

ВЛИЯНИЕ СОЕДИНЕНИЙ СЕЛЕНА НА НАСЫЩЕНИЕ СТАЛИ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИМ ВОДОРОДОМ И ИЗМЕНЕНИЕ ЕЕ УПРУГИХ СВОЙСТВ

М. Н. Полукаров и Н. А. Аполлов

Уральский филиал Академии Наук СССР

Практика травлений железных изделий в кислотах, например, для удаления окалины, давно отметила, что при этом процессе железо, а в особенности сталь, приобретает своеобразную хрупкость, часто уничтожающуюся от нагревания и называемую „травильной хрупкостью“.

В литературе первое указание на это для стали мы встречаем у Джонстона,¹ который объясняет это явление как результат поглощения материалом водорода образующегося при реакции между кислотой и металлом.

Далее Л. Кайете² указывает на хрупкость железа, полученного путем электролиза, вследствие заключенного в нем водорода.

Т. Хюггинс³ наблюдает ломкость железа, приведенного в соприкосновение с цинком в кислотной среде и восстановление его свойств нагреванием до вишнево-красного каления вследствие удаления H_2 .

А. Ледебур⁴ делает попытку определить количественно поглощенный железом водород, переводя его в H_2O , которая затем улавливается.

Д. Алексеев и М. Полукаров⁵ находят, что вхождение водорода в сталь благоприятствуют, при электролизе со стальным катодом, примеси в электролите мышьяка (кислая среда) и ртути (щелочная среда) даже в чрезвычайно малых количествах.

Ф. Корбер и Г. Плум⁶ дополняют список ускорителей процесса рядом других элементов.

Д. Алексеев, П. Афанасьев и В. Остроумов,⁷ а также М. Полукаров⁸ исследуют влияние на вхождение водорода в стальной катод примесей SO_2 и H_2S , когда электролитом является H_2SO_4 .

Хотя здесь указаны только основные из работ в этой области, но уже и они указывают на то, что явление вхождения катодного водорода в металлы представляет большой интерес. Тем не менее, несмотря на очевидную важность данного явления в практическом отношении и теоретический интерес его, мы не имеем достаточного объяснения сущности процессов, происходящих при этом „насыщении“ стали водородом. Причиной этого является безусловно недостаточное экспериментальное освещение вопроса.

Прежде всего недостаточно освещено, какой ряд веществ оказывает положительное каталитическое влияние на насыщение водородом металлов. По этому вопросу имеются высказывания в работе Корбера и Плума (вышеуказанной), а именно, что таковыми являются вещества, гидриды которых летучи, с чем нельзя полностью согласиться. Также работа Л. Сабининой и Л. Полонской⁹ отмечают у этих положительных катализаторов общую черту, а именно: низкое значение энергии адсорбционной связи их с атомом водорода, но и это обстоятельство отмечено в работе как раз для металлов, оказывающих сравнительно слабое влияние в рассматриваемом смысле. Более подробно в других работах исследованы лишь As_2O_3 , SO_2 и H_2S о других же веществах указания на их каталитическую роль ограничиваются данными двух-четырех опытов.

Предпринимая настоящую работу, мы поставили себе задачей: выяснить, насколько значительно влияние SeO_2 , присутствующее в электролите, на изменение упругих свойств стальной проволоки, служащей катодом, при следующих переменных условиях: концентрация Se, плотность тока, концентрация электролита (H_2SO_4), температура, время электролиза и, кроме того, химическое состояние Se.

Экспериментальная часть

Для экспериментов бралась стальная (сод. C — 0,90%) проволока, диаметром 0,2 мм, разрывающаяся при нагрузке 8,25 кг, что дает 263 кг на мм². Подвешенная за верхний конец проволока проходила через трубчатый сосудик с узким дном, представляющим собою каучукую пробку, закрывающую нижнюю часть сосуда. В пробке высверливалось тонкое отверстие, через которое пропусклась проволока. Снизу к проволоке подвешивался груз, который должен был разрывать ее. В качестве анода бралась спираль из Pt проволоки. Источником тока служила аккумуляторная батарея, в цепь включали амперметр и реостат.

