

ВЛИЯНИЕ АТОМАРНОГО ВОДОРОДА НА КИНЕТИКУ АКТИВНОГО РАСТВОРЕНИЯ ЖЕЛЕЗА. II. МЕТОДЫ ЦИКЛИЧЕСКОГО ИМПУЛЬСА ПОТЕНЦИАЛА И БИПОЛЯРНОГО ЭЛЕКТРОДА-МЕМБРАНЫ¹

© 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. 31, 119071 Москва, Россия

Поступила в редакцию 05.03.2012 г.

Аннотация. Обобщены результаты исследования кинетики активного растворения наводороженного железа, полученные методами циклического импульса потенциала и электрода-мембраны. Рассмотрено влияние адсорбированного и абсорбированного водорода на скорость растворения железа в зависимости от электродного потенциала и состава электролита.

Ключевые слова: растворение железа, водород, адсорбция, абсорбция, методы циклического импульса потенциала и электрода — мембраны.

В первой части статьи [1] были описаны способы расчета степени заполнения поверхности железа атомами водорода (θ) и концентрации водорода в поверхностном слое металла (C_s) и показано, что влияние адсорбированных и абсорбированных атомов H на растворение металла целесообразно изучать методами циклического импульса потенциала и биполярного электрода — мембраны. В настоящем сообщении обобщены результаты исследования кинетики растворения наводороженного железа указанными методами.

Исследования проводились в кислых (рН 1.3) сульфатных и хлоридных деаэрированных электролитах, и в ряде случаев в раствор вводились добавки, стимулирующие или ингибирующие наводороживание металла.

РАСТВОРЕНИЕ ЖЕЛЕЗА ПРИ ЦИКЛИЧЕСКОМ ИМПУЛЬСЕ ПОТЕНЦИАЛА

Циклирование импульса потенциала ($E_1 \leftrightarrow E_2$) (см. рис. 2 в [1]), позволяет накопить в растворе необходимое количество ионов железа для определения скорости его растворения аналитическими методами, это дает возможность изучать кинетику растворения металла при параллельном протекании на электроде катодного выделения водорода [2].

Зависимость скорости растворения железа от степени заполнения его поверхности атомами водорода

Если импульс потенциала не изменяет степень заполнения поверхности электрода водородом и другими адсорбированными частицами (или такое изменение θ не влияет на процесс ионизации металла), то скорость растворения Fe при циклической поляризации (i_{Fe}) должна быть пропорциональна стационарной скорости растворения металла при анодном потенциале (i_{a1}) и скважности импульса, т.е. отношению продолжительности анодного полупериода τ_1 к периоду $\tau_1 + \tau_2$. Обозначим $i_{Fe,0}$, рассчитанную при выше указанном условии, как:

$$i_{Fe,0} = \frac{i_{a1}\tau_1}{\tau_1 + \tau_2}. \quad (1)$$

Показано, что значения i_{Fe} заметно меньше величины $i_{Fe,0}$ и снижаются при росте частоты циклирования потенциала [2]. Кроме того, разница в скоростях растворения Fe при стационарной и импульсной поляризации электрода возрастает при смещении потенциала E_1 в отрицательную сторону. При этом происходит увеличение степени заполнения поверхности электрода водородом [2, 3].

Для количественного сопоставления скоростей растворения Fe, полученных при разных характеристиках циклического импульса потенциала, удобно пользоваться отношением $i_{Fe}/i_{Fe,0}$, которое

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований по проекту № 10-03-00234-а.

показывает во сколько раз изменяется мгновенная скорость растворения Fe по сравнению со стационарным значением при E_1 . На рис. 1 приведены данные, полученные при разной амплитуде импульса (точки 2), при изменении его скважности (точки 3) и частоты (точки 4). Как видно, найденные различными способами значения $i_{Fe}/i_{Fe,0}$ удовлетворительно коррелируют между собой. Зависимость на рис. 1 показывает, что при увеличении θ примерно в 2 раза (от 1.85 до 3.5 %) скорость растворения Fe падает в 20 раз [2, 3].

Подобным образом зависимости i_{Fe} от θ были получены в присутствии промотора (анионов CNS⁻) [4] и ингибитора (катионов тетраэтиламмония) [5] наводороживания железа. Как оказалось, начиная с определенной концентрации водорода в металле, скорость растворения железа перестает зависеть от θ (ниже будет показано, что этот эффект связан с действием абсорбированного водорода). Сопоставление зависимостей i_{Fe} от θ , полученных в различных растворах и разными методами наводороживания металла, позволили найти условия, при которых влиянием абсорбированного водорода на скорость растворения железа можно пренебречь. Так, можно выбрать интервал значений θ , в котором точки, полученные в фоновом растворе и в присутствии ингибитора наводороживания, ложатся

