

УДК 620.193

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДА IPZ ДЛЯ АНАЛИЗА ДИФФУЗИИ ВОДОРОДА ЧЕРЕЗ СТАЛЬНУЮ МЕМБРАНУ

© 2004 г. В.И. Вигдорович, Л.Е. Цыганкова, М.В. Вигдорович<sup>1</sup>, Т.П. Дьячкова

Тамбовский государственный университет имени Г. Р. Державина  
Институт электрохимии РАН им. А.Н.Фрумкина<sup>1</sup>

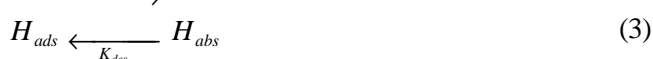
Проанализирована возможная связь параметров, используемых моделью IPZ, с представлениями Гориути о наличии двух форм ( $H^+$  и  $H^s$ ) адсорбированного водорода. Показано, что кинетические зависимости, вытекающие из модели, реализуются в водных и этиленгликолевых растворах HCl с постоянной ионной силой, равной 1, и при использовании смешанных растворителей, содержащих 5-10 мас. % воды в  $C_2H_4(OH)_2$ .

### ВВЕДЕНИЕ

Метод IPZ (Iyer, Pickering, Zamanzadeh [1]), рассмотренный детально в [1-6], на базе экспериментальных данных позволяет получить целый ряд кинетических и термодинамических параметров (констант) процесса наводороживания металлов в варианте диффузии водорода через мембрану. Модель широко проверена для железа различной степени чистоты и толщины мембраны. Интегральная схема процесса, применительно к которой развит метод IPZ, имеет вид:



Solvent – сольватирующая протон молекула растворителя.



Таким образом, сток  $H_{ads}$  протекает по двум параллельным стадиям (2) и (3). Первая из них представляет реакцию Тафеля, вторая – промежуточная химическая адсорбционно-абсорбционная стадия, которая, по [1], может лимитировать процесс наводороживания в целом, либо быть квазиравновесной, когда лимитирующей является твердофазная диффузия через мембрану.

В [1, 2] рассмотрен и наиболее сложный общий случай, когда скорости реакции (3) и твердофазной диффузии соизмеримы. Дополнительно в [5] учтена возможность и скорость десорбции адсорбированного подповерхностного водорода. Требования к соотношению скоростей (1), (2) и (3) вытекают из допущений метода, подробно изложенных в [1, 2, 6]. Коротко их суть в следующем:

1. Реализуется механизм Фольмера-Тафеля,  $\eta_H \gg RT/F$ . Далее для простоты перенапряжение водорода обозначается через  $\eta = E - E_{равн}$ , где  $E$  и  $E_{равн}$  –

соответственно потенциал электрода под катодным током и равновесный. Скорости стадий (1)  $i_1$ , и (2)  $i_2$  соизмеримы. С учетом кинетических особенностей ( $i_1$  зависит от величины  $\eta$ ) реализуется неравенство  $0,1 K_2 < K_{1,\eta} < 10 K_2$ .

Здесь и далее цифра нижнего индекса характеризует номер соответствующей стадии.  $K_1$  и  $K_2$ , таким образом, могут различаться на 2 порядка.

2. Стадия (3) находится в локальном равновесии, физическая картина которого не совсем ясна.

3. Поток твердофазной диффузии  $i_H$  определяется стационарным массопереносом подповерхностного водорода  $H_{abs}$  с концентрацией  $C^0$ :

$$i_H = FDC^0 / L \quad (4)$$

где  $D$ ,  $L$  и  $F$  – соответственно коэффициент диффузии, толщина мембраны и число Фарадея.

4.  $i_c = i_H + i_r$ , где  $i_c$  и  $i_r$  – скорости реакции РВВ и реакции рекомбинации  $H_{ads}$  соответственно.

Для  $\theta_H$  и  $i_H$  из модели вытекают зависимости:

$$\theta_H = \frac{(K_{des} + D/L)C^0}{K_{abs}} \quad (5a);$$

$$i_H = FK_{abs}\theta_H / (1 + K_{des}L/D) \quad (5б).$$

В общем случае

$$\frac{1}{K} = \frac{1}{K_{des}} + \frac{K_{des}}{K_{abs}} \cdot \frac{L}{D}.$$

Другие базовые уравнения имеют вид:

$$i_H = K\sqrt{(F/K_2)i_H};$$

$$i_c \cdot \exp(-\alpha F\eta/RT) = i'_0 - i'_0 \cdot i_H / FK,$$

где  $i'_0 = FK_1$  и  $i'_0 = i_0 / (1 - \theta_H^0)$ ;  $i_0$  и  $\theta_H^0$  – соответственно ток обмена и степень заполнения при  $\eta = 0$ .

