

УДК 620.193

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ РАСТВОРИТЕЛЯ НА НАВОДОРОЖИВАНИЕ СТАЛИ В КИСЛЫХ СРЕДАХ В УСЛОВИЯХ КАТОДНОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ

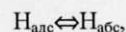
© Т.П. Дьячкова, Е.Ю. Копылова, Л.Е. Цыганкова, В.И. Вигдорович

Dyachkova T.P., Kopylova E.Y., Tsygankova L.E., Vigdorovitch V.I. The influence of solvent nature on hydrogen penetration into steel in acidic media under cathodic polarisation. The article studies hydrogen penetration into carbonaceous steel in aqueous and ethylene glycol acidic chloride media under cathodic polarisation. The influence of solvent nature is shown. The connection of hydrogen penetration flow and the cathodic hydrogen evolution mechanism is analysed.

Наводороживание металлов в электролитах – весьма распространенное явление, сопровождающее многие технологические операции в машиностроении и металлообработке, а также коррозионные процессы. Водород в металлах имеет чрезвычайно высокий коэффициент диффузии и влияет на механические свойства, способствуя возникновению водородной хрупкости. Важное значение приобретает установление закономерностей наводороживания при различных условиях.

В предыдущих работах [1, 2] начато изучение влияния природы и состава растворителя на поток диффузии водорода через стальную мембрану и кинетику восстановления ионов водорода на железе армко в растворах системы $C_2H_4(OH)_2-H_2O-HCl$. Показано [1], что скорость диффузии водорода i_H возрастает с повышением концентрации воды в смешанном растворителе при прочих равных условиях. Одновременно величина i_H не коррелирует с изменением лимитирующей стадии реакции восстановления ионов водорода [2]. Так, в условно безводных (0,1...0,4 мас. % воды) этиленгликолевых и чисто водных средах полученные кинетические параметры восстановления ионов водорода на железе свидетельствуют о замедленности реакции Фольмера. Однако величина i_H в водных 1 М растворах HCl оказалась значительно выше, чем в аналогичных у.б. этиленгликолевых средах.

Дополнительным критерием оценки механизма восстановления ионов водорода может служить характер изменения i_H при катодной поляризации, так как в условиях равновесия



а поток твердофазной диффузии водорода в металл, с одной стороны, пропорционален степени заполнения поверхности металла адсорбированным атомарным водородом (θ_H), а с другой – скорости электрохимического восстановления протонов.

В условиях саморастворения металла с водородной деполаризацией ток коррозии складывается из двух составных частей:

$$i_{кор} = i_H + i_M,$$

где $i_{кор}$ – ток коррозии; i_M – скорость реакции молизации водорода с выделением H_2 в газовую фазу.

При катодной поляризации:

$$i_K = i_H + i_M,$$

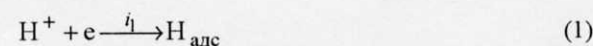
где i_K – скорость катодного процесса.

Примем $i_H / i_K = \rho$. Тогда величина ρ характеризует долю $H_{адс}$, диффундирующего в металл.

В настоящей работе проанализировано изменение величин i_H , i_K и ρ при катодной поляризации стальной мембраны в у.б. этиленгликолевых и водных растворах состава x М HCl + (1 – x) М LiCl, т. е. при постоянной ионной силе.

Как известно, поляризацию электрода можно проводить в двух режимах: потенциостатическом и гальваностатическом. Использование гальваностатической поляризации позволяет избежать усреднения внешнего поляризующего тока и кулонометрирования, однако оно может быть связано с изменениями потенциала во времени и, следовательно, с различиями в величине заряда поверхности металла и условиях латеральной диффузии $H_{адс}$. В данном случае предпочтительнее потенциостатическая поляризация, поскольку необходимо поддержание постоянства потенциала; усредненная величина i_K определяется по кулонометрическим данным, что и было осуществлено практически. Ток диффузии водорода в металл определяли по методике, описанной в [3].

