCl}$  с  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (конц), с последующим титрованием щелочью в присутствии фенолфталеина. Затем раствор доводили бидистиллятом до заданной концентрации кислоты. Для поддержания постоянства  $\mu$  использован  $\text{LiCl}$  квалификации «ч.д.а.», обезвоженный при  $105 - 110^\circ\text{C}$ . Коррозионные испытания (2ч., водородная атмосфера, создаваемая барботажом электролитического  $\text{H}_2$ ) проведены в ячейках с рубашками из стекла «Пирекс». Скорость коррозии образцов ( $20 \times 15 \times 3 \text{ мм}$ ) стали Ст3 (с составом, масс. %: С – 0,20; Mn – 0,50; Si – 0,15; P – 0,04; S – 0,05; Cr – 0,30; Ni – 0,20; Cu – 0,20; остальное – Fe) оценивали из данных гравиметрических измерений (точность взвешивания –  $5 \cdot 10^{-5} \text{ г}$ , термостатирования во всех экспериментах –  $\pm 1^\circ\text{C}$  (интервал температур –  $20 \dots 80^\circ\text{C}$ )) и пересчитывали в электрические единицы с учетом электро-химического эквивалента Fe (II), равного  $1,042 \text{ г/А}\cdot\text{ч}$ .

Поляризационные измерения (потенциостат П5827м) проведены на железе «Армко», с рабочей поверхностью  $1 \text{ см}^2$ , вмонтированном в оправку из эпоксидной смолы в трехэлектродной ячейке (водородная атмосфера) из стекла «Пирекс» с разделенным шлифом анодным и катодным пространствами. Вспомогательный электрод – гладкая Pt, сравнения – насыщенный хлоридсеребряный или равновесный водородный в том же растворе.

Скорость диффузии водорода через вертикальную стальную (Ст3) мембрану постоянной толщины (300 мкм) и площадью входной стороны  $3,63 \text{ см}^2$  оценивали в двухкамерной ячейке типа ячейки Деванатхана (стекло «Пирекс») с рубашкой (воздушная атмосфера). Статистическая обработка экспериментальных данных проведена по методике малых выборок [15] с доверительной вероятностью 0,95 и константой Стьюдента ( $\tau_\alpha$ ), равной 2,201. Энергию активации процессов рассчитывали с использованием уравнения Аррениуса в координатах  $\ln A = f(1/T)$  [16], где A – экспериментально оцениваемый параметр.

### Экспериментальные результаты

Катодная реакция выделения водорода при  $20^\circ\text{C}$  протекает на исследуемой стали с кинетическими параметрами  $(\partial E / \partial \lg i_K)$ ,  $(\partial E / \partial \lg C_{\text{H}^+})_{C_i, i_K}$  и  $(\partial \lg i_K / \partial \lg C_{\text{H}^+})_E$ , равными соответственно 0,1 В, 0,07 В и 0,8 (насыщенный хлоридсеребряный электрод сравнения) и  $(\partial \eta_H / \partial \lg i_K)_{C_i}$ ,  $(\partial \eta_H / \partial \lg C_{\text{H}^+})_{C_i, i_K}$  и  $(\partial \lg i_K / \partial \lg C_{\text{H}^+})_{\eta_H} - 0,1 \text{ В}$ , 0,035 В и 0 (измерения относительно равновесного водородного электрода в том же растворе,  $i_K$  – скорость РВВ). Следовательно, РВВ в изученных условиях, по крайней мере при  $20^\circ\text{C}$ , протекает по механизму разряд – рекомбинация (реакции (1),(3)) с первой замедленной стадией.

В полулогарифмических координатах скорость коррозии ( $i_{\text{кор}}$ ) углеродистой стали, протекающей исключительно за счет водородной деполяризации, линейно повышается с ростом температуры (рис. 1).

В области малых концентраций  $\text{H}_3\text{O}^+$  величина  $(\partial \lg i_{\text{кор}} / \partial T)$  слабо зависит от  $C_{\text{H}^+}$ , составляя  $0,026 \pm 0,002 \text{ A}/(\text{M}^2 \cdot ^\circ\text{C})$  и увеличивается до  $0,077 \pm 0,006$  с ростом кислотности.

