

ВЛИЯНИЕ ТЕЛЛУРА НА НАВОДОРАЖИВАНИЕ СТАЛИ ПРИ ЕЕ КАТОДНОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ В РАСТВОРАХ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ

М. Н. Полукаров

Лаборатория физической химии Молотовского Государственного университета

Алексеевым и Полукаровым [1,2] было установлено отсутствие наводороживания стали при ее катодной поляризации в растворах совершенно чистой серной кислоты. В то же время было найдено, что введение в эти растворы весьма малых количеств мышьяковистого ангидрида в большой степени способствует проникновению в стальные катоды выделяемого на них при электролизе водорода, вызывающего при своем проникновении значительное изменение механических свойств стали.

Последовавшими затем исследованиями различных авторов [3,4,5,6,7,8] был найден ряд веществ, введение которых в растворы кислоты содействует наводороживанию в них железных и стальных катодов.

В некоторых из этих работ [4,7] встречаются указания на соединения теллура, как обладающие подобным действием, но эти указания являются настолько скудными, что не дают, в какой-либо мере, достаточного представления ни о степени влияния теллура на наводороживание, ни о тех условиях от которых оно зависит.

Целью нашего исследования было получение материала, достаточно отчетливо характеризующего влияние теллура на наводороживание стали и те условия, которые ему содействуют или препятствуют.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектом исследования служила стальная проволока, диаметром 0.57 мм, имевшая следующий химический состав (в %): С—0.83, Si—0.19, Mn—0.28, Р—0.019 и следы серы.

На основании ранее установленного параллелизма между степенью наводороживания стали и величиной изменения ее механических свойств, нами был принят метод исследования, заключающийся в определении времени, необходимого для уменьшения приблизительно на 2000% разрывной прочности стальной проволоки под влиянием проникшего в нее водорода.

Этот метод исследования был выбран как наиболее простой и удобный в смысле экспериментирования и в то же время наиболее надежный для определения интенсивности протекания процесса наводороживания, так как нет каких-либо оснований сомневаться в том, что указанное весьма значительное изменение сопротивления на разрыв является следствием только насыщения стали водородом, а не следствием каких-либо других причин, как например коррозии, проникновения теллура, явления адсорбционного понижения прочности и т. д. Все эти факторы могли бы вызвать сравнительно небольшое изменение сопротивления на разрыв, особенно, если принять во внимание малые количества теллура, вводимого нами в растворы, и короткие промежутки времени опытов, когда наиболее заметно влияние теллура на наводороживание стали.

Тем более это можно сказать, так как специально поставленные нами контрольные исследования в отношении возможности воздействия указанных факторов не дали результатов, подтверждающих сколько-нибудь заметное их влияние.

Применение выбранного нами метода исследования имеет еще то преимущество, что полученные результаты позволяют судить не только о степени интенсивности наводораживания, но и о происходящем при этом изменении механических свойств стали.

Прибором для исследования, в качестве электролитической ячейки, служил цилиндрической формы сосуд. Нижняя часть его закрывалась тонко просверленной каучуковой пробкой, верхняя — крышкой с отверстиями для воронки, термометра и отверстием для проволоки. Сосуд, окруженный термостатом, закреплялся в штативе в вертикальном положении. Термостат имел устройство по принципу Либиховского холодильника. В нем циркулировала вода определенной температуры. Проволока закреплялась у кронштейна, расположенного над крышкой прибора и проходила через сосуд, совпадая приблизительно с его осью, затем через пробку. К нижнему концу проволоки подвешивался один и тот же груз, равный 3 кг, действующий в течение всего опыта. Этот груз соответствовал приблизительно $1/20$ предельной нагрузки, ненасыщенная водородом проволока требовала для своего разрыва в среднем 62.5 кг (что соответствует 245 кг на 1 мм^2). Часть проволоки, находящейся в электролитическом сосуде, была окружена платиновым, цилиндрической формы, анодом. Проволока сообщалась с отрицательным, а платиновый цилиндр с положительным полюсами батареи аккумуляторов. В цепь включались соответствующие амперметр и реостат. Поверхность проволоки, находившейся под током, была равной 1.8 см^2 .

Замыкание цепи производилось вливанием в электролитический сосуд раствора электролита, в неизменном количестве, равном 100 мл.