На рис. 1–3 представлены зависимости i_H , i_K и ρ от величины смещения потенциала стальной мембраны от $E_{кор}$ в катодную область ($|\Delta E|$) в водных растворах HCl. Во всех трех случаях зависимость плотности катодного тока от потенциала электрода характеризуется наличием трех участков (рис. 1–3; кривая 2). Область GH соответствует тафелевскому участку катодных поляризационных кривых. Здесь скорость процесса:



определяется кинетическими закономерностями с указанными в [2] параметрами.

Участок HK , вероятнее всего, является областью смешанной кинетики, когда скорости собственно реакции (1) и массопереноса соизмеримы. Возможно, с ростом $|\Delta E|$ вклад диффузионных ограничений возрастает. Однако выхода кривой $i_K = f(\Delta E)$ на предельный ток не

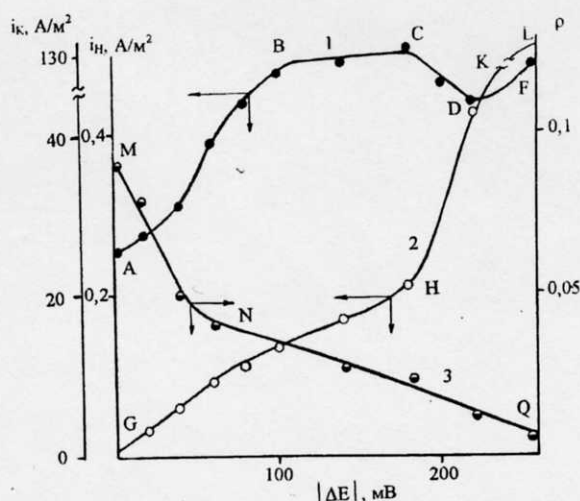


Рис. 1. Влияние уровня катодной поляризации стальной мембраны (Ст3) на величины i_h (кривая 1), i_k (кривая 2) и ρ (кривая 3) в водном растворе состава 0,9 М HCl + 0,1 М LiCl. Комнатная температура

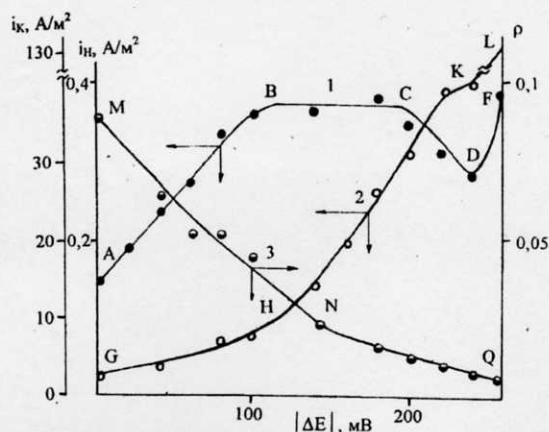


Рис. 2. Влияние уровня катодной поляризации стальной мембраны (Ст3) на величины i_h (кривая 1), i_k (кривая 2) и ρ (кривая 3) в водном растворе состава 0,5 М HCl + 0,5 М LiCl. Комнатная температура

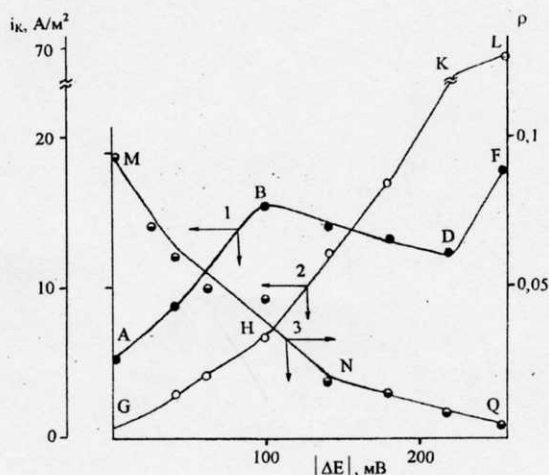


Рис. 3. Влияние уровня катодной поляризации стальной мембраны (Ст3) на величины i_h (кривая 1), i_k (кривая 2) и ρ (кривая 3) в водном растворе состава 0,1 М HCl + 0,9 М LiCl. Комнатная температура

наблюдается, т. к. при $|\Delta E| > 220$ мВ начинается разряд молекул воды и i_k резко возрастает (участок KL).