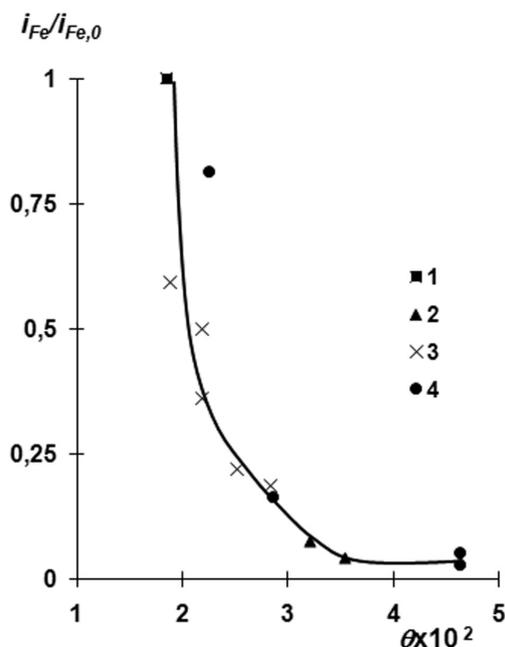


Рис. 1. Зависимость отношения $i_{Fe}/i_{Fe,0}$ от степени заполнения водородом поверхности железа при $E_1 = -0.3$ В, полученная при изменении амплитуды (2), отношения τ_1/τ_2 (3) и частоты (4) циклического импульса потенциала. Точка 1 отвечает растворению железа при стационарной θ_1 в растворе 0.5 М $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 0.125$ М H_2SO_4 [2]

на общую кривую зависимости i_{Fe} от θ [6]. Построенная таким образом зависимость $\lg i_{Fe}$ от θ при $E = -0.25$ В описывается уравнением:

$$\lg i_{Fe} = -91.37\theta + 3.05. \quad (2)$$

Надо отметить, что выражения типа:

$$i = i_0(1 - \theta)^r \exp(-A\theta), \quad (3)$$

(r и A — константы) использовались для описания зависимостей скоростей катодного выделения водорода [7] или осаждения металла [8] от степени заполнения поверхности электрода ПАВ. Очевидно, что при малых значениях θ выражение (3) можно упростить и записать зависимость i_{Fe} от θ в виде:

$$i_{Fe} = i_0 \exp(-A\theta). \quad (4)$$

Логично предположить, что постоянная A характеризует энергию адсорбции атомов водорода на электроде. Отмечалось, что выражения типа (3) и (4) — эмпирические [8]. По-видимому, это объясняется зависимостью энергии адсорбции ПАВ от степени заполнения электрода. Так, теплота адсорбции газообразного водорода на железе с ростом θ снижается с 134 до 54.5 кДж · моль⁻¹ [9].

Уравнение (2) приближенно характеризует зависимость i_{Fe} от θ в интервале $0.015 < \theta < 0.036$. Очевидно, что величина A уменьшается с ростом θ . Кроме того, эта величина изменяется с потенциалом [6]. Тем не менее, удовлетворительный коэффициент достоверности аппроксимации ($R = 0.99$) уравнения (2) показывает, что выражения типа (4) с эмпирическими константами i_0 и A могут быть использованы для описания зависимости i_{Fe} от θ при постоянном электродном потенциале.

Надо отметить, что коэффициент i_0 не является скоростью растворения железа при $\theta = 0$. Очевидно, что при $\theta \rightarrow 0$ коэффициент A увеличивается и скорости растворения железа могут быть значительно выше, чем i_0 . Следовательно, путем построения зависимости i_0 от E нельзя исключить влияние атомарного водорода на электрохимическую кинетику растворения железа. Учесть действие абсорбированного водорода можно, получив зависимость i_{Fe} от E при постоянной θ [6].

Зависимость скорости растворения железа от потенциала при постоянной степени заполнения поверхности металла атомарным водородом

Эта зависимость была получена при циклировании ступени потенциала с постоянной частотой (5×10^4 с⁻¹) и такой амплитудой сигнала (ΔE), чтобы θ в анодный полупериод импульса оставалась практически постоянной [6]. Наклон зависимости

$\lg i_{Fe}$ от E при $\theta = 0.023$ равен 0.105 В, то есть значительно отличается от тафелевского наклона (0.04 В) стационарной поляризационной кривой в кислых сульфатных электролитах.

Высокий наклон кривой $\lg i_{Fe}$ от E при $\theta = \text{const}$ противоречит широко известным механизмам растворения железа [10], в соответствии с которыми первая стадия ионизации металла с образованием иона Fe^{2+} является равновесной:



Однако результаты импедансных измерений на растворяющемся железе могут быть интерпретированы только исходя из представлений о том, что реакция (5) неравновесна [11]. Наклон поляризационной кривой, полученной при постоянной θ , подтверждает необратимость реакции (5).

Таким образом, выводы о механизме растворения железа, сделанные на основании зависимостей тока от потенциала и кислотности электролита при неконтролируемом изменении величины θ , нуждаются в значительной корректировке.

