

## ИНГИБИРОВАНИЕ НАВОДОРОЖИВАНИЯ СТАЛИ В КИСЛЫХ ХЛОРИДНЫХ СРЕДАХ

**А.С. Протасов**

*ГОУ ВПО «Тамбовский государственный университет  
им. Г.Р. Державина», г. Тамбов*

*Рецензент С.И. Дворецкий*

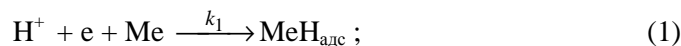
**Ключевые слова и фразы:** водород; диффузия; кинетика; перенапряжение водорода; разряд; реакция выделения водорода; рекомбинация.

**Аннотация:** Исследованы закономерности процесса выделения водорода и его диффузии в сталь марки Ст3 в кислых хлоридных растворах, а также влияние на эти процессы и коррозию ингибитора катамина АВ. Рассчитаны константы скоростей основных стадий этих процессов, степени заполнения поверхности стали адсорбированным водородом и его приповерхностная концентрация.

Одним из наиболее распространенных методов защиты металлоизделий от коррозионного разрушения является применение ингибиторов коррозии. Наиболее перспективны те ингибиторы, которые наряду с подавлением ионизации металла вызывают торможение проникновения выделяющегося в процессе коррозии водорода вглубь металла. Поэтому представляет практический интерес изучение влияния ингибиторов коррозии на реакцию выделения водорода (РВВ) и его диффузию в металл.

В ряде работ Пикеринга [1–2] развита модель, связывающая проникновение водорода в металл с кинетикой РВВ, известная как IPZ-анализ. Она позволяет рассчитать константы скоростей основных стадий РВВ и диффузии в металл. Подробно методика IPZ-анализа рассмотрена в работе [3].

Интегральная схема процесса разряда ионов водорода с последующим параллельным удалением адсорбированных атомов водорода с поверхности металла путем рекомбинации и абсорбции имеет вид:



---

Протасов А.С. – аспирант кафедры неорганической и физической химии, стипендиат Неправительственного экологического фонда им. В.И. Вернадского, ТГУ им. Г.Р. Державина, г. Тамбов.



Скорости стадий (1) – (3) определяются, согласно [2]:

$$\begin{aligned} i_c &= Fk_1 c_{\text{H}^+} (1 - \theta_{\text{H}}) \exp\left(-\frac{\alpha FE}{RT}\right) = Fk'_1 (1 - \theta_{\text{H}}) \exp\left(-\frac{\alpha FE}{RT}\right) = \\ &= i'_0 (1 - \theta_{\text{H}}) \exp\left(-\frac{\alpha FE}{RT}\right); \end{aligned} \quad (4)$$

$$i_r = Fk_2 \theta_{\text{H}}^2; \quad (5)$$

$$i_{\text{H}} = Fk_{\text{абс}} \theta_{\text{H}} - Fk_{\text{дес}} C^0, \quad (6)$$

где  $\alpha$  – коэффициент переноса РВВ, рассчитываемый из измеренного тафелевского коэффициента наклона;  $i_{\text{H}}$  – поток твердофазной диффузии водорода;  $C^0$  – подповерхностная концентрация водорода  $\text{H}_{\text{абс}}$  в решетке металла;  $i_{\text{H}}$  определяется стационарным массопереносом  $\text{H}_{\text{абс}}$ :

$$i_{\text{H}} = \frac{FDC^0}{L}, \quad (7)$$

где  $D$  – решеточный коэффициент диффузии водорода;  $L$  – толщина мембраны;

$$k = \frac{k_{\text{абс}}}{1 + k_{\text{дес}} \frac{L}{D}}. \quad (8)$$

Как следует из рис. 1, введение катамина АВ в исходную кислую хлоридную среду (0,9N HCl + 0,1N KCl, pH = 0,14) повышает перенапряжение выделения водорода пропорционально его концентрации. При этом снижается скорость коррозии стали с  $Z$ , равным 80 % при  $C_{\text{инг}} = 50$  г/л. Одновременно затормаживается диффузия водорода в сталь при  $E_{\text{кор}}$ .