Параметр  $d\eta / d \lg i_H = 2d\eta / d \lg i_c$  при  $i_H \ll i_c$ , когда  $i_c$  т.е. твердофазной диффузией (наводороживанием) можно пренебречь. Так как при  $d\eta / d \lg i_c = 2,303RT/\alpha F$ , то  $d\eta / d \lg i_H = 4,606RT/\alpha F$ . Соответственно, при  $\alpha = 0,5$  и  $T = 298K$  имеем 0,116 и 0,232В.

Во втором предельном случае  $i_c = i_H$  (удаление  $H_{ads}$  протекает исключительно за счет стадии (3), а величина  $i_r$  близка к нулю),  $d\eta/d \lg i_H = d\eta/d \lg i_c$ .

Указанные предельные случаи, в целом, маловероятны. При соизмеримости  $i_H$  и  $i_r$ , когда ни одной из реакций (2) и (3) нельзя пренебречь, имеем:

$$\left| d\eta/d \lg i_c \right| < \left| d\eta/d \lg i_H \right| < 2 \left| d\eta/d \lg i_c \right|.$$

Модель позволяет оценить пределы  $\eta$ , в которых должны выполняться обусловленные ею закономерности, определяемые соизмеримостью скоростей стадий (1) и (2).

$$\text{Нижний предел } \eta_{\text{нж}} = \left[ \ln(10K_1 / K_2) \right] / \frac{\alpha F}{RT}.$$

$$\text{Верхний предел } \eta_{\text{вх}} = \left[ \ln(K_1 / 10K_2) \right] / \frac{\alpha F}{RT}.$$

Для железа РВВ протекает с соизмеримыми скоростями (1) и (2) в интервале  $\eta$  от -0,4 до -0,9В. При более низких  $\eta$  замедлена стадия разряда. Однако в разбавленных растворах HCl и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> достаточно высокие  $\eta$  для механизма (1)–(2) вряд ли могут быть получены, т.к. быстро достигается предельный ток по (1) и далее протекает параллельный процесс восстановления воды. Но изменение природы доноров протонов, видимо, приводит к тем же зависимостям.

Природа подповерхностного водорода  $H_{abs}$  авторами IPZ не обсуждается. Указывается лишь, что в зависимости от энергии, выделяемой на стадии разряда,  $H_{abs}$  может находиться на разном расстоянии от поверхности [1], что используется в [3, 5] для интерпретации экспериментально наблюдаемых случаев, когда зависимость  $i_H, i_r^{0.5}$  не проходит через начало координат. Наличие краевого эффекта приводит к диффузии абсорбированного водорода в сторону границы раздела металл/раствор. Такая картина может наблюдаться при выделении достаточно высокой энергии, позволяющей пренебречь наличием стадии (3) в процессе разряда – атомы водорода как бы вбиваются в твердую фазу, концентрируясь на достаточно большом расстоянии от ее границы с раствором.

Эффект подобен ионной имплантации. Такой “край”, обуславливающий краевой эффект, в [1] определяется как промежуточный реакционный слой более, чем атомных, размеров, продолжающийся в объем субстрата. Т.е. реализуется своеобразный бездиффузионный процесс, приводящий к максимальной концентрации  $H_{abs}$  на некотором расстоянии от поверхности субстрата, где скапливаются проникающие атомы H, как бы останавливающиеся для накопления энергии. Диффузионный процесс начинается сразу за этой преддиффузионной стадией, которая может протекать в противоположные стороны – к входной и выходной сторонам мембраны. Подобная интерпретация достаточно искусственна, т.к.

неясно, почему в близких условиях эксперимента наблюдаемая картина имеет место [8], в других – нет [1].