Момент вливания раствора соответствовал началу опыта. Окончание опыта, в случае благоприятных условий для наводораживания стали, наступало автоматически, вследствие разрыва проволоки.

Время, прошедшее от начала до конца опыта, служило мерою скорости наводораживания и тем самым мерою влияния на него различных условий, при которых протекал процесс электролиза.

В случае отсутствия наводораживания, при соответствующих условиях, опыты, продолжавшиеся от $1\frac{1}{2}$ до 3 часов, заканчивались извлечением под током проволоки из электролитической ячейки. В большинстве случаев части проволоки, бывшие под током, подвергались дополнительным исследованиям их механических свойств.

Химически чистая серная кислота, служившая для проведения опытов, предварительно подвергалась трехкратной перегонке: один раз с добавкой MnO_2 и два последующие раза без этой добавки. Эта перегонка осуществлялась для удаления обычно содержащихся в серной кислоте небольших количеств мышьяка, селена и теллура. Теллур вводился в рабочие растворы в виде TeO_2 , но его концентрация в них рассчитывалась на элементарный теллур в миллиграммах на 100 мл раствора кислоты.

Для выяснения условий, при которых теллур оказывает содействие наводораживанию стали, в случае ее катодной поляризации был проведен ряд серий опытов.

Первая серия опытов была поставлена для выяснения влияния концентрации теллура.

Все опыты были проведены с применением 0.1 н. серной кислоты, при температуре $11-12^\circ\text{C}$ и при катодной плотности тока, равной 0.2 A/cm^2 .

Концентрация теллура изменялась в пределах от 0.06 мг до 8 мг в 100 мл раствора кислоты.

Результаты опытов представлены в табл. 1.

ТАБЛИЦА 1

Концентрация Те (в мг/100 мл)	Продолжительность отдельных опытов * до разрыва проволоки (в мин. и сек.)					Среднее (в мин. и сек.)
8	24-50;	20-11;	22-51;			22-40
4	26-56;	21-15;	18-55;	26-20		23-21
2	23-00;	22-7 ;	24-40;	19-32;	26-00	
		— 26-56;	25-56			24-1
1	26-58;	22-10;	18-11;	22-3;	28-9	
		34-3)				25-25
0.5	31-33;	27-30;	29-40;	21-30		27-4
0.25	25-31;	22-56;	30-38;	33-20;	30-30	28-35
0.12	33-15;	33-14;	34-30			33-40
0.06	111-25					111-25

Вторая серия опытов, проведенная для выяснения влияния плотности тока, выполнялась при следующих условиях: концентрация теллура 1 мг/100 мл, концентрация H_2SO_4 — 0.1 н., температура 11—12° С. Плотность тока изменялась в пределах от 0.05 А до 1 А/см².

Результаты опытов представлены в табл. 2.

ТАБЛИЦА 2

Плотность тока в А/см ²	Продолжительность отдельных опытов до разрыва проволоки (в мин. и сек.)					Среднее (в мин. и сек.)
0.05	27-40;	26-54;	27-5 ;	28-12		27-28
0.1	26-22;	27-14;	18-10;	20-2		26-41
0.2	26-58;	22-10;	18-11;	22-36;	28-9; 34-30	25-25
0.5	25-00;	24-35;	24-56			24-50
0.6	21-18;	23-00;	25-30			28-16
0.7	25-00;	21-50;	22-00			22-57
0.8	19-31;	22-33;	23-34			21-52
0.9	21-00;	20-23;	21-57			21-7
1.0	18-38;	18-39;	21-57			19-41

Третий ряд опытов был поставлен для выяснения концентрации кислоты при одинаковых остальных условиях: концентрации теллура 1 мг/100 мл, плотности тока — 0.2 А см² и температуре 11—12° С. Концентрация H_2SO_4 менялась в пределах от 0.1 н. до 2 н.

Полученные результаты представлены в табл. 3.