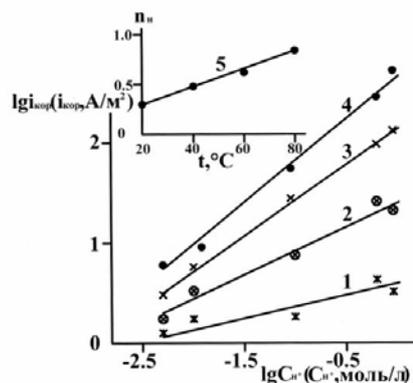


Рис. 1. Зависимость скорости коррозии стали Ст3 от кислотности раствора (1 – 4) и порядка процесса по концентрации ионов водорода (5) от температуры  $t, ^\circ\text{C}$ : 1 – 20; 2 – 40; 3 – 60; 4 – 80. 5 –  $5 \cdot 10^{-3}$  –  $9 \cdot 10^{-1}$  моль/л. Водородная атмосфера. Здесь и далее постоянная ионная сила, равная 1

Соответственно возрастает и эффективная энергия активации коррозии с 4 – 5 до 12 – 13 кДж/моль (таблица), остающаяся, однако, по абсолютной величине в пределах, указывающих, что во всей изученной области  $C_{\text{H}^+}$  наблюдается, видимо, диффузионный контроль процесса. Имеется в виду энергия активации интегрального процесса коррозии с несколькими сопряженными реакциями в предположении, что одна из них (катодная, либо анодная) является лимитирующей, хотя в идеале подобный подход справедлив лишь по отношению к одной конкретной стадии. Однако, в ряде случаев использование подобной кажущейся энергии активации позволяет глубже понять особенности процесса.

Таблица. Зависимость кажущейся энергии активации ( $E_a$ ) коррозии углеродистой стали в водных растворах  $\text{HCl}$  от  $C_{\text{H}^+}$  ( $\mu = 1$ ) в температурном интервале 20 – 80°C.

$C_{\text{HCl}}$ , моль/л	0,005	0,01	0,1	0,5	0,9
$E_a$ , кДж/моль	4	5	12	13	13

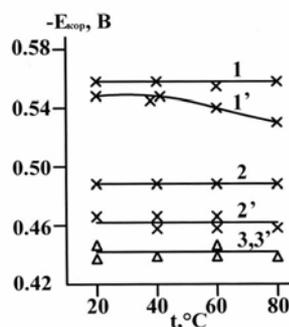


Рис. 2. Зависимость потенциала коррозии углеродистой стали от температуры сразу после погружения в раствор (1 – 3) и после 2-х часовой выдержки в нем (1' – 3').  $C_{\text{H}^+}$ , моль/л: 1, 1' –  $5 \cdot 10^{-3}$ ; 2, 2' –  $10^{-2}$ ; 3, 3' –  $10^{-1}$ . Водородная атмосфера

Подобный подход к оценке  $E_a$  допустим, так как  $E_{кор}$  практически не зависит от  $C_{H^+}$  (рис. 2).

Поток диффузии водорода через стальную мембрану при потенциале коррозии ее входной стороны возрастает с повышением температуры растворов (рис. 3,  $C_{HCl} = const$ ).

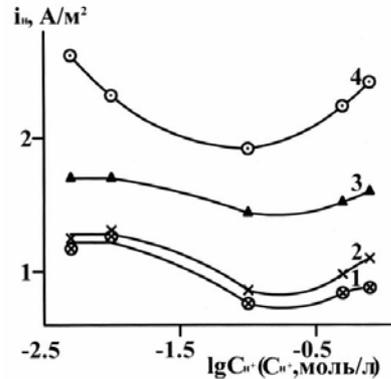


Рис. 3. Зависимость потока диффузии водорода через стальную мембрану при потенциале коррозии ее входной стороны от температуры.  $C_{H^+}$ , моль/л: 1 –  $5 \cdot 10^{-3}$ ; 2 –  $10^{-2}$ ; 3 –  $10^{-1}$ ; 4 –  $5 \cdot 10^{-1}$ ; 5 –  $9 \cdot 10^{-1}$ . Атмосфера – воздух

Зависимость  $i_n$  от концентрации носителей кислотных свойств носит гораздо более сложный характер (рис. 4). В интервале  $20 - 60^\circ C$  при низкой кислотности ( $5 \cdot 10^{-3} - 10^{-2}$  моль/л  $H^+$ ) в пределах ошибки эксперимента концентрационный эффект отсутствует (рис. 4, кривые 1 – 3). Затем, с ростом кислотности, в координатах  $i_n$ ,  $lg C_{H^+}$  функция проходит через минимум, положение которого не зависит от температуры.

