

## ВЛИЯНИЕ АТОМАРНОГО ВОДОРОДА НА КИНЕТИКУ АКТИВНОГО РАСТВОРЕНИЯ ЖЕЛЕЗА. I. РАСЧЕТ СТЕПЕНИ ЗАПОЛНЕНИЯ ПОВЕРХНОСТИ ЖЕЛЕЗА АТОМАМИ ВОДОРОДА И ИХ КОНЦЕНТРАЦИИ В ПОВЕРХНОСТНОМ СЛОЕ МЕТАЛЛА

© 2012 А. И. Маршаков, А. А. Рыбкина, Т. А. Ненашева, М. А. Малеева

*Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН, Ленинский пр-т. 31, 119071 Москва, Россия*

Поступила в редакцию 05.03.2012 г.

**Аннотация.** Дано описание способов расчета степени заполнения водородом поверхности железа и концентрации атомов водорода в фазе металла: 1) при постоянном потенциале, 2) при циклировании ступени потенциала, 3) при наводороживании электрода-мембраны. Приведены значения констант скоростей основных стадий выделения и внедрения водорода в железо в ряде сульфатных и хлоридных электролитов, в которых изучалось влияние атомарного водорода на растворение металла.

**Ключевые слова:** растворение железа, водород, адсорбция, абсорбция.

### ВВЕДЕНИЕ

Развитие представлений о кинетике растворения железа в водных электролитах — одна из наиболее важных задач коррозионной науки. Самопроизвольное протекание коррозии металлов обеспечивает наличие сопряженной с растворением металла реакции восстановления окислителя, поэтому специфика коррозионного процесса должна во многом определяться закономерностями взаимосвязи парциальных электродных реакций. Одной из катодных реакций, протекающих при коррозии железа, является электровосстановление доноров протонов. Часть образовавшегося в ходе этой реакции атомарного водорода абсорбируется железом, то есть происходит наводороживание металла. Исследование электрохимического поведения наводороженного железа и его сплавов необходимо для понимания механизма аномального растворения металлов при катодной поляризации [1, 2] и процессов, приводящих к зарождению и росту локальных коррозионных дефектов в сталях [3—9], в том числе, коррозионной трещины при механическом напряжении металла [10—19].

Изучению кинетики растворения наводороженного железа и сталей посвящен ряд работ, авторы которых приходят к противоположным выводам [2, 14, 18—28]. Зачастую полагают, что скорость растворения железа в результате наводороживания возрастает из-за повышения на поверхности ме-

талла количества активных коррозионных центров, каковыми являются места выхода на поверхность дислокаций [20, 21, 26]. Кроме того, считают, что взаимодействие водорода с дислокацией в объеме металла приводит к уменьшению суммарной энергии системы внедрения частица — дислокация и сдвигает локальный потенциал места выхода дислокации на поверхность кристалла в отрицательную сторону, снижая коррозионную стойкость металла [26]. С другой стороны, показано, что предварительная катодная поляризация тормозит анодное растворение Fe и смещает его потенциал коррозии в положительную сторону [22, 27—29]; аналогичный эффект наблюдался на никеле [27, 30, 31], меди [32] и их сплаве [33]. По мере стравливания поверхностного слоя металла скорость его растворения увеличивается, а потенциал коррозии возрастает до значений, отвечающих растворению ненаводороженного железа. Эффект предварительной катодной поляризации был объяснен влиянием внедрившегося водорода, который в процессе растворения переходит из абсорбированного состояния в адсорбированное и блокирует центры растворения (ступени ионизации) подобно атомам кислорода, галоид ионам и частицам органических ингибиторов [22].

Можно полагать, что противоречивость полученных данных о кинетике растворения наводороженного железа обусловлена различным влия-

нием адсорбированной и абсорбированной форм водорода на процесс перехода металла в электролит [34]. Изменение скорости катодного выделения водорода приводит к изменению как степени заполнения водородом поверхности электрода ( $\theta$ ), так и поверхностной концентрации атомов H в фазе металла ( $C_s$ ). Эти величины взаимосвязаны, причем, обычно принимается, что ад- и абсорбированные формы атомарного водорода находятся в равновесии между собой [35]. Однако высказывалось предположение, что центры абсорбции и десорбции (из фазы металла) водорода могут быть пространственно разделены и их природа различна [36]. Следовательно, атомы H, образовавшиеся на поверхности электрода в результате разряда ионов водорода, и атомы H, десорбированные из фазы металла могут различаться как своим положением относительно центров растворения железа, так и энергией адсорбции. Таким образом, свойства и расположение атомов водорода на поверхности электрода должны зависеть от их «предыдущей истории», и, в принципе, можно говорить о раздельном влиянии адсорбированной и абсорбированной формы атомарного водорода на процесс растворения металла.

Изменить величину  $\theta$  при постоянном потенциале можно, варьируя pH или вводя в раствор вещества — промоторы или ингибиторы наводороживания металла, однако при этом изменение скорости растворения железа может быть непосредственно связано с изменением состава электролита, в частности его кислотности. Для установления влияния адсорбированного водорода на растворение металла более целесообразно использовать импульсные электрохимические методы, например, метод циклического ступенчатого изменения потенциала (импульса потенциала) [37].

Влияние абсорбированного водорода на растворение железа можно изучить, создавая разную концентрацию водорода в приповерхностном слое металла, находящегося при постоянном электродном потенциале. С этой целью удобно использовать биполярный электрод — мембрану. Ранее с помощью этой методики показано, что абсорбированный водород способствует протеканию питтинговой коррозии железа и нержавеющей сталей в нейтральных и щелочных растворах [7, 9, 38].

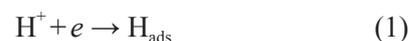
Сочетание методов биполярного электрода — мембраны и электрохимической импедансной спектроскопии позволяет установить влияние атомарного водорода на механизм многостадийного процесса ионизации железа, а именно, на констан-

ты скорости элементарных стадий и степени заполнения поверхности промежуточными продуктами анодной реакции (анодными интермедиами). Проведение таких исследований позволяет не только более глубоко понять способы взаимосвязи парциальных электродных реакций, протекающих при коррозии металла, но и должно способствовать развитию представлений о самом процессе ионизации железа и роли в нем адсорбированных частиц: анодных интермедиагов, компонентов электролита или продуктов их превращений.

