

## ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ДИФФУЗИЮ ВОДОРОДА ЧЕРЕЗ МЕМБРАНУ В ВОДНЫХ ХЛОРИДНЫХ РАСТВОРАХ

В.И. Вигдорович, Е.В. Алексашина

Кафедра «Химия», ГОУ ВПО «ТГТУ»; vits21@mail.ru

Представлена членом редколлегии профессором В.И. Коноваловым

**Ключевые слова и фразы:** абсорбция металлом; диффузия водорода; кислые растворы; повышенная температура; стальная мембрана; потенциал коррозии входной стороны.

**Аннотация:** При потенциале коррозии исследована зависимость от температуры (20...80 °С) величины потока диффузии водорода через стальную мембрану из водных кислых хлоридных растворов. Экспериментально оценено влияние температуры и кислотности среды на долю водорода, удаляемую абсорбцией в металл.

---

### Введение

Соотношение скоростей катодной 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  $H_{адс}$  – 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  $H_{адс}$  переходит в твердую фазу  $H_{абс}$



3)  $0 < \rho < 1$  – наиболее часто реализуемый вариант, когда скорости РВВ и процесса (4) соизмеримы.

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

Согласно [2], подпотенциальный  $H_{адс}$  (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  $H_{chem}$  – продукту хемосорбции  $H_2$  из газовой фазы на каталитически активных металлах с последующей деструкцией по H-связи:



Другим маршрутом посадки  $H_{адс}$  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 масс. %). В последнем случае имеются в виду смешанные растворители в системах  $R(OH)_n$ , где R –  $C_2H_5$  или  $C_2H_4$ . Иногда 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<sup>-</sup>).

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



от статистической суммы состояний 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  $E_{кор}$ .

Целью настоящей работы явилось изучение связи потока диффузии водорода через стальную мембрану с коррозией ее входной стороны и характера зависимости  $\rho = f(C_{H^+})$  при  $E_{кор}$  в широком интервале температур, когда с существенной скоростью  $i_a$  протекает ионизация металла,  $i_a = i_k$ , 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  $i_n$ , полученным по методике [13, 14] в средах, не содержащих окислителя.

Исследования проводились в водных солянокислых растворах с постоянной ионной силой  $\mu$ , равной 1, и составом электролита  $x$  М HCl + (1- $x$ ) М LiCl, полученных насыщением бидистиллированной воды сухим хлористым водородом, образующимся при взаимодействии NaCl с H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Кислотность получаемой системы оценивали титрованием щелочью в присутствии фенолфталеина. Затем раствор доводили бидистиллятом до заданной концентрации кислоты. Для поддержания постоянства  $\mu$  использован LiCl квалификации «ч.д.а.», обезвоженный при 105...110 °С. Коррозионные испытания (2 ч, водородная атмосфера, создаваемая барботажом электролитического H<sub>2</sub>) проведены в ячейках с рубашками из стекла «Пирекс». Скорость коррозии образцов (20 × 15 × 3 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 – 5·10<sup>-5</sup> г, термостатирования во всех экспериментах – ± 1 °С (интервал температур 20...80 °С)) и пересчитывали в электрические единицы с учетом электрохимического эквивалента Fe (II), равного 1,042 г/(А·ч).