Зависимость тока диффузии водорода через стальную мембрану от величины катодной поляризации передается кривой (рис. 2), на которой выделены 2 участка: восходящий и плато, где ток диффузии водорода постоянен.

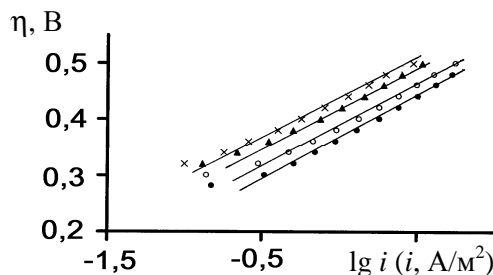


Рис. 1. Кривые перенапряжения выделения водорода на стали Ст3 без и с добавками катамина АВ, мг/л:  
● – отсутствует; ○ – 1; ▲ – 5; × – 50

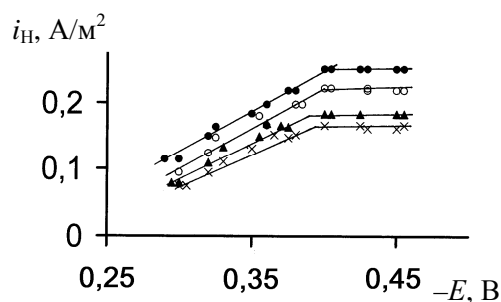


Рис. 2. Зависимость тока диффузии водорода от величины катодной поляризации  $E$  стальной мембраны без и с добавками катамина АВ, мг/л:

● – отсутствует; ○ – 1; ▲ – 5; × – 50

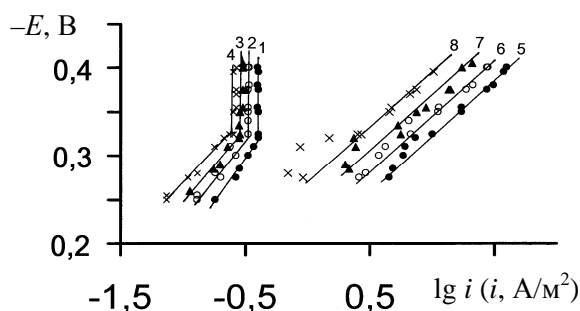


Рис. 3. Полулогарифмическая зависимость тока диффузии водорода (1–4) в сталь от потенциала и стационарные катодные поляризационные кривые (5–8)

без и с добавками катамина АВ, мг/л:

● – отсутствует; ○ – 1; ▲ – 5; × – 50

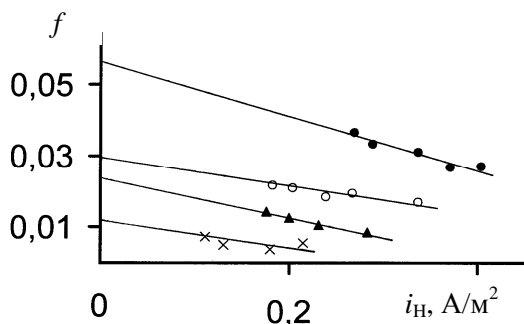


Рис. 4. Зависимость функции  $f = i_c \exp\left(\frac{\alpha FE}{RT}\right)$  от тока диффузии водорода

через мембрану без и с добавками катамина АВ, мг/л:

● – отсутствует; ○ – 1; ▲ – 5; × – 50.

Зависимость  $i_H$  от величины катодной поляризации в координатах  $\lg i_H, -E$ , как следует из рис. 3, в растворах с различной концентрацией катамина АВ характеризуется кривыми, аналогичными таковой в фоновом растворе.

Из наклона тафелевских участков стационарных катодных поляризационных кривых рассчитаны значения коэффициентов переноса  $\alpha$ , а с их использованием проведены расчеты функции  $f = i_c \exp\left(\frac{\alpha FE}{RT}\right)$  (рис. 4). С

использованием IPZ-анализа рассчитаны величины  $i'_0$ ,  $k'_1$  и  $k$ , приведенные в табл. 1. Прямолинейная зависимость  $i_H = f(i_r)^{1/2}$  (рис. 5) является важным условием применимости теории IPZ, и позволяет рассчитать величину  $k_2$ .