РАСТВОРЕНИЕ ЖЕЛЕЗА ПРИ ИЗМЕНЕНИИ ДИФфуЗИОННОГО ПОТОКА ВОДОРОДА В МЕТАЛЛЕ

Диффузионный поток водорода в электроде-мембране создавался путем катодной поляризации ее наводороживающей стороны (см. рис. 4 в [1]); с этой целью использовали модифицированную ячейку Деванатхана — Стахурского [12]. При поляризации наводороживающей стороны мембраны на рабочей стороне наблюдается дополнительное газовыделение, а катодный ток практически не изменяется. Скорость дополнительного газовыделения удовлетворительно совпадает с рассчитанной величиной потока атомов водорода в металле. Это подтверждает, что данную методику можно использовать для увеличения концентрации водорода в металле и, следовательно, степени заполнения водородом рабочей стороны мембраны. Кроме того, это показывает, что значения констант скоростей стадий катодного выделения водорода (см. табл. 1 в [1]) определены достаточно точно и могут быть использованы для расчета C_s (по уравнению (30) из [1]), исходя из измеренных в параллельных опытах величин $i_{p,H}$.

Зависимость анодного тока от концентрации водорода в металле

В процессе опытов [12] фиксировалось изменение анодного тока (i_a) на рабочей стороне мембраны во времени (τ), когда на наводороживающую

сторону мембраны накладывался катодный ток ($i_{c,H}$), отвечающей определенной величине $i_{p,H}$. Затем катодный ток отключался ($i_{c,H} = 0$) и электрод выдерживался до установления стационарного значения $i_{a,0}$, потом процедура повторялась для большего значения катодного тока (рис. 2). Как видно, анодный ток достаточно быстро (за $\tau < 1$ мин) уменьшается при включении и возрастает при выключении поляризации наводороживающей стороны мембраны. Значения $i_{a,0}$ практически одинаковы. Следовательно, изменения i_a связаны, прежде всего, изменением с концентрации решеточного водорода в металле (стационарное значение i_p при данной толщине мембраны устанавливается за время 5—10 с).¹

Используя уравнение (30) из [1] и данные рис. 2, получена зависимость $i_a/i_{a,0}$ от C_s (рис. 3, кривая 1) [12]. Как видно, при увеличении C_s от 1.9×10^{-2} до 3×10^{-2} моль·м⁻³ наблюдается резкое торможение процесса анодного растворения железа (в 2—2.5 раза), а при дальнейшем возрастании концентрации водорода в металле (до 12×10^{-2} моль·м⁻³) скорости растворения железа изменяется незначительно.

В растворе с добавкой промотора абсорбции водорода (ионов CNS⁻) исходная (без поляризации наводороживающей стороны мембраны) концентрация водорода в металле равна 11×10^{-2} моль·м⁻³ и увеличение C_s приводит не к уменьшению, а к росту отношения $i_a/i_{a,0}$ (рис. 3, кривая 2) [4].

Можно полагать, что при $C_s > 3 \times 10^{-2}$ моль·м⁻³ начинается пластическая деформация металла у рабочей стороны мембраны. В результате, повышается число дислокаций в кристаллической решетке и, соответственно, растет число возможных центров растворения железа. С другой стороны,

Таблица. Выход по току растворенного железа (i_{Fe}/i_a) в зависимости от величины $i_{p,H}$ в растворе 0.5 М Na₂SO₄+0.125М H₂SO₄

$i_{p,H}, A \cdot m^{-2}$	0	1.12	2.36	20.00
$(i_{Fe}/i_a) \times 100$,	95±10	102±10	112±10	390
$(i_{Fe}/i_a) \times 100$, (магнит)	99	—	102	96

¹ При $i_{p,H} = 20 A \cdot m^{-2}$ значение i_a устанавливается более медленно и после отключения поляризации наводороживающей стороны наблюдается явная задержка на i_a, τ -кривой (рис. 2). По-видимому, этот эффект связан с накоплением молекулярного водорода в микропустотах металла, которые являются стоками решеточного водорода при увеличении его концентрации, и наоборот, источниками атомов H при $i_{p,H} = 0$.

при увеличении C_s выход атомов Н на поверхность металла ускоряется, следовательно, повышается θ , и большое число потенциально возможных мест растворения железа оказывается занято атомами водородом. Очевидно, слабая зависимость скорости растворения железа от C_s (при $C_s \geq 3 \times 10^{-2}$ моль \cdot м $^{-3}$) связана с взаимной компенсацией этих двух эффектов. Установившаяся при больших C_s плотность анодного тока ($i_{a,C}$) должна зависеть от соотношения количеств адсорбированного и

абсорбированного металлом водорода. Это соотношение может быть выражено константой обмена $k_{ex} = \theta/C_s$. Чем больше k_{ex} (то есть, при одной и той же объемной концентрации водорода его поверхностная концентрация больше), тем $i_{a,C}$ должна быть меньше [12].