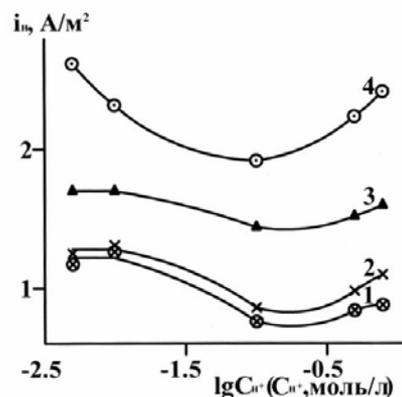


Рис. 4. Зависимость потока диффузии водорода через стальную мембрану при  $E_{кор}$  ее входной стороны от концентрации ионов водорода.  $t$ ,  $^\circ C$ : 1 – 20; 2 – 40; 3 – 60; 4 – 80

Величина  $\rho$ ,  $a$ , следовательно, и доля  $N_{адс}$ , удаленная за счет абсорбции его металлом, уменьшается с ростом температуры (рис. 5) и в интервале  $60 - 80^\circ C$  приближается к нулю ( $C_{H^+} \geq 0,1$  моль/л). Влияние повышения температуры следует оценивать двояко:

– в роли фактора, ингибирующего наводороживание, если исходить из сопоставления скоростей посадки атомарного водорода на поверхность входной

стороны мембраны по реакции Фольмера (1) и его удаления посредством твердофазной диффузии;

– как стимулирующий фактор, если учитывать возрастание абсолютной величины  $i_H$ .

Одновременно коэффициент  $\rho$  существенно возрастает по мере снижения кислотности среды (рис. 5).

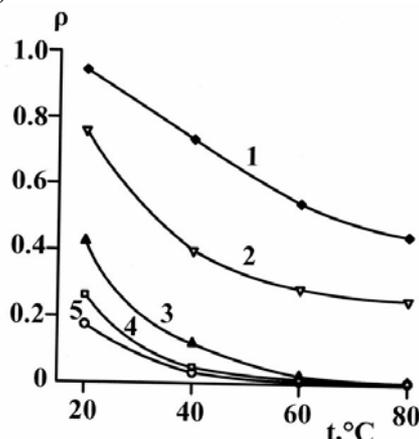


Рис.5

Рис. 5. Зависимость коэффициента  $\rho$  от температуры и концентрации HCl в водных растворах с составом электролита  $x$  М HCl +  $(1-x)$  М LiCl при потенциале коррозии входной стороны стальной мембраны.  $C_{H^+}$ , моль/л: 1 –  $5 \cdot 10^{-3}$ ; 2 –  $10^{-2}$ ; 3 –  $10^{-1}$ ; 4 –  $5 \cdot 10^{-1}$ ; 5 –  $9 \cdot 10^{-1}$ .

Продолжительность эксперимента – 2 часа, атмосфера – воздух

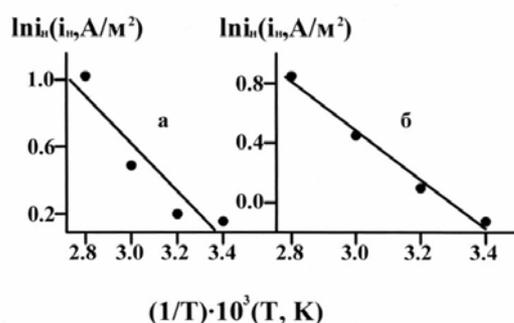


Рис. 6. Связь скорости диффузии водорода через стальную мембрану при  $E_{кор}$  с обратной температурой в водных растворах HCl.  $C_{H^+}$ , моль/л: а –  $5 \cdot 10^{-3}$ ; б –  $9 \cdot 10^{-1}$