ТАБЛИЦА 3

Концентрация H_2SO_4	Продолжительность отдельных опытов до разрыва проволоки (в мин. и сек.)				Среднее (в мин и сек.)
0.1	26-58;	22-10;	18-11;	22-36	25-25
		28-19;	34-30		
0.25	16-52;	15-35;	16-58		15-28
0.5	10-49;	13-24;	13-26		12-36
1.0	9-45;	8-12;	8-11		8-45
2.0	5-32;	5-2 ;	5-18		5-17

* В этой таблице, так же как и во всех последующих, время, выраженное в минутах и секундах, представлено двумя связанными дефисом числами. Первое число отвечает минутам, второе секундам. В том случае, когда время выражено одним числом, оно обозначает минуты.

Четвертая группа опытов была проведена при переменной температуре в пределах от 11° до 53°С. Остальные условия были следующие: концентрация теллура 1 мг/100 мл, концентрация H_2SO_4 — 0.5 н. и плотность тока 0.2 А/см².

Результаты опытов представлены в табл. 4.

ТАБЛИЦА 4

Температура опытов (в °С)	Продолжительность отдельных опытов (в мин. и сек.)			Среднее (мин. и сек.)	Результаты опытов
11-12	10-49;	13-24;	13-26	12-33	Разрыв проволоки
23	10-31;	9-26;	10-12	10-3	
30	1-14;	10-13;	9-00	9-48	
43	35-40;	32-50;	34-00	34-10	
53	100	100		100	
					Без разрыва. Проволока обнаруживала хрупкость

ТАБЛИЦА 5

Концентрация Na_2SO_4	0.1 н. H_2SO_4		0.08 н. H_2SO_4	
	продолжительность отдельных опытов (в мин. и сек.)	результаты опытов	продолжительность отдельных опытов (в мин.)	результаты опытов
0.1	120	Без обрыва. Проволока не изменила своих механических свойств	—	—
0.06	120	"	—	—
0.05	120	"	—	—
0.04	90	"	—	—
0.03	90	Без обрыва. Заметна хрупкость	120	Без обрыва. Проволока не изменила своих механических свойств
0.02	90	"	90	"
0.008	18-22; 17; 19	Обрыв. Достаточно однородная хрупкость	90	"
0.004	20; 20	"	120	Без обрыва. Заметна хрупкость
0.002	19; 19	"	90	"
0.001	—	—	21; 68; 23	Обрыв
0.0008	—	—	19; 19; 24; 21	"

Пятая, шестая и седьмая серии опытов были поставлены для более детального исследования еще ранее подмеченного противодействия сернокислых солей натрия, магния и алюминия наводороживанию стали при ее катодной поляризации в растворах кислот.

Исследование противодействующего теллуру влияния указанных солей проводилось при неизменном содержании в растворах теллура, равном 1 мг в 100 мл, при температуре 10°C и плотности тока 0.2 А/см². Концентрация солей изменялась в пределах 0.1—0.0008 н. Концентрация серной кислоты в одной части опытов была 0.1 н, в другой 0.08 н.

Результаты исследования приводятся в табл. 5, 6 и 7.

ТАБЛИЦА 6

Концентрация MgSO ₄	0.1 н. H ₂ SO ₄		0.08 н. H ₂ SO ₄	
	продолжительность отдельных опытов (в мин.)	результаты опытов	продолжительность отдельных опытов (в мин.)	результаты опытов
0.1	180	Без обрыва. Проволока не изменила своих механических свойств		
0.06	120	"	—	—
0.05	120	"	—	—
0.04	120	Без обрыва. Заметно появление хрупкости	—	—
0.03	90	Обрыв. Проволока обнаруживала слабую хрупкость	120	Без обрыва. Проволока не изменила своих механических свойств
0.02	24; 27; 25;	Обрыв. Хрупкость не однородная	90	"
0.01	18; 19; 19; 25	"	38; 90; 90	Только в первом опыте разрыв. Хрупкость проволоки обнаруживается
0.008	24; 26; 21	"	—	—
0.004	25; 21; 22; 24	Разрыв. Проволока равномерно хрупкая	25; 26; 28	Разрыв. Проволока равномерно хрупкая
0.002	25; 20; 26	"	20; 21	"

Кроме исследований, результаты которых помещены в табл. 1—7, были проведены ультрамикроскопические исследования проб электролитов, взятых во время протекания опытов по наводороживанию стали или по окончании их.

