

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ
РЕАКЦИИ ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА
В СОЛЯНОКИСЛЫХ ХЛОРИДНЫХ СРЕДАХ
МЕТОДОМ IPZ-АНАЛИЗА**

А.С. Протасов

*ГОУ ВПО «Тамбовский государственный университет
им. Г.Р. Державина»*

Рецензент Л.Е. Цыганкова по представлению С.И. Дворецкого

Ключевые слова и фразы: водород; диффузия; кинетика; лимитирующая стадия; наводороживание; разряд; реакция выделения водорода; рекомбинация; углеродистая сталь.

Аннотация: Изучено влияние добавок активатора наводороживания на кинетику и механизм реакции выделения водорода в солянокислых хлоридных средах. Показано, что скорость диффузии водорода в сталь не зависит от степени заполнения поверхности водородом. При перенапряжениях менее 0,4 В лимитирующей стадией реакции выделения водорода на Ст 3 является стадия разряда, при больших перенапряжениях – разряд-рекомбинация, сдвоенный контроль скорости.

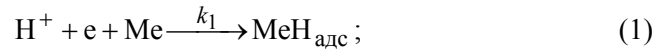
При работе машин, конструкций и сооружений металл подвергается воздействию природных и технологических жидких и газовых сред и механических напряжений. Процессы коррозии, идущие с водородной деполаризацией, приводят к наводороживанию металла и его растрескиванию.

Проблема наводороживания в мире стоит очень остро. Необходимы эффективные меры по борьбе с водородным охрупчиванием. Для разработки этих мер, прежде всего, необходимо изучить кинетику и механизм реакции выделения водорода (**РВВ**) в конкретных условиях.

В серии работ Пикеринга с сотрудниками развита модель (известная как IPZ-анализ), позволяющая определить константы скоростей отдельных стадий РВВ. Целью данной работы является применение этого метода для анализа РВВ на углеродистой стали в кислых хлоридных растворах, состава 0,1N HCl + 0,9N KCl (рН = 1,1) и влияния добавок стимулятора наводороживания KCNS.

Схема РВВ на поверхности металла имеет вид:

Протасов А.С. – студент 5 курса ТГУ им. Г. Р. Державина; стипендиат Неправительственного экологического фонда им. В.И. Вернадского.



Стадии (2) – (3) протекают параллельно. Метод IPZ основывается на следующих допущениях.

1 РВВ протекает по механизму Фольмера–Тaufеля с соизмеримыми скоростями стадий (1) и (2) или с замедленной реакцией (1).

2 Стадия (3) находится в локальном равновесии.

3 Поток твердофазной диффузии водорода i_{H} определяется стационарным массопереносом подповерхностного водорода H_{abs} с концентрацией C^0

$$i_{\text{H}} = \frac{FDC^0}{L}, \quad (4)$$

где D , L и F – соответственно, коэффициент диффузии водорода в мембране, ее толщина и число Фарадея.

4 $i_c = i_{\text{H}} + i_r$, где i_c – скорость РВВ; i_r – скорость реакции рекомбинации.

Кинетические уравнения процесса (1) – (3):

$$i_c = F k_1 c_{\text{H}^+} (1 - \theta_{\text{H}}) \exp\left(-\frac{\alpha FE}{RT}\right); \quad (5)$$

$$i_r = F k_2 \theta_{\text{H}}^2; \quad (6)$$

$$i_{\text{H}} = F k_{\text{abs}} \theta_{\text{H}} - F k_{\text{des}} C^0 \quad (7)$$

позволили получить ключевые соотношения метода IPZ:

$$i_{\text{H}} = F \frac{k_{\text{abs}}}{1 + k_{\text{des}} \frac{L}{D}} \theta_{\text{H}} = k F \theta_{\text{H}}, \quad (8)$$

где k – кинетико-диффузионная константа,

$$k = \frac{k_{\text{abs}}}{1 + k_{\text{des}} \frac{L}{D}}; \quad (9)$$

$$f = i_c \exp\left(\frac{\alpha FE}{RT}\right) = i'_0 = \frac{i'_0}{Fk} i_{\text{H}}; \quad (10)$$

$$i_{\text{H}} = k \sqrt{\frac{F}{k_2}} \sqrt{i_r}. \quad (11)$$

Ток диффузии через стальную мембрану (Ст3) с увеличением катодной поляризации в фоновом растворе передается кривой, на которой четко выделены 3 участка: восходящий, плато и ниспадающий (рис. 1).

