

УДК 533.15.546.11:669.14

## ВЛИЯНИЕ СОСТАВА РАСТВОРА НА ДИФФУЗИЮ ВОДОРОДА ЧЕРЕЗ МЕТАЛЛИЧЕСКУЮ МЕМБРАНУ

© 2000 г. Н. В. Кардаш, В. В. Батраков

Московский государственный педагогический университет

Поступила в редакцию 29.03.99 г.

С помощью методики определения количества продиффундировавшего водорода, ранее предложенной авторами, исследовано влияние галид-ионов и различных присадок к маслам на кинетику его проникновения через стальную мембрану, соприкасающуюся с агрессивным раствором. Полученные результаты хорошо согласуются с литературными данными ряда других методов.

Известно, что состояние поверхности металлической мембраны существенно влияет на процесс проникновения водорода. В литературе имеются противоречивые данные о влиянии поверхностных соединений на водородопроницаемость металлических мембран. Например, часть авторов [1] считают, что оксид на поверхности металла является диффузионным барьером для водорода, другие же [2], наоборот, – стимулятором наводороживания. По-разному объясняют и влияние адсорбции галидов на водородопроницаемость металлов [3, 4].

Авторы данной статьи не задавались целью подтвердить ту или иную точку зрения на роль состояния поверхности металла в его водородопроницаемости. Нам представлялось интересным оценить возможности нашей методики [5] в исследовании действия различных добавок в электролиты на диффузию водорода через мембрану.

Кратко, методика заключалась в следующем. Пластинку железа или углеродистой стали после зачистки тонкой наждачной бумагой и обезжиривания этиловым спиртом помещали в двухкамерную ячейку, сжимая ее между диффузионным и поляризационным отделениями ячейки. В диффузионное отделение заливали оттитрованный раствор перманганата калия для пассивации поверхности железа. Затем этот раствор сливали и на его место вводили определенный объем свежего раствора  $\text{KMnO}_4$  того же титра ( $\sim 0.01 \text{ N}$ ), а в поляризационное отделение – рабочий раствор. Со стороны поляризационного отделения ячейки железную пластинку подвергали катодной поляризации. Абсорбированный водород диффундировал через мембрану в диффузионное отделение и на выходной стороне мембраны восстанавливался перманганатом калия:



После проведения опыта раствор  $\text{KMnO}$  оттитровывали щавелевой кислотой, и по убыли пер-

манганата калия рассчитывали количество продиффундировавшего водорода. Это количество можно было еще до титрования оценить по изменению рН раствора в диффузионной части ячейки согласно приведенному уравнению.

В предварительных опытах исследовали кинетику проникновения водорода через мембрану без поляризации при потенциале ее свободной коррозии в  $0.1 \text{ N}$  соляной кислоте, служившей рабочим раствором ( $-250 \text{ мВ н. в. э.}$ , табл. 1).

Далее именно электродный потенциал этой стороны мембраны (и также выражаемый в шкале н. в. э.) для краткости просто именуется потенциалом мембраны.

Небольшие изменения в концентрации перманганата калия нельзя считать ошибкой опыта, так как для каждой точки было выполнено пять независимых измерений, которые показали достаточно хорошую воспроизводимость особенно при достаточном времени выдержки. В табл. 1

**Таблица 1.** Влияние времени испытаний на изменение концентрации  $\text{KMnO}_4$  (N) и количество водорода (H), прошедшего через мембрану

Время, мин	Концентрация $\text{KMnO}_4$ после опыта, N	Количество $\text{KMnO}_4$ , восстановленного водородом, г-экв.	$[\text{H}] \times 10^3$ , мг/см <sup>2</sup>
10	0.01218	0.0000	–
20	0.01218	0.0000	–
30	0.01209	0.0001	0.19
40	0.01209	0.0001	0.19
50	0.01190	0.0004	0.76
60	0.01155	0.0010	1.9
90	0.01125	0.0015	2.6
120	0.01115	0.0016	3.0

Примечание. Исходная концентрация  $\text{KMnO}_4$  –  $0.01219 \text{ N}$ ; “холостой” опыт –  $0.01180 \text{ N}$ .

приведены усредненные результаты. Для проведения дальнейших исследований была выбрана оптимальная длительность выдержки 2 ч.

Как показано в работе [6], скорость диффузии водорода через образцы железа, корродирующие в серной кислоте, выше, чем в соляной. Так же увеличивается количество водорода, прошедшего через мембрану.

