

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

З. А. ИОФА и Э. И. ЛЯХОВЕЦКАЯ

**О МЕХАНИЗМЕ ДЕЙСТВИЯ ИНГИБИТОРОВ НА ВОДОРОДНУЮ
ХРУПКОСТЬ СТАЛИ В СЕРНОЙ КИСЛОТЕ**

(Представлено академиком А. Н. Фрумкин^{ым} 15 VII 1952)

Многие поверхностно-активные вещества, применяемые в качестве ингибиторов для уменьшения скорости растворения железа и стали в кислотах, например при травлении, одновременно уменьшают диффузию водорода в металл и этим, в той или иной мере, предотвращают появление водородной хрупкости. В литературе отмечается отсутствие какой-либо простой зависимости между потенциалом, скоростью растворения и скоростью диффузии водорода в железо (1, 2).

Наиболее подробно этот вопрос рассмотрен в работах Д. В. Алексева и М. Н. Полукарова (3), которые использовали метод разрыва катодно поляризуемой стальной проволоки в кислоте или щелочи под действием груза. В случае добавления сулемы или олова они объяснили появление хрупкости замедлением реакции рекомбинации атомов водорода, накоплением их на поверхности и усилением диффузии в глубь металла. Действие мышьяка или сурьмы в кислых растворах они связывали с образованием летучих гидридов, легко разлагающихся на поверхности с образованием интенсивно диффундирующего водорода. Эту теорию пытались развить Корбер и Плюм (4), показавшие, что проволока из чистого железа в 1N H₂SO₄ почти не окклюдирует водорода. Добавление H₂S или P приводит к ускорению растворения и к увеличению количества поглощенного водорода. Добавление мышьяка уменьшает скорость растворения, но увеличивает окклюзию водорода. Содержание в железе элементов, дающих летучие гидриды, также приводит к увеличению количества поглощенного металлом водорода.

Фишер и Хайлинг (5) нашли, что некоторые соединения хинолинового ряда, добавленные к серной кислоте, одновременно с увеличением водородного перенапряжения на катодно поляризованной стороне железного цилиндра, сдвигают потенциал на диффузионной стороне цилиндра, содержащего чистую кислоту. Они рассматривают эти ингибиторы как отрицательные катализаторы реакции рекомбинации атомов водорода*.

Накопленный материал по действию отдельных веществ на скорость растворения и появления водородной хрупкости в кислотах можно объяснить, исходя из электрохимической кинетики и теории водородного перенапряжения.

Из общего количества водорода, полученного в единицу времени путем разряда ионов водорода (*i*), определенная доля диффундирует

* Анионам кислоты они также приписывают роль отрицательных катализаторов этой реакции, причем по данным их опытов вытекает, что перенапряжение водорода возрастает в ряду: HCl → H₂SO₄ → HClO₄. Этот результат находится в противоречии с нашими опытами по изучению влияния анионов кислоты на поляризацию железного электрода (6).

в глубь металла (i_1), остальная его часть (i_2) выделяется в виде газа: $i = i_1 + i_2$. При уменьшении скорости растворения металла или уменьшении плотности тока катодной поляризации диффузия водорода должна убывать. Всякий ингибитор, замедляющий анодный процесс растворения железа при неизменном механизме катодного процесса, т. е. при $\frac{i_1}{i_2} = \text{const}$, сдвигая стационарный потенциал в положительную сторону, уменьшает скорость выделения водорода и, следовательно, уменьшает скорость его диффузии. Ингибитор, подавляющий катодный процесс, хотя и сдвигает потенциал саморастворения в сторону отрицательных потенциалов, но благодаря уменьшению i может также уменьшать диффузию водорода. Однако, так как при этом может изменяться и механизм катодного процесса, то окончательный результат в этом случае уже зависит от соотношения i_1/i_2 .