В настоящей работе, состоящей из трех частей, впервые обобщены результаты изучения влияния адсорбированного и абсорбированного водорода на процесс активного растворения железа в кислых и слабокислых водных электролитах. В первом сообщении описаны способы расчета степени заполнения поверхности железа атомами водорода и их концентрации в фазе металла.

#### ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТ СКОРОСТИ РЕАКЦИЙ РАЗРЯДА ИОНОВ $H^+$ , ХИМИЧЕСКОЙ РЕКОМБИНАЦИИ АТОМОВ H И КОНСТАНТЫ ОБМЕНА ВОДОРОДОМ МЕЖДУ ПОВЕРХНОСТЬЮ И ФАЗОЙ МЕТАЛЛА

Общепринято [39, 40], что процесс катодного выделения водорода в кислотах протекает через стадию разряда ионов  $H^+$ :



с последующим удалением адсорбированных атомов водорода с поверхности металла путем их электрохимической десорбции:



и/или химической рекомбинации:



Параллельно стадиям десорбции (2) и (3) идет обмен атомами водорода между поверхностью и фазой металла:



Неоднократно показано, что на железе процесс идет по пути (1) и (3), т.е. реализуется механизм «разряд — химическая рекомбинация, сдвоенный контроль скорости» [35] или механизм «медленный разряд — необратимая химическая рекомбинация» [36].

При интенсивном перемешивании электролита, в условиях применимости ленгмюровской адсорбции реагентов и при достаточно заметном смещении потенциала от равновесного значения скорости

стадий (1), (3) и (4) определяются как [35, 36, 41—43]:

$$i_c = Fk_c a_{H^+} (1 - \theta) \exp\left(-\frac{\alpha FE}{RT}\right), \quad (5)$$

$$i_r = Fk_r \theta^2, \quad (6)$$

$$i_p = F(k_{abs} \theta - k_{des} C_s), \quad (7)$$

где  $k_c$  и  $k_r$  — константы скоростей реакции (1) и (3);  $k_{abs}$  и  $k_{des}$  — константы скоростей фазограничных реакций абсорбции и десорбции водорода из металла;  $a_{H^+}$  — активность ионов водорода в растворе,  $E$  — потенциал, остальные обозначения — общепринятые.

Для стационарных условий:

$$i_c - i_p - i_r = 0. \quad (8)$$

Если поляризуемый электрод — мембрана толщиной  $L$ , то стационарная скорость проникновения водорода определяется первым законом Фика, и в условиях предельного диффузионного потока атомов H в металле имеем:

$$i_p = \frac{FDC_s}{L}, \quad (9)$$

где  $D$  — коэффициент диффузии водорода в металле.

Объединяя (7) и (9), имеем:

$$\theta = \left( \frac{k_{des} + D/L}{k_{abs}} \right) C_s = k_{ex} C_s, \quad (10)$$

где  $k_{ex}$  — константа обмена водородом между поверхностью и фазой металла. Более подробное описание кинетики внедрения водорода в металл с использованием констант скоростей фазограничных реакций дано в [36, 41].

Из (5), (9) и (10) получаем:

$$i_c \exp\left(\frac{\alpha FE}{RT}\right) = Fk_c a_{H^+} - \frac{k_c a_{H^+} k_{ex} L}{D} i_p. \quad (11)$$

В соответствии с (11), зависимость  $f = i_c \exp(\alpha FE/(RT))$  от  $i_p$  должна быть линейной, и из наклона  $f$ ,  $i_p$  — прямой и величины отрезка, отсекаемого на оси ординат (при  $i_p = 0$ ), рассчитывается значение  $Lk_{ex}/D$  [41]. Тогда, зная толщину мембраны и коэффициент диффузии водорода в металле, можно рассчитать константу обмена  $k_{ex}$ , а из (9) и (10) — определить стационарные величины  $\theta_i$  при различных значениях  $i_p$ , то есть при соответствующих значениях потенциала  $E_i$ .

Объединяя (6), (8) — (10) получаем [41]:

$$i_p = \frac{D(F)^{1/2}}{Lk_{ex}(k_r)^{1/2}} (i_c - i_p)^{1/2}. \quad (12)$$

Из наклона  $i_p$ ,  $(i_c - i_p)^{1/2}$  — прямой можно рассчитать константу реакции молизации водорода  $k_r$ .

### РАСЧЕТ СТАЦИОНАРНОЙ СТЕПЕНИ ЗАПОЛНЕНИЯ ВОДОРОДОМ ПОВЕРХНОСТИ ЖЕЛЕЗА

Зная  $k_{c,i} = a_{H^+} \cdot k_c \cdot \exp(-\alpha FE/(RT))$  и  $k_r$ , можно рассчитать  $\theta_i$  по уравнению, полученному при объединении (5), (6) и (8) — (10) [41]:

$$\theta_i = \frac{-(k_{c,i} + D/Lk_{ex}) + \left( (k_{c,i} + (D/Lk_{ex})^2 + 4k_r k_{c,i})^{1/2} \right)}{2k_r}, \quad (13)$$

индекс  $i$  указывает на зависимость величин от значения потенциала  $E_i$ .

В качестве примера более детально рассмотрим способ определения  $\theta_i$  в кислом (рН 1.3) сульфатном растворе [44, 45]. Измерения скорости проникновения водорода через мембрану проводили в ячейке Деванатхана — Стахурского [40].

Наклоны линейных участков катодной поляризационной кривой и зависимости  $\lg i_p$  от потенциала соответствуют условию:

$$\left| \frac{dE}{d \lg i_c} \right| < \left| \frac{dE}{d \lg i_p} \right| < 2 \left| \frac{dE}{d \lg i_c} \right|. \quad (14)$$

Соотношение (14) следует из выражения (8) и является одним из признаков механизмов «медленный разряд — необратимая химическая рекомбинация» или «разряд — химическая рекомбинация, двоянный контроль скорости» катодного выделения водорода [35, 36]. Другим признаком является полученная линейная зависимость  $i_p$  от  $(i_c - i_p)^{1/2}$  (рис. 1а). Следовательно, использование уравнений (11)—(13) для дальнейших расчетов является обоснованным [41].