Используя соотношение $k_{ex} = \theta/C_s$, изменения плотности анодного тока от C_s (рис. 3, кривая 1) можно представить в виде зависимости $i_a/i_{a,0}$ от θ (рис. 4, кривая 1). Там же дана зависимость $i_{Fe}/i_{Fe,0}$

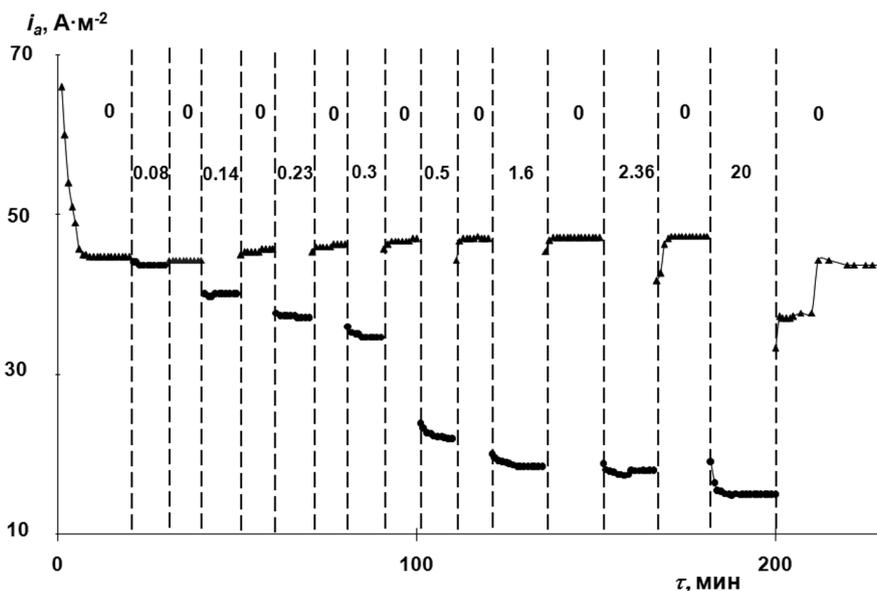


Рис. 2. Зависимость плотности анодного тока во времени при периодическом изменении потока водорода в мембране в растворе 0.5 М Na₂SO₄+0.125М H₂SO₄. $E = -0.25$ В. Цифрами над кривой даны значения $i_{p,H}$ (А \cdot м $^{-2}$) в промежутках времени, выделенный пунктиром [12]

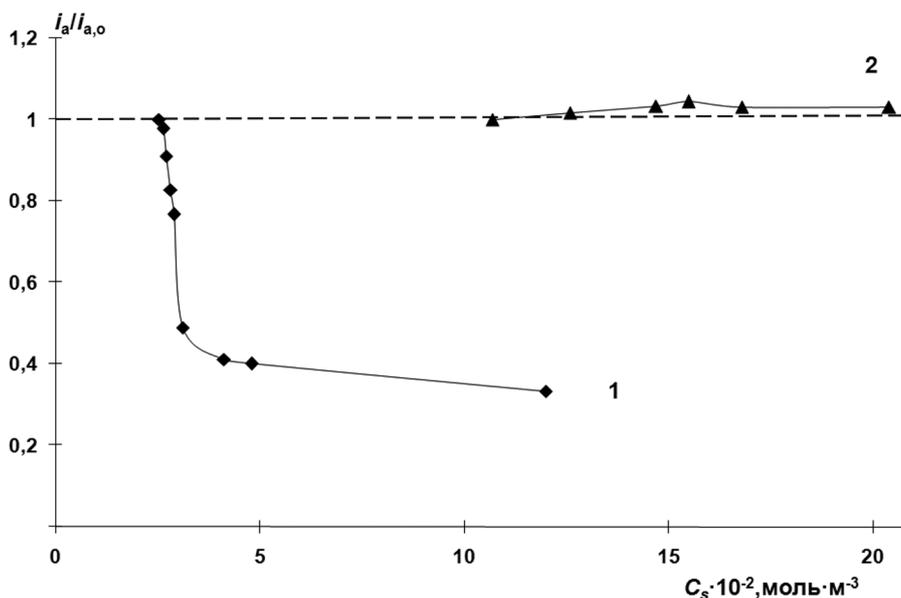


Рис. 3. Зависимость $i_a/i_{a,0}$ при $E = -0.25$ В от концентрации водорода в металле. В растворе 0.5 М Na₂SO₄+0.125М H₂SO₄ (1), в присутствии 20 мМ NaCNS (2) [4]

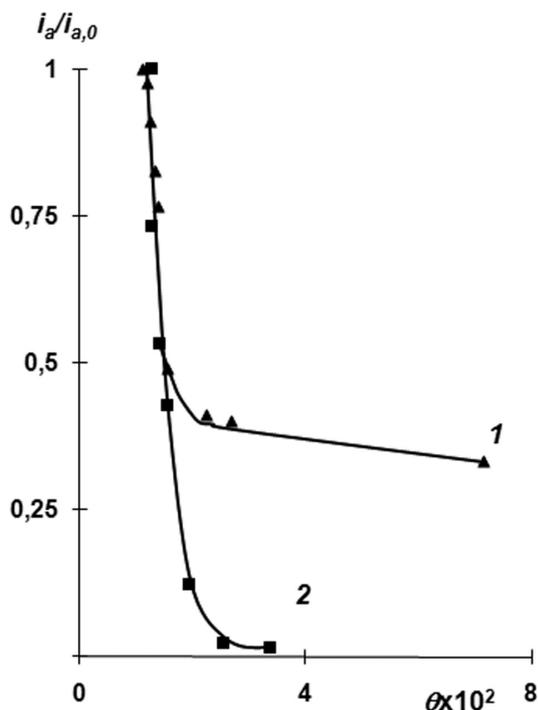


Рис. 4. Зависимость отношения $i_a/i_{a,0}$ от θ при создании дополнительного потока водорода в мембране (1) и при циклировании ступени потенциала (2) в растворе 0.5 M $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 0.125\text{M H}_2\text{SO}_4$. $E = -0.25$ В [3]