Зависимость i_h от ΔE в 0,5 и 0,9 М HCl характеризуется наличием четырех участков (кривые 1 на рис. 1 и 2). На участке AB ($|\Delta E| < 100$ мВ) происходит увеличение i_h с ростом ΔE и, соответственно, i_k , на участке BC ($0,1 \leq |\Delta E| \leq 0,18$ В) $i_h = \text{const}$, затем i_h начинает снижаться (участок CD), но при достижении потенциала разряда молекул воды i_h вновь возрастает (участок DF), достигнув или даже превысив значение на участке BC. Исследовать изменение i_h и i_k при $|\Delta E| > 260$ мВ не удалось вследствие интенсивного газовыделения на стальной мембране. Несколько иная зависимость i_h от $|\Delta E|$ наблюдается в водном 0,1 М растворе HCl (кривая 1 на рис. 3). Область $i_h = \text{const}$ практически отсутствует, на участке BD наблюдается снижение i_h с ростом $|\Delta E|$. Однако характер изменения i_h на участках AB и DF аналогичен наблюдаемому в 0,9 и 0,5 М HCl.

Величина ρ во всех трех случаях снижается с ростом $|\Delta E|$. Но кривую $\rho = f(\Delta E)$ легко разделить на два участка. В области MN $\partial \rho / \partial \Delta E$ значительно выше, чем в области NQ. Причем, по мере снижения C_{H^+} в растворе продолжительность NQ уменьшается.

Легко заметить, что зависимости i_h , i_k и ρ от уровня катодной поляризации стальной мембраны в у.б. этиленгликолевых растворах HCl и соответствующих водных характеризуются наличием общих черт (рис. 4–6), но имеются и различия.

На кривых $i_k = f(\Delta E)$ также наблюдаются участки с кинетическим (рис. 4–5, кривая 1, участок AN; рис. 6, кривая 1, участок GH) и диффузионно-кинетическим (рис. 4–6, кривая 1, участок HK) контролем скорости катодного процесса. Однако в у.б. этиленгликолевых средах после области смешанной кинетики кривая $i_k = f(\Delta E)$ выходит на предельный ток (KL на кривых 1 рис. 4–6).

Зависимость плотности потока твердофазной диффузии водорода в сталь от величины ΔE в этиленгликолевых растворах с $C_{HCl} = 0,5 \dots 0,9$ моль/л характеризуется наличием трех участков. На участке AB (кривые 2, рис. 4–5) так же, как и в аналогичных водных средах, происходит увеличение i_h симбатно ΔE и i_k . Далее следует область с $i_h = \text{const}$, что характерно и для водных растворов (участок BC кривых 2 на рис. 4–5). И, наконец, имеется участок CD (кривые 2 рис. 4–5), на котором происходит снижение i_h с ростом катодной поляризации. В 0,1 М HCl в у.б. этиленгликоле на зависимости $i_h = f(\Delta E)$ (рис. 6, кривая 2) отсутствует область $i_h = \text{const}$, что наблюдалось и в водном растворе с аналогичным составом электролита. Однако в этиленгликолевых средах нет участка дальнейшего возрастания i_h , связанного с началом разряда молекул растворителя, поскольку в исследованной области ΔE потенциал разряда молекул этиленгликоля не был достигнут.

Снижение i_h с ростом ΔE в этиленгликолевых растворах происходит в области предельного тока ($i_k = \text{const}$). Причем $i_k \gg i_h$. Последнее обусловлено тем, что атомы $H_{\text{адс}}$ удаляются с поверхности металла по двум маршрутам:

1) путем диффузии в металл



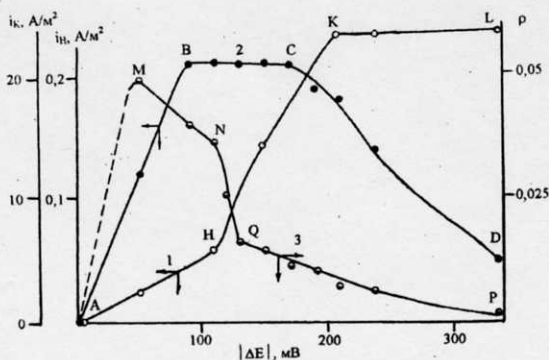


Рис. 4. Влияние уровня катодной поляризации стальной мембраны (Ст3) на величины i_k (кривая 1), i_H (кривая 2) и ρ (кривая 3) в у.б. этиленгликолевом растворе состава 0,9 М HCl + 0,1 М LiCl. Комнатная температура

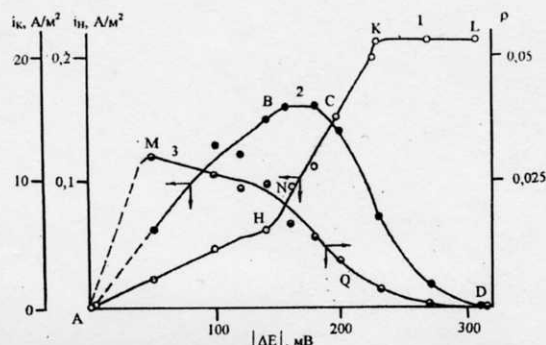


Рис. 5. Влияние уровня катодной поляризации стальной мембраны (Ст3) на величины i_k (кривая 1), i_H (кривая 2) и ρ (кривая 3) в у.б. этиленгликолевом растворе состава 0,5 М HCl + 0,5 М LiCl. Комнатная температура

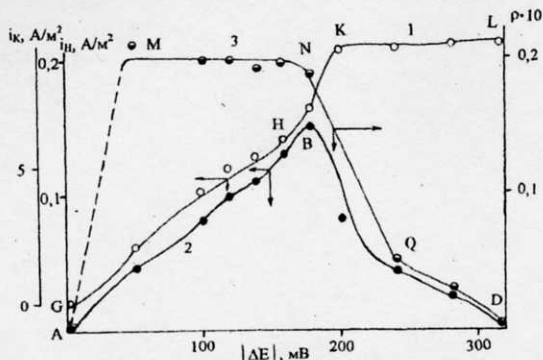
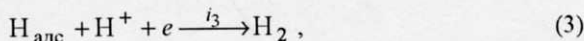
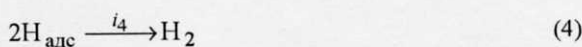


Рис. 6. Влияние уровня катодной поляризации стальной мембраны (Ст3) на величины i_k (кривая 1), i_H (кривая 2) и ρ (кривая 3) в у.б. этиленгликолевом растворе состава 0,1 М HCl + 0,9 М LiCl. Комнатная температура

2) за счет молизации посредством либо электрохимической десорбции:



либо рекомбинации:



с последующим выделением H_2 в газовую фазу.

В водных средах снижение i_H наблюдается в области диффузионно-кинетического контроля и, кроме того, эта величина в 2–2,4 раза больше, чем в соответствующих этиленгликолевых растворах (в области $i_H = \text{const}$). При глубокой катодной поляризации i_H в этиленгликолевых растворах снижается практически до нуля, а в водных, наоборот, после незначительного снижения в диффузионно-кинетической области наблюдается небольшое повышение при достижении потенциала разряда молекул воды.

На зависимости $\rho = f(\Delta E)$ в у.б. этиленгликолевых растворах различного состава (кривые 3 на рис. 4–6) можно обозначить 4 участка. Сначала с ростом катодной поляризации стальной мембраны до $|\Delta E| = 50$ мВ ρ увеличивается (участок AM). Далее ρ систематически снижается. Причем при $0,05 \text{ В} \leq |\Delta E| \leq 0,1 \text{ В}$ и при $|\Delta E| > 0,13 \text{ В}$ в 0,9 и 0,5 М растворах HCl (рис. 4 и 5) величины $d\rho/d\Delta E$ близки. Между этими областями имеется узкий интервал катодных потенциалов со значительно большим $d\rho/d\Delta E$. В 0,1 М HCl участок MN (кривая 3, рис. 6) представляет собой практически плато, на котором $\rho = \text{const}$. Затем идет участок NQ, на котором происходит резкое снижение ρ , а на участке QD $d\rho/d\Delta E$ заметно снижается. Т. е., в целом, характер изменения ρ с ростом $|\Delta E|$ в этиленгликолевых растворах заметно отличается от такового в водных средах.