Из сравнения  $d \lg i_c / dE$  и  $d \lg i_p / dE$  по методу [41] определена величина  $\alpha = 0.38$ , используя которую рассчитаны значения функции  $f = i_c \exp(\alpha FE/(RT))$ . Как видно из рис. 1б, зависимость  $i_c \exp(\alpha FE/(RT))$  от  $i_p$  является линейной. Используя (11) и принимая  $D = 7.3 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$  (см. [46]), рассчитаны  $k_c$  и  $k_{ex}$  (табл. 1). По данным рис. 1а в соответствии с (12), найдено  $k_r$  (там же). Полученные значения  $k_{ex}$  и  $k_r$  совпадают по порядку величин с аналогичными константами, определенными в 0.1 М сульфатных растворах с рН от 10.4 до 13 [36].

Стационарные величины  $\theta_i$  ( $L = 150 \text{ мкм}$ ) при потенциалах от  $-0.42$  до  $-0.5 \text{ В}$  были рассчитаны из значений  $k_{c,i}$ ,  $k_r$  и  $k_{ex}$  по уравнению (13), (табл. 2). Как видно, в выбранном интервале потенциалов (т. е. при перенапряжении реакции выделения водорода от 0.17 до 0.42 В) степень заполнения поверх-

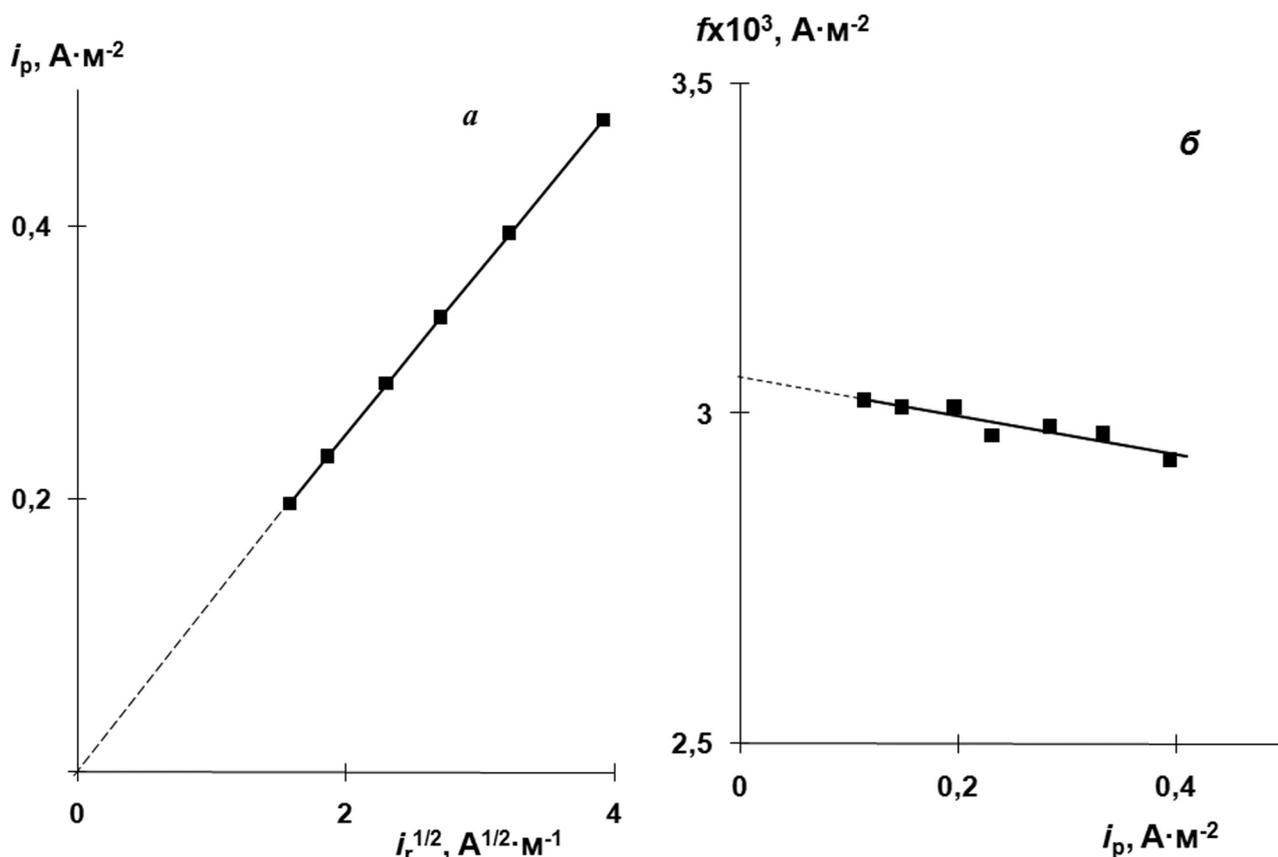


Рис. 1. Зависимости  $i_p$  от скорости химической рекомбинации атомов водорода (а) и функции  $f = i_c \exp(\alpha FE/RT)$  от  $i_p$  (б) в растворе 0.5M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0.125M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> [34]

Таблица 1. Значения коэффициента переноса ( $\alpha$ ), констант скоростей реакции разряда ионов водорода ( $k_c$ ) и химической рекомбинации атомарного водорода ( $k_r$ ) и константы обмена ( $k_{ex}$ ) в растворах различного состава

Раствор	$\alpha$	$k_c \cdot 10^9, \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$	$k_r \cdot 10^2, \text{ моль} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$	$k_{ex}, \text{ м}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$
0.5 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0.125M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (фон 1)	0.38	3.0	4.0	0.6
фон 1 + 1 мМ тетрабутиламмония	0.46	0.78	0.7	1.4
фон 1 + 10 мМ тетраэтиламмония	0.40	1.2	0.16	2.5
фон 1 + 20 мМ NaCNS	0.43	2.0	0.4	0.15
1M NaCl + 0.05M HCl	0.47	0.6	0.16	2.0
0.05M HCl	0.46	1.0	0.5	1.0
0.5 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (фон 2)	0.48 <sup>c</sup>	47	0.5 <sup>c</sup>	3.5
фон 2 + 0.08 M C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub> + 0.0416 M NaOH + 0.5 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.48 <sup>c</sup>	4.5 <sup>d</sup>	0.5 <sup>c</sup>	9.5

Примечание: <sup>c</sup> величина определена при потенциалах тафельского участка восстановления молекул воды; <sup>d</sup> формальное значение константы, равное  $k_c a_{H^+}$  [моль · с<sup>-1</sup> · м<sup>-2</sup>].