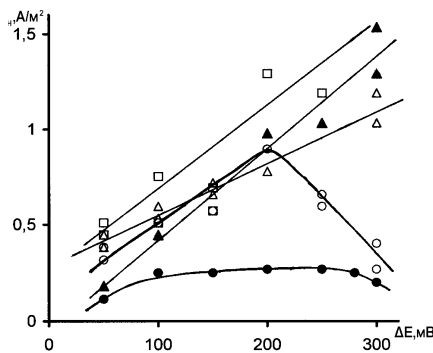


Рис. 1 Зависимость тока диффузии водорода от величины катодной поляризации ΔE стальной мембраны в растворе 0,1N HCl + 0,9N KCl без и с добавками KCNS, mM:
 ● – отсутствует; ○ – 1; Δ – 5; □ – 20; ▲ – 50

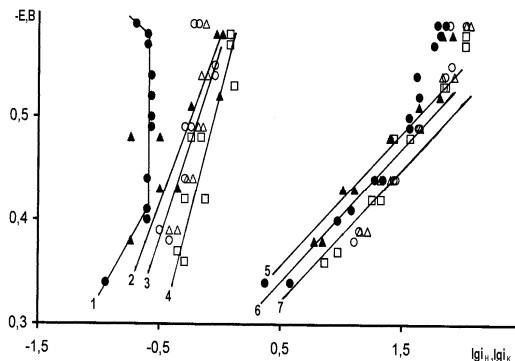


Рис. 2 Полулогарифмическая зависимость тока диффузии водорода в сталь от потенциала (1 – 4) и стационарные катодные поляризационные кривые (5 – 7) в растворе 0,1N HCl + 0,9N KCl без и с добавками KCNS, mM:
 ● – отсутствует; ○ – 1; Δ – 5; □ – 20; ▲ – 50

В присутствии KCNS i_H систематически увеличивается с ростом катодной поляризации. Исключение составляет раствор с 1 mM KCNS, где подобная кривая имеет 2 участка – восходящий и ниспадающий.

Стационарные поляризационные кривые свидетельствуют об ускорении катодного процесса в присутствии роданида калия (рис. 2). Наклоны линейных участков кривых $\lg i_c - E$ и $\lg i_H - E$ удовлетворяют условию IPZ

$$\text{анализа: } \left| \frac{dE}{d \lg i_c} \right| < \left| \frac{dE}{d \lg i_H} \right| \leq 2 \left| \frac{dE}{d \lg i_c} \right|.$$

Из рис. 3 следует, что зависимости f от i_H линейны как в отсутствии, так и в присутствии роданида калия. По данным рис. 4, на основе прямолинейной зависимости $i_H = f(i_r)^{1/2}$, проходящей через начало координат, найдена константа скорости реакции рекомбинации k_2 . Рассчитанные величины i'_0 , k_1 , k_2 и k приведены в табл. 1.

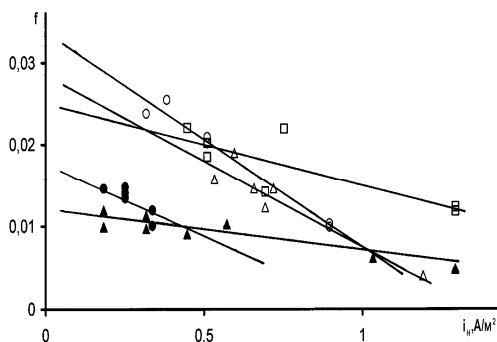


Рис. 3 Зависимость функции $f = i_c \exp\left(\frac{\alpha FE}{RT}\right)$ от тока диффузии водорода через мембрану в растворе 0,1N HCl + 0,9N KCl без и с добавками KCNS, mM:
 ● – отсутствует; ○ – 1; Δ – 5; □ – 20; ▲ – 50

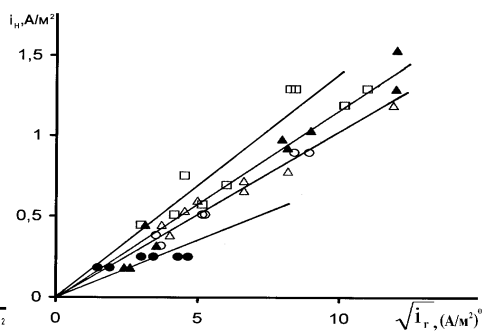


Рис. 4 Зависимость тока диффузии водорода i_H через стальную мембрану от скорости рекомбинации в растворе 0,1N HCl + 0,9N KCl без и с добавками KCNS, mM:
 ● – отсутствует; ○ – 1; Δ – 5; □ – 20; ▲ – 50

Таблица 1

**Кинетические параметры РВВ и диффузии водорода в сталь
в растворе 0,1N HCl + 0,9N KCl без и с добавками KCNS (1...50 мМ)**