Включение тока происходило благодаря тому, что вливался электролит, выключение — при разрыве проволоки автоматически.

Масштабом для оценки различных воздействий служило время разрыва проволоки при одной и той же нагрузке.

Первая серия опытов была проведена при конц. $\text{H}_2\text{SO}_4 = 0,1$ н, плотность тока 0,08 А на см², т-ра 17—18°, нагрузка 0,5 кг, концентрация SeO_2 менялась от 2 мг до 0,025 мг на 100 мл раствора. Для того чтобы отмерить такие количества, был приготовлен стандартный раствор, содержащий 0,1 мг SeO_2 в 1 мл. Двуокись селена приготовлена из технического селена, обработкой крепкой азотной кислотой и двукратной возгонкой кристаллов SeO_2 . Серная кислота для опытов очищалась трехкратной перегонкой: один раз с KMnO_4 и два раза без добавок.

Результаты опытов сведены в табл. 1.

ТАБЛИЦА 1

Влияние переменной концентрации двуокиси селена на упругие свойства стали;

Конц. SeO_2 в мг на 100 мл.	Время разрыва проволоки в отдельных опытах (в мин', сек.)	Среднее
2	1'14"—1'17"—1'13"—1'15"—1'18"—1'20"—1'16"—1'15"	1'16"
1	1'27"—1'21"—1'23"—1'22"—1'30"—1'19"—1'22"—1'20"	1'23"
0,5	2'04"—1'46"—1'50"—2'00"—1'48"—1'55"—1'57"—1'52"	1'54"
0,25	2'04"—2'07"—2'09"—2'06"—2'10"—2'07"—2'12"—2'09"	2'08"
0,15	2'41"—2'29"—2'36"—2'35"—2'40"—2'37"—2'39"—2'30"	2'36"
0,10	2'58"—3'08"—3'07"—3'11"—3'12"—3'01"—2'59"—3'06"	3'05"
0,05	4'12"—4'36"—4'15"—4'11"—4'18"—4'02"—4'12"—4'14"	4'15"
0,025	5'28"—5'12"—6'02"—6'20"—5'55"—5'49"—6'00"—5'54"	5,50"
0,000	Фактически за час никаких изменений в проволоке не обнаружено, три опыта	

В таблице обращают на себя внимание колебания данных по отдельным опытам, в особенности при малых концентрациях SeO_2 , например при конц. 0,025 мг на 100 мл разница между минимумом и максимумом доходит до 20%. Вследствие этого и было предпринято сравнительно многократное повторение [опытов (8 раз при одних условиях). Необходимо отметить, что

колебания наблюдались также М. Полукаровым, Алексеевым и др. с As_2O_3 , H_2S , SO_2 и т. д. Причина этих колебаний в точности не выяснялась. Возможно, что отчасти здесь играет роль термическая обработка проволоки, быть может, внутренние пороки поверхности, незаметные невооруженным глазом.

Что касается основного вопроса, какое влияние оказывает SeO_2 на насыщение стали водородом и изменение ее упругих свойств, то опыты дают вывод, что это влияние огромно даже при ничтожных концентрациях. В самом деле, после пятиминутного воздействия при концентрации $\text{SeO}_2 = 0,00002\%$, т. е. такой, которая признается допустимой по стандартам для химически чистой H_2SO_4 — стальная проволока сохраняет только 6% своего сопротивления на разрыв.

Особенно поразительно влияние именно малых, аналитически не обнаруживаемых количественно концентраций SeO_2 (аналогично в свое время отмеченному факту в отношении As и Hg — М. Полукаровым, Д. Алексеевым и т. д.). Добавка $0,025 \text{ мг}$ на 100 мл H_2SO_4 при концентрации $0,025$, т. е. переход от наименьшей из наблюдавшихся концентраций к следующей, сокращает время разрыва („насыщения“) на 28% , такая же добавка к имеющейся уже концентрации $0,25$ (10 раз большей) ускоряет процесс насыщения только на $1,4\%$, т. е. действует в 20 раз слабее.