от θ , рассчитанная для тех же условий из данных, полученных методом циклического изменения потенциала (кривая 2). Как видно, в области малых заполнений поверхности водородом скорость рас-

творения Fe, определенная разными методами, зависит только от величины θ (кривые 1 и 2 удовлетворительно совпадают). Это подтверждает, что при сравнительно малых количествах сорбированного атомарного водорода, между двумя его формами существует равновесие, и C_s влияет на скорость растворения металла опосредованно, изменяя θ . В этих условиях нельзя разделить влияние двух форм сорбированного водорода на процесс растворения железа [3].

При большом содержании водорода в железе скорость его растворения не зависит от θ , а определяется способом наводороживания металла (рис. 4) или составом раствора [4, 5, 13]. Последнее предположение подтверждает зависимость $i_{a,c}$ от k_{ex} , полученная в сульфатном растворе (рН 1.3) с добавками различных промоторов и ингибиторов абсорбции водорода. На рис. 5 приведены величины $i_{a,c}$ в фоне (точка 3) и с добавкой 3 мМ сульфида (точка 1), 20 мМ тиоцианата (точка 2), 1 мМ тетрабутиламмония (точка 4) и 10 мМ тетраэтиламмония (точка 5). Значения k_{ex} для этих растворов даны в (см. табл. 1 в [1]), кроме раствора сульфида, для которого рассчитано по другим данным [14]. Как видно из рис. 5, $i_{a,c}$ существенно уменьшается при увеличении k_{ex} .

Таким образом, $i_{a,c}$ — это предел, до которого снижается скорость растворения железа при его наводороживании в данной коррозионной среде, которая характеризуется определенным значением $k_{ex} = \theta/C_s$.

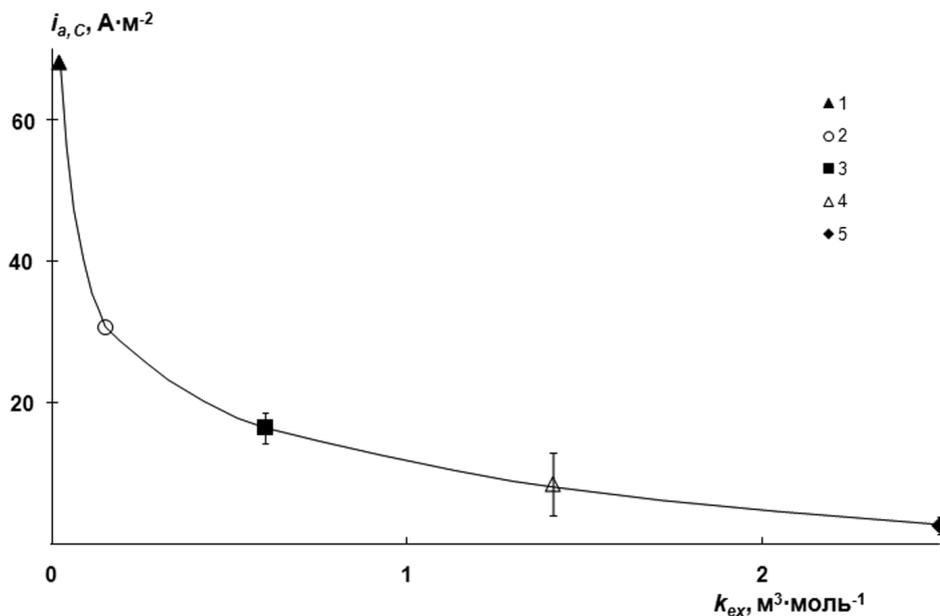


Рис. 5. Изменение $i_{a,c}$ от k_{ex} в растворе 0.5 M $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 0.125\text{M H}_2\text{SO}_4$ с добавками промоторов и ингибиторов наводороживания железа [13]. Пояснения в тексте

Из вышеизложенного следует, что причинами влияния ПАВ, например, ингибитора кислотной коррозии, на анодный процесс могут быть, во-первых, повышение степени заполнения водородом поверхности железа, во-вторых, увеличение константы обмена атомами H, то есть отношения количеств адсорбированного и абсорбированного металлом водорода.

Зависимость массопотери железа от концентрации водорода в металле

Было сопоставлено влияние концентрации водорода в металле на скорости анодного растворения (i_a) и массопотери (i_{Fe}) железа [12]. Скорость перехода железа в раствор может как увеличиваться, так и уменьшаться в зависимости от величины потока водорода в мембране (рис. 6, кривая 1). Отношение величин i_{Fe} и i_a показывает, что при возрастании $i_{p,H}$ выход по току растворенного металла становится больше 100% (таблица). Так, при $i_{p,H} = 20 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ i_{Fe} больше i_a почти в 4 раза.