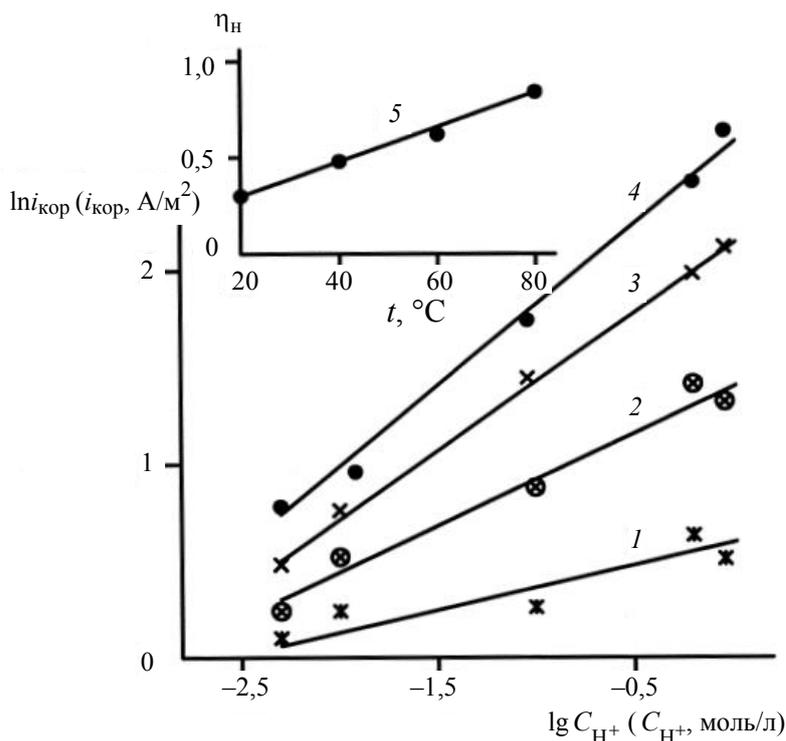
Поляризационные измерения (потенциостат П5827м) проведены на железе «Армко», с рабочей поверхностью 1 см<sup>2</sup>, вмонтированном в оправку из эпокси-д-ной смолы в трехэлектродной ячейке из стекла «Пирекс» с разделенным шлифом анодным и катодным пространствами (водородная атмосфера). Вспомогательный 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 см<sup>2</sup> оценивали в двухкамерной ячейке типа ячейки Деванатхана (стекло «Пирекс») с рубашкой (воздушная атмосфера). Статистическая обработка экспериментальных данных проводилась 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,  $T$  – температура, К.

## Экспериментальные результаты

Катодная реакция выделения водорода при 20 °С протекает на исследуемой стали с кинетическими параметрами  $\partial E / \partial \lg i_k$ ,  $(\partial E / \partial \lg C_{H^+})_{C_i, i_k}$ ,  $(\partial \lg i_k / \partial \lg C_{H^+})_E$ , равными 0,1 В; 0,07 В; 0,8 (насыщенный хлоридсеребряный электрод сравнения) соответственно, и  $(\partial \eta_n / \partial \lg i_k)_{C_i}$ ,  $(\partial \eta_n / \partial \lg C_{H^+})_{C_i, i_k}$ ,  $(\partial \lg i_k / \partial \lg C_{H^+})_{\eta_n}$  – 0,1 В, 0,035 В и 0 (измерения относительно равновесного водородного электрода в том же растворе) соответственно, где  $C_{H^+}$  – концентрация ионов водорода, моль/л;  $C_i$  – постоянная концентрация всех остальных  $i$ -х компонентов раствора;  $\eta_n$  – перенапряжение водорода. Следовательно, РВВ в изученных условиях, по крайней мере при 20 °С, протекает по механизму разряд – рекомбинация (реакции (1), (3)) с последней замедленной стадией.

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



**Рис. 1. Зависимости порядка процесса по ионам водорода  $\eta_H$  от температуры  $t$  при  $C_{H^+} = 5 \cdot 10^{-3} \dots 9 \cdot 10^{-1}$  моль/л (5) и скорости коррозии стали Ст3 от кислотности раствора (1–4) и при различных значениях температуры  $t$ , °C: 1 – 20; 2 – 40; 3 – 60; 4 – 80. Водородная атмосфера**

В области малых концентраций  $H_3O^+$  величина  $\partial \lg i_{кор} / \partial T$  слабо зависит от  $C_{H^+}$ , составляя  $0,026 \pm 0,002 \text{ A}/(\text{m}^2 \cdot ^\circ\text{C})$ , и увеличивается до  $0,077 \pm 0,006 \text{ A}/(\text{m}^2 \cdot ^\circ\text{C})$  с ростом кислотности.

Соответственно возрастает и энергия активации коррозии\* с 4...5 до 12...13 кДж/моль (табл.), остающаяся, однако, по абсолютной величине в пределах, указывающих, что во всей изученной области  $C_{H^+}$  имеет место диффузионный контроль процесса.

Таблица

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

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

\* 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.