ности железа водородом изменяется от 1 до 8%, что подтверждается данными ряда работ [36, 41, 45, 47, 48].

При введении в раствор ингибитора катодного выделения водорода (Inh), адсорбция которого не изменяет механизм этой реакции, влияние ингибитора на ток при  $E = \text{const}$  описывается как [49]:

$$i_c = i_{c,0} (1 - \theta_{\text{Inh}})^{r_1} \exp(-s_1 \theta_{\text{Inh}}), \quad (15)$$

где  $i_{c,0}$  — ток в фоновом электролите,  $\theta_{\text{Inh}}$  — степень заполнения частицами Inh поверхности электрода,  $r_1$  — число адсорбционных мест, которые занимает на поверхности ион водорода. Физический смысл параметра  $s_1$  рассмотрен в [50, 51].

Очевидно, если учесть «блокирующее» действие как атомарного водорода, так и частиц Inh на скорость разряда ионов  $\text{H}^+$ , получим:

$$i_c = F k_{c,\text{Inh}} a_{\text{H}^+} [(1 - \theta_{\text{Inh}})^{r_1} - \theta] \exp(-\alpha_{\text{Inh}} FE/RT), \quad (16)$$

где  $k_{c,\text{Inh}} = k_{c,0} \exp(-s_1)$  и  $\alpha_{\text{Inh}}$  — константа скорости и коэффициент переноса данной реакции в присутствии ингибитора.

Уравнение (13) для расчета величины  $\theta$  модифицируется с учетом (16) [44, 52]. Используемые в расчете значения  $\theta_{\text{Inh}}$  определяются независимыми методами, например, электрохимической импедансной спектроскопией [52—54] или методом пьезокварцевого взвешивания в растворе [55—57].

Надо отметить, что введение в раствор всех изученных поверхностно-активных веществ (ПАВ) приводит к уменьшению константы химической рекомбинации атомов H (табл. 1) и, следовательно, к увеличению  $\theta$ . Является ли данное ПАВ ингибитором или промотором абсорбции водорода, определяется значением константы обмена. Так, в присутствии промотора наводороживания металла, например, ионов тиоционата, величина  $k_{\text{ex}}$  меньше, чем в фоновом растворе (табл. 1).

### РАСЧЕТ СТЕПЕНИ ЗАПОЛНЕНИЯ ПОВЕРХНОСТИ ЖЕЛЕЗА ВОДОРОДОМ ПРИ ЦИКЛИРОВАНИИ СТУПЕНИ ПОТЕНЦИАЛА

Нарушение условий стационарности, в том числе резкое изменение потенциала, должно приводить к появлению отличного от нуля результирующего потока водорода ( $i$  — в единицах тока), изменяющего степень заполнения поверхности электрода:

$$i = FN \frac{d\theta}{dt} = i_c - i_p - i_r, \quad (17)$$

где  $N$  — поверхностная концентрация водорода (например, в моль·м<sup>-2</sup>) при  $\theta = 1$ .

Внедрившийся в металл водород далее диффундирует в твердой фазе, что описывается вторым законом Фика:

$$\frac{dC}{dt} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}. \quad (18)$$

Выражение (17) после подстановки (5)—(8), совместно с (18) представляет систему дифференциальных уравнений, решения которой для ряда условий получены [37]. Так, для случая быстрого обмена водородом поверхности металла с его приповерхностным слоем, при котором процесс (4) приходит практически к мгновенному равновесию, справедливо условие:

$$\theta = k_{\text{ex},0} C|_{\tau,x=0}, \quad (19)$$

$$i_p = -D \frac{dC}{dx} \Big|_{x=0}, \quad (19a)$$

где  $k_{\text{ex},0} = k_{\text{des}}/k_{\text{abs}}$  — константа равновесия между двумя формами сорбированного металлом водорода.

Условие (19) сводит систему (17)—(18) к системе с одной переменной  $C(\tau, x)$ . Были рассмотрены два важных с экспериментальной точки зрения граничных условия [37]:

$$C|_{x=L, \tau} = 0 \text{ (поляризуемый электрод — мембрана конечной толщины)} \quad (20)$$

или

$$C|_{x=\infty, \tau} = C_0 \text{ (поляризуемый электрод — бесконечно толстый)}. \quad (21)$$

Стационарным решением системы (17)—(18) с краевыми условиями (19)—(20) является выражение (13) [37], а для случая бесконечного толстого электрода выражение (13) упрощается:

$$\theta_i = \frac{-k_{c,i} + (k_{c,i}^2 + 4k_r k_{c,i})^{1/2}}{2k_r} \quad (22)$$

Значения  $\theta_i$  на толстом электроде и на мембране сопоставлены в табл. 2.