Наличие стадии (3) коррелирует с представлениями, развитыми в [9, 10]. Согласно им, на ряде d-металлов (Fe, Ni, W, Mo, Pt) существует две формы адсорбированного атомарного водорода: надповерхностная – H<sup>r</sup>, атомы которой связаны с конкретными атомами адсорбента, и подповерхностная H<sup>s</sup>, не имеющая связи с конкретными атомами металла. Каждая из форм характеризуется своей степенью заполнения соответственно  $\theta_H^r$  и  $\theta_H^s$ . При максимальном суммарном заполнении  $\theta_H^r + \theta_H^s = 2$  [9]. Связь между ними рассмотрена в [9, 11]. В [11] высказано предположение, что атомы H<sup>r</sup> ответственны за реакцию (2), форма H<sup>s</sup> – за (3). Если использовать такой подход, то и в кинетических уравнениях нужно различать  $\theta_H$  по r- и s-водороду. Однако отметим, что в условиях энергетической неоднородности поверхности условие  $\theta_H^r = 1$  по физическому смыслу соответствует занятию всех активных центров, на которых способен адсорбироваться водород. Конкурентная адсорбция стимуляторов и ингибиторов наводороживания наблюдается лишь тогда, когда частицы всех сортов адсорбатов способны адсорбироваться на общих центрах. Тогда  $\Sigma\theta = \theta^r + \theta_s + \theta_i$ , где  $\theta_s$  и  $\theta_i$  – степени заполнения поверхности соответственно стимуляторами и ингибиторами. В предельных условиях  $\Sigma\theta = 1$  или  $\theta^r + \theta_s + \theta_i = 1$ .

Для  $\theta^s$  картина иная. В состав подповерхностных частиц в силу стерического фактора не могут входить молекулы ингибиторов, стимуляторов и их фрагменты. Там находятся только атомы H<sup>s</sup>.

Очевидно, уравнения (4) и (5) включают концентрацию именно s-водорода. Тогда возникает вопрос, каким образом ингибиторы и стимуляторы – молекулы, продукты их превращения или фрагменты, не способные концентрироваться в подповерхностном слое, влияют на суммарный поток диффузии. Особенно в том случае, когда массоперенос водорода через мембрану, в целом, лимитируется твердофазной диффузией, и действительно уравнение

$$i_H = FDK_{abs} \theta_H / LK_{des} \quad (6),$$

где  $\theta_H$ , очевидно, тождественно  $\theta_H^s$ .

Когда же скорость твердофазного массопереноса существенно больше скорости  $i_r$  кинетически необратимой стадии (3), уравнение (6) принимает вид

$$i_H = FK_{abs} \theta_H,$$

где  $\theta_H$ , скорее всего, имеет смысл  $\theta_H^r$ .

Между H<sup>r</sup> и H<sup>s</sup> существует равновесие, но его константа выражается более сложной зависимостью, нежели  $K = \theta_H^s / \theta_H^r$ , что следует из [11], т.к. связь между  $\theta_H^r$  и  $\theta_H^s$  нелинейна. Более того, вначале наблюдается увеличение  $\theta_H^r$ , а лишь после достижения ее опреде-

ленной величины начинается заметное возрастание  $\theta_H^s$ , достигая соотношения  $\theta_H^s \approx \theta_H^r$  еще при невысоких степенях заполнения обеими формами водорода.

Когда скорости стадии (3) и твердофазной диффузии соизмеримы, неясно, какая из степеней заполнения –  $\theta_H^r$  или  $\theta_H^s$ , играет определяющую роль. Введение в реакционную среду ингибиторов может тормозить процесс РВВ, включающий последовательные стадии (1) и (2). К ним относятся бензотриазол, бензонитрил, пирролы [1-8, 12 – 17]. Другие ( $(\text{CH}_3)_2\text{CS}$ , аминотриазол) ингибируют стадию адсорбции-абсорбции и стимулируют РВВ [8, 12, 18]. Наблюдается и случай, когда стимулятор наводороживания практически не изменяет кинетику РВВ, но существенно влияет на  $i_H$  [11]. Отметим, что эффект добавок существенно зависит от их концентрации в объеме жидкой фазы. Функция  $i_H = f(C_{\text{добавки}})$  может иметь экстремум, являющийся как максимумом, так и минимумом. Очевидно, сказывается влияние добавок на кинетику РВВ и, соответственно, величину  $\theta_H^r$ , а в результате наличия зависимости  $\theta_H^s = f(\theta_H^r)$  и на  $i_H$ . Вид уравнения  $i_H = f(C_{\text{добавки}})$  удовлетворительно интерпретируется посредством теории активных ансамблей [19].