Таким образом травка изделий, даже в растворах, изготовленных из химически чистой серной кислоты (по существующему стандарту), протекает в условиях, весьма благоприятных для приобретения сталью „травильной хрупкости“.

Наоборот, при надлежащей подготовке кислоты (очистка ее от всех вышеуказанных примесей) хрупкость не будет иметь место даже при продолжительном действии тока, как показывают последние три опыта.

На основе этого возможно осуществить способ быстрой очистки металлических изделий от ржавчины, окалины и т. д. действием тока в кислотной ванне, но с предварительно особо очищенной кислотой (например перегонка с KMnO_4 и др.), или же при добавке нейтрализующих действие SeO_2 веществ, о чем будет речь ниже.

Далее является возможность испытания серной кислоты (и других веществ) на отсутствие As и Se методом „насыщения“ стали водородом и наблюдением времени отрыва груза.

Нам несколько раз пришлось практически воспользоваться этим приемом для отличия лабораторной „химически чистой“ кислоты от особо очищенной. Быть может, это испытание следовало бы ввести как одно из условий при приеме химически чистой кислоты.

Вторая серия опытов была предпринята, чтобы выяснить влияние плотности тока на скорость предельного (до разрыва) насыщения проволоки при прочих равных условиях.

Во всех опытах концентр. $\text{SeO}_2 = 0,05 \text{ мг}$ на 100 мл конц. H_2SO_4 — $0,1 \text{ н.}$, т-ра $17-18^\circ$, нагрузка $0,5 \text{ кг}$. Плотность тока менялась в пределах $0,08 \text{ А}$ на см^2 до $1,2 \text{ А}$.

Табл. 2 дает сводку результатов.

Как видно, увеличение плотности тока ведет к значительному ускорению процесса. Отмечаемое при $0,8 \text{ А}$ на см^2 некоторое повышение продолжительности насыщения водородом едва ли может привлекать особое внимание. Возможно, что его следует отнести к случайностям. Еще раз можно напомнить, что отдельные опыты, ставившиеся при одинаковых условиях, показали значительные отклонения.

Третья серия опытов поставлена для решения вопроса, как влияет концентрация кислоты при прочих одинаковых условиях $\text{SeO}_2 = 0,1 \text{ мг}$ на 100 мл . Плотность тока $0,4 \text{ А}$ на см^2 , т-ра $17-18^\circ$, нагрузка $0,5 \text{ кг}$.

ТАБЛИЦА 2

Влияние переменной плотности тока на изменение упругих свойств стали

Плотность (в амперах на см ²)	Время разрыва проволоки в отдельных опытах (в мин., сек.)	Среднее
0,08	4'12" 4'03"—4'30"—4'10"—4'15"—4'10"—4'14"—4'18"	4'14"
0,16	2'31" 2'40"—2'29"—2'34"—2'42"—2'32"—2'35"—2'37"	2'35"
0,40	1'37" 1'47"—1'32"—1'28"—1'51"—1'37"—1'28"—1'48"	1'37"
0,80	1'45" 1'45"—1'55"—1'37"—1'48"—1'50"—1'53"—1'50"	1'48"
1,20	1'12" 1'19"—1'18"—1'04"—1'33"—1'12"—1'04"—1'18"	1'15"

Результаты представлены в табл. 3.

ТАБЛИЦА 3

Влияние концентрации кислоты на изменение упругих свойств стали

Концентр. H ₂ SO ₄	Время отрыва в отдельных опытах (мин., сек.)	Среднее
0,05	2'30"—2'55"—2'39"—2'37"—2'35"—2'10"—2'20"—2'34"	2'33"
0,10	1'20"—1'37"—1'25"—1'47"—1'25"—1'46"—1'47"—1'41"	1'36"
0,2	1'37"—1'33"—1'30"—1'35"—1'46"—1'30"—1'40"—1'28"	1'35"
0,5—	1'45"—1'35"—1'38"—1'33"—1'36"—1'38"—1'31"—1'48"	1'38"
1,0—	1'30"—1'24"—1'25"—1'32"—1'28"—1'24"—1'20"—1'18"	1'25"
2,0—	1'29"—1'22"—1'24"—1'19"—1'24"—1'20"—1'23"—1'17"	1'22"

Из опытов следует, что повышение концентрации H₂SO₄ приводит к ускоренному приобретению сталью хрупкости. Однако это влияние относительно велико при малых концентрациях и незначительно при больших.