Этими исследованиями был установлен параллелизм между условиями, благоприятными для наводороживания стали при протекании процесса электролиза, и условиями образования при этом коллоидных растворов теллура.

Наоборот, все те условия, которые уменьшали или совершенно уничтожали содействие теллура наводороживанию, были условиями неблагоприятными для образования его коллоидных растворов.

ТАБЛИЦА 7

Концентрация $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	0.1 н. H_2SO_4		0.08 н. H_2SO_4	
	продолжительность отдельных опытов (в мин.)	результаты опытов	продолжительность опытов (в мин.)	результаты опытов
0.1	120	Без обрыва. Проволока не изменила своих механических свойств	—	—
0.06	120	"	—	—
0.05	90	"	—	—
0.04	90	Без обрыва. Заметно появление хрупкости	—	—
0.03	41; 38; 28;	Разрыв. Хрупкость не равномерная	120	Без обрыва. Проволока не изменила своих механических свойств
0.02	25; 24; 24; 26	Разрыв. Хрупкость более однородная	90	"
0.01	20; 22; 21	"	90	"
0.004	21; 20; 23	"	27; 29; 27	Разрыв. Хрупкость не равномерная
0.002	21; 21; 20	Разрыв. Хрупкость однородная	26; 21; 27; 27	Разрыв. Хрупкость однородная
0.001	—	—	18; 18	"

Можно отметить, что существование достаточно устойчивых коллоидных систем теллура в кислой среде известно и нашло свое применение в аналитической практике [9].

Как показали ультрамикроскопические исследования, к числу условий, способствующих образованию коллоидных растворов теллура, прежде всего надо отнести количество TeO_2 , вводимого в рабочие растворы. При содержании в них 0.06 мг/100 мл теллура количество образовавшихся коллоидных частиц по истечении 30 минут электролиза наблюдалось сравнительно небольшим, равным приблизительно $60-70 \cdot 10^3$ в 1 мм³. По мере дальнейшего течения времени это количество частиц почти не изменилось.

При концентрации теллура, равной 0.12 мг/100 мл, наблюдался резкий скачок в увеличении количества частиц, которое в конце опыта (33 мин. 40 сек.) было равным приблизительно $800 \cdot 10^3$ в 1 мм³.

При дальнейшем увеличении содержания теллура в рабочих растворах количество образующихся при электролизе коллоидных частиц возрастало менее заметно. В растворах, в которые вводилось 8 мг Те на 100 мл, по окончании опытов (в среднем через 22 мин. 40 сек. времени электролиза) число частиц было приблизительно равным $1500 \cdot 10^3$ в 1 мм³.

Благоприятными условиями для образования коллоидных растворов теллура были также повышение плотности тока и увеличение концентрации кислоты. Повышение температуры до 30—35° можно также отнести к благо-

приятным условиям. Но с дальнейшим увеличением температуры количество коллоидных частиц сильно снижалось и, кроме того, образующиеся коллоидные системы становились малоустойчивыми.

Характерными являются результаты ультрамикроскопических исследований проб растворов серной кислоты, содержавших теллур и одновременно с ним соли натрия, магния или алюминия.

Добавка к раствору кислоты сернокислого натра вызывала явное снижение благоприятных условий для образования коллоидных частиц теллура. По мере увеличения в растворах концентрации Na_2SO_4 количество частиц, получающихся при электролизе, заметно уменьшалось. В пробах, взятых после окончания опытов, при которых наблюдалось отсутствие наводороживания стали, наличие коллоидных частиц было лишь весьма малым, либо даже растворы представляли собой оптически пустую среду.

Добавка солей магния и алюминия также вызывала некоторое снижение количества образующихся коллоидных частиц. Правда, это снижение числа частиц было меньшим, чем в случае добавки сернокислого натра при всех прочих равных условиях. Даже когда при соответствующем содержании этих солей не наблюдалось наводороживания стали, в пробах растворов, взятых после окончания опытов, часто обнаруживалось достаточно большое количество частиц.

Но в данном случае необходимо особенно отметить неустойчивость получающихся коллоидных систем. Представление об их неустойчивости можно было получить уже на основе наблюдений под ультрамикроскопом проб растворов, взятых тотчас после окончания опытов или даже во время их протекания. Коллоидные частицы были малоподвижными. Часто наблюдались агрегаты, состоящие из нескольких частиц. И тем более это наблюдалось, чем больше было содержание солей в растворе. При стоянии этих растворов происходило довольно быстрое отделение дисперсной фазы. Уже через 2—3 часа растворы обычно представляли собой почти оптически пустую среду.