Этот эффект наиболее сильно выражен в растворах HCl с наименьшей кислотностью (рис. 3,  $5 \cdot 10^{-3}$  –  $10^{-2}$  моль/л  $H^+$ ). Причем, если при  $20^\circ C$  концентрационный эффект изменения величины  $\rho$  наблюдается во всем изученном интервале концентраций HCl, а его значение приближается к 1 ( $5 \cdot 10^{-3}$  моль/л  $H^+$ ), то с ростом температуры ( $t \geq 60^\circ C$ ) – он практически отсутствует ( $\rho \rightarrow 0$ ). Таким образом, в условиях катодной поляризации входной стороны стальной мембраны [9] и при  $E_{кор}$  имеет место единая картина в водных, этиленгликолевых и этанольных растворах HCl. Этим исключается зависимость рассматриваемого эффекта от сольватной формы разряжающегося протона ( $H_3O^+$ ,  $C_2H_4(OH)_2H^+$  и  $C_2H_5OH_2^+$ ) и природы адсорбированных на поверхности ВС мембраны молекул растворителя. Ранее было показано, что его нельзя однозначно связать с потенциалом ВС и, следовательно, зарядом поверхности мембраны.

Зависимость величины  $i_H$  от температуры в Аррениусовских координатах [16] удовлетворительно описывается уравнением прямой линии при всех изученных  $C_{H^+}$ . В качестве примера приведены экспериментальные результаты в наименее ( $5 \cdot 10^{-3}$  моль/л  $H^+$ ) и наиболее (0,9 моль/л) кислых растворах (рис.6). Рассчитанные из них кажущейся энергии активации диффузии через мембрану [16] не зависят от  $C_{H^+}$  и составляют  $2,4 \pm 0,3$  кДж/моль, указывая на диффузионный контроль процесса.

### Обсуждение результатов

Зависимость  $i_{кор}$  и  $i_H$  от концентрации ионов водорода существенно различаются (рис. 1 и 4). Экспериментальные результаты, характеризующие связь  $i_{кор}$  с  $C_{H^+}$ , позволяют оценить кажущийся порядок скорости коррозии по ионам водорода. Его величина находится в пределах 0,3 – 0,8 (рис. 1, кривая 5) качественно коррелирует со значениями  $(\partial \lg i_K / \partial \lg C_{H^+})_E$  и  $(\partial \lg i_K / \partial \lg C_{H^+})_{\eta_H}$ . В первом приближении, коррозия стали в исследуемых условиях контролируется кинетикой реакции выделения водорода. Экспериментально наблюдаемые различия величин  $(\partial \lg i_{кор} / \partial \lg C_{H^+})_{E_{кор}}$  и  $(\partial \lg i_K / \partial \lg C_{H^+})_E$  объясняются следующим. В условиях абсорбции водорода, когда суммарный процесс при  $E_{кор}$  протекает по схеме (1), (4), происходит ассимиляция одного электрона (стадия (1)), что обуславливает возможность ионизации стали.

Рассмотрим некоторый теоретический случай с  $\rho = 1$ . Он предполагает, что стадиями (2) и (3) пренебрегают, а реакция (1) имеет место, т. е. реализуется ассимиляция электрона, а, следовательно, и ионизация металла, отдающего этот электрон. Но так как суммарно такой катодный процесс с  $\rho = 1$  протекает через последовательные стадии разряда (1) и абсорбции (4), целесообразно применительно к коррозии металла назвать его водородно-абсорбционной деполяризацией.

Таким образом, при  $0 < \rho < 1$  реально реализуются два параллельных процесса катодной деполяризации (в отсутствие других окислителей, кроме  $H_3O^+$ ):

- классическая водородная деполяризация со стадиями (1), (3), т.е. РВВ;
- водородно-абсорбционная деполяризация, протекающая по стадийно-му механизму (1), (4).

