

ВЛИЯНИЕ АНОДНОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ СТАЛЬНОЙ МЕМБРАНЫ НА ТВЕРДОФАЗНУЮ ДИФФУЗИЮ ВОДОРОДА В ЭТИЛЕНГЛИКОЛЕВЫХ РАСТВОРАХ HCl

И.В. Зарапина

*Кафедра «Неорганическая и физическая химия наноматериалов»,
ГОУ ВПО «ТГТУ»*

Представлена членом редколлегии профессором В.И. Коноваловым

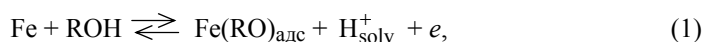
Ключевые слова и фразы: анодная поляризация; пиридин; сталь Ст3; этиленгликоль.

Аннотация: Изучена диффузия водорода через стальную мембрану из этиленгликолевых растворов HCl, содержащих 0,1...50 масс. % воды в условиях анодной поляризации входной стороны мембраны. Рассмотрено влияние на этот процесс природы разряжающейся формы протона, концентрации ионов водорода и величины сдвига потенциала в анодную область.

Введение

Влияние анодной поляризации ($\Delta E_a = E - E_{кор}$) неоднократно рассматривалось в качестве фактора, определяющего диффузию водорода через стальную мембрану [1 – 6] ($E_{кор}$ и E_a – соответственно потенциал коррозии и фиксированная величина анодного потенциала поляризуемой стороны мембраны, поддерживаемая постоянной на протяжении всего эксперимента). В слабощелочном (pH = 9,33) карбонатно-гидрокарбонатном буферном растворе функция $V_H = f(E_a)$ (где V_H – объем водорода, поглощенного малоуглеродистой сталью) проходит через максимум, который смещается в область больших анодных поляризаций при наложении растягивающих напряжений [1]. Согласно [2], рост потока диффузии водорода i_H возможен за счет увеличения концентрации центров адсорбции атомов H в результате анодной активации запассивированных участков поверхности, существующих при $E \leq E_{кор}$. Это коррелирует с результатами, наблюдаемыми при катодной поляризации с непрерывной зачисткой поверхности мембраны [2]. Обзор литературных данных [5] показывает, что функция $i_H = f(\Delta E_a)$ проходит через максимум и в кислых водных растворах различного анионного состава в широком интервале pH [1 – 3].

В этиленгликолевых растворах с $C_{H^+_{solv}} \leq 0,1$ М анодная ионизация железа протекает по схеме [5]



где ROH – молекула $C_2H_4(OH)_2$. Далее следуют реакции:





Рост $C_{\text{H}^+_{\text{solv}}}$ в сильноокислых средах за счет анодной ионизации незначителен по сравнению с ее исходной величиной. При $C_{\text{H}^+_{\text{solv}}} > 0,1$ М практически полностью заменяется на



Следовательно, увеличение концентрации H^+_{solv} отсутствует, так как в стационарных условиях скорости их накопления и расход одинаковы. Таким образом авторы отмечают, что только посредством кинетических особенностей восстановления H^+_{solv} нельзя объяснить наблюдаемые изменения i_{H} .

При анодной поляризации в условно безводных этиленгликолевых растворах HCl и отсутствии стимуляторов наводороживания наблюдается максимум функции $i_{\text{H}} = f(\Delta E_{\text{a}})$ [4] при $\Delta E_{\text{a}} = 0,02 \dots 0,06$ В. Величины i_{H} , равной нулю, не удается достичь и при увеличении ΔE_{a} до 0,10 В. При введении гидроарсената натрия величина i_{H} существенно больше, чем в растворах без соединений As (V) [10]. В этих средах максимума часто не удается достичь, и связь i_{H} с ΔE_{a} отсутствует. Вероятно, зависимость $i_{\text{H}} = f(\Delta E_{\text{a}})$ не имеет экстремума, либо он находится за пределами изучаемого интервала анодного сдвига потенциала входной стороны мембраны. Зависимость потока диффузии водорода через мембрану от величины анодной поляризации в водно-этиленгликолевых растворах HCl в присутствии тиомочевины [6] также проходит через максимум. При этом в 10^{-2} М этиленгликолевых растворах HCl величина i_{H} не зависит от сдвига потенциала в анодную область.