Наличие предельного тока на кривой $i_k = f(\Delta E)$ в у.б. этиленгликолевых растворах HCl (рис. 4–6) может быть обусловлено диффузионными ограничениями либо подвода сольватированного протона из объема раствора, либо латеральной диффузии адсорбированных H-атомов – участников реакции (3) и (4).

В первом случае $i_{\text{пред}}$ должен зависеть от гидродинамических условий и концентрации RONH_2^+ в приэлектродном слое раствора. Согласно полученным данным, в у.б. этиленгликолевых растворах состава 0,9 М HCl + 0,1 М LiCl (рис. 4) и 0,5 М HCl + 0,5 М LiCl (рис. 5) $i_{\text{пред}}$ изменяется в пределах от 21 А/м^2 (0,5 М HCl) до 23 А/м^2 (0,9 М HCl), т. е. изменение концентрации доноров протонов почти в 2 раза практически не сказывается на величине $i_{\text{пред}}$.

С целью выявления влияния гидродинамических условий было предпринято исследование зависимости i_k от частоты вращения стального дискового электрода (ω). На рис. 7 показано, что в 0,5 и 0,9 М HCl зависимость i_k от $\sqrt{\omega}$ на всех участках катодных поляризационных кривых отсутствует. Появляется она только в области глубокой катодной поляризации ($|\Delta E| = 320$ мВ) в 0,1 М HCl (рис. 8А, кривая 1). Причем, величина $i_{\text{пред}}$ в этом растворе равна $\sim 11 \text{ А/м}^2$, т. е. значительно понижается по сравнению с таковой в 0,9 и 0,5 М HCl. При снижении концентрации HCl в растворе до 0,01 и 0,005 моль/л зависимость i_k от $\sqrt{\omega}$ принимает все более четкий линейный характер даже при смещении потенциала электрода от $E_{\text{кор}}$ на 50 и 150 мВ (рис. 8Б и 8В).

Таким образом, можно сделать вывод, что в 0,9 и 0,5 М растворах HCl величина предельного катодного тока определяется латеральной диффузией адсорбированных атомов водорода. При снижении концентрации

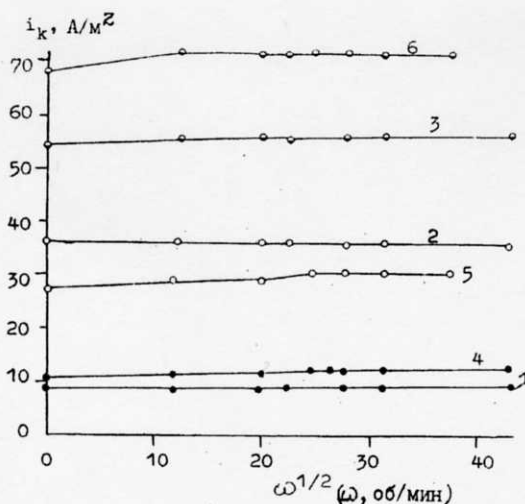


Рис. 7. Влияние скорости вращения дискового электрода из углеродистой стали Ст3 на величину катодного тока в этиленгликолевых растворах при сдвиге потенциала от $E_{кор}$. В: 1 и 4 – 0,05; 2 – 0,18; 3 и 6 – 0,24; 5 – 0,15. Состав электролита: 1 – 3: 0,5 M HCl + 0,5 M LiCl; 4 – 6: 0,9 M HCl + 0,1 M LiCl. Комнатная температура. Водородная атмосфера