Зависимость  $\theta$  от  $\tau$  может быть получена при решении системы (17)—(18) численными методами. Для единственной ступени потенциала эта задача решена [58]. При циклировании ступени потенциала ( $E_1 \leftrightarrow E_2$ ) величина  $\theta$  не успевает приходиться к стационарным значениям  $\theta_1$  и  $\theta_2$  (рис. 2). Однако при любом циклировании с постоянными параметрами после достаточного времени начальная и конечная  $\theta$  имеют определенные значения  $\theta_{0,1}$  и  $\theta_{0,2}$  при потенциалах  $E_1$  и  $E_2$ , соответственно (рис. 2). При достаточно малой амплитуде ступени потенциала были получены приближенные реше-

**Таблица 2.** Величины  $k_{c,i}$  и степени заполнения водородом поверхности мембраны ( $L = 150$  мкм) и толстого электрода ( $L = \infty$ ) при потенциалах  $E$

$E, \text{В}$	-0.49	-0.45	-0.40	-0.35	-0.30	-0.25
$k_{c,i} \cdot 10^{12}, \text{ моль} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$	2.43	1.33	0.63	0.295	0.139	0.065
$\theta_i \cdot 10^2, (L = 150 \text{ мкм})$	7.41	5.51	3.78	2.58	1.75	1.17
$\theta_i \cdot 10^2, (L = \infty)$	7.50	5.60	3.88	2.68	1.85	1.27

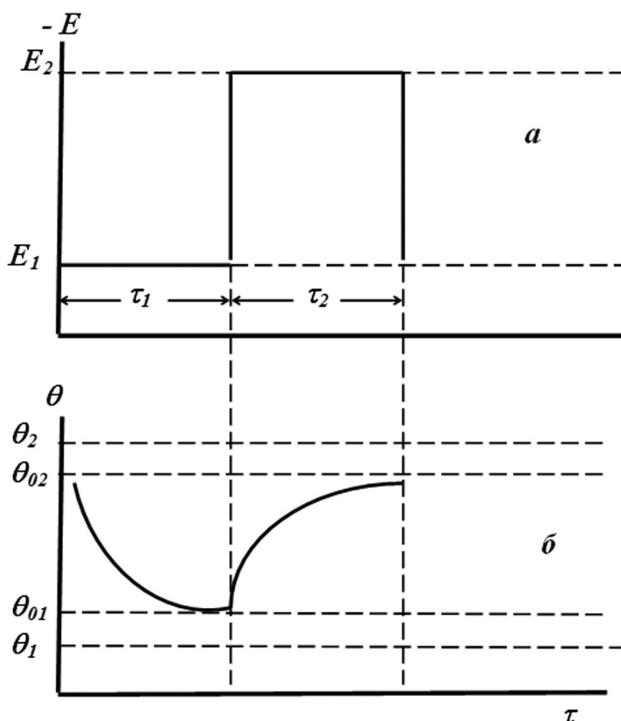
ния системы дифференциальных уравнений при разной продолжительности  $\tau_1$  и  $\tau_2$  полупериодов импульса при  $E_1$  и  $E_2$  [37].

Зависимости  $\theta$  от  $\tau$  в анодный полупериод импульса (при  $E_1$ ) при малых  $\tau_1$  и  $\tau_2$  имеет вид (для толстого электрода) [34, 37]:

$$\theta = \theta_{0,1} + 2(\theta_1 - \theta_{0,1}) \left( \frac{\tau}{\pi D} \right)^{1/2} \times (k_{c,1} + k_r(\theta_1 + \theta_2)) (1 - \exp(a^2 \tau) \operatorname{erfc}(a\tau^{1/2})), \quad (23)$$

где  $a = D^{1/2} / (Nk_{ex,0})$ , а значения  $\theta_{0,1}$  и  $\theta_{0,2}$  определяются при решении системы двух уравнений, которые получаются при подстановке  $\tau = \tau_1$  и  $\tau = \tau_2$  в выражение (23) [34, 37].

При увеличении продолжительности импульса, то есть  $\tau_1$  и  $\tau_2$ , имеем:



**Рис. 2.** Схема изменения потенциала (а) и степени заполнения поверхности металла водородом (б) во время циклического импульса потенциала

$$\theta = \theta_{0,1} + (\theta_1 - \theta_{0,1}) \left( 1 - \exp\left(-\frac{b_1^2 \tau}{a^2}\right) \operatorname{erfc}\left(\frac{b_1 \tau^{1/2}}{a}\right) \right), \quad (24)$$

где  $b_1 = [k_{c,1} + k_r(\theta_1 + \theta_2)] / N$ .

При  $\tau > 25a^2/b_1^2$  из (24) с точностью не хуже 10 % имеем:

$$\theta = \theta_1 - (\theta_1 - \theta_{0,1}) \left( \frac{a}{b_1(\pi\tau)^{1/2}} \right). \quad (25)$$

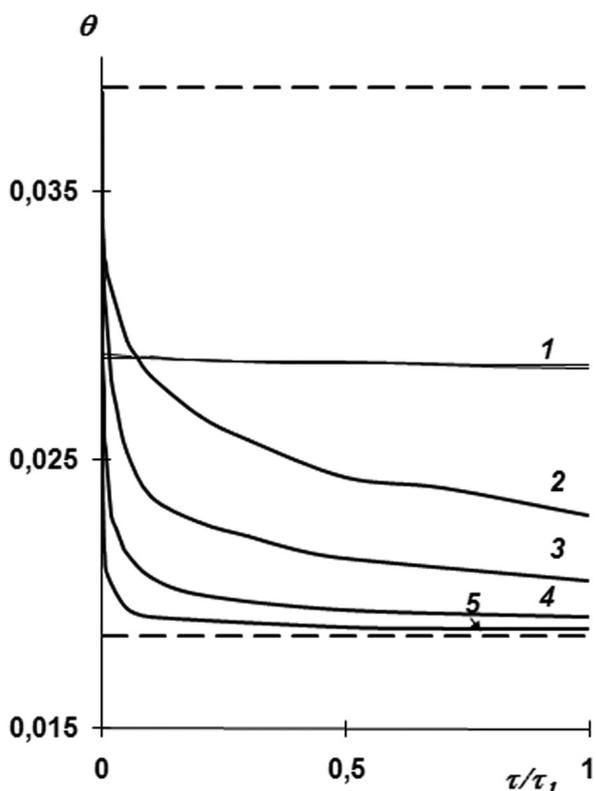
Используя уравнения (23)—(25), можно описать изменение степени заполнения водородом поверхности металла в процессе циклического импульса потенциала. Это дает возможность использовать метод циклического импульса потенциала для изучения влияния адсорбированного водорода на кинетику различных электродных реакций, в частности, на кинетику растворения железа [37].