В настоящем сообщении приведены результаты исследования влияния природы и состава смешанного растворителя $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2 - \text{H}_2\text{O}$ на i_{H} через стальную мембрану при анодной поляризации ее входной стороны. Изучена роль лимитирующей стадии, кинетики восстановления ионов водорода в различной сольватной форме, концентрации H^+_{solv} , содержания воды и присутствия пиридина $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ в качестве стимулятора наводороживания.

Ранее показано [7, 8], что в условно безводных (0,1 масс. % H_2O) этиленгликолевых растворах реакция выделения водорода (**РВВ**) протекает в условиях замедленного разряда. При введении 2 масс. % H_2O в фоновые растворы (отсутствие $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$) замедленной остается реакция разряда, но в присутствии пиридина природа лимитирующей стадии – рекомбинация. При последующем пятикратном росте $C_{\text{H}_2\text{O}}$ в смешанном растворителе кинетические параметры соответствуют требованиям протекания РВВ с лимитирующей стадией рекомбинации как в фоновых растворах, так и в присутствии ионов пиридиния $\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}^+$. При достижении 50 масс. % воды в смешанном растворителе становится вновь замедленной в РВВ стадия разряда, а введение $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ теперь не изменяет ее природы.

Методика эксперимента

Использованы фоновые растворы состава x М HCl + $(1 - x)$ М LiCl, полученные насыщением растворителя или его смеси с водой сухим хлористым водородом. Содержание последнего определяли титрованием щелочью, разбавляли до рабочей концентрации используемым растворителем и вводили сухой хлорид лития для постоянства ионной силы. Использовали этиленгликоль «ч.д.а.» с исходным содержанием воды 0,1 масс. % (хроматографическая оценка). Вода – бидистиллят. Диффузию водорода через вертикальную стальную мембрану (сталь Ст3) площадью $3,63 \text{ см}^2$ и толщиной 300 мкм, обработанную до 6 класса чистоты, изу-

чали по методике [9] в двухкамерной ячейке типа ячейки Деванатхана, выполненной из стекла «Пирекс». Схема ее приведена в [10]. Использован потенциостат П-5827м. Потенциалы измерены посредством водного насыщенного хлоридсеребряного электрода и пересчитаны на н.в.ш. В качестве стимулятора наводороживания вводили 1 мМ пиридина марки «х.ч.».

Экспериментальные результаты

В условно безводных этиленгликолевых растворах при наличии 0,01 и 0,1 М HCl функция $i_H = f(\Delta E_a)$ проходит через максимум ($E_a = -0,26$ В). Однако, начиная с E_a , равном $-0,22$ В, поток диффузии водорода перестает зависеть от величины анодной поляризации (рис. 1, кривые 1 и 2). Рост C_{H^+} до 0,5 М сдвигает максимум к $E_a = -0,24$ В, а при содержании 0,99 М HCl в растворе он близок к $E_a = -0,22$ В (рис. 1, кривые 3 и 4).

В присутствии 2 масс. % воды характер зависимости i_H с E_a качественно повторяется (рис. 2). Величина $i_{H,max}$ увеличивается с ростом C_{H^+} . В отличие от предыдущего случая нисходящий участок не переходит в область независимости i_H от E_a .

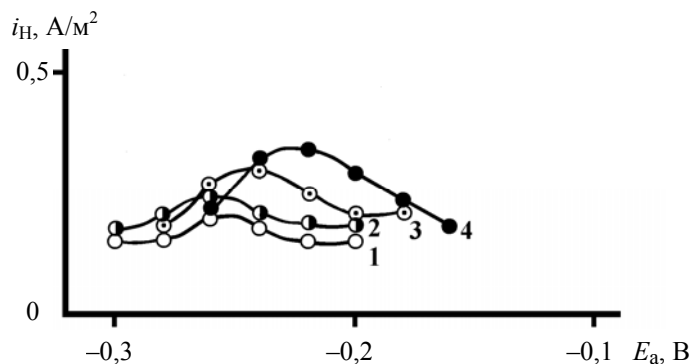


Рис. 1. Влияние анодной поляризации на поток твердофазной диффузии через мембрану из условно безводных этиленгликолевых растворов с составом электролита x М HCl + $(1 - x)$ М LiCl, содержащих 1 мМ C_5H_5N . x : 1 – 0,01; 2 – 0,1; 3 – 0,5; 4 – 0,99. Атмосфера – воздух, $t \approx 20$ °С