Нами было исследовано влияние различных добавок на диффузию водорода в растворах серной кислоты (1.0 N) и проведено сравнение с результатами, полученными в соляной кислоте.

В табл. 2 представлены результаты проведенных измерений в 1.0 N растворе серной кислоты. Как видно, количество водорода, прошедшего через железную мембрану за 2 ч выдержки при потенциале свободной коррозии, действительно несколько выше в растворе серной кислоты. С усилением катодной поляризации количество прошедшего водорода растет, что можно считать следствием повышения его химического потенциала на поляризационной стороне мембраны.

Из литературных данных [3, 7] следует, что при введении иодида калия в раствор серной кислоты с поляризационной стороны ячейки диффузия водорода возрастает, а при их введении с диффузионной стороны снижается. При этом авторы считают, что рост перенапряжения водорода при адсорбции иодид-иона на поляризационной стороне связан с замедлением не столько десорбции водорода с поверхности, сколько с торможением стадии разряда.

По данным В.А. Маричева, опубликовавшего ряд работ о влиянии анионного состава раствора на механические свойства стали [8, 9], активирующая способность анионов, снижающих прочность стали (а также железа), практически всегда возрастает в ряду  $I^- < Br^- < Cl^-$ . Поскольку процессы питтингообразования, развития трещин, охрупчивания так или иначе связаны с проникновением водорода вглубь металла, наши данные о влиянии галид-ионов на водородопроницаемость вполне с этим согласуются (табл. 3).

В ряде работ [7, 10, 11], где исследовалось влияние состава раствора на диффузию водорода, показано, что после введения ингибиторов диффузия водорода начинает, как правило, медленно снижаться. Медленность этого снижения может быть связана с замедленностью адсорбции ингибитора, которая в большинстве случаев представляет собой хемосорбцию.

На скорость диффузии водорода влияют активные места на поверхности металла, возможно, расположенные в местах выхода дислокаций, границ зерен или других дефектов кристаллической решетки. Ингибиторы также адсорбируются прежде всего на этих активных центрах. Возможно, проникновение водорода в металл происходит

**Таблица 2.** Влияние катодной поляризации стального образца на количество водорода (время опыта 2 ч)

$-E$ , мВ (н. в. э.)	Концентрация $KMnO_4$ после опыта, N	$[H] \times 10^3$ , мг/см <sup>2</sup>
220	0.00113	3.8
500	0.00936	4.8
600	0.00891	6.1
700	0.00800	7.7
800	0.00720	9.9
900	0.00700	10.8

**Таблица 3.** Влияние галид-ионов на диффузию в железе водорода, катодно выделяющегося на нем в 1 N серной кислоте.  $E = -900$  мВ (н. в. э.), время опыта 2 ч

Добавка 0.1 моль/л	pH $KMnO_4$ после опыта	Количество $KMnO_4$ , восстановленного водородом, г-экв.	$[H] \times 10^3$ , мг/см <sup>2</sup>
KCl	10.5	0.0049	8.6
KBr	9.89	0.0045	8.0
KI	9.7	0.0042	7.6

**Таблица 4.** Влияние пленки ингибитора, нанесенной на поляризационную сторону мембраны в 1 N серной кислоте на диффузию водорода и пластичность железа.  $E = -900$  мВ (н. в. э.), время опыта 4 ч

Ингибитор	$[H] \times 10^3$ , мг/см <sup>2</sup>	Потеря пластичности, %*
АФ	6.9	54.0
ПАФ-4	0.8	7.6
ДФБ	4.9	34.5
ДФ-11	4.3	20.0
Без ингибитора	10.8	52.0

\* Потерю пластичности стали определяли на машине МГ-1 (гиб с перегибом) и рассчитывали по уравнению:

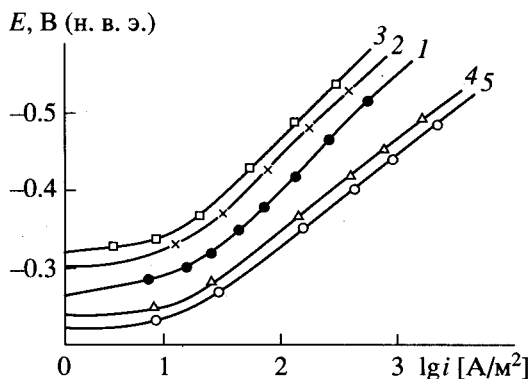
$$F = \frac{N_b - N_p}{N_b} \times 100\%, \text{ где } N_b \text{ и } N_p - \text{ число гибов до поломки}$$

образца на воздухе до и после наводороживания в растворе соответственно (длительность опыта 2 ч в 4 N растворе соляной кислоты).