Результаты проведенных в [20] квантовохимических исследований однозначно указывают, что и на sp-металлах могут существовать устойчивые g- и s-формы хемосорбированного водорода. Кроме того, с ростом положительного заряда поверхности возрастает энергия связи хемосорбированного водорода. Дипольные моменты H<sup>-</sup> и H<sup>s</sup>-водорода существенно различно зависят от заряда поверхности.

В работах [1-6] критериальными величинами, используемыми для проверки применимости модели, служили следующие закономерности:

- линейность зависимости  $i_H$ ,  $i_r^{0,5}$ , проходящей через начало координат, либо отсекающей отрезок на оси  $i_H$ , что связано краевым эффектом [5];
- линейность зависимости в координатах  $i_C \cdot \exp(-\alpha F\eta/RT)$ ,  $i_H$ ;
- равное или близкое к двум отношение  $(d\eta/d \lg i_H)/(d\eta/d \lg i_C)$ .

Следует отметить, что согласно [11], величина потока диффузии практически не зависит от природы замедленной стадии. Это не согласуется с требованиями модели IPZ и может быть интерпретировано как результат невыполнения одного или нескольких исходных условий модели.

В данной работе с целью оценки возможности использования критериев, следующих из метода IPZ, проведены экспериментальные исследования кинетики РВВ и диффузии водорода через стальную мембрану в водных и этиленгликолевых растворах HCl

с постоянной ионной силой. Природа замедленной стадии устанавливалась в соответствии с величинами критериальных параметров, вытекающих из кинетических уравнений, связывающих  $\eta$ ,  $\lg i_C$  и E:

$$dE/d \lg i_C, dE/d \lg C_{H^+}, (d \lg i/d \lg C_{H^+})_E, d\eta/d \lg C_{H^+}, (d \lg i/d \lg C_{H^+})_{\eta}.$$

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Использованы растворы состава  $x\text{M HCl} + (1-x)\text{M LiCl}$ , полученные насыщением  $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$  или смешанных растворителей сухим хлористым водородом с последующей оценкой концентрации  $C_{H^+}$  титрованием щелочью, и введением сухого хлористого лития до постоянной ионной силы, равной 1. Для приготовления растворов использовался этиленгликоль квалификации “ч.д.а.” с исходным содержанием воды до 0.15 мас.% (условно безводные (у.б.) среды, хроматографическая оценка), вода – бидистиллят. Кинетика разряда  $H_{\text{sol}}^+$  ( $C_{\text{HCl}} = 0.01 \dots 0.99 \text{ M}$ ) исследована на железе армо при комнатной температуре с помощью потенциостата П5827м в двух экспериментальных сериях: измерения относительно водного хлоридсеребряного и равновесного водородного электродов в том же растворе. Получены кинетические параметры процесса при постоянном потенциале и перенапряжении, последние в отсутствие межфазного потенциала. Обратимость водородного электрода, реализованного на Pt(Pt) в атмосфере водорода, подтверждена выполнимостью уравнения Нернста. Наличие равновесия контролировали в течение всего эксперимента. Рабочий электрод, армированный в оправку из эпоксидной смолы (отвердитель ПЭПА марки Б), предварительно зачищали наждачной бумагой разных номеров, обезжиривали и сушили. Измерения выполнялись в ячейке с разделенными катодным и анодным пространствами с использованием вспомогательного электрода из платины.

Диффузию водорода через стальную мембрану (сталь Ст3) площадью 3.63 см<sup>2</sup> и толщиной 300 мкм изучали по методике В.В. Батракова [21] в двухкамерной ячейке типа Деванатхана, выполненной из стекла “Пирекс”. Потенциалы поляризационной и диффузионной сторон мембраны фиксировались отдельно.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

В водных и условно безводных (до 0,15 мас.% воды) этиленгликолевых растворах HCl кинетические параметры (таблица 1) указывают на протекающие РВВ с замедленной стадией разряда.