Подобный подход к оценке  $E_a$  в данном случае 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 (ВС) возрастает с повышением температуры растворов (рис. 3,  $C_{HCl} = const$ ).

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

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

– как 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 стимулятора, если учитывать возрастание абсолютной величины  $i_H$ .

Одновременно коэффициент  $\rho$  существенно возрастает по мере снижения кислотности среды (см. рис. 5). Этот эффект наиболее сильно выражен в растворах HCl с наименьшей кислотностью (см. рис. 3;  $5 \cdot 10^{-3} \dots 10^{-2}$  моль/л  $H^+$ ).

Причем, если при 20 °С 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 в области повышенных температур

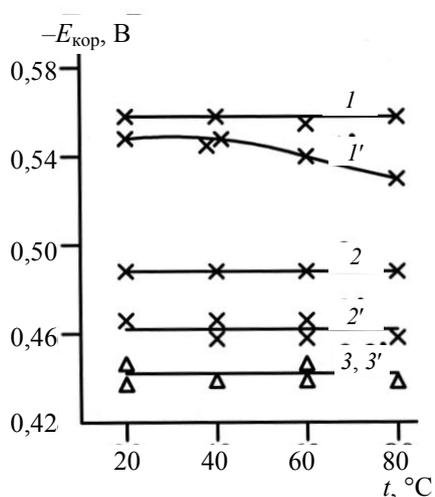


Рис. 2. Зависимость потенциала коррозии углеродистой стали от температуры сразу после погружения в раствор (1–3) и после двухчасовой выдержки в нем (1'–3') при различных значениях  $C_{H^+}$ , моль/л:

1, 1' –  $5 \cdot 10^{-3}$ ; 2, 2' –  $10^{-2}$ ; 3, 3' –  $10^{-1}$ . Водородная атмосфера

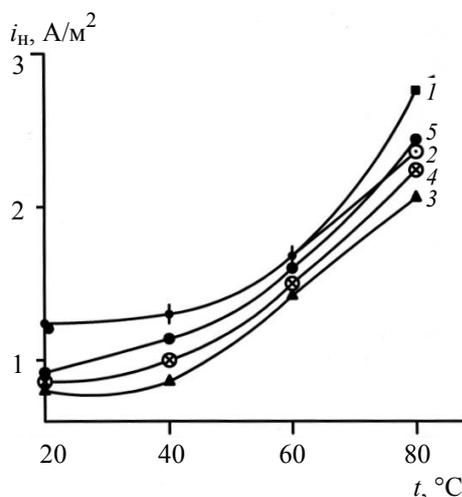


Рис. 3. Зависимость потока диффузии водорода через стальную мембрану при потенциале коррозии ее входной стороны от температуры при различных значениях  $C_{H^+}$ , моль/л:

1 –  $5 \cdot 10^{-3}$ ; 2 –  $10^{-2}$ ; 3 –  $10^{-1}$ ; 4 –  $5 \cdot 10^{-1}$ ; 5 –  $9 \cdot 10^{-1}$ . Атмосфера – воздух

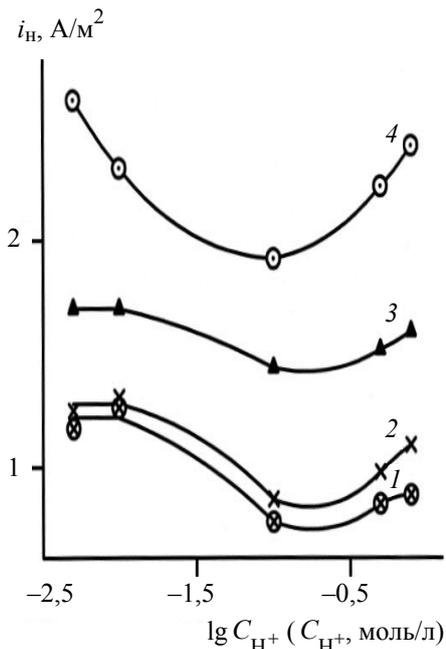


Рис. 4. Зависимость потока диффузии водорода через стальную мембрану при  $E_{кор}$  ее входной стороны от концентрации ионов водорода при температурах  $t$ , °C: 1 – 20; 2 – 40; 3 – 60; 4 – 80