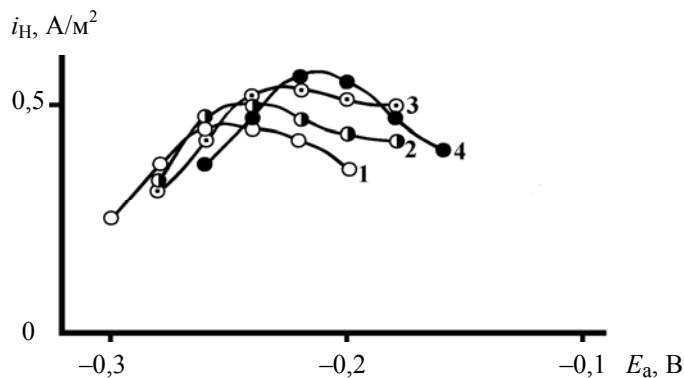


Рис. 2. Влияние анодной поляризации на поток твердофазной диффузии через мембрану из этиленгликолевых растворов ($C_{\text{воды, исх}} = 2$ масс. %) с составом электролита x М HCl + $(1 - x)$ М LiCl, содержащих 1 мМ C_5H_5N . x : 1 – 0,01; 2 – 0,1; 3 – 0,5; 4 – 0,99. Атмосфера – воздух, $t \approx 20$ °С

Последующий рост C_{H_2O} в пять раз и переход от $C_2H_4(OH)_2H^+$ к H_3O^+ приводит к следующему. В присутствии 0,01 М НСl зависимость i_H от E_a проходит через максимум ($E_a = -0,28$ В), после чего наблюдается протяженный нисходящий участок (рис. 3, а, кривая 1).

При увеличении C_{H^+} до 0,99 моль/л i_H возрастает, а затем остается практически неизменной в интервале $-0,22 \leq E_a \leq -0,14$ В (рис. 3, а, кривая 2).

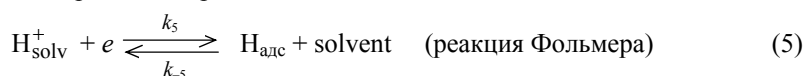
Введение 50 масс. % воды приводит к некоторым изменениям. В 0,01 М растворе НСl наблюдается протяженный восходящий участок, i_H проходит через максимум ($E_a = -0,24$ В), после чего снижается (рис. 3, б, кривая 1). В 0,99 М растворе НСl в присутствии 1 мМ C_5H_5N максимум достигается при $E_a = -0,18$ В, величина i_H снижается и, начиная с $E_a = -0,16$ В практически не зависит от сдвига потенциала в анодную область (рис. 3, б, кривая 2).

Положение максимума функции $i_H = f(E_a)$, как правило, не зависит от состава и природы растворителя и электролита. Для интерпретации его появления необходимо учесть действие, по крайней мере, двух противоположно действующих факторов, связанных, видимо, только с поверхностными свойствами входной стороны стальной мембраны.

Обсуждение

При отсутствии поверхностных химических образований в стационарных условиях поток диффузии водорода пропорционален степени заполнения поверхности атомарным водородом θ_H на поляризационной стороне мембраны, и, следовательно, зависит от механизма катодного процесса восстановления доноров протонов и природы замедленной стадии. В целом, процесс с учетом параллельной диффузии в металл имеет вид:

посадка атомарного водорода



и сток атомарного водорода, обусловленный процессами:

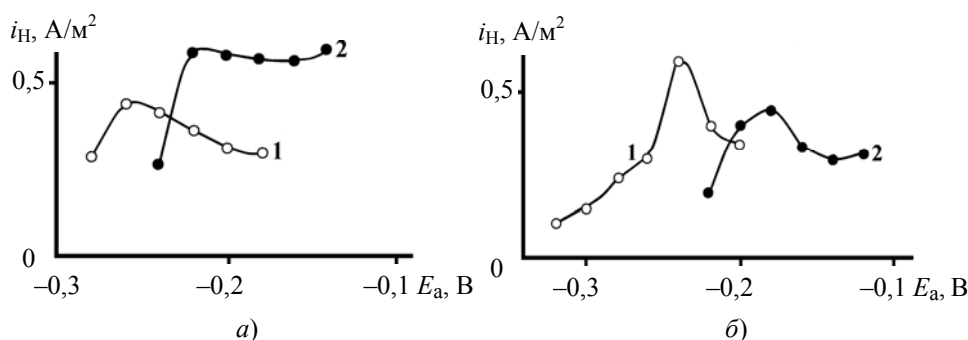
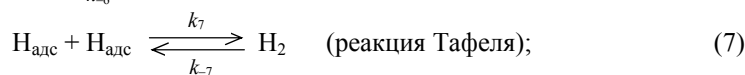
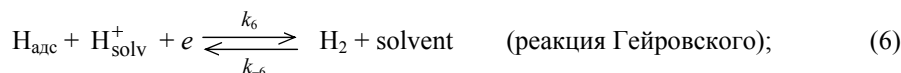


Рис. 3. Влияние анодной поляризации на поток твердофазной диффузии через мембрану из этиленгликолевых растворов (а – $C_{\text{воды, исх}} = 10$ масс. %; б – $C_{\text{воды, исх}} = 50$ масс. %) с составом электролита x МНСl + $(1 - x)$ М LiCl, содержащих 1 мМ C_5H_5N . x: 1 – 0,01; 2 – 0,99. Атмосфера – воздух, $t \approx 20$ °С



где k_i – константа скорости реакции, индекс которой совпадает с номером i -й стадии. Для замедленной реакции (5)

$$\theta_{\text{H}} = f(k_5/k_{-5}),$$

что тождественно

$$\theta_{\text{H}} = f(k_7/k_{-7}).$$

Если $k_5 \ll k_{-5}$ и $k_5 \ll k_7$, то θ_{H} мала [11]. В этом случае поток диффузии водорода невелик и с ростом анодной поляризации должен понижаться, что противоречит экспериментально наблюдаемому восходящему участку кривых (см. рис. 1 – 3).

При интерпретации наблюдаемых закономерностей учтем, что на поверхности ряда металлов, в том числе и железа, существуют несколько типов адсорбированных атомов водорода, в том числе $\text{H}_{\text{адс}}^r$ (надповерхностные) и $\text{H}_{\text{адс}}^s$ (подповерхностные), которые энергетически существенно различаются [12, 13] и скорость реакции (7) пропорциональна θ_{H}^r , а процесса (8) – θ_{H}^s . Отношение $\theta_{\text{H}}^r/\theta_{\text{H}}^s$ при прочих равных условиях, является, видимо, функцией заряда поверхности, так как дипольные моменты $\text{H}_{\text{адс}}^r$ ($0,53 \cdot 10^{-30}$ Кл·м) и $\text{H}_{\text{адс}}^s$ ($0,20 \cdot 10^{-30}$ Кл·м) различаются почти в три раза. Если с ростом ΔE_a за счет изменения отношения $\theta_{\text{H}}^r/\theta_{\text{H}}^s$ скорость процесса (8) возрастает быстрее, чем снижается скорость реакции (7), то i_{H} будет расти. При их обратном соотношении i_{H} снижается. Наличием этих двух противоположно действующих факторов можно объяснить характер зависимости $i_{\text{H}} = f(E_a)$. Дело в том, что исходя из требований электрохимической кинетики, с ростом $\Delta E_a = E_a - E_{\text{кор}}$ скорость РВВ и θ_{H}^i должны уменьшаться. Но с увеличением заряда поверхности входной стороны стальной мембраны θ_{H}^r будет снижаться быстрее, чем θ_{H}^s . Если в определенной области потенциалов рост скорости (8) превалирует над торможением (7), то i_{H} – становится экстремальной функцией E_a , что и наблюдается экспериментально.

В условиях механизма Фольмера – Тафеля с последней лимитирующей стадией действительна зависимость [11]

$$k_7/k_5 = 1 - \theta_{\text{H}}.$$

Соответствующие ей величины θ_{H}^r приведены в табл. 1.