Для расчета зависимости  $\theta(\tau)$  в анодный полупериод циклического импульса необходимо также знать величину поверхностной концентрации атомов водорода при монослойном заполнении поверхности железа (коэффициент  $N$ ). Эта величина экспериментально не определена и может быть рассчитана на основе некоторых модельных представлений. Полагалось, что при  $\theta = 1$  отношение атомов железа и водорода — 1 : 1, тогда для грани (100) объемно центрированной кубической решетки металла поверхностная концентрация водорода равна  $2 \cdot 10^{-5}$  моль  $\cdot$  м $^{-2}$  ( $1.92 \cdot 10^{-4}$  Кл  $\cdot$  см $^{-2}$ ) [48].

Используя найденные значения констант  $k_{c,i}$ ,  $k_r$ ,  $k_{ex}$  и уравнения (23)—(25), можно рассчитать изменение  $\theta$  от  $\tau$  между переключениями потенциала при различной частоте

$$W = 1/(\tau_1 + \tau_2), \quad (26)$$

амплитуде и скважности ( $\tau_1/(\tau_1 + \tau_2)$ ) циклического импульса. Например, изменение  $\theta$  от  $\tau$  в анодный полупериод симметричного ( $\tau_1 = \tau_2$ ) импульса потенциала от -0.3 до -0.4 В в сульфатном растворе (рН 1.3) показано на рис. 3. Стационарные значения  $\theta$  при этих потенциалах отмечены пунктиром. Как видно, значения  $\theta(\tau)$  практически неизменны при



**Рис. 3.** Расчет степени заполнения поверхности железа водородом в течение анодного полупериода циклического импульса от  $\tau/\tau_1$  при  $E_1 = -0.3$  В и  $E_2 = -0.4$  В с частотой,  $\text{с}^{-1}$ :  $5 \cdot 10^4$  и  $10^4$  (1), 50 (2), 5 (3), 0.5 (4),  $5 \cdot 10^{-2}$  (5) [34]. Стационарные значения степени заполнения поверхности водородом при  $E_1$  и  $E_2$  показаны пунктиром

циклировании потенциала с частотой  $5 \cdot 10^4$  и  $10^4 \text{ с}^{-1}$  (кривая 1). Степень заполнения в начале ( $\theta_{0,1}$ ) и конце ( $\theta_{0,2}$ ) анодного полупериода отличается не более, чем на  $6 \cdot 10^{-4}$ , и, следовательно, вкладом диффузии водорода в металле можно пренебречь [37]. Это дает основание допустить, что при данных частотах импульса реализуется квазистационарная степень заполнения водородом поверхности электрода.

При частоте  $50 \text{ с}^{-1}$  и меньше, величина  $\theta$  успевает заметно уменьшиться в ходе анодного полупериода импульса (рис. 3, кривые 2—5). В этой связи для характеристики заполнения водородом поверхности железа необходимо ввести некоторую усредненную, эффективную величину  $\theta_{ef}$ , которая может быть выражена как:

$$\theta_{ef} = \frac{1}{\tau_1} \int_0^{\tau_1} \theta(\tau) d\tau. \quad (27)$$

Для случая растворения железа в сульфатном электролите (рН 1.3) величины  $\theta_{ef}$  в анодный по-

лупериод ступени потенциала, циклируемой с разной частотой, рассчитаны [59].

### РАСЧЕТ КОНЦЕНТРАЦИИ ВОДОРОДА В ПРИПОВЕРХНОСТНОМ СЛОЕ ЖЕЛЕЗА ПРИ ИЗМЕНЕНИИ ВЕЛИЧИНЫ ДИФФУЗИОННОГО ПОТОКА ВОДОРОДА В МЕМБРАНЕ

Если на одной стороны (наводороживающей) мембраны происходит катодное выделение и внедрение водорода в металл, а с другой стороны (рабочей) — растворение Fe при заданном потенциале (рис. 4), то стационарный диффузионный поток водорода через мембрану (в токовых единицах) описывается соотношением:

$$i_H = \frac{FD(C_{s,H} - C_s)}{L} = \frac{FD(\theta_H / k_{ex,H} - \theta / k_{ex})}{L}, \quad (28)$$

где  $\theta_H$ ,  $C_{s,H}$ ,  $k_{ex,H}$  — степень заполнения, концентрация и константа обмена атомов H с наводороживающей стороны мембраны;  $\theta$ ,  $C_s$  и  $k_{ex}$  — соответствующие величины на ее рабочей стороне.

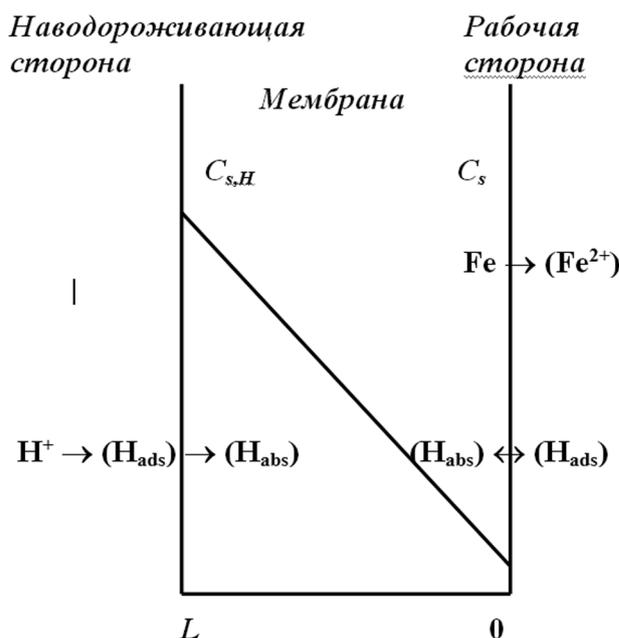
Из (8) с учетом (5) и (6) получаем выражения для баланса потоков атомов H на наводороживающей и рабочей сторонах мембраны:

$$Fk_{ci,H}(1 - \theta_H) = i_H + Fk_{r,H}\theta_H^2, \quad (29)$$

$$Fk_{ci}(1 - \theta) = -i_H + Fk_r\theta^2 \quad (29a)$$

или

$$k_{ci,H}(1 - \theta_H) + k_{ci}(1 - \theta) = k_{r,H}\theta_H^2 + k_r\theta^2, \quad (29б)$$



**Рис. 4.** Профиль концентрации водорода в биполярном электроде — мембране

где  $k_{ci,H} = a_{H+} k_{c,H} \exp(-\alpha F E_H / RT)$ , а  $k_{c,H}$  и  $k_{r,H}$  — константы скоростей реакций (1) и (3) на наводороживающей стороне мембраны. Решая систему (29) с условием (28), можно получить зависимость  $C_s$  от  $k_{ci,H}$ , и, следовательно, от значения потенциала  $E_H$  (или катодного тока) на наводороживающей стороне мембраны [60].