При создании относительно небольшого потока водорода в мембране ($i_{p,H} = 2.36 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$) i_{Fe} уменьшается (рис. 6, кривая 1), но, несмотря на разброс данных, скорость массопотери железа явно больше плотности анодного тока (в таблице приведена величина $i_{Fe}/i_a \times 100$, определенная по резуль-

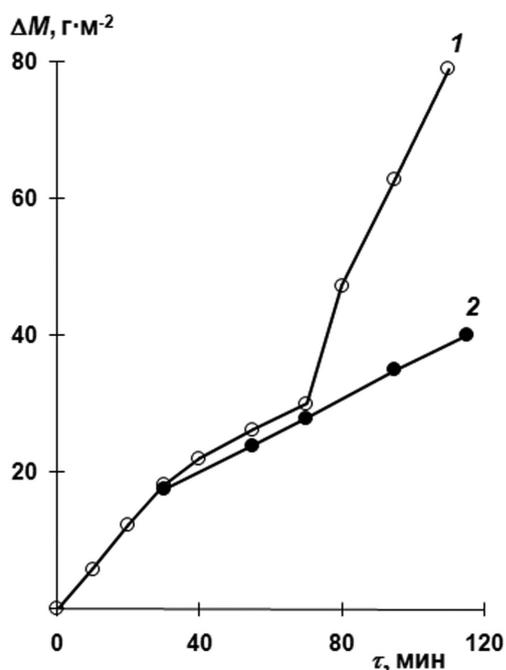


Рис. 6. Зависимость массы растворенного железа от времени при $E = -0.25 \text{ В}$ без (1) и в присутствии магнита (2) при $i_{p,H}, \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$: 0 (до 30 мин), 2.36 (30—70 мин), 20 (после 70 мин) в растворе $0.5 \text{ M Na}_2\text{SO}_4 + 0.125 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ [3]

татам 10 опытов). Этому $i_{p,H}$ отвечает $C_s = 4.4 \times 10^{-2} \text{ моль} \cdot \text{м}^{-3}$ (рис. 3). Возможно, что и при меньших концентрациях водорода в металле выход по току растворенного железа больше 100%, однако обнаружить этот эффект трудно из-за недостаточной точности определения i_{Fe} .

Одной из причин превышения i_{Fe} над i_a может быть дезинтеграция металла с последующей коррозией частиц железа в объеме раствора. Для проверки этого предположения с наводороживающей стороны мембраны был помещен постоянный магнит, который должен препятствовать потере электрического контакта между частицами металла и рабочей стороной электрода. В этих условиях увеличение потока водорода в металле вплоть до $i_{p,H} = 20 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ уменьшает i_{Fe} (рис. 6, кривая 2), а выход по току растворенного металла становится близок к 100 % (табл.).

Таким образом, превышение определенного уровня ($4.4 \times 10^{-2} \text{ моль} \cdot \text{м}^{-3}$, а, возможно, и меньше) концентрации абсорбированного металлом водорода приводит к дезинтеграции железа в условиях его анодного растворения.

Более ярко этот эффект проявляется при рассмотрении влияния C_s на количество железа, которое перешло в раствор в результате дезинтеграции поверхностного, наиболее дефектного слоя электрода. Эта величина растет с увеличением потока водорода в металле и уменьшается со сдвигом потенциала в отрицательную сторону [12].

Следовательно, анодное растворение металла создает предпосылки для его дезинтеграции при увеличении концентрации абсорбированного водорода. Возможно, это связано с преимущественным растворением железа по межзеренным границам, в результате чего механическая прочность поверхностного слоя электрода снижается и происходит его растрескивание под действием напряжений, создаваемых молекулярным водородом в микропустотах металла.

Кинетика растворения наводороженного железа в кислом хлоридном электролите

Специфика анодного растворения железа в хлоридных или хлоридно-сульфатных средах связана с прочной адсорбцией ионов Cl^- на металле и образованием поверхностного активированного комплекса типа $[\text{Fe}(\text{Cl})(\text{OH})]_{\text{ads}}$ [15]. Известно, что при концентрации хлорида ниже критической величины ионы Cl^- ингибируют растворение железа, а выше — активируют этот процесс [16, 17]. В кислых (рН 1.3) электролитах (0.05—1 М ионов

Cl⁻) скорость анодной реакции уменьшалась с ростом концентрации хлорида [18]. Предложенные ранее схемы стадийного растворения железа в хлоридных средах достаточно сложны (и нередко имеют формальный характер) [10], но можно выделить по меньшей мере два пути анодного процесса: с участием OH⁻ ионов (или молекул воды) и с участием Cl⁻ ионов [19—21]. Скорость второй реакции должна быть меньше, чем первой, и этим объясняется торможение растворения железа при повышении концентрации хлорида [10].