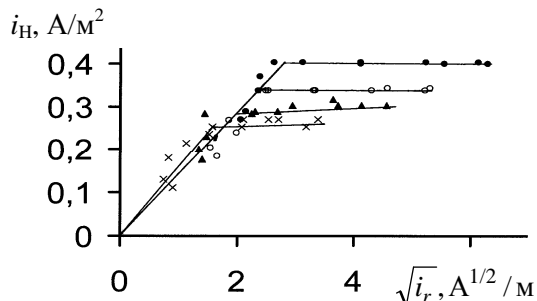


Рис. 5. Зависимость тока диффузии водорода  $i_H$  через стальную мембрану от скорости рекомбинации без и с добавками катамина АВ, мг/л:  
 ● – отсутствует; ○ – 1; ▲ – 5; × – 50

Таблица 1

**Влияние добавки катамина АВ на параметры РВВ**

Добавка катамина АВ, мг/л	$k$ , моль/см <sup>2</sup> ·с	$k'_1$ , моль/см <sup>2</sup> ·с	$k_2$ , моль/см <sup>2</sup> ·с	$i'_0$ , А/см <sup>2</sup>	$\alpha$
0	$8,14 \cdot 10^{-10}$	$5,70 \cdot 10^{-11}$	$3,50 \cdot 10^{-8}$	$0,57 \cdot 10^{-5}$	0,45
1	$6,21 \cdot 10^{-10}$	$3,11 \cdot 10^{-11}$	$2,04 \cdot 10^{-8}$	$0,30 \cdot 10^{-5}$	0,45
5	$4,15 \cdot 10^{-10}$	$2,49 \cdot 10^{-11}$	$7,40 \cdot 10^{-9}$	$0,24 \cdot 10^{-5}$	0,45
50	$3,10 \cdot 10^{-10}$	$1,24 \cdot 10^{-11}$	$2,86 \cdot 10^{-9}$	$0,12 \cdot 10^{-5}$	0,45

Рассчитаны степени заполнения поверхности водородом  $\theta_H$  (рис. 6, б) и его приповерхностная концентрация  $C^0$  (рис. 6, а).

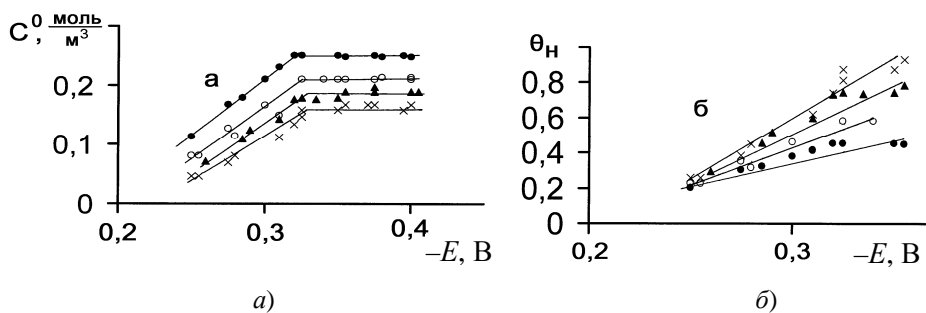


Рис. 6. Зависимость степени заполнения поверхности стальной мембраны водородом  $\theta_H$  (б) и приповерхностной его концентрации  $C^0$  (а) от величины катодной поляризации в фоновом растворе без и с добавками катамина АВ, мг/л:  
 ● – отсутствует; ○ – 1; ▲ – 5; × – 50

Таблица 2

Значения  $k_{\text{разр}}$  при различных перенапряжениях

$\eta$ , В	$k_{\text{разр}}$ , моль/(см <sup>2</sup> ·с) при $C_{\text{инг}}$ , мг/л			
	0	1	5	50
0,2417	$4,1 \cdot 10^{-9}$	$2,20 \cdot 10^{-9}$	$1,5 \cdot 10^{-9}$	$8,6 \cdot 10^{-10}$
0,2717	$7,3 \cdot 10^{-9}$	$3,70 \cdot 10^{-9}$	$3,15 \cdot 10^{-9}$	$1,4 \cdot 10^{-9}$
0,2917	$9,8 \cdot 10^{-9}$	$5,18 \cdot 10^{-9}$	$4,2 \cdot 10^{-9}$	$2,4 \cdot 10^{-9}$
0,3117	$1,4 \cdot 10^{-8}$	$8,94 \cdot 10^{-9}$	$5,9 \cdot 10^{-9}$	$2,9 \cdot 10^{-9}$
0,3317	$2,3 \cdot 10^{-8}$	$1,04 \cdot 10^{-8}$	$8,4 \cdot 10^{-9}$	$4,5 \cdot 10^{-9}$