При  $C_s \ll C_{s,H}$  можно воспользоваться более простым выражением для расчета  $C_s$  [61]:

$$C_s = \frac{-(k_{ci} k_{ex} + D/L) + ((k_{ci} k_{ex} + D/L)^2 + 4k_r k_{ex}^2 (k_{ci} + i_{p,H} / F))^{1/2}}{2k_r k_{ex}^2}, \quad (30)$$

где  $i_{p,H} = \frac{FDC_{s,H}}{L}$  — ток внедрения водорода в

металл в условиях, когда на рабочей стороне мембраны концентрация водорода равна нулю. Значения  $i_{p,H}$  при различных режимах катодного выделения водорода на наводороживающей стороне мембраны могут быть измерены по обычной методике [40]. Эта процедура позволяет избежать необходимости расчета констант скоростей отдельных стадий процесса выделения водорода на наводороживающей стороне мембраны.

Таким образом, в настоящее время разработаны способы расчета  $\theta$  и  $C_s$  как в стационарных условиях, так и при однократном или циклическом импульсе потенциала. Необходимые для расчета значения констант скоростей реакций разряда ионов водорода, химической рекомбинации атомов H и константы обмена водородом между поверхностью и фазой металла могут быть определены из сопоставления зависимостей катодного тока и тока внедрения водорода от потенциала.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований по проекту № 10-03-00234-а.*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Флорианович. Г. М. // Электрохимия. 2000. Т. 36. № 10. С. 1175.
2. Vorkapic L. Z. and Drazic D. M. // Corrosion Science. 1979. V. 19. P. 643.
3. Yang Q., Luo J. L. // J. Electrochem. Soc. 2001. V. 148 № 1. P. B29.
4. Yu J. G., Luo J. L., Norton P. R. // Appl. Surf. Sci. 2001. V. 177. № 1. P. 129.
5. Yu J. G., Zhang C. S., Luo J. L., et al. // J. Electrochem. Soc. 2003. V. 150 № 2. P. B68.
6. Zeng Y. M., Lio J. L., Norton P. R. // Thin Solid Films. V. 2004. V. 460. P. 116.
7. Zeng Y. M., Luo J. L., Norton P. R. // Electrochimica Acta. 2004. V. 49 № 5. P. 703.
8. Ненашева Т. А., Маршаков А. И. // Коррозия: материалы, защита. 2008. Т. 4. С. 10.
9. Rak-Hyun S., Su-II P., Oriani R. A. // J. Electrochem. Soc. 1990. V. 137. № 6. P. 1703.
10. Малкин А. И., Маршаков А. И., Арабей А. Б. // Коррозия: материалы, защита. 2009. Т. 26. С. 1.
11. Been J., King F., Sutherby R. In Proceedings of the Second International conference on Environmentinduced cracking of materials. Elsevier, 2008. V. 2. P. 221.
12. Lu B. T., Lio J. L. In Proceedings of the Second International conference on Environmentinduced cracking of materials. Elsevier, 2008. V. 2. P. 243.
13. Delafosse D., Bayle B., Bosch C. In Proceedings of the Second International conference on Environmentinduced cracking of materials. Elsevier, 2008. V. 2. P. 267.
14. Mao S. X. Li M. // J. Mechanics and Physics of Solid. 1998. V. 46 № 6. P. 1125.
15. Li M. C., Cheng Y. F. // Electrochimica Acta. 2007. V. 52. № 28. P. 8111.
16. Lu B. T., Luo J. L., Norton P. R., Ma H. Y. // Acta Materialia. 2009. V. 57. № 1. P. 41.
17. Lu B. T., Luo J. L., Norton P. R. // Corrosion Science. 2010. V. 52. № 5. P. 1787.
18. Петров Л. Н., Калинин А. Ю., Магденко А. Н. и др. // Защита металлов. 1990. Т. 26. № 2. С. 296.
19. Петров Л. Н., Супрунюк Н. Г. В кн. Коррозионно-механическое разрушение металлов и сплавов. Изд-во Наук. Думка, Киев, 1991. С. 214.
20. Халдеев Г. В., Решетников С. М., Князева В. Ф., Кузнецов В. В. // Журн. прикл. Химии. 1980. Т. 53. № 6. С. 1298.
21. Зотина Е. В., Князева В. Ф., Халдеев Г. В., Кузнецов В. В. // Журн. прикл. Химии. 1976. Т. 49. № 5. С. 1796.
22. Подобаев Н. И., Климов Г. Г. // Защита металлов. 1980. Т. 16. № 5. С. 611.
23. Bockris J. O'M., Drazic D., Despic A. R. // Electrochimica Acta. 1961. V. 4. № 4. P. 325.
24. Халдеев В. Г., Борисова Т. В. Электрохимия. Изд-во ВИНТИ, Москва, 1989. Т. 30. С. 3.
25. Тимонин В. А., Белова Т. Г. // Защита металлов. 1976. Т. 12. № 4. С. 427.
26. Халдеев Г. В., Князева В. Ф. // Физико-химическая механика материалов. 1978. Т. 14. № 3. С. 47.
27. Скуратник Я. Б., Козачинский А. Э., Пчельников А. П., Лосев В. В. // Электрохимия. 1991. Т. 27. № 11. С. 1448.
28. Маркосян Г. Н., Пчельников А. П. // Коррозия: материалы, защита. 2009. Т. 8. С. 12.
29. Маркосян Г. Н., Пчельников А. П. // Защита металлов. 2002. Т. 38. № 3. С. 268.
30. Skuratnik Ya. B., Kozachinskii A. E., Pchel'nikov A. P., et al. // J. Electroanalytical Chemistry. 1994. V. 366. № 1—2. P. 311.
31. Сирота Д. С., Пчельников А. П. // Защита металлов. 2004. Т. 40. № 1. С. 47.