За счет основных свойств воды по отношению к этиленгликолю (диэлектрическая проницаемость которого  $\epsilon = 37,7$  [14]) протекает пересольватация протона



Кинетические параметры РВВ

$C_{\text{воды}}, \text{ мас.}\%$	$-\left(\frac{\partial E}{\partial \lg i_K}\right)_{c_i}$ В	$\left(\frac{\partial E}{\partial \lg c_{H^+}}\right)_{c_i, i_K}$ В	$\left(\frac{\partial \lg i_K}{\partial \lg C_{H^+}}\right)_E$	$\left(\frac{\partial \eta_H}{\partial \lg i_K}\right)_{c_i}$ В	$\left(\frac{\partial \eta_H}{\partial \lg c_{H^+}}\right)_{c_i, i_K}$ В	$\left(\frac{\partial \lg i_K}{\partial \lg C_{H^+}}\right)_\eta$
100	0,100	0,070	0,8	0,100	0,035	0,5
до 0,15	0,110	0,100	1,0	0,110	0,065	0,5
5,0	0,090	0,030	0,4	0,090	0,008	0,1
10,0	0,115	0,060	0,6	0,060	0	0

В результате реакции (8) концентрация воды существенно понижается. Одновременно в независимых экспериментах показано, что при увеличении  $C_{H_2O}$  с 0,15 до 0,7 мас.% в исходном этиленгликоле кинетические параметры РВВ практически не изменяются и для железа армко и стали Ст3 они качественно не отличаются.

Принципиально иная картина наблюдается при введении в этиленгликоль 10 мас.% воды, когда исходная концентрация  $H_2O$  за счет реакции (7) заметно не изменяется. Полученные кинетические параметры (таблица 1) позволяют считать, что скорость РВВ контролируется стадией рекомбинации.

Кинетические параметры, полученные в изученных растворителях, указывают, что смешанные составы с различной  $C_{\text{воды}}$  приводят к специфическим параметрам на границе Fe/раствор.

Экспериментальная проверка выполнимости критериев, вытекающая из метода IPZ проверялась в водных, этиленгликолевых ( $C_{H_2O}^{исх}$  до 0,15 мас.%) и в средах на основе смешанного растворителя (90 мас.%  $C_2H_4(OH)_2$  и 10 мас.%  $H_2O$ ). Состав комплексного электролита с общим содержанием компонентов  $x M HCl + (1 - x) M LiCl$  варьировали по величине  $x$ . Такой подход позволил оценить выполнимость критериев IPZ в средах, в которых РВВ протекает в условиях замедленного разряда ( $H_2O$  и  $C_2H_4(OH)_2$ ) и ли-

митирующей стадии рекомбинации. Экспериментальные данные привели к неожиданным результатам.

Во всех исследованных растворителях зависимости  $\lg i_K = f(\eta)$ ,  $\lg i_H = f(\eta)$  линейны (рис. 1), правда в сравнительно узком интервале перенапряжения водорода. Выполняется и второй критерий  $1 < (d\eta/d \lg i_H) / (d\eta/d \lg i_K) < 2$  (табл.2).

Во всех растворителях с тем же составом электролита зависимость  $i_H = f\sqrt{i_r}$  линейна и проходит через начало координат (рис. 2). Наконец, во всех исследованных условиях линейна и зависимость в координатах  $i_K \exp(-\alpha F\eta / RT) - i_H$  (рис. 3). В последнем случае коэффициент  $\alpha$  принят постоянным и равным 0,5. Экспериментальные результаты рис. 3 в каждом растворителе оценивали в области  $\eta$ , соответствующих кривым на рис. 1.

Приведенные на рис. 1, 2 и 3 данные показывают, что вовсе не обязательно, чтобы лимитирующими стадиями диффузии водорода через мембрану являлись реакция 3, либо твердофазная диффузия или эти процессы протекали с соизмеримыми скоростями.

Выполнимость критериев, предложенных авторами IPZ, не зависят от природы частиц, определяющих поверхностную сольватацию металла, т.к. замена молекул  $H_2O$  на  $C_2H_4(OH)_2$ , сольватирующих поверхность, либо одновременное нахождение на ней в качестве адсорбата частиц той и другой при-