Вопросы, касающиеся второго вида катодной деполяризации: природа и возможная величина вклада в интегральную ассимиляцию электронов и его экспериментальное подтверждение, влияние ряда стимуляторов наводороживания стали (тиомочевина и мочевина) на этот процесс подробно рассмотрены в [17]. Скорости этих вполне самостоятельных видов катодной деполяризации по-разному зависят от  $C_{H^+}$  (изотермические условия), что и определяет отсутствие равенства

$$(\partial \lg i_{кор} / \partial \lg C_{H^+})_{E_{кор}} = (\partial \lg i_K / \partial \lg C_{H^+})_E$$

Так как вклад водородно-абсорбционной деполяризации снижается с ростом температуры (новые изотермические условия), то с ее повышением величины  $(\partial \lg i_{кор} / \partial \lg C_{H^+})_{E_{кор}}$  и  $(\partial \lg i_K / \partial \lg C_{H^+})_E$  сближаются (рис.5), что подтверждает предложенную интерпретацию. В пределе  $(\partial \lg i_K / \partial \lg C_{H^+})_E$  характеризует не интегральный порядок, а его величину в условиях протекания только РВВ (без

абсорбции водорода металлом). Тогда при катодном контроле коррозии величины  $(\partial \lg i_{кор} / \partial \lg C_{H^+})_{E_{кор}}$  и  $(\partial \lg i_K / \partial \lg C_{H^+})_E$  должны быть равны.

В первом приближении, представляется неожиданным увеличение кажущейся энергии активации коррозии в 2,5 – 3 раза с ростом  $C_{H^+}$  в интервале  $0,01 \leq C_{H^+} \leq 0,10$  моль/л (таблица), хотя в том и в другом случаях процесс контролируется диффузией. Дело в том, что в области малых объемных концентраций  $H^+$  ( $5 \cdot 10^{-3} - 10^{-2}$  моль/л) РВВ контролируется объемной диффузией их подвода, что было показано исследованиями с использованием вращающегося дискового электрода [7]. В растворах с  $C_{H^+} \geq 0,5$  моль/л этот процесс, видимо, контролируется латеральной диффузией  $H_{адс}$  [7], определяющей кинетику скоростьопределяющей стадии (3). Это, вероятно, и приводит к резкому возрастанию кажущейся энергии активации коррозии. Здесь нет противоречия с указанием ранее на то, что процесс, протекающий по маршруту (1), (3) лимитируется скоростью стадии (3). Это как раз и наблюдается в [7] именно в области повышенных  $C_{H^+}$  (0,1 – 0,99 моль/л).

Зависимость в координатах  $i_H, \lg C_{H^+}$  имеет экстремумы (рис. 4), которыми, в зависимости от температуры, являются как максимумы, так и минимумы (80°C). Это указывает на наличие, по крайней мере, двух противоположно действующих факторов, которыми не являются природа адсорбированных молекул растворителя, потенциал входной стороны стальной мембраны и сольватная форма разряжающегося протона [7].

Характер связи величин  $i_H$  (рис. 4) и  $\rho$  (рис. 5) с концентрацией ионов водорода, видимо, является следствием общих факторов. Ими является наличие различных форм адсорбированного водорода, в частности, надповерхностной  $H^r$  (raised) и подповерхностной  $H^s$  (subsurface) [10,11], на наличие которых указано выше. В [18] постулируется, что  $H^r$  – форма определяет протекание реакции (3), а  $H^s$  – стадии (4). Константа равновесия (5), выраженная через степени заполнения поверхности металла различными формами адсорбированного водорода  $\Theta_H^r$  и  $\Theta_H^s$ , определяется, как отмечалось ранее, статистической суммой состояний системы ССС [10]. Рассмотрим это понятие более подробно. В статистической механике Максвелла-Больцмана различимы лишь молекулы различных, но не одинаковых энергетических уровней. Обмен положением первых в фазовом пространстве дает новое микросостояние [19]. Пусть  $N_i$  – число частиц  $i$ -того энергетического уровня. Тогда  $N = \sum_i N_i$  и  $N = N_0 \sum_i \phi \exp(-e_i/kT)$ .

$$\text{Откуда } \sum_i \phi \exp(-e_i/kT) = N/N_0,$$

где  $e_i$  – энергия  $i$ -тых частиц, отсчитанная от нулевого уровня  $e_0$ .  $\phi = C_i/C_0$  – относительное число ячеек фазового пространства, соответствующее энергии  $e_i$  по сравнению с таковым для  $e_0$ .  $N_0$  – число частиц на низшем энергетическом уровне,  $k$  – константа Больцмана. Величина  $\sum_i \phi \exp(-e_i/kT)$ , обусловленная свойствами частиц рассматриваемого вещества и не связанная с его массой, представляет собой сумму статистических состояний системы. Она отражает многообразие энергетических состояний частиц системы и относительную вероятность этих состояний по сравнению с низшим энергетическим уровнем. Вопрос более подробно

рассмотрен в [20], а влияние различных факторов на характер связи  $i_H$  с потенциалом электрода, концентрацией и сольватной формой ионов водорода, природой растворителя – в [1].