Четвертая серия опытов выясняет влияние температуры на ход „насыщения“ водородом стали.

Концентр. SeO₂ — 1,0 мг на 100 мл, конц. H₂SO₄ — 0,1 н. плотность тока 0,4 А на см².

Температура изменялась путем вливания воды заданной температуры в рубашку, которой был окружен сосудик для электролиза, в этой же воде выдерживался в колбочке и раствор электролита до вливания в сосудик. Опыты были разбиты на две группы: одна при температурах, более высоких, чем комнатная, когда требовалось нагревание, другая при более низких, когда нужно было охлаждать. Для первой группы была взята нагрузка 1 кг.

Во второй группе нагрузка была обычная: 0,5 кг.

Результаты всех опытов представлены в табл. 4.

Рассматривая самостоятельно каждую половину таблицы, мы наблюдаем, что изменение упругих свойств стали наступает скорее при более высокой температуре.

Но в то же время обращает на себя значительное расхождение по времени отдельных опытов, поставленных при температурах 20—60°, несмотря на нагрузку в 1 кг.

В таблице помещена графа, где даны проценты отклонений максимальных цифр от минимальных. Как видно, эти цифры действительно велики.

Необходимо заметить, что продолжительность опыта до наступления разрыва в сильной степени зависит от нагрузки.

ТАБЛИЦА 4

Влияние температуры на изменение упругих свойств стали

Температура	Время отрыва в отдельных опытах (в мин., сек.)	Процент отклон. максимума от минимума	Среднее
60	0'22"—0'24"—0'18"—0'20"	30	0'21"
50	0'29"—0'24"—0'28"—0'25"—0'28"	20	0'27"
40	0'29"—0'33"—0'39"	30	0'34"
30	0'30"—0'42"—0'40"—0'33"—0'41"	40	0'37"
20	0'51"—0'42"—0'48"—0'54"—0'88"	45	0'46"
нагрузка 1,0 кг			
15—16	1'34"—1'32"—1'39"	—	1'35"
12—13	1'39"—1'54"—1'42"	—	1'45"
8—9	2'18"—2'10"—2'15"	—	2'14"
6—7	2'20"—2'18"—2'28"	—	2'22"
4—5	2'40"—2'32"—2'40"	—	2'37"
3—4	3'00"—2'46"—2'51"—2'34"	—	2'48"
нагрузка 0,5 кг			

В табл. 5 приведены результаты опытов, проведенных при одних и тех же концентрациях SeO_2 и H_2SO_4 и одинаковых плотностях тока, но при переменной нагрузке от 0,5 до 4,5 кг.

ТАБЛИЦА 5

Нагрузка	Время разрыва
0,5	140 сек.
1,0	100 "
2,0	80 "
3,0	60 "
4,5	45 "

После выяснения картины влияния SeO_2 на изменение упругих свойств стальной проволоки, являющейся катодом, нами был поставлен вопрос, каков может быть механизм процесса, и в первую очередь каково действие элементов-ускорителей (Se, As и др.), если их вводить в одной и той же атомной концентрации, но в виде препаратов, содержащих этот элемент в различном валентном состоянии.

Опыты были проведены с SeO_2 и H_2SeO_4 (4-валентный и 6-валентный Se) и As_2O_3 и As_2O_5 (3- и 5-валентный As).

Все условия поддерживались одинаковыми в параллельных опытах.

Результаты опытов сведены в табл. 6.

Как видно, и в случае As и в случае Se элемент в состоянии более высокой валентности при одной и той же атомной концентрации оказывается менее энергичным. Этому может быть дано такое объяснение.