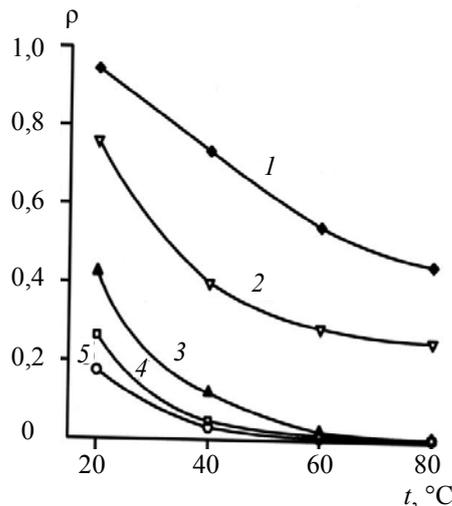


Рис. 5. Зависимость коэффициента  $\rho$  от температуры и концентрации HCl в водных растворах с составом электролита  $x$  M HCl +  $(1-x)$  M LiCl при потенциале коррозии входной стороны стальной мембраны:  $C_{H^+}$ , моль/л: 1 –  $5 \cdot 10^{-3}$ ; 2 –  $10^{-2}$ ; 3 –  $10^{-1}$ ; 4 –  $5 \cdot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

( $t \geq 60$  °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  $H^+$ ) 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

Зависимости  $i_{кор}$  и  $i_H$  от концентрации ионов водорода существенно различаются (см. рис. 1 и 4). Экспериментальные результаты, характеризующие связь  $i_{кор}$  с  $C_{H^+}$ , позволяют оценить кажущийся порядок скорости коррозии по ионам

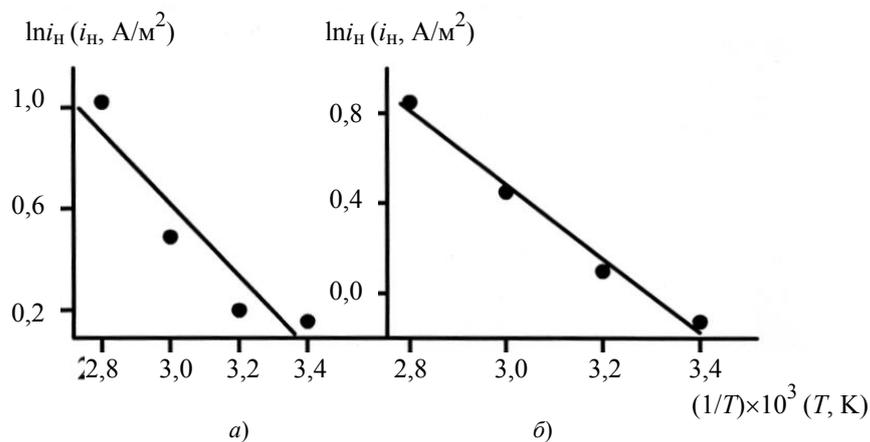


Рис. 6. Связь скорости диффузии водорода через стальную мембрану при  $E_{\text{кор}}$  с обратной температурой в водных растворах HCl с  $C_{\text{H}^+}$ , моль/л:

$$a - 5 \cdot 10^{-3}; \quad \delta - 9 \cdot 10^{-1}$$

водорода. Его величина находится в пределах 0,3...0,8 (кривая 5 на рис. 1), что качественно коррелирует со значениями  $(\partial \lg i_k / \partial \lg C_{\text{H}^+})_E$  и  $(\partial \lg i_k / \partial \lg C_{\text{H}^+})_{\eta_{\text{H}}}$ .

В первом приближении, коррозия стали в исследуемых условиях контролируется кинетикой реакции выделения водорода. Экспериментально наблюдаемые различия величин  $(\partial \lg i_{\text{кор}} / \partial \lg C_{\text{H}^+})_{E_{\text{кор}}}$  и  $(\partial \lg i_k / \partial \lg C_{\text{H}^+})_E$  объясняются следующим.