Хотя нами не было проведено достаточно подробных исследований влияния добавок теллура на наводороживание стали при ее катодной поляризации в растворах различных других, кроме H_2SO_4 , электролитов, но некоторые наши наблюдения указывают на то, что в кислых растворах (HCl , H_3PO_4) вообще имеет место образование коллоидных растворов теллура и, вместе с тем, наводороживание стали, повидимому, в такой же степени, как и в растворах серной кислоты.

В щелочных растворах или в растворах солей щелочных металлов восстановления теллура с образованием его коллоидных систем не происходит. Равным образом не происходит и наводороживания стали.

Обсуждение полученных результатов

Приведенные результаты исследования дают полное основание считать теллур одним из наиболее активных пособников проникновения водорода в сталь при ее катодной поляризации в кислых растворах.

Сопоставление результатов определения скорости наводороживания стали, полученных путем измерения времени, необходимого для определенного изменения сопротивления на разрыв, с результатами ультрамикроскопических наблюдений позволяет сделать заключение о том, что содействие теллура наводороживанию стали проявляется только в том случае, когда в процессе электролиза у катода образуются коллоидные системы теллура, обладающие гидрофобными свойствами.

Это же сопоставление говорит о том, что все те условия, которые способствуют образованию коллоидных систем и их устойчивости, являются также условиями благоприятными для наводороживания.

К числу таких условий относятся кислая природа электролита, повышение его концентрации, а также концентрации теллура, повышение катодной плотности тока и температуры до известных пределов.

В противоположность этим условиям, щелочная среда или добавка к кислому электролиту ионов натрия, магния, алюминия, создавая условия, препятствующие восстановлению теллура, или снижая устойчивость его коллоидных систем, уменьшает возможность проникновения водорода в сталь или, даже, полностью препятствует ему.

Параллелизм между явлением наводораживания стали и образованием коллоидных систем дает право признать коллоидные частицы теллурапособниками проникновения водорода в металлические катоды.

Еще ранее автором [6,8] подобный взгляд был высказан в отношении коллоидных частиц серы и селена, также способствующих наводораживанию стали. Каждую, обладающую гидрофобными свойствами, коллоидную частицу, несущую на себе двойной электрический слой, можно представить как своеобразный электрод, хотя и обладающий малыми размерами.

Если такие электроды — коллоидные частицы расположены в непосредственной близости от поверхности катода, то в слое раствора электролита, находящегося между коллоидными частицами и катодом, создается электрическое поле с высоким градиентом потенциала.

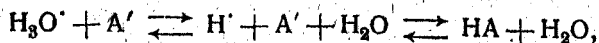
Так, например, если разность потенциалов катода и коллоидной частицы будет хотя бы только равной 0.1 V, а расстояние между ними принято равным 10^{-6} см, то градиент потенциала будет равным 100 000 V/см. Наличие таких сильных электрических полей существенным образом должно отразиться на протекании катодных процессов, в частности, катодного процесса выделения водорода.

Прежде всего можно сказать, что в указанном слое раствора электролита должен иметь место так называемый эффект Вина [10], т. е. скорость движения иона водорода по направлению к катоду в этом слое должна сильно возрасти. Таким образом, создаются условия для уничтожения влияния релаксационной и электрофоретической сил, что уже в достаточной мере должно отразиться на общем катодном процессе.

Кроме того, можно считать вполне вероятным, что в том случае, когда гидрофобные коллоидные частицы являются отрицательно заряженными (серы, селена, теллура), то они содействуют проникновению водорода в катод в виде протонов. Такой вывод вытекает из следующих соображений.

Ионы водорода, входя в адсорбционный ионный слой коллоидной частицы и ассоциируя с отрицательно заряженными ионами, расположенными на поверхности ее агрегата, образуют дипольный слой, т. е. слой таких сочетаний ионов, которые можно рассматривать как дипольные молекулы.