Для того чтобы Se (или As) могли оказать свое каталитическое действие, очевидно, они должны восстановиться. Понятно, что при одной и той же плотности тока для получения соответствующего количества продукта восстановления из более высоко валентных ионов потребуется более продолжительное время.

ТАБЛИЦА 6

Каталитическое действие ускорителей насыщения водородом при их различном валентном состоянии

Вещество	Время разрыва проволоки в отдельных опытах (в мин., сек.)	Среднее
SeO ₂	0'12" — 0'41" — 0'36" — 0'43" — 0'43"	0'41"
H ₂ SeO ₄	0'82" — 0'96" — 0'92" — 0'100" — 0'88"	0'92"
As ₂ O ₃	0'60" — 0'66" — 0'64" — 0'61" — 0'67" — 0'55"	0'62"
As ₂ O ₅	0'85" — 0'81" — 0'100" — 0'90"	0'89"
При другой концентрации		
Se ^{IV}	0'30" — 0'34" — 0'31" — 0'38" — 0'31"	0'34"
Se ^{VI}	0'70" — 0'81" — 0'72" — 0'77"	0'75"
As ^{III}	0'44" — 0'49" — 0'53" — 0'45"	0'48"
As ^V	0'75" — 0'75" — 0'73" — 0'70" — 0'80" — 0'68"	0'74"

Если полученные цифры не находятся в точной обратной пропорциональности валентности элемента, то это конечно результат того, что вторичный процесс, самое „насыщение“ водородом возрастает не пропорционально возрастанию концентрации элемента (см. опыты первой серии).

Если принять это объяснение, то станет понятен факт полной неактивности препаратов Se и As в щелочной среде.

Установлено (для селена см. Л. Шваер и К. Сухий¹⁰), что электрохимическое восстановление их возможно лишь в кислой среде.

На неактивность As₂O₃, а также SO₂ и H₂S при щелочных электролитах указывают в своих работах Д. Алексеев и М. Полукаров.

В данном исследовании установлена также неактивность SeO₂ при наличии щелочного электролита.

Кроме того, нами установлено, что введение в кислый электролит таких соединений, как Cl₂, Br₂, NaNO₂, KJO₃, KMnO₄ и некоторых других, являющихся окислителями, или уменьшают каталитическое воздействие на вхождение водорода в сталь, а в связи с этим и на изменение ее упругих свойств, или совершенно уничтожают.

Как пример приводим следующую сводку опытов:

Состав электролита	Время разрыва
Опыт а) 1 мг SeO ₂ + 100 мл H ₂ SO ₄	0'38" — 0'41" — 0'37"
б) 1 г NaNO ₂ + 1 мг SeO ₂ + 100 мл H ₂ SO ₄	Через 30 мин., изменений нет
в) 1 мг H ₂ SeO ₄ + 100 мл H ₂ SO ₄	1'34" — 1'27" — 1'35"
г) 1 мг H ₂ SeO ₄ + 100 мл + 1 г NaNO ₂	Через 30 мин., изменений нет
д) 1 мг As ₂ O ₃ + 100 мл H ₂ SO ₄	0'48" — 0'51" — 0'54"
е) 1 мг As ₂ O ₃ + 100 мл + 1 г NaNO ₂	Через 30 мин., изменений нет

Повидимому, окислительная среда затрудняет восстановление SeO₂ соответ. H₂SeO₄ и т. д. до той формы, которая является катализатором вхождения водорода в сталь.

Существование таких отрицательных катализаторов надо признать фактом, небезинтересным в практическом отношении.

Что касается дальнейшего разъяснения механизма воздействия на проникновение водорода в сталь, то мы придерживаемся того взгляда, который уже был высказан М. Полукаровым в отношении влияния SO_2 и H_2S на вхождение электролитического водорода в сталь.

Мы прежде всего считаем, что это влияние SeO_2 связано с коллоидным состоянием Se, образующегося на катоде при электролизе вследствие восстановления.

Коллоидный селен, очевидно, является катализатором вхождения катодного водорода в сталь, и благоприятными условиями вхождения водорода в сталь будут условия, способствующие образованию и нахождению в коллоидном состоянии селена.