Обозначим ССС через  $Z$ , приняв  $Z_1$  для исходного и  $Z_2$  – для состояния системы после возрастания числа адсорбированных атомов на единицу. Далее примем  $Z_3$  – ССС адсорбента в частном состоянии, когда определенный  $g$ - или  $s$ -центр достоверно занят атомом водорода,  $Z_4$  – если он же достоверно свободен

Согласно [10],

$$\gamma^i = q^i / p^H .$$

В свою очередь,

$$\begin{aligned} p^H &= Z_1 / Z_2 , \\ q^i &= Z_3 / Z_4 . \end{aligned}$$

Таким образом  $\gamma^i$  является функцией  $Z$ . Когда в соответствии с  $Z$   $\lg \gamma$  сравнительно мал [1, рис. 7], величина  $p$  также невелика, и, как показано расчетами в [10], она должна иметь тенденцию к повышению с ростом  $\lg \gamma$ . Это обусловлено тем, что, с одной стороны,  $\Theta_H^S \ll \Theta_H^r$ , а с другой, степень заполнения поверхности формой  $H_{\text{адс}}^s$  растет быстрее, чем  $H_{\text{адс}}^r$ . Подобная картина, видимо, удовлетворительно коррелирует с изменением  $C_{H^+}$  в интервале 0,99 – 0,10 М [1]. Со снижением кислотности на порядок  $\lg \gamma$  повышается в такой мере, что  $\Theta_H^S$  возрастает существенно быстрее  $\Theta_H^r$ , и  $p$  должен быстро увеличиваться, что и наблюдается экспериментально. Отметим, что количественно характер связи между  $\Theta^S$  и  $\Theta^r$  как функция статистической суммы системы  $Me - H_{\text{адс}}$  детально рассмотрен в [10], а в [1] приведены графические зависимости, базирующиеся на результатах [10]. В [10] получены пределы величин  $\Theta^S$  и  $\Theta^r$ , как степеней заполнения поверхности адсорбированным надповерхностным и подповерхностным водородом. При этом важно, что  $H^S$  не абсорбирован металлической фазой. Это именно адсорбированный водород, что обсуждается в [12].

Зависимость  $i_H = f(C_{H^+})$  имеет более сложный вид (рис. 4), чем  $p = f(C_{H^+})$ . Видимо, абсолютная величина потока твердофазной диффузии более чувствительна и к другим факторам, помимо ССС, влияющим на поведение системы, чем его относительные значения.

## Заключение

1. При интерпретации закономерностей, определяющих скорость коррозии стали в кислых хлоридных растворах, необходимо учитывать как кинетику процесса классической водородной, так и закономерности адсорбционно-водородной деполяризации, обусловленной поглощением водорода металлом.

2. Вид зависимостей  $i_{\text{кор}} = f(C_{H^+})$  и  $i_H = f(C_{H^+})$  в хлоридных средах заметно различается. Вторая функция имеет колоколообразный вид, который не связан с адсорбцией молекул растворителя, потенциалом входной стороны мембраны и сольватной формой разряжающегося протона.

3. Характер функций  $i_H = f(C_{H^+})$  и  $p = f(C_{H^+})$  обусловлен наличием различных форм адсорбированного водорода и статистической суммой состояний системы  $Me - H_{i, \text{адс}}$ .