Образование таких молекул вызывает дегидратацию протонов, и, таким образом, процесс ассоциации можно выразить уравнением:



так как этот же процесс может идти и в обратном направлении.

При протекании электролиза раствора кислоты имеется ряд условий, благоприятствующих диссоциации указанных молекул. Одним из таких условий является значительное уменьшение концентрации ионов водорода в прикатодном слое раствора, особенно если электролиз ведется без перемешивания. Другим условием диссоциации является указанное выше сильное электрическое поле. Диссоциирующее влияние таких полей было экспериментально установлено Вином и Шиле [11].

Как видно из приведенного уравнения, промежуточной стадией диссоциации является появление протона в свободном состоянии. Продолжительность существования его мала, а именно порядка 10^{-12} секунды, но все же доста-

точна для того, чтобы, при наличии коллоидных частиц у катода, проникнуть в него, не подвергаясь гидратации.

Еще до наступления диссоциации молекулы, находящейся в дипольном слое коллоидной частицы, протон не находится в состоянии покоя, а совершает колебательное движение, т. е. является вибратором. Исследования вибрационных спектров указывают на то, что частота колебаний подобного рода вибраторов порядка 10^{14} /сек. [12]. Принимая амплитуду колебаний равной приблизительно диаметру молекул, т. е. порядка 10^{-8} см, можно считать, что скорость колебательного движения будет порядка 10^6 см/сек.

Поскольку в момент диссоциации отрывающийся от коллоидной частицы протон находится под воздействием сильного электрического поля, заставляющего его, приобретая большое ускорение, направляться к катоду (при условии более отрицательного значения потенциала катода по сравнению с потенциалом коллоидной частицы), протон за время 10^{-12} секунды может пройти путь по меньшей мере 10^{-6} см, т. е. такой, который является равным или больше того расстояния, на которое может приблизиться коллоидная частица к поверхности катода. Обладая большой скоростью движения и малыми размерами (10^{-16} см), протон может пронизывать встречающиеся на его пути молекулы и ионы и, таким образом, в достаточной мере беспрепятственно проникнуть не только к поверхности катода, но и в самый катод, причем это проникновение протона совершенно не связано с какими-либо порами или трещинами, так как он вполне может проникнуть и в кристаллическую решетку металла.

Выводы

1. Экспериментальным путем получен материал, характеризующий влияние теллура на скорость наводороживания стали при ее катодной поляризации в растворах серной кислоты.

2. Ультрамикроскопическими исследованиями проб электролита, взятых во время протекания опытов или по окончании их, установлено образование коллоидных систем теллура, а также параллелизм между условиями наводороживания стали и условиями возникновения коллоидных систем и их устойчивости.

3. Установлением этого параллелизма подтверждается ранее высказанный автором взгляд о том, что переносчиком водорода в металлические катоды являются частицы гидрофобных коллоидов. Механизм их действия усматривается в возникновении сильных электрических полей в пространстве между поверхностью катода и находящимися около него коллоидными частицами.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Д. В. Алексеев и М. Н. Полукаров, ЖРФХО, 58, 511 (1926). — [2] Д. Алексеев и М. Полукаров, Z. Elektroch., 32, 248 (1926). — [3] F. Kögber и M. Pflaum, Z. Electroch., 39, 252 (1933). — [4] Д. Алексеев, П. Афанасьев и В. Остроумов, Z. Elektroch., 2, 92 (1934). — [5] Л. Е. Сабинина и Л. А. Полонская, ЖФХ, 6, 107 (1935). — [6] М. Н. Полукаров, Уч. зап. Пермск. унив., 1 (1935). — [7] H. Baukloh и G. Zimmermann, Archiv Eisenhüttenw., 9, 459 (1936). — [8] М. Н. Полукаров и Н. А. Аполлов, ЖПХ, 10, 237 (1937). — [9] А. С. Шахов, Зав. лаб. 10, 893 (1945). — [10] M. Wien, Ann. Physik., 83, 327 (1927). — [11] M. Wien u. I. Schiele, Phys. Z., 32, 545 (1931). — [12] В. Н. Кондратьев, Строение молекул и элементарные химические процессы. ГТТИ, 26 (1934); М. А. Левитская, Инфракрасные лучи, 94 (1935).

Поступило в Редакцию
7 июня 1947 г.