В условиях абсорбции водорода, когда суммарный процесс при  $E_{\text{кор}}$  протекает по схеме (1), (4), происходит ассимиляция одного электрона (стадия (1)), что обуславливает возможность ионизации стали. Таким образом, реализуются два параллельных процесса катодной деполяризации (в отсутствие других окислителей, кроме  $\text{H}_3\text{O}^+$ ):

- классическая водородная деполяризация со стадиями (1), (3), то есть РВВ;
- водородно-абсорбционная деполяризация, протекающая по стадийному 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]. Скорость этих вполне самостоятельных видов деполяризации по-разному зависит от температуры, что совместно с влиянием  $C_{\text{H}^+}$  на кинетику анодной реакции и определяет отсутствие равенства

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

Такая интерпретация подтверждается и тем, что с ростом температуры вклад водородно-абсорбционной деполяризации снижается (см. рис. 5), способствуя сближению рассматриваемых порядков по ионам водорода РВВ и коррозии стали.

В первом приближении представляется неожиданным увеличение кажущейся энергии активации коррозии в 2,5–3 раза с ростом  $C_{\text{H}^+}$  в интервале  $0,01 \leq C_{\text{H}^+} \leq 0,10$  моль/л (см. табл.), хотя в том и в другом случаях процесс контролируется диффузией. Дело в том, что в области малых объемных концентра-

ций  $H^+$  ( $5 \cdot 10^{-3} \dots 10^{-2}$  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, согласно [7], контролируется поверхностной диффузией  $H_{адс}$ , определяющей кинетику скоростьопределяющей стадии (3). Это, вероятно, и приводит к резкому возрастанию  $E_a$ . Здесь нет противоречия с указанием ранее на то, что процесс, протекающий по маршруту (1), (3), лимитируется скоростью стадии (1). Это как раз и наблюдалось в [7] именно в области повышенных  $C_{H^+}$  (0,1...0,99 моль/л).

Зависимость в координатах  $i_n, \lg C_{H^+}$  близка к параболе (см. рис. 4), что 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  $i_n$  (см. рис. 4) и  $\rho$  (см. рис. 5) с концентрацией ионов водорода, видимо, является следствием более общего фактора. Им 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  $\Theta_n^r$  и  $\Theta_n^s$ , определяется, как отмечалось ранее, статистической суммой состояний системы (ССС) [10]. Рассмотрим это понятие более подробно. В статистической механике Максвелла–Больцмана различимы лишь молекулы одной природы, находящиеся на различных энергетических уровнях. Обмен их положением в фазовом пространстве дает новое микросостояние [19]. Пусть  $N_i$  – число частиц  $i$ -го энергетического уровня. Тогда  $N = \sum_i N_i$  и  $N = N_0 \sum_i \tau_i \exp(-\varepsilon_i/kT)$ .

Откуда

$$\sum_i \tau_i \exp(-\varepsilon_i/kT) = N/N_0,$$

где  $\varepsilon_i$  – энергия  $i$ -х частиц, отсчитанная от нулевого уровня  $\varepsilon_0$ ;  $\tau = C_i/C_0$  – относительное число ячеек фазового пространства, соответствующее энергии  $\varepsilon_i$ , по сравнению с таковым для  $\varepsilon_0$ ;  $N_0$  – число частиц на низшем энергетическом уровне;  $k$  – константа Больцмана. Величина  $\sum_i \tau_i \exp(-\varepsilon_i/kT)$ , 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. Этот вопрос более подробно рассмотрен в [20], а влияние различных факторов на характер связи  $i_n$  с потенциалом электрода, концентрацией и видом сольватной формы ионов водорода и природой растворителя – в работе [1].

Обозначим СССР через  $Z$ , приняв  $Z_1$  для исходного и  $Z_2$  – для состояния системы после возрастания числа адсорбированных атомов на единицу. Далее примем:  $Z_3$  – СССР адсорбента в частном состоянии, когда определенный  $r$ - 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,

$$p^H = Z_1 / Z_2,$$

$$q^i = Z_3 / Z_4.$$

Таким образом,  $\gamma^i$  является функцией  $Z$ . Когда  $\lg \gamma$  сравнительно мал [1, рис. 7], величина  $\rho$  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  $\rho$  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]. Там же получены пределы величин  $\Theta^S$  и  $\Theta^R$ , представляющих собой степени заполнения поверхности адсорбированным надповерхностным и подповерхностным водородом. При этом имеется ввиду, 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 (см. рис. 4), чем  $\rho = f(C_{H^+})$ . Видимо, абсолютная величина потока твердофазной диффузии более чувствительна к другим факторам, помимо ССС, влияющим на поведение системы, чем его относительные значения.