Наводороживание железа и, как следствие этого, увеличение θ , должно изменить степени заполнения поверхности металла активированными комплексами с участием OH⁻ (θ_{OH}) и Cl⁻ (θ_{Cl}) ионов. В результате, скорость растворения Fe при постоянном потенциале может измениться. Однако трудно предсказать даже качественный характер этого эффекта, поскольку θ является результатом протекания неравновесных реакций разряда ионов H⁺ и рекомбинации атомов водорода. Следовательно, степени заполнения поверхности компонентами раствора должны зависеть от скоростей стадий выделения водорода и адсорбции OH⁻ и Cl⁻ ионов. Это существенно отличает данный случай от описания равновесной адсорбции частиц в многокомпонентном электролите.

Используя константы катодного выделения и внедрения водорода в металл (см. табл. 1 в [1]), были рассчитаны значения C_s при разных потоках

водорода через электрод-мембрану и получены зависимости i_a от C_s в хлоридных средах (рис. 7) [18]. Заметное увеличение скорости растворения Fe в 1 М хлориде наблюдается до $C_s = (2.6—2.7) \times 10^{-2}$ моль·м⁻³ (кривая 1), а уменьшение i_a в 0.05 М растворе HCl — до таких же значений C_s (кривая 2). Эти значения удовлетворительно совпадают с критической концентрацией водорода в металле ($C_c \approx 3 \times 10^{-2}$ моль·м⁻³), при превышении которой скорость растворения Fe в сульфатных средах перестает снижаться с ростом степени заполнения поверхности водородом (рис. 3). Следовательно, рост i_a от C_s в 1 М хлориде наблюдается при $C_s < C_c$ и поэтому имеет другую природу, чем в растворах промоторов наводороживания железа, например анионов CNS⁻ [4]. При $C_s < C_c$ адсорбированная и абсорбированная формы водорода находятся в равновесии и увеличение C_s приводит к пропорциональному росту θ .

На основе импедансных спектров наводороженного железа, растворяющегося в 1 М хлориде, показано, что адсорбированный водород ускоряет реакцию, протекающие с участием OH⁻ ионов [22]. Этот эффект объяснен следующим образом [18]. Рост θ (при увеличении C_s) должен уменьшить степень заполнения поверхности электрода другими адсорбированными частицами. Однако величина θ есть результат протекания неравновесных реакций разряда ионов H⁺ и с последующим удалением адсорбированных атомов водорода с поверх-

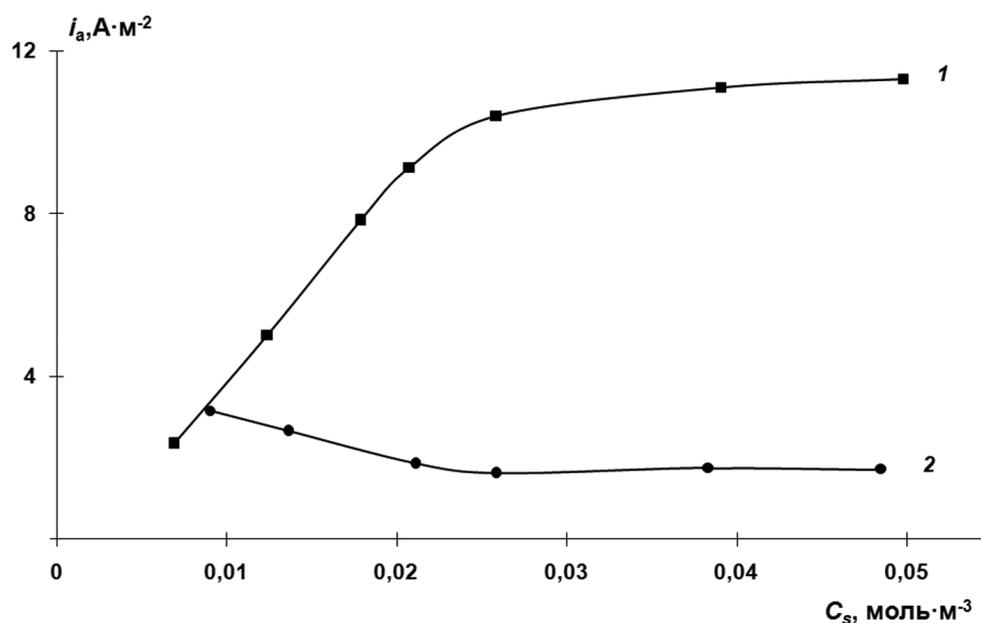


Рис. 7. Зависимость скорости растворения железа от концентрации водорода в металле: 1 М NaCl + 0.05 М HCl (1) и 0.05 М HCl (2). $E = -0.25$ В [18]

ности металла путем их химической рекомбинации (см. реакций (1) и (3) в [1]). Образующиеся при разряде ионов H^+ атомы водорода вытесняют с поверхности металла и ионы OH^- , и ионы Cl^- . В ходе реакции химической рекомбинации (см. реакцию (3) в [1]) атомы H молизируются и десорбируются с электрода; в результате, на части поверхности металла могут снова адсорбироваться компоненты электролита. Если скорость адсорбции OH^- (или их образования при диссоциативной адсорбции молекул воды) выше, чем скорость адсорбции ионов Cl^- , то количество OH^- на поверхности может увеличиться. Это приведет к росту суммарной скорости анодного процесса (рис. 7, кривая 1). Очевидно, что данная схема процесса может реализоваться при определенном соотношении величин θ_{OH^-} и θ_{Cl^-} . Если атомарный водород вытесняет с поверхности металла большее число OH^- ионов, чем Cl^- ионов, то скорость анодного процесса падает при увеличении C_s (рис. 7, кривая 2).