В случае металлов с низким водородным перенапряжением, к которым относится железо, наряду с медленностью реакции разряда ионов водорода $\text{H}_3\text{O}^+ + e \rightarrow \text{H}_{\text{адс}} + \text{H}_2\text{O}$, необходимо учитывать и медленность реакции удаления адсорбированных атомов водорода путем рекомбинации их в молекулы $2\text{H}_{\text{адс}} \rightarrow \text{H}_2$ или иным путем. Диффундировать в металл может только атомарный водород, адсорбированный на поверхности, концентрация которого $[\text{H}]_s$ зависит с одной стороны от скорости разряда ионов водорода, а с другой от скорости удаления образующихся атомов водорода. Замедление процесса удаления адсорбированных атомов водорода, если производить сравнение при $i = \text{const}$, должно приводить к увеличению $[\text{H}]_s$, увеличению соотношения i_1/i_2 и, следовательно, к увеличению скорости диффузии водорода в металл. Действительно, каталитические яды (As, Sb, Hg и др.), замедляющие реакцию рекомбинации атомов водорода, увеличивают скорость диффузии водорода в металл и связанную с ней хрупкость (^{3, 4, 7, 8}). На основании десорбционных теорий водородного перенапряжения сложилось представление о том, что повышение перенапряжения всегда должно приводить к увеличению диффузии водорода и к усилению хрупкости. Исходя из представлений Н. И. Кобозева и В. В. Монблановой (⁹), связывающих влияние поверхностно-активных веществ на диффузию водорода не с изменением $[\text{H}]_s$, а со снижением энергии адсорбции водорода, мы должны были бы в присутствии посторонних адсорбированных частиц также наблюдать увеличение перенапряжения и ускорение перехода атомов водорода с поверхности в глубь металла. В действительности, однако, ингибиторы могут повышать перенапряжение не за счет замедления стадии рекомбинации, а за счет торможения первой стадии — разряда ионов водорода и, соответственно, не вызывать увеличения доли водорода, уходящего в металл, или даже снижать ее. Напротив, ускорители растворения железа (например H_2S), снижающие перенапряжение на железе за счет ускорения стадии разряда (¹⁰), могут увеличивать скорость диффузии водорода и усиливать хрупкость вследствие увеличения соотношения i_1/i_2 за счет ускорения стадии разряда при одновременном замедлении стадии удаления водорода.

Для доказательства изложенного приводим результаты опытов по определению хрупкости стальной проволоки (диаметр 0,3 мм, 0,1% С), появляющейся после катодной поляризации в чистой 2 раза перегнанной серной кислоте и в серной кислоте с различными к ней добавками.

Галоидные ионы, как видно из табл. 1 и 2, снижают водородную хрупкость. Этим можно объяснить отмеченное в работе С. А. Балезина и Д. Я. Соловья (²) наблюдение, согласно которому с увеличением концентрации HCl скорость выделения водорода на стальной пластинке возрастает, а диффузия водорода через нее падает.

Катионы органических оснований, адсорбирующиеся при значительных плотностях тока, также уменьшают водородную хрупкость. Эффект,

Таблица 1

Число изгибов (на 180°) до перелома проволоки после катодной поляризации ($i = 0,1 \text{ а/см}^2$) при 20° в течение 30 мин. Число изгибов до поляризации 80

Добавлено к $1 N \text{ H}_2\text{SO}_4$	Число изгибов после поляризации	Добавлено к $6 N \text{ H}_2\text{SO}_4$	Число изгибов после поляризации
Без добавки	39	Без добавки	40
$\text{KJ } 10^{-3}$	49	$\text{KJ } 10^{-3}$	52
$(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_3\text{N } 10^{-3}$	50	$(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_3\text{N } 10^{-3}$	51
$(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_3\text{N } 10^{-3} + \text{KJ } 10^{-3}$	67	$(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_3\text{N } 10^{-3} + \text{KJ } 10^{-3}$	72
$\text{As}_2\text{O}_3 \cdot 10^{-6}$	27	$\text{As}_2\text{O}_3 \cdot 10^{-6}$	28
$\text{As}_2\text{O}_3 \cdot 10^{-6} + \text{KJ } 10^{-3}$	29	$\text{As}_2\text{O}_3 \cdot 10^{-6} + (\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_3\text{N } 10^{-3}$	50
$\text{As}_2\text{O}_3 \cdot 10^{-6} + (\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_3\text{N } 10^{-3}$	48	$\text{As}_2\text{O}_3 \cdot 10^{-6} + (\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_3\text{N } 10^{-3} +$	
$\text{As}_2\text{O}_3 \cdot 10^{-6} + (\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_3\text{N } 10^{-3} +$		$+ \text{KJ } 10^{-3}$	76
$+ \text{KJ } 10^{-3}$	63		

Таблица 2

Время до разрыва катодно поляризованной проволоки ($i = 0,1 \text{ а/см}^2$) под грузом 1200 г . Разрыв неполяризованной проволоки при $7,5 \text{ кг}$

Добавлено к $1 N \text{ H}_2\text{SO}_4$	Время до разрыва	Добавлено к $6 N \text{ H}_2\text{SO}_4$	Время до разрыва
Без добавки	> 8 час.	Без добавки	$5-6$ час.
$\text{As}_2\text{O}_3 \cdot 10^{-6}$	$6-7$ мин.	$\text{As}_2\text{O}_3 \cdot 10^{-6}$	7 мин.
$\text{KJ } 10^{-3}$	> 8 час.	$\text{KJ } 10^{-3}$	8 час.
$\text{As}_2\text{O}_3 \cdot 10^{-6} + (\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_3\text{N } 10^{-3}$	> 2 часа	$\text{As}_2\text{O}_3 \cdot 10^{-6} + (\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_3\text{N } 10^{-3}$	1 час
$\text{As}_2\text{O}_3 \cdot 10^{-6} + (\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_3\text{N } 10^{-3} +$		$\text{As}_2\text{O}_3 \cdot 10^{-6} + (\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_3\text{N } 10^{-3} +$	
$+ \text{KJ } 10^{-3}$	3 часа	$+ \text{KJ } 10^{-3}$	2 часа