Образование коллоидного селена в щелочном растворе трудно себе представить в то время, как в кислом это вполне возможно.

Далее мы считаем, что водород проникает в сталь в виде протонов. Такой процесс возможен при наличии у катода отрицательно заряженных коллоидных частичек.

Представим себе, что у катода образовался слой из таких частичек. Каждый из них несет на себе двойной электрический слой, причем внешний слой, слой Штерна, в данном случае образован дегидратированными ионами водорода — протонами.

При достаточном наличии ионов водорода в растворе слой Штерна коллоидных частичек вполне насыщается дегидратированными ионами водорода, и вполне возможно, что они перезаряжают коллоидные частички.

Затем часть протонов, отрываясь от близ лежащих к катоду коллоидных частичек под влиянием электрического поля катода, устремляются с большой скоростью к нему и, не успевая гидратироваться, проникают в металл.

Разряд проникших протонов и переход их в атомы, а затем в молекулы водорода происходит внутри катода.

Одни и те же коллоидные частички могут достаточно долгое время служить переносчиками водорода в сталь.

Можно было бы подвергнуть сомнению возможность существования отрицательно заряженных коллоидных частичек селена в кислом электролите. Но, вполне обоснованное по отношению ко всей массе электролита, оно должно отпасть по отношению к той части его, которая находится в непосредственной близости у катода.

Резюме

1. Двуокись селена является активным катализатором изменения упругих свойств стали при насыщении ее катодным водородом.
2. Дана картина влияния на действие SeO_2 таких переменных, как концентрация его, концентрация кислоты электролита, температуры, плотности тока.
3. Установлено, что его действие не имеет места в щелочной среде.
4. Установлено, что соединения Se высшей валентности проявляют свое действие медленней.
5. Установлено, что ряд веществ, как то: NaNO_2 и др., оказывают тормозящее действие катализу.
6. Разъясняется механизм влияния SeO_2 на вхождение катодного водорода в сталь.

ЛИТЕРАТУРА

1. W. H. Johnston, Pr. Roy. Soc. 23 (1875). 2. L. Cailletet, C. r. 80 (1875); T. V. Huggins, Ph. Rew. 21. — A. Ledebur, Stahl und Eisen 9 (1889). — 5. D. Alexejew und M. Polukarow, Z. Elektroch. 32. (1926). — 6. F. Korber und H. Ploum, Z. Elektroch. 39 (1933). — 7. D. Alexejew, P. Afanasjew und W. Ostroumow, Z. Elektroch. 40 (1934). 8. М. Н. — Полукаров, Ученые, записки Пермского Гос. Университета, т. I, вып. 1 (1935). — 9. Л. Е. Сабина и Л. А. Полонская, Ж. Ф. Х., т. V, вып. 1 (1935). — 10. L. Schwaer und K. Suchy, 41 ср. Zbl. 1935.

Поступило в Редакцию
20 сентября 1936 г.

L'INFLUENCE DES COMPOSÉS DE SÉLÉNIUM SUR LA SATURATION DE L'ACIER PAR L'HYDROGÈNE ÉLECTROLYTIQUE ET LE CHANGEMENT DES PROPRIÉTÉS ÉLASTIQUES DE L'ACIER

M. N. Polukarov et N. A. Apollov

1. Le bioxyde de sélénium est un catalyseur actif du changement des propriétés élastiques de l'acier lors de sa saturation par l'hydrogène cathodique.
2. On a étudié le changement de l'action de SeO_2 en dépendance des variables, comme la concentration de SeO_2 , la concentration de l'acide de l'électrolyte, la température, la densité du courant.
3. On a établi que l'action de SeO_2 n'a pas lieu dans un milieu alcalin.
4. Les composés de Se de valence supérieure exercent leur action plus lentement.
5. Nombre de substances, comme NaNO_2 et autres, ralentissent la catalyse.
6. On explique le mécanisme de l'influence de SeO_2 sur l'absorption de l'hydrogène cathodique par l'acier.