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

#### Список литературы

1. Влияние катодной поляризации стальной мембраны и кислотности среды на соотношение скоростей реакции выделения водорода и его твердофазной диффузии в спиртовых растворах  $HCl$  / В.И. Вигдорович [и др.] // Электрохимия. – 2007. – Т. 43, № 7. – С. 843–850.
2. Jerkiewicz, G. Comparison of hydrogen electroadsorption from the electrolyte with hydrogen adsorption from the gas phase / G. Jerkiewicz, A. Zalfaghari // J. Electrochem. Soc. – 1996. – V. 143, № 4. – P. 1240–1246.
3. Вигдорович, В.И. К исследованию механизма химического растворения железа в кислых спиртовых средах / В.И. Вигдорович, Л.Е. Цыганкова, Р.В. Глотова // Журн. прикладной химии. – 1978. – Т. 51, № 8. – С. 1877–1878.
4. Вигдорович, В.И. Кинетические закономерности и возможные механизмы химического растворения металлов в сильноокислых спиртовых и водно-спиртовых средах / В.И. Вигдорович, Л.Е. Цыганкова // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2003. – Т. 5, № 2. – С. 162–171.
5. Вигдорович, В.И. Кинетика и механизм растворения ряда металлов в сильноокислых спиртовых средах / В.И. Вигдорович, Л.Е. Цыганкова // Вестн. Тамб. гос. ун-та. – 1996. – Т. 1, № 1. – С. 25–34.

6. Zakroczymski, T. Effect of promoters on the permeation of electrolytic hydrogen through steel / T. Zakroczymski, Z. Szklarska-Smialowska, M. Smialowski // *Werkstoff und korrosion*. – 1976. – В. 27. – Р. 625–630.
7. Вигдорович, В.И. Влияние катодной поляризации на диффузию водорода через стальную мембрану из этиленгликолевых растворов HCl / В.И. Вигдорович, Л.Е. Цыганкова, Т.П. Дьячкова // *Защита металлов*. – 2002. – Т. 38, № 5. – С. 514–520.
8. Вигдорович, В.И. Влияние катодной поляризации на диффузию водорода через стальную мембрану из этиленгликолевых растворов HCl, содержащих As(V) / В.И. Вигдорович, Е.Ю. Копылова // *Электрохимия*. – 2004. – Т. 40, № 2. – С. 180–184.
9. Некоторые вопросы реакции выделения водорода и его диффузии через стальную мембрану / В.И. Вигдорович [и др.] // *Химия и хим. технология*. – 2006. – Т. 4, № 11. – С. 86–91.
10. Хориути, Д. Хемосорбция водорода / Д. Хориути, Т. Тоя // *Поверхностные свойства твердых тел / под ред. М.М. Грина*. – М., 1972. – С. 11–103.
11. Тоя, Т. Две формы водорода на поверхности металла / Т. Тоя, Т. Ито, И. Иши // *Электрохимия*. – 1978. – Т. 14, № 5. – С. 703–710.
12. Вигдорович, В.И. Различные формы адсорбированного водорода и их роль в РВВ и наводороживании металлической фазы в растворах электролитов / В.И. Вигдорович, Л.Е. Цыганкова // *Коррозия: материалы, защита*. – 2006. – № 12. – С. 3–10.
13. Кардаш, Н.В. Методика определения водорода, диффундирующего через стальную мембрану / Н.В. Кардаш, В.В. Батраков // *Защита металлов*. – 1995. – Т. 31, № 4. – С. 441–444.
14. Кардаш, Н.В. Влияние состава раствора на диффузию водорода через металлическую мембрану / Н.В. Кардаш, В.В. Батраков // *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 / В. Штиллер. – М. : Мир, 2000. – 176 с.
17. Вигдорович, В.И. Наличие и вклад водородно-абсорбционной деполяризации при коррозии стали в растворах HCl, содержащих (NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CS и (NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CO / В.И. Вигдорович, С.Е. Синютина, Е.А. Шитикова // *Вестн. Удмурт. ун-та*. – 2008. – № 8. – С. 3–12.
18. Взаимосвязь кинетики восстановления ионов водорода на железе и потока диффузии водорода в углеродистую сталь в кислых растворах / В.И. Вигдорович [и др.] // *Электрохимия*. – 2001. – Т. 37, № 12. – С. 1437–1445.
19. Курс физической химии. В 2 т. Т. 1 / Я.И. Герасимов [и др.]. – М. : Госхимиздат, 1963. – 328 с.
20. Левич, В.Г. Курс теоретической физики. В 2 т. Т. 1 / В.Г. Левич. – М. : Наука, 1969. – 910 с.