вызываемый этими веществами, должен значительно усиливаться в присутствии иодистого калия благодаря тому, что, как нами показано (11), адсорбция их на поверхности железа в присутствии галоидных ионов сильно возрастает. Данные табл. 1 полностью подтверждают эти выводы. Из табл. 1 и 2 можно видеть, что добавление мышьяка, являющегося замедлителем стадии рекомбинации, в чрезвычайно малых количествах ($10^{-6} N$ концентрации), приводит к ярко выраженной хрупкости проволоки. Если к отравленной мышьяком кислоте добавить органическое азотсодержащее основание и ионы иода, то водородная хрупкость сильно снижается и доходит до значений, которые наблюдались в кислоте с ингибитором в отсутствие отравителя.

Были проведены также опыты по непосредственному определению количества водорода, поглощенного после катодной поляризации спектрально чистого железа откачкой в вакууме*. Эти опыты показали, что добавление сульфата тетрабутиламмония ($0,005 N$) и бромистого калия ($0,05 N$) к $1 N \text{ H}_2\text{SO}_4$, несмотря на значительное увеличение перенапряжения (при $i = 0,025 \text{ а/см}^2$ на $0,27 \text{ в}$), не увеличивает, а несколько уменьшает количество водорода, поглощаемого железом. Таким образом, в ряде случаев поверхностно-активные вещества, увеличивая перенапряжение водорода, могут при $i = \text{const}$ не ускорять, а замедлять диффузию водорода. Этот результат противоречит выводам из адсорбционной теории водородного перенапряжения Н. И. Кобозева.

* Подробное изложение результатов этих опытов будет дано в другом сообщении.

В опытах с катодной поляризацией при $i = \text{const}$ скорость образования атомов водорода в чистой кислоте и в кислоте с добавлением ингибитора одинакова. Наблюдаемое снижение хрупкости, связанное с уменьшением $[H]_s$, и отношения i_1/i_2 в этом случае можно объяснить ускорением стадии удаления адсорбированного водорода. Мало вероятно, чтобы добавки, адсорбированные на поверхности, увеличивали каталитическую активность чистого железа и ускоряли этим реакцию рекомбинации водорода. Более вероятно, что повышение перенапряжения, вызываемое добавлением ингибитора, увеличивает скорость удаления водорода по одновременно протекающему электрохимическому механизму: $MeH + H_3O^+ + e \rightarrow H_2O + H_2$. Вероятно, что доля участия этой реакции в процессе удаления атомарного водорода возрастает по мере повышения катодного потенциала. В присутствии трибензиламина и иодистого калия при $i = 0,1$ а/см² потенциал повышается в 6 *N* H₂SO₄ на 0,29 в, а в 1 *N* H₂SO₄ на 0,23 в. Возможно также, что в присутствии пленки адсорбированного вещества изменяется условие диффузии водорода в металл.

Выражаем благодарность акад. А. Н. Фрумкину за ценные указания при обсуждении результатов этой работы.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
8 VII 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ V. A. Wardell, Chem. Age Met., 9, 33 (1935). ² С. А. Балезин, Д. Я. Соловей, ДАН, 75, № 6, 811 (1950); Уч. зап. каф. общей и анал. хим. Моск. Пед. ин-та им. В. И. Ленина, в. 4 (1951). ³ Д. В. Алексеев и М. Н. Полукаров, ЖРФХО, 58, 511 (1926); Z. Elektroch., 32, 248 (1926). ⁴ F. Korber, H. Ploum, ibid., 39, 2521 (1933). ⁵ H. Fischer, H. Heiling, ibid, 54, 184 (1950). ⁶ З. А. Иофа, Л. А. Медведева, ДАН, 69, 213 (1949). ⁷ Д. В. Алексеев, Л. Сабинина, ЖРФХО, часть физич., 56, 560 (1924); Л. Е. Сабинина, Л. А. Полонская, ЖФХ, 6, в. 1 (1935). ⁸ A. H. Aten, P. C. Blocher, Rec. Trav. chim. Pays-Bas, 50, 943 (1931); A. Aten, F. Zieren, ibid., 49, 641 (1930). ⁹ Н. И. Кобозев, В. В. Монбланова, Acta physicochim. URSS, 1, 611 (1934). ¹⁰ В. А. Кузнецов, З. А. Иофа, ЖФХ, 21, 201 (1947). ¹¹ З. А. Иофа, Э. И. Ляховецкая, К. Шарифов, ДАН, 84, № 3 (1952).