именно в случаях, когда разряд иона водорода происходит на этих активных центрах. Сокращение их числа под действием ингибитора приводит к замедлению диффузии водорода.

Ингибитор может изменять энергию связи  $Me-H_{адс}$ . Как нам представляется, добавки, понижающие энергию связи, могут способствовать диффузии водорода, действуя с поляризационной стороны мембраны.

Авторы работ [10, 12], изучавшие влияние различных присадок к маслам на катодное выделе-



Катодные поляризационные кривые, измеренные в 1 М растворе  $H_2SO_4$ ; концентрация присадок в масле АСВ-5 – 3%:

1 – контроль, 2 – ДФ-11, 3 – ПАФ-4, 4 – ДФБ, 5 – АФ.

ние водорода в растворах серной кислоты, установили, что присадки по-разному влияют на охрупчивание железа. Мы взяли для сравнения те же присадки.

Методика нанесения пленки ингибитора на металл заключалась в следующем. На поляризационную сторону мембраны наносили пленку ингибитора (3%-ный раствор в масле АСВ-5) и оставляли пластину в вертикальном положении на 24 ч, после чего закрепляли ее в двухкамерной ячейке и проводили испытания, как описано в [1]. В табл. 4 приведены средние значения из пяти измерений.

Из таблицы видно, что количество водорода, прошедшее через мембрану, согласуется с данными, полученными в цитированной работе [10].

Ингибиторы ПАФ-4 (антифрикционная присадка на основе диалкилдитиофосфата молибдена) и ДФ-11 (диалкилдитиофосфат цинка), в присутствии которых катодное выделение водорода контролируется замедленным разрядом, уменьшают количество водорода, прошедшего через мембрану.

Ингибиторы АФ (алкилфенол) и ДФБ (диалкилдитиофосфат цинка и бора), в присутствии которых замедлено удаление атомарного водорода с поверхности металла, способствуют увеличению диффузии водорода через мембрану. Эти вы-

воды согласуются с изменением коррозионно-механических свойств стали (табл. 4).

С указанными присадками были сняты катодные поляризационные кривые в 1 М растворе серной кислоты (рисунок).

Как видно из рисунка, присадки ПАФ-4 и ДФ-11 приводят к сильному замедлению катодной реакции, а присадки ДФБ и АФ стимулируют катодной процесс.

Таким образом, данные, полученные нами по методике [1], хорошо согласуются с имеющимися литературными данными, полученными другими методами. Это позволяет считать, что методика [1] может быть использована также для количественной оценки влияния ингибирующих составов и защитных пленок на абсорбцию и диффузию водорода в железе и сталях.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сухотин А.М., Сапелова Е.В., Рейнгерц М.Д. // Электрохимия. 1984. Т. 20. № 12. С. 1660.
2. Berkowitz B.J., Horowitz H.H. // J. Electrochem. Soc. 1982. V. 129. № 3. P. 468.
3. Ковба Л.Д., Багоцкая М.В. // Журн. физ. химии. 1963. Т. 37. № 1. С. 161.
4. Bockris J.O.M., Mc. Breen J., Nanis L. // J. Electrochem. Soc. 1965. V. 112. № 10. P. 1025.
5. Кардаш Н.В., Батраков В.В. // Защита металлов. 1995. Т. 31. № 4. С. 441.
6. Балезин С.А., Лантев Н.Я. // Ингибиторы коррозии металлов: Сб. М.: Изд-во МГПИ им. В.И. Ленина, 1968. С. 55.
7. Багоцкая И.А. // Журн. физ. химии. 1962. Т. 36. № 12. С. 2667.
8. Маричев В.А. // Физ.-хим. механика материалов. 1984. Т. 20. № 3. С. 6; 77.
9. Маричев В.А. // Защита металлов. 1985. Т. 21. № 5. С. 704; № 6. С. 890.
10. Кардаш Н.В., Егоров В.В., Шехтер Ю.Н. и др. // Защита металлов. 1991. Т. 27. № 3. С. 337.
11. Багоцкая И.А., Фрумкин А.И. // Докл. АН СССР. 1953. Т. 92. № 5. С. 979.
12. Кардаш Н.В., Егоров В.В., Ребров И.Ю. и др. // Защита металлов. 1986. Т. 22. № 2. С. 285.