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, гранты № 08-03-97516-р и 08-08-12034офи*

### Список литературы

1. Вигдорович В.И., Цыганкова Л.Е., Шель Н.В., Зарапина И.В., Матвеева М.В. Влияние катодной поляризации стальной мембраны и кислотности среды на соотношение скоростей реакции выделения водорода и его твердофазной диффузии в спиртовых растворах HCl. // Электрохимия. 2007. Т. 43. № 7. С. 843 – 850.
2. Jerkiewicz G., Zalfaghari A. Comparison of Hydrogen Electrodesorption from the Electrolyte with Hydrogen Adsorption from the Gas Phase. // J. Electrochem. Soc. 1996. V.143. № 4. P. 1240 – 1246.
3. Вигдорович В.И., Цыганкова Л.Е., Глотова Р.В. К исследованию механизма химического растворения железа в кислых спиртовых средах. // Журн. прикл. химии. 1978. Т. 51. № 8. С. 1877 – 1878.
4. Вигдорович В.И., Цыганкова Л.Е. Кинетические закономерности и возможный механизм химического растворения металлов в сильноокислых спиртовых и водно-спиртовых средах. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2003. Т. 5. № 2. С. 162 – 171.
5. Вигдорович В.И., Цыганкова Л.Е. Кинетика и механизм растворения ряда металлов в сильноокислых спиртовых средах. // Вестник Тамбовского университета. Серия: естественные и технические науки. 1996. Т. 1. № 1. С. 25 – 34.
6. Zakroczymski T., Szklarska – Smialowska Z., Smialowski M. Effect of Promoters on the Permeation of Electrolytic Hydrogen through Steel. // Werkstoff und Korrosion. 1976. V. 27. S. 625 – 630.
7. Вигдорович В.И., Цыганкова Л.Е., Дьячкова Т.П. Влияние катодной поляризации на диффузию водорода через стальную мембрану из этиленгликолевых растворов HCl. // Защита металлов. 2002. Т. 38. № 5. С. 514 – 520.
8. Вигдорович В.И., Копылова Е.Ю. Влияние катодной поляризации на диффузию водорода через стальную мембрану из этиленгликолевых растворов HCl, содержащих As (V). // Электрохимия. 2004. Т. 40. № 2. С. 180 – 184.
9. Вигдорович В.И., Цыганкова Л.Е., Зарапина И.В., Шель Н.В., Матвеева М.В. Некоторые вопросы реакции выделения водорода и его диффузии через стальную мембрану. // Химия и химическая технология. 2006. Т. 49. № 11. С. 86 – 91.
10. Хориути Д., Тоя Т. Поверхностные свойства твердых тел // Под ред. Грина М.М. М.: Мир. 1972. С. 11 – 103.
11. Тоя Т., Ито Т., Иши И. Две формы водорода на поверхности металла. // Электрохимия. 1978. Т. 14. №5. С.703 – 710.
12. Вигдорович В.И., Цыганкова Л.Е. Различные формы адсорбированного водорода и их роль в РВВ и наводороживании металлической фазы в растворах электролитов. // Коррозия: материалы, защита. 2006. № 12. С. 3 – 10.
13. Кардаш Н.В., Батраков В.В. Методика определения водорода, диффундирующего через стальную мембрану. // Защита металлов. 1995. Т. 31. № 4. С.441 – 444.
14. Кардаш Н.В., Батраков В.В. Влияние состава раствора на диффузию водорода через металлическую мембрану. // Защита металлов. 2000. Т. 36. № 1. С. 64 – 66.
15. Физико-химические методы анализа (под ред. В.Б. Алесковского и К.Б. Яцимирского). Л.: Химия. 424 с.

16. Штиллер В. Уравнение Аррениуса и неравновесная кинетика. М.: Мир. 2000. 176 с.
17. Вигдорович В.И., Синютина С.Е., Шитикова Е.А. Наличие и вклад водородно-абсорбционной деполяризации при коррозии стали в растворах HCl, содержащих  $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$  и  $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ . // Вестник Удмуртского университета. 2008. № 8. с. 3 – 12.
18. Вигдорович В.И., Дьячкова Т.П., Пупкова О.Л., Цыганкова Л.Е. Взаимосвязь кинетики восстановления ионов водорода на железе и потока диффузии водорода в углеродистую сталь в кислых растворах. // Электрохимия. 2001. Т. 37. № 12. С. 1437 – 1445.
19. Герасимов Я.И., Древинг В.П., Еремин Е.Н. и др. Курс физической химии. М.: ГНТИ химической литературы. 1963. Т. 1. С. 328.
20. Левич В.Г. Курс теоретической физики. М.: Наука. 1969. Т. 1. 910 с.