Анодные поляризационные кривые, снятые на наводороженном железе (при $C_s > C_0$) в 1 М растворах хлорида и сульфата, практически совпадают [18]. Это подтверждает, что анодный процесс на наводороженном железе в водных электролитах протекает преимущественно с участием OH^- ионов, и его скорость определяется θ_{OH^-} , величина которой зависит от θ .

ВЫВОДЫ

Применяя методы циклического импульса потенциала и биполярного электрода-мембраны, удалось показать, что противоречивость ранее полученных данных [23] о влиянии атомарного водорода на скорость растворения железа имеет объективные причины. Надежно установлено, что скорость растворения железа в кислых сульфатных электролитах уменьшается с ростом степени заполнения поверхности водородом, если концентрации водорода в металле остается меньше критического значения. В результате найдена связь между количеством адсорбированного водорода и скоростью растворения железа при постоянном потенциале. Определены интервалы величин концентрации водорода в железе, при которых наблюдается активирующее действие адсорбированного водорода на анодный процесс и дезинтеграция металла. Таким образом, разделено влияние адсорбированной и адсорбированной форм водорода на процесс растворения железа. Показаны особенности растворения наводороженного железа в кислых хлоридных электролитах.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Маршаков А. И., Рыбкина А. А., Ненашева Т. А. и др. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2012. Т. 14. № 2. С. 208—216
2. Маршаков А. И., Рыбкина А. А., Скуратник Я. Б. // Электрохимия. 1999. Т. 35. № 9. Р. 1061.
3. Маршаков А. И., Рыбкина А. А., Ненашева Т. А. // Коррозия: материалы, защита. 2006. Т. 5. С. 2.
4. Маршаков А. И., Ненашева Т. А. // Защита металлов. 2001. Т. 37. № 6. С. 603.
5. Маршаков А. И., Ненашева Т. А. // Защита металлов. 2002. Т. 38. № 6. С. 624.
6. Маршаков А. И., Ненашева Т. А. // Защита металлов. 2004. Т. 40. № 2. С. 128.
7. Дамаскин Б. Б., Афанасьев Б. Н. // Электрохимия. 1977. Т. 13. № 8. С. 1099.
8. Гамбург Ю. Д. В кн. Электрохимия. Т. 7. (Итоги науки и техники). Изд-во: ВИНТИ. Москва, 1972. С. 114.
9. Bockris J. O'M., Subramanjan P. K. // Electrochimica Acta. 1971. V. 16. № 12. Р. 2169.
10. Флорианович Г. М. В кн. Коррозия и защита от коррозии. Т. 6. (Итоги науки и техники). Изд-во: ВИНТИ. Москва, 1978. С. 136.
11. Keddam M., Mattos O. R., Takenouti H. // J. Electrochem. Soc. 1981. V. 128. № 2. Р. 266.
12. Маршаков А. И., Рыбкина А. А., Скуратник Я. Б. // Электрохимия. 2000. Т. 36. № 10. С. 1244.
13. Маршаков А. И., Ненашева Т. А., Рыбкина А. А. и др. // Защита металлов. 2007. Т. 43. № 1. С. 83.
14. Iyer R. N., Takeuchi I., Zamanzadeh M., et al. // Corrosion. 1990. V. 46. № 6. Р. 460.
15. Решетников С. М. В кн. Ингибиторы кислотной коррозии металлов. Изд-во Л.: Химия. Ленинград, 1986. С. 144.
16. Головина Г. В., Флорианович Г. М., Колотыркин Я. М. // Защита металлов. 1966. Т. 2. № 1. С. 41.
17. Florianovich G. M., Lazorenko-Manevich R. M. // Electrochimica Acta. 1997. V. 42. № 5. Р. 879.
18. Маршаков А. И., Ненашева Т. А. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2006. Т. 42. № 2. С. 138.
19. Yan L. J., Niu L., Lin H. C., et al. // Corrosion Science. 1999. V. 41. № 12. Р. 2303.
20. Itagaki M., Tagaki M., Watanabe K. // Electrochimica Acta. 1996. V. 41. № 7/8. Р. 1201.
21. Vukovic M. // Hydrometallurgy. 1996. V. 42. № 3. Р. 387.
22. Малеева М. А. Дис.... к-та хим. наук. ИФХЭ РАН. Москва, 2009
23. Флорианович Г. М. // Электрохимия. 2000. Т. 36. № 10. С. 1175.

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