---

## Temperature Effect on Hydrogen Diffusion through Membrane in Aqueous Chloride Solutions

V.I. Vigdorovich, E.V. Aleksashina

*Department "Chemistry", TSTU; vits21@mail.ru*

**Key words and phrases:** acidic solutions; elevated temperature; hydrogen diffusion; input side corrosion potential; metal absorption; steel membrane.

**Abstract:** The paper studies the dependence of hydrogen diffusion flow through steel membrane from aqueous acidic chloride solutions on the temperature (20...80 °C) under the corrosion potential. The temperature effect and media acidity on hydrogen quantity absorbed by metal are evaluated experimentally.

#### References

1. Influence of cathodic polarization of steel membrane and medium acidity on the correlation of the rates of hydrogen evolution and its solid phase diffusion in the alcohol solutions of HCl / V.I. Vigdorovich [and others] // *Elektrokimiya*. – 2007. – V. 43, №7. – P. 843–850.
2. Jerkiewicz, G. Comparison of hydrogen electroadsorption from the electrolyte with hydrogen adsorption from the gas phase/ G. Jerkiewicz, A. Zalfaghari // *J. Electrochem. Soc.* – 1996. – V.143, № 4. – P. 1240–1246.
3. Vigdorovich, V.I. To investigation of the chemical dissolution iron mechanism in the acidic alcohol media / V.I. Vigdorovich, L.E. Tsygankova, R.V. Glotova // *Zhurnal prikladnoi khimii*. – 1978. – V. 51, № 8. – P. 1877–1878.
4. Vigdorovich, V.I. Kinetic regularities and possible mechanisms of chemical dissolution of metals in the strongly acidic alcohol and water-alcohol media / V.I. Vigdorovich, L.E. Tsygankova // *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granicy*. – 2003. – V. 5, № 2. – P. 162–171.
5. Vigdorovich, V.I. Kinetics and mechanism of a number of metals dissolution in the strongly acidic alcohol media / V.I. Vigdorovich, L.E. Tsygankova // *Transactions TSTU*. – 1996. – V. 1, № 1. – P. 25–34.
6. Zakroczymski, T. Effect of Promoters on the Permeation of Electrolytic Hydrogen Through Steel / T. Zakroczymski, Z. Szklarska-Smialowska, M. Smialowski // *Werkstoff und Korrosion*. – 1976. – B. 27. – P. 625 – 630.
7. Vigdorovich, V.I. Influence of cathodic polarization on hydrogen diffusion through the steel membrane in the ethylene glycol solutions of HCl / V.I. Vigdorovich, L.E. Tsygankova, T.P. Dyachkova // *Zashhita metallov*. – 2002. – V. 38, № 5. – P. 514–520.
8. Vigdorovich, V.I. Influence of cathodic polarization on hydrogen diffusion through the steel membrane in the ethylene glycol solutions of HCl containing As(V) / V.I. Vigdorovich, E. Yu. Kopylova. // *Elektrokimiya*. – 2004. – V. 40, № 2. – P. 180–184.
9. Some problems of hydrogen evolution reaction and its diffusion through the steel membrane / V.I. Vigdorovich [and others] // *Khimiya i khim. tekhnologiya*. – 2006. – V. 4, № 11. – P. 86–91.
10. Horiuti, D. Hydrogen chemisorption / D. Horiuti, T. Toya // *Surface properties of solids* / ed. by M.M. Green. – M., 1972. – P. 11–103.
11. Toya, T. Two forms of hydrogen on metal surface / T. Toya, T. Ito, I. Ishi // *Elektrokimiya*. – 1978. – V. 14, № 5. – P. 703–710.
12. Vigdorovich, V.I. Different forms of adsorbed hydrogen and their role in the HER and hydrogenation of metal phase in the electrolyte solutions / V.I. Vigdorovich, L.E. Tsygankova // *Korroziya: materialy, zashhita*. – 2006. – № 12. – P. 3–10.
13. Kardash, N.V. Principles of hydrogen determination diffusing through a steel membrane / N.V. Kardash, V.V. Batrakov // *Zashhita metallov*. – 1995. – V. 31, № 4. – P. 441–444.
14. Kardash, N.V. Influence of the solution composition on hydrogen diffusion through a steel membrane / N.V. Kardash, V.V. Batrakov // *Zashhita metallov*. – 2000. – V. 36, № 1. – P. 64–66.
15. Physico-chemical methods of analysis / ed. by V.B. Aleskovskogo i K.B. Yacimirskogo. – L. : Khimiya. – 424 p.