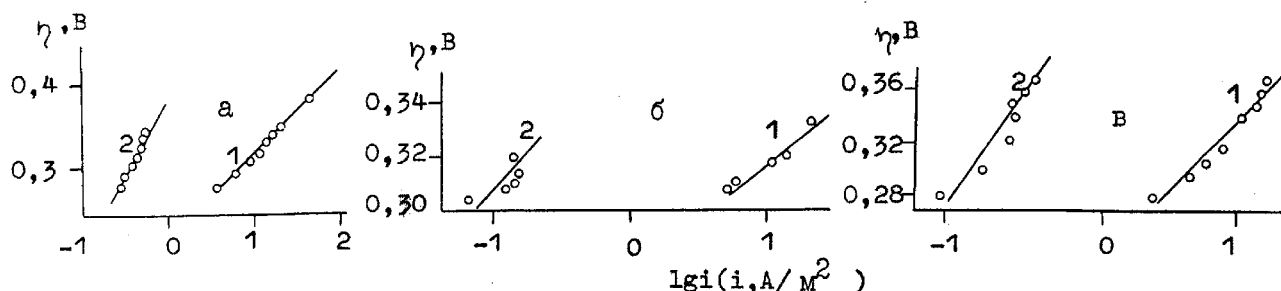


Рис. 1. Связь величины потока диффузии водорода через стальную мембрану (Ст3) Растворитель а –  $H_2O$  (0,9 M HCl + 0,1 M LiCl); б –  $C_2H_4(OH)_2$  (0,5 M HCl + 0,1 M LiCl); в – 90 мас.%  $C_2H_4(OH)_2$  + 10 мас.%  $H_2O$  (0,1 M HCl + 0,9 M LiCl). Комнатная температура, атмосфера – воздух.

Величины отношения  $(d\eta / d\lg i_H) / (d\eta / d\lg i_c)$  в различных растворителях

Растворитель	$d\eta / d\lg i_H$ , В	$d\eta / d\lg i_c$ , В	$\frac{d\eta / d\lg i_H}{d\eta / d\lg i_c}$
H <sub>2</sub> O*	0,180	0,100	1,80
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (OH) <sub>2</sub> **	0,114	0,080	1,42
10 мас.% H <sub>2</sub> O и 90 мас.% C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (OH) <sub>2</sub> ***	0,140	0,116	1,21

\* 0,9 MНCl + 0,1 MLiCl, \*\* 0,5 MНCl + 0,5 MLiCl, \*\*\* 0,1 MНCl + 0,9 MLiCl.

роды приводит к качественно тождественным результатам. Можно предположить, что значительную роль в процессе диффузии водорода через мембрану играют условия латеральной диффузии атомов H<sub>адс</sub>, возможно, в значительной мере определяющие скорость реакции (3). Такая картина может иметь место если процесс H<sub>адс</sub> → H<sub>абс</sub> наиболее эффективно протекает на активных центрах, характеризующихся определенным интервалом величин ΔH<sub>адс</sub>. Однако, в целом, этот вопрос требует дополнительных экспериментальных исследований.

В заключение приведем величины кажущихся термодинамических и кинетических параметров процесса диффузии водорода через стальную мембрану в различных растворителях (таблица 3).

Из уравнения 5б получена величина θ<sub>H</sub> (водные растворы) при различных (таблица 4), которая, исходя из развиваемого подхода, представляет собой сумму +Σθ<sub>H</sub>. Именно в этом случае можно считать < 0,2 и не учитывать связь кажущейся стандартной свободной энергии адсорбции с . Посредством (4) оценена величина C<sup>0</sup>, характеризующая концентра-