С ростом анодной поляризации k_5 будет понижаться, а k_7 как константа скорости химической реакции не зависит от потенциала. Следовательно, с ростом ΔE_a величина i_{H} должна только уменьшаться. Однако вновь в результате большого различия дипольных моментов $\text{H}_{\text{адс}}$ отношение $\theta_{\text{H}}^r/\theta_{\text{H}}^s$ может существенно меняться с изменением анодного потенциала. Если в определенной области потенциалов рост скорости реакции (8) превалирует над торможением реакции (5), то i_{H} является экстремальной функцией E_a , что и наблюдается экспериментально.

Рассмотренные эффекты действуют независимо от характера распределения активных центров по адсорбционной способности. Вместе с тем в условиях энергетической неоднородности поверхности, что характерно для железа, появляется

дополнительный фактор, способный также обусловить наблюдаемый характер зависимости i_H от сдвига потенциала в анодную область. В этом случае теплота адсорбции $\Delta N_{адс}^r$ и $N_{адс}^s$ - атомов помимо потенциала электрода становится функцией заполнения поверхности. Однако маловероятно, чтобы зависимости $\Delta N_{адс}^i$ от θ_H^i имели одинаковый вид. Если $\Delta N_{адс}$ атомов $N_{адс}^r$ снижается медленнее с ростом

Таблица 1

Зависимость θ_H^r от отношения k_5/k_7

k_5/k_7	θ_H^r
2	0,50
3	0,67
6	0,83
11	0,91
20	0,95
100	0,98
∞	1,00

степени заполнения, чем атомов $N_{адс}^s$, то уменьшается вклад реакции (7) в суммарный ток $N_{адс}$, так как для водорода характерна сильная зависимость энергии активации миграции E_M от $\Delta N_{адс}$, определяемая соотношением [12]

$$\Delta N_{адс} / E_M \geq 5.$$

Напротив, вклад реакции (8) возрастает, что также может привести к экстремальной зависимости $i_H = f(E_a)$.

Наличие кривых, на которых отсутствует зависимость i_H от E_a , можно в первом приближении объяснить посадкой $\Delta N_{адс}^i$ в результате химического растворения стали [14], учитывая, что скорость химического растворения i_X не зависит от изменения анодного потенциала. Такой подход базируется, в частности, на том, что величины i_X [15] и i_H снижаются при переходе от этиленгликолевых к водно-этиленгликолевым растворам HCl. Отметим, что согласно развитым в [14] представлениям, источником $N_{адс}$ является деструкция хемосорбированных молекул растворителя.

Список литературы

1. Фокин, М.Н. Наводороживание мягкой стали при анодной поляризации в условиях карбонатного коррозионного растрескивания / М.Н. Фокин, Е.В. Булыгин, Е.К. Оше // Химия и химическая технология. – 1986. – Т. 29, № 3. – С. 117–119.
2. Маршаков, А.И. Влияние адсорбированного водорода на растворение железа / А.И. Маршаков, А.А. Рыбкина, Я.Б. Скуратник // Электрохимия. – 2000. – Т. 36, № 10. – С. 1245–1252.
3. Bockris, J.O'M. The hydrogen evolution kinetics and hydrogen entry in α -iron / J.O'M. Bockris, J.Mc. Breen, L. Nanis // J. Electrochem. Soc. – 1965. – V. 112, № 10. – P. 1025–1031.
4. Вигдорович, В.И. Влияние анодной поляризации на диффузию водорода через стальную мембрану в этиленгликолевых растворах / В.И. Вигдорович, Л.Е. Цыганкова, Т.П. Дьячкова // Электрохимия. – 2002. – Т. 38, № 6. – С. 719–724.
5. Вигдорович, В.И. Влияние природы растворителя и стимуляторов наводороживания на кинетику РВВ на железе и диффузию водорода через стальную мембрану / В.И. Вигдорович, Л.Е. Цыганкова, М.В. Вигдорович // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2004. – Т. 6, № 4. – С. 340–355.