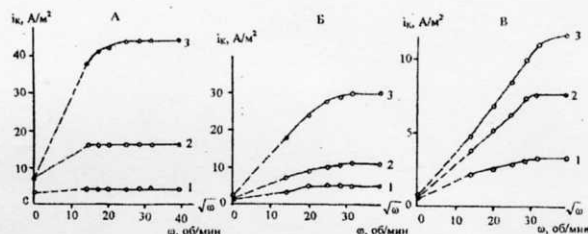


Рис. 8. Влияние скорости вращения дискового электрода из углеродистой стали Ст3 на величину плотности катодного тока в этиленгликолевых растворах состава А: 0,1 M HCl + 0,9 M LiCl; Б: 0,01 M HCl + 0,99 M LiCl; В: 0,005 M HCl + 0,995 M LiCl при сдвиге потенциала от $E_{кор}$ на (мВ): 1 – 50; 2 – 150; 3 – 300

ROH_2^+ их подвод из объема раствора затрудняется и в растворах с $C_{HCl} \leq 0,01$ моль/л объемная диффузия протонов начинает лимитировать весь процесс в целом.

Рассмотрим более подробно характер изменения i_H с ростом $|\Delta E|$. Очевидно, что электролитическое наводороживание металла происходит по реакции (2). Как указывалось выше, i_H является функцией θ_H , которая, в свою очередь, определяется механизмом катодного процесса. Согласно [4], для железа, являющегося основным компонентом сталей, наряду с замедленно-стадии разряда (1) необходимо учитывать и медленность удаления водорода с поверхности (2–4). Можно предположить, что по мере смещения потенциала стальной мембраны в катодную область как в кислых этиленгликолевых, так и в кислых водных растворах наряду с увеличением θ_H происходит и ускорение удаления $H_{адс}$. При небольших значениях $|\Delta E|$ превалирует первый эффект, т. е. смещение потенциала мембраны в катодную область приводит к повышению концентрации $H_{адс}$ на поверхности металла. В этиленгликолевых растворах при этом возрастает и доля $H_{адс}$, диффундирующих в металл (восходящая ветвь кривых $\rho = f(\Delta E)$, рис. 4–6). В водных средах ρ , наоборот,

снижается (кривая 3, рис. 1–3), однако θ_H возрастает настолько, что, несмотря на снижение ρ , i_H увеличивается, но темп его роста отстает от темпа роста i_k . Обратное соотношение этих темпов в этиленгликолевых средах свидетельствует о большей заторможенности латеральной диффузии $H_{адс}$, а следовательно, и их молилизации, чем в водных растворах.

При небольших θ_H удаление $H_{адс}$, вероятнее всего, происходит по рекомбинационному механизму (4). Известно, что скорость реакции рекомбинации пропорциональна квадрату поверхностной концентрации $H_{адс}$ [4, 5]:

$$i_4 = k[H_{адс}]^2.$$

Таким образом, рост плотности тока должен приводить к повышению концентрации адсорбированных атомов водорода на поверхности электрода, а следовательно, и к увеличению наводороживания металла (восходящая ветвь кривых $i_H = f(\Delta E)$ на рис. 1–6). При определенной плотности тока θ_H достигает предельного значения, при этом i_H остается постоянным (участки с $i_H = \text{const}$ на рис. 1, 2, 4 и 5). Однако затем происходит снижение i_H . А в 0,1 M HCl вообще нет участка с $i_H = \text{const}$ (рис. 3 и 6). По-видимому, при высоких плотностях катодного тока удаление $H_{адс}$ с поверхности электрода становится более вероятным по механизму электрохимической десорбции (3). Подобная точка зрения рассматривается и в литературе [4, 5]. В данном случае разряд протонов не увеличивает, а уменьшает θ_H , что, естественно, приводит к уменьшению количества водорода, диффундирующего в металл.

Согласно полученным данным, область потенциалов, при которых удаление $H_{адс}$ происходит по реакции Тафеля, сужается при переходе к 0,1 M HCl. Наличие на кривых $i_H = f(\Delta E)$ в водных средах участков DF (рис. 1–3, кривая 1) связано с протеканием процесса разряда молекул воды, который служит источником значительного дополнительного количества $H_{адс}$.