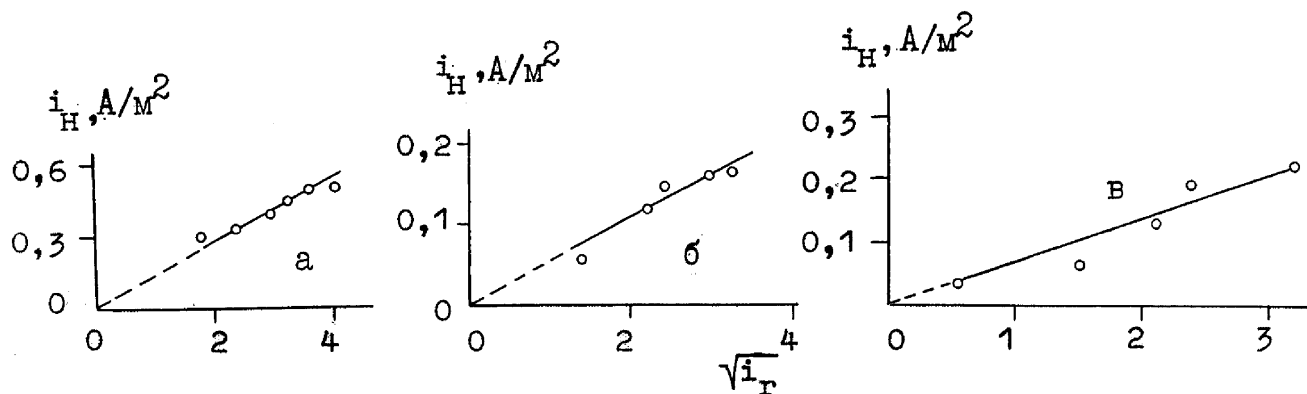


Рис. 2. Зависимость потока диффузии водорода через стальную мембрану от скорости реакции рекомбинации H<sub>адс</sub>. Остальное см. подписи к рис. 1.

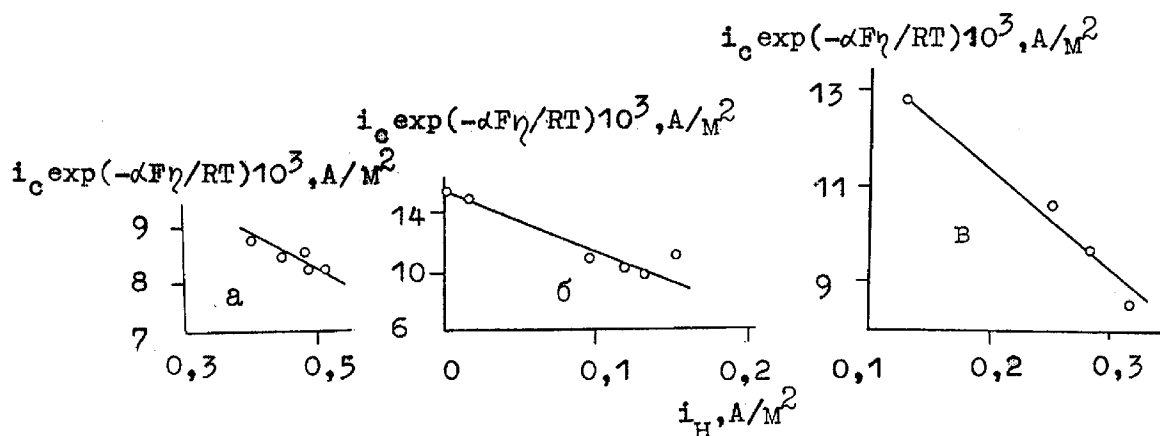


Рис. 3. Зависимость  $i_c$  от  $i_c$  и  $\eta$  в координатах в характеристических координатах метода ИРМ. Остальное см. подписи к рис. 1.

Величины  $i_0$ ,  $K^*$ ,  $K_1$ , и  $K_2$  для стальной мембраны в изученных растворах (комнатная температура)

$C_{H_2O}^{исх}$ в $C_2H_4(OH)_2$ , мас. %	$i_0$ , А/см <sup>2</sup>	$K^*$ , моль/см <sup>2</sup> с	$K_1$ , моль/см <sup>2</sup> с	$K_1^0$ , моль/см <sup>2</sup> с	$K_2$ , моль/см <sup>2</sup> с	$\alpha$
100	$1,1 \cdot 10^{-6}$	$1,9 \cdot 10^{-9}$	$1,2 \cdot 10^{-11}$	$1,9 \cdot 10^{-8}$	$1,9 \cdot 10^{-7}$	0,57
до 0,15	$1,5 \cdot 10^{-6}$	$3,9 \cdot 10^{-10}$	$3,2 \cdot 10^{-11}$	-	$4,8 \cdot 10^{-8}$	0,54
10,0	$1,3 \cdot 10^{-6}$	$7,6 \cdot 10^{-10}$	$1,6 \cdot 10^{-10}$	-	$1,3 \cdot 10^{-7}$	0,50
H <sub>2</sub> O [8]**	$6 \cdot 10^{-7}$	-	$6 \cdot 10^{-12}$	$2 \cdot 10^{-8}$	$7 \cdot 10^{-11}$	0,56
H <sub>2</sub> O [23]***	$3 \cdot 10^{-6}$	-	$4 \cdot 10^{-11}$	$1 \cdot 10^{-7}$	$3 \cdot 10^{-6}$	0,38

\*Получено из уравнения  $i_c \exp(-\alpha F \eta / RT) = i'_0 - i'_0 i_H / FK$ . \*\*Мембрана из Fe армко толщиной 770мкм, раствор с рН = 1. \*\*\* Мембрана из чистого Fe толщиной 2мм, раствор с рН = 1.