6. Вигдорович, В.И. Влияние внешней поляризации на диффузию водорода через стальную мембрану из этиленгликолевых растворов HCl с постоянной ионной силой, содержащих тиомочевину / В.И. Вигдорович, Л.Е. Цыганкова, О.В. Алехина // Сорбционные и хроматографические процессы. – Воронеж. – 2005. – Т. 5, № 4. – С. 590–598.
7. Взаимосвязь кинетики восстановления ионов водорода на железе и потока диффузии водорода в углеродистую сталь в растворах системы $C_2H_4(OH)_2 - H_2O - HCl - C_5H_5N$ / В.И. Вигдорович [и др.] // Химия и химическая технология. – 2006. – Т. 49, № 6. – С. 93–99.
8. Кинетика РВВ на железе и диффузия водорода через стальную мембрану в растворах системы $C_2H_4(OH)_2 - H_2O - HCl - C_5H_5N$ / В.И. Вигдорович [и др.] // Коррозия: материалы, защита. – 2006. – № 9. – С. 7–14.
9. 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.
10. Вигдорович, В.И. Влияние катодной поляризации на диффузию водорода через стальную мембрану из этиленгликолевых растворов HCl, содержащих As (V) / В.И. Вигдорович, Л.Е. Цыганкова, Е.Ю. Копылова // Электрохимия. – 2004. – Т. 40, № 2. – С. 175–179.
11. Фрумкин, А.Н. Об исследовании механизма электролитического выделения водорода методом введения дополнительных количеств атомарного водорода на поверхность электрода / А.Н. Фрумкин // Журн. физ. химии. – 1957. – Т. 31. – С. 1875–1890.
12. Хориути, Д. Поверхностные свойства твердых тел : пер. с англ. / Д. Хориути, Т. Тоя ; под ред. М. Грина. – М. : Мир, 1972. – 432 с.
13. Тоя, Т. Две формы водорода на поверхности металла / Т. Тоя, Т. Ито, Ш. Иши // Электрохимия. – 1978. – Т. 14, № 5. – С. 703–714.
14. Вигдорович, В.И. Об исследовании механизма химического растворения железа в кислых спиртовых средах / В.И. Вигдорович, Л.Е. Цыганкова, Р.В. Глотова // Журн. приклад. химии. – 1978. – Т. 51, № 8. – С. 1877–1878.
15. Krishtalik, L.I. Hydrogen overvoltage and adsorption phenomena / L.I. Krishtalik // Adv. Electrochem. and Electrochem. Engng (Ed. Delahay P). New York: Intersci. Publ., 1970. – V. 7. – P. 283–340.

Effect of Anodic Polarization of Steel Membrane on Solid Phase Hydrogen Diffusion in Ethylene Glycol Solutions of HCl

I.V. Zarapina

Department "Non-Organic and Physical Chemistry of Nano-Materials", TSTU

Key words and phrases: anodic polarization; St3 steel; ethylene glycol; pyridine.

Abstract: Diffusion of hydrogen through steel membrane of ethylene glycol solutions of HCl containing from 0,1 to 50 % of water is examined in conditions of anodic polarization of entrance side of the membrane. The effect of the character of proton discharging form, concentration of hydrogen ions and the value of the potential shift in the anodic area on this process is considered.

Einfluss der Anodenpolarisation der Stahlmembran auf die Hartphasendiffusion des Wasserstoffes in den äthylenglykolischen Lösungen HCl

Zusammenfassung: Es ist die Diffusion des Wasserstoffes durch die Stahlmembran aus den äthylenglykolischen Lösungen HCl, die 0,1...50 Mass. % des Wassers unter den Bedingungen der Anodenpolarisation der Eingangsseite der Membran erhalten, erlernt. Es ist der Einfluss auf diesen Prozess der Natur der entladenen Form des Protons, der Konzentration der Ione des Wasserstoffes und der Größe der Verschiebung des Potentials ins Anodengebiet untersucht.

Effet de la polarisation d'anode de la membrane en acier sur la diffusion du stade solide de l'hydrogène dans les solutions d'éthylène-glycol HCl

Résumé: Est étudiée la diffusion de l'hydrogène à travers la membrane en acier des solutions d'éthylène-glycol HCl contenant 0,1...50 % de masses de l'eau dans les conditions de la polarisation d'anode du côté d'entrée de la membrane. Est examinée l'influence sur ce procédé de la nature de la forme se déchargeant du proton, de la concentration des ions de l'hydrogène et de l'augmentation de la dérivation du potentiel dans le domaine de l'anode.