Константа скорости переноса заряда является потенциалозависимой. Значения  $k_{\text{разр}}$  в исследуемых растворах приведены в табл. 2, откуда видно, что они соизмеримы с величинами константы скорости рекомбинации  $k_2$ . Это, согласно [2], указывает на механизм «разряд-рекомбинация, сдвоенный контроль скорости».

Уменьшение тока диффузии водорода в металл  $i_H$  и его подповерхностной концентрации  $C^0$  в присутствии ингибитора сочетается с одновременным снижением константы скорости рекомбинации  $k_2$  и увеличением  $\theta_H$ . Очевидно, диффузия водорода в сталь не связана с величиной степени заполнения поверхности водородом. Полученная картина может быть объяснена с учетом существования на железе и ряде других металлов двух форм хемосорбированного водорода – надповерхностного  $H^r$  и подповерхностного  $H^s$  [5], находящихся в равновесии



Полагая, что за молизию по реакции Тафеля ответственны  $H^r$  – атомы, а за твердофазную диффузию –  $H^s$  [6], можно предположить, что уменьшение диффузии водорода в присутствии ингибитора при одновременном уменьшении константы скорости рекомбинации водородных атомов связано со смещением равновесия влево (9).

### Выводы

1. Проведен расчет констант скоростей основных стадий РВВ, его твердофазной диффузии и степени заполнения поверхности водородом в исследуемых растворах с использованием метода IPZ-анализа.

2. Показано, что катамин АВ замедляет коррозию стали и снижает его твердофазную диффузию. В изученных растворах РВВ протекает по механизму «разряд-рекомбинация, сдвоенный контроль скорости».

### Список литературы

1. Iyer, R.N. Analysis of Hydrogen Evolution and Entry into Metals for the Discharge-Recombination Process / R.N. Iyer, H.W. Pickering, M. Zaman-zadeh // J. Electrochem. Soc. – 1989. – V. 136, № 9. – Pp. 2463–2470.

2. Al-Fageer, F.M. Analysis of Hydrogen Absorption under Competitive Adsorption Conditions Effect of Hexamethylenetetramine / F.M. Al-Fageer, K.G. Weil, H.W. Pickering // J. Electrochem. Soc. – 2003. – V. 150, No. 5. – Pp. B211–B.216.

3. Цыганкова, Л.Е. Влияние катамина АВ на катодное выделение и диффузию водорода в сталь в сульфатных растворах / Л.Е. Цыганкова, Е.С. Косьяненко // Коррозия: материалы, защита. – 2006. – № 11. – С. 25–32.

4. Кардаш, Н.В. Методика определения водорода, диффундирующего через мембрану / Н.В. Кардаш, В.В. Батраков // Защита металлов. – 1995. – Т. 31, №4. – С. 441–444.

5. Хориути, Д. Поверхностные свойства твердых тел / Д. Хориути, Т. Тоя // под ред. М. Грина. – М. : Мир, 1972. – 103 с.

6. 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.

---

## Inhibition of Steel Hydrogenization in Acid Chloride Conditions

A.S. Protasov

*Tambov State University named after G.R. Derzhavin*

**Key words and phrases:** hydrogen; diffusion; kinetics; hydrogen over-tension; discharge; release of hydrogen reaction; re-combination.

**Abstract:** Regularities of the process of hydrogen release and its diffusion in steel of St type in acid chloride solutions as well the influence of catamine AB are studied. The constants of velocities of main stages of these processes, the degrees of filling steel surface with adsorbed hydrogen and its pre-surface concentration are calculated.

---

© А.С. Протасов, 2008