Таблица 4

Зависимость  $\Sigma\theta_H$  и  $C^0$  от величины  $i_H$  в водном растворе (комнатная температура)

$C_{H_2O}^{исх}$		$i_H$ , А/м <sup>2</sup>						
		0,28	0,31	0,39	0,44	0,48	0,49	0,51
100	$\Sigma\theta_H$	0,15	0,17	0,22	0,24	0,27	0,27	0,28
	$C^0$ , моль/м <sup>3</sup>	0,17	0,19	0,24	0,27	0,30	0,30	0,32

ции H<sup>s</sup> в мембране (таблица 4). Использовано значение  $D = 5 \cdot 10^{-5}$  см<sup>2</sup>с<sup>-1</sup> [1, 8, 15].

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Iyer R.N., Pickering H.W., Zamanzadeh M. // J. Electrochem. Soc. 1989. V.136. N9. P.2463.
2. Pickering H.W., Iyer R.N. // J. Electrochem. Soc. 1990. V.137. N11. P.3512.
3. Iyer R.N., Zamanzadeh M., Pickering H.W. // Corrosion. 1990. V.46. N6. P.46.
4. Abd Elhamid M.H., Atega B.G., Pickering H.W. // J. Electrochem. Soc. 1997. V.144. N4. P.458.
5. Abd Elhamid M.H., Atega B.G., Pickering H.W. // J. Electrochem. Soc. 2000. V.147. N8. P.2959.
6. Abd Elhamid M.H., Atega B.G., Pickering H.W. // J. Electrochem. Soc. 2000. V.147. N6. P.2258.
7. Цыганкова Л.Е., Вигдорович В.И., Дьячкова Т.П. Материалы X межрегиональной научно-технической конференции "Проблемы химии и химической технологии". Тамбов: Изд-во ТГУ им. Г.Р. Державина. 2003. С.48 – 58.
8. Bockris J.O.'M., McBreen J., Nanis L. // J. Electrochem. Soc. 1965. V.112. P.1025.
9. Хориутти Д., Тоя Т. Поверхностные свойства твердых тел. /Под ред. М. Грина/. М.: Мир. 1972. С.3 – 103.
10. Тоя Т., Ито Т. // Электрохимия. 1978. Т.14. №5. С. 710.
11. Вигдорович В.И., Дьячкова Т.П., Пупкова О.Л. и др. // Электрохимия. 2001. Т.37. №12. С. 1437 – 1445.
12. Dull D.L., Nobe K. //Corrosion. 1979. V. 35 P. 535
13. Durte H.A., See D.M., Popov D.M. and. all. // Corrosion. 1998. V. 54. P. 187.
14. Wilhelm S.M., Abayarathna D. //Corrosion. 1994. V. 50. P. 152.
15. Agrawal R., Namboodhiri T.K.G. //J. Appl. Electrochem. 1997. V. 27. P. 1265.
16. Schmitt G., Olbertz B., Kurtz K. Werkstoffe und Korrosion. 1984. B. 35. S. 107.
17. Al-Janabi Y.T., Lewis A.L., Oweimreen G. A. //J. Electrochem. Soc., 1995. V. 142. P. 2865.
18. Dafft e.G., Bohnenkamp K., Engell H.J. // Corros. Sci. 1979. V. 19. P. 591.
19. Вигдорович В.И., Цыганкова Л.Е., Вигдорович М.В. // Вестник Тамбовского университета. Серия: Естественные и технические науки. 2002. Т. 7 №3. С. 329 – 335.
20. Вигдорович М.В., Кузнецов А.М. Материалы X межрегиональной научно-технической конференции "Проблемы химии и химической технологии". Тамбов: Изд-во ТГУ им. Г.Р. державина. 2003. С.15 – 18.
21. Кардаш Н.В., Батраков В.В. // Защита металлов. 1995. Т. 31. №4. С. 441 – 444.
22. Крешков А.П., Бычкова, Казарян Н.А. Кислотно – основное титрование в неводных растворах. М.: Химия. 1967. 192 с.
23. Kato C., Grabke H.J., Egert B., Panzner G. // Corros. Sci. 1984. V.24. P.591.