Раствор	k , моль/(см ² ·с)	k_1 , см/с	k_2 , моль/(см ² ·с)	i'_0 , А/см ²	α
0,1N HCl + 0,9N KCl	$9,5 \cdot 10^{-10}$	$2,27 \cdot 10^{-7}$	$1,78 \cdot 10^{-7}$	$1,75 \cdot 10^{-6}$	0,42
0,1N HCl + 0,9N KCl + + 1 мМ KCNS	$1,26 \cdot 10^{-9}$	$4,42 \cdot 10^{-7}$	$1,53 \cdot 10^{-7}$	$3,4 \cdot 10^{-6}$	0,42
0,1N HCl + 0,9N KCl + + 5 мМ KCNS	$1,38 \cdot 10^{-9}$	$3,63 \cdot 10^{-7}$	$1,84 \cdot 10^{-7}$	$2,8 \cdot 10^{-6}$	0,42
0,1N HCl + 0,9N KCl + + 20 мМ KCNS	$2,6 \cdot 10^{-9}$	$3,25 \cdot 10^{-7}$	$6,03 \cdot 10^{-7}$	$2,5 \cdot 10^{-6}$	0,42
0,1N HCl + 0,9N KCl + + 50 мМ KCNS	$2,16 \cdot 10^{-9}$	$1,62 \cdot 10^{-7}$	$4,33 \cdot 10^{-7}$	$1,25 \cdot 10^{-6}$	0,42

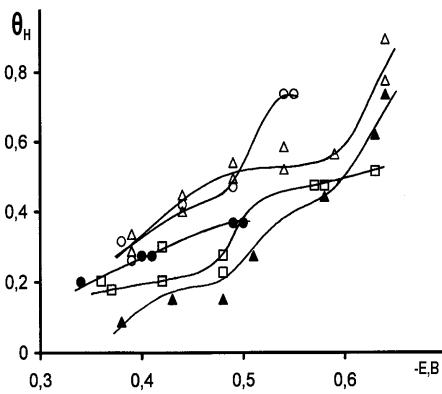


Рис. 5 Зависимость степени заполнения поверхности стальной мембраны водородом θ_H от величины катодной поляризации в растворе 0,1N HCl + 0,9N KCl без и с добавками KCNS, мМ:

● – отсутствует; ○ – 1; △ – 5; □ – 20; ▲ – 50

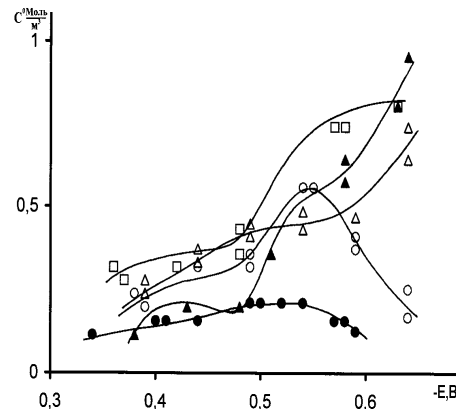


Рис. 6 Зависимость приповерхностной концентрации C^0 водорода от величины катодной поляризации в растворе 0,1N HCl + 0,9N KCl без и с добавками KCNS, мМ:

● – отсутствует; ○ – 1; △ – 5; □ – 20; ▲ – 50

С использованием величины кинетико-диффузионной константы k рассчитаны степени заполнения поверхности водородом θ_H , приведенные на рис. 5, как функции потенциала. Зависимость приповерхностной концентрации водорода C^0 на входной стороне мембраны от E приведена на рис. 6.

Данные табл. 1 свидетельствуют о том, что присутствие роданида калия в кислом хлоридном растворе в концентрации 1...50 мМ увеличивает кинетико-диффузионную константу k . Константа скорости k_1 растет, как и величина тока обмена i'_0 , и константа скорости реакции рекомбинации k_2 . Неожиданным оказалось увеличение константы скорости реакции рекомбинации водорода в присутствии роданида в растворах, содержащих 20 мМ и 50 мМ KCNS, что, однако, согласуется с уменьшением θ_H по сравнению с фоновым раствором. Очевидно, диффузия водорода в сталь в данных растворах не связана с величиной степени заполнения поверхности водородом.

Характер зависимости $i_H = f(\Delta E)$ в фоновом растворе (см. рис. 1), наблюдавшийся ранее также в водно-этиленгликолевых растворах HCl, непротиворечиво может быть объяснен с учетом существования на железе и ряде других металлов 2-х форм хемосорбированного водорода – надповерхностного H^Г и подповерхностного H^С, находящихся в равновесии, и постулирования, что за молизацию по реакции Тафеля ответственны H^Г-атомы, за твердофазную диффузию – H^С-атомы.

Значения $k_{\text{разр}}$ в исследуемом растворе при различных перенапряжениях приведены в табл. 2, откуда видно, что они на 2 порядка меньше константы скорости рекомбинации k_2 в интервале $\eta = 0,27 \dots 0,400$ В. Это свидетельствует о протекании РВВ с лимитирующей стадией Фольмера и согласуется с данными Пикеринга, где отмечается, что в указанном интервале η реакция разряда является контролирующей на железе. Лишь в области достаточно высоких перенапряжений $k_{\text{разр}}$ и k_2 сближаются, что указывает на механизм «разряд-рекомбинация, двоянный контроль скорости».