16. Stiller, W. Arrhenius equation and non-equilibrium kinetics / W. Stiller. – М. : Mir, 2000. – 176 p.

17. Vigdorovich, V.I. Presence and contribution hydrogen absorptive depolarization at steel corrosion in the HCl solutions containing  $(\text{NH}_2)\text{CS}$  и  $(\text{NH}_2)\text{CO}$  / V.I. Vigdorovich, S.E. Siniutina, E.A. Shitikova // Vestn. Udmurt. un-ta. – 2008. – № 8. – P. 3–12.

18. Interconnection of hydrogen ion reduction kinetics on iron and hydrogen diffusion flux into carbon steel in acidic solutions / V.I. Vigdorovich [and others] // Elektrokimiya. – 2001. – V. 37, № 12. – P. 1437–1445.

19. Course of physical chemistry. V. 1 / Ya.I. Gerasimov [and others]. – М. : Goskhimizdat, 1963. – 328 p.

20. Levich, V.G. Course of theoretical physics. V. 1 / V.G. Levich. – М. : Nauka, 1969. – 910 p.

---

### **Temperatureinwirkung auf die Wasserstoffdiffusion durch die Membran in den Wasserchloridlösungen**

**Zusammenfassung:** Bei dem Korrosionspotential ist die Abhängigkeit von der Temperatur (20...80 °C) der Größe des Stroms der Wasserstoffdiffusion durch die Stahlmembran aus den sauren Wasserchloridlösungen untersucht. Es ist die Einwirkung der Temperatur und der Säurehaltigkeit des Mediums auf den von der Absorption ins Metall entfernenden Wasserstoffanteil experimentell eingeschätzt.

---

### **Influence de la température sur la diffusion de l'hydrogène à travers la membrane dans les solutions d'eau chlorurée**

**Résumé:** Avec le potentiel de la corrosion est étudiée la dépendance de la température (20...80 °C) de la grandeur du courant de la diffusion de l'hydrogène à travers la membrane en acier des solutions d'eau chlorurée acides. Est évaluée expérimentalement l'influence de la température et de l'acidité du milieu sur la part de l'hydrogène éloignée par l'absorption dans le métal.

---

**Авторы:** *Вигдорovich Владимир Ильич* – доктор химических наук, профессор, заслуженный деятель науки и техники РФ, руководитель секции «Химия наноматериалов» кафедры «Химия»; *Алексашина Елена Васильевна* – аспирант секции «Химия наноматериалов» кафедры «Химия», ГОУ ВПО «ТГТУ».

**Рецензент** *Гатапова Наталья Цибиковна* – доктор технических наук, профессор, заведующая кафедрой «Химическая инженерия» ГОУ ВПО «ТГТУ».

---