32. Сирота Д. С., Пчельников А. П. // Защита металлов. 2005. Т. 41. № 2. С. 204.
33. Червяков В. Н., Маркосьян Г. Н., Пчельников А. П. // Защита металлов. 2004. Т. 40. № 2. С. 123.
34. Маршаков А. И., Рыбкина А. А., Скуратник Я. Б. // Электрохимия. 1999. Т. 35. № 9. С. 1061.
35. Vockris J. O'M., McBreen J., Nanis L. // J. Electrochem. Soc. 1965. V. 112. № 10. P. 1025.
36. Малеева Е. А., Педан К. С., Кудрявцев В. Н. // Электрохимия. 1996. Т. 32. № 7. С. 836.
37. Скуратник Я. Б., Маршаков А. И., Рыбкина А. А. // Электрохимия. 1999. Т. 35. № 9. С. 1054.
38. Ruyn S., Clim C., Oriani R. A. // Corrosion Science. 1992. V. 33. № 3. P. 437.
39. Дамаскин Б. Б., Петрий О. А. Введение в электрохимическую кинетику. Изд-во М.: Высшая школа, Москва, 1975. С. 360.
40. Devanathan M. A. V., Stachurski Z. // J. Electrochem. Soc. 1964. V. 3. № 11. P. 619.
41. Iyer R. N., Pickering H. W., Zamanzadeh M. // J. Electrochem. Soc. 1989. V. 136. № 9. P. 2463.
42. Цыганкова Л. Е., Протасов А. С., Балыбин Д. В., Макольская Н. А. // Коррозия: материалы, защита. 2009. Т. 7. С. 6.
43. Цыганкова Л. Е., Косьяненко Е. С. // Электрохимия. 2007. Т. 43. № 3. С. 296.
44. Маршаков А. И., Ненашева Т. А. // Защита металлов. 2002. Т. 38. № 6. С. 624.
45. Маршаков А. И., Батищева О. В., Михайловский Ю. Н. // Защита металлов. 1989. Т. 25. № 6. С. 888.
46. Kiuchi K., McLellan R. B. // Acta Metallurgica. 1983. V. 31. № 7. P. 961.
47. Kato C., Grabke H. J., Egert B., Panzner G. // Corrosion Science. 1984. V. 24. № 7. P. 591.
48. Kim C. D., Wilde B. E. // J. Electrochem. Soc. 1971. V. 118. № 2. P. 202.
49. Дамаскин Б. Б., Афанасьев Б. Н. // Электрохимия. 1977. Т. 13. № 8. С. 1099.
50. Афанасьев Б. Н. // Электрохимия. 1981. Т. 17. № 1. С. 32.
51. Афанасьев Б. Н., Еронько О. Н. // Электрохимия. 1985. Т. 21. № 10. С. 1358.
52. Маршаков А. И., Ненашева Т. А., Рыбкина А. А. и др. // Защита металлов. 2007. Т. 43. № 1. С. 83.
53. Олейник С. В., Кузнецов Ю. Н., Веселый С. С. и др. // Электрохимия. 1992. Т. 28. № 6. С. 856.
54. Цыганкова Л. Е., Протасов А. С., Балыбин Д. В. и др. // Коррозия: материалы, защита. 2009. Т. 10. С. 34.
55. Al-Faqeer M., Weil K. G. and Pickering H. W. // Electrochimica Acta. 2003. V. 48. P. 1331.
56. Kern P., Landolt D. // Corrosion Science. 2002. V. 44. № 8. P. 1809.
57. Al-Fakeer F. M., Weil K. G., Pickering H. W. // Electrochimica Acta. 2003. V. 48. P. 3565.
58. Lasia A., Gregoire D. // J. Electrochem. Soc. 1995. V. 142. № 10. P. 3393.
59. Маршаков А. И., Рыбкина А. А., Ненашева Т. А. // Коррозия: материалы, защита. 2006. Т. 5. С. 2.
60. Маршаков А. И., Ненашева Т. А. // Защита металлов. 2001. Т. 37. № 6. С. 603.
61. Маршаков А. И., Рыбкина А. А., Скуратник Я. Б. // Электрохимия. 2000. Т. 36. № 10. С. 1244.

*Маршаков Андрей Игоревич* — д.х.н., профессор, заведующий лабораторией коррозии металлов в природных условиях, ИФХЭ РАН; тел.: (495) 3349805, e-mail: mar@ipc.rssi.ru

*Рыбкина Алевтина Александровна* — к.х.н., научный сотрудник лаборатории коррозии металлов в природных условиях, ИФХЭ РАН; тел.: (495) 3349805, e-mail: aa\_rybkina@mail.ru

*Ненашева Татьяна Анатольевна* — к.х.н., научный сотрудник лаборатории коррозии металлов в природных условиях, ИФХЭ РАН; тел.: (495) 3349805, e-mail: nenasheva@ipc.rssi.ru

*Малеева Марина Алексеевна* — к.х.н., научный сотрудник лаборатории коррозии металлов в природных условиях, ИФХЭ РАН; тел.: (495) 3349805, e-mail: marina.maleeva@gmail.com

*Marshakov Andrey I.* — grand PhD (Chem.), professor, head of the laboratory of the corrosion of metals in natural conditions, IPCE RAS; tel.: (495) 3349805, e-mail: mar@ipc.rssi.ru

*Rybkina Alevtina A.* — Ph.D. (Chem.), scientific employee of the laboratory of the corrosion of metals in natural conditions, IPCE RAS; tel.: (495) 3349805, e-mail: aa\_rybkina@mail.ru

*Nenasheva Tatiana A.* — Ph.D. (Chem.), scientific employee of the laboratory of the corrosion of metals in natural conditions, IPCE RAS; tel.: (495) 3349805, e-mail: nenasheva@ipc.rssi.ru

*Maleeva Marina A.* — Ph.D. (Chem.), scientific employee of the laboratory of the corrosion of metals in natural conditions, IPCE RAS; tel.: (495) 3349805, e-mail: marina.maleeva@gmail.com