Характер изменения i_H и ρ при катодной поляризации стальной мембраны можно объяснить иначе. Согласно многочисленным литературным данным, железо – металл с энергетически неоднородной поверхностью. Характеризуя активность адсорбционных центров посредством теплоты адсорбции ($\Delta H_{адс}$) атомов водорода, можно допустить, что в одном интервале величин $\Delta H_{адс}$ ($\Delta H_{адс,1}$) адсорбция способствует диффузии водорода в металл, в другом ($\Delta H_{адс,2}$) – наоборот, ускорению молилизации. Поскольку i_H в водных средах гораздо выше, чем в этиленгликолевых, можно предположить, что в водных средах в первую очередь заполняются адсорбционные центры первого типа, а в этиленгликолевых – центры второго типа, что связано с характером пересольватации поверхности металла.

Рост катодной поляризации в водных растворах способствует заполнению преимущественно АЦ, характеризующихся теплотой адсорбции $\Delta H_{адс,2}$. Поэтому величина ρ во всем интервале $|\Delta E|$ снижается, но нуля не достигает, поскольку на поверхности металла все же остаются АЦ, на которых происходит диффузия $H_{адс}$ в глубь металла.

Начальный участок роста i_H (AB на рис. 1–3) связан с ростом θ_H , т. е. увеличивается общая степень заполнения

водородом. И хотя преимущественно происходит адсорбция $H_{адс}$ на АЦ, ответственных за молизацию, дополнительные количества атомарного водорода поступают также на АЦ, где происходит процесс (2). По мере роста i_k все более заметной становится роль адсорбционных центров второго типа. Это приводит к стабилизации i_H ($i_H = \text{const}$) в 0,9 и 0,5 М НСl или $i_H = i_H^{\text{max}}$ в 0,1 М НСl, а затем к ее снижению. При этом ρ постоянно уменьшается. Но при достижении потенциала разряда молекул воды общая скорость процесса резко увеличивается. θ_H снова возрастает и часть $H_{адс}$ вновь попадает на АЦ первого типа, что ведет к увеличению i_H при одновременном снижении ρ . Это говорит о том, что скорость процесса (2) все же значительно меньше, чем суммарная скорость процессов (3) и (4): $i_2 \ll i_3 + i_4$.

В этиленгликолевых растворах с ростом i_H вначале повышается вклад АЦ первого типа и реализуется восходящий участок кривых $i_H = f(\Delta E)$ и $\rho = f(\Delta E)$ (рис. 4–6). Однако по мере сдвига потенциала электрода в отрицательную сторону начинают преимущественно заполняться АЦ второго типа. Это приводит к $i_H = \text{const}$ (в 0,9 и 0,5 М НСl – рис. 4, 5) при одновременном снижении ρ или к $i_H = i_H^{\text{max}}$ (в 0,1 М НСl – рис. 6). Дальнейший

рост катодной поляризации меняет природу адсорбционных центров первого типа, что может быть выражено в изменении величины $\Delta H_{адс}$. При этом на них облегчается протекание реакции молизации. Происходит одновременное снижение i_H и ρ практически до нуля.

Это можно объяснить тем, что процесс по механизму с последовательными стадиями (1) и (3) протекает при θ_H , близкий к нулю. Однако замедленность стадии (3) предполагает зависимость i_k от ΔE и в области KL (кривые 2, рис. 4–6), что на практике не наблюдается. Таким образом, объяснить полученные результаты с единых позиций не удается.

ЛИТЕРАТУРА

1. Вигдорович В.И., Цыганкова Л.Е., Машкова Т.П. // Вестн. ТГУ. Сер. Естеств. и технич. науки. Тамбов, 1998. Т. 3. Вып. 4. С. 368–372.
2. Вигдорович В.И., Цыганкова Л.Е., Машкова Т.П. // Вестн. ТГУ. Сер. Естеств. и технич. науки. Тамбов, 1999. Т. 4. Вып. 1. С. 28–34.
3. Кардаш Н.В., Батраков В.В. // Защита металлов. 1995. Т. 31. № 4. С. 441–444.
4. Фрумкин А.Н., Багоцкий В.С., Иофа З.А., Кабанов Б.Н. Кинетика электродных процессов. М.: Изд-во МГУ, 1952.
5. Фрумкин А.Н. // Журн. физ. химии. 1957. Т. 31. С. 1875.

Поступила в редакцию 14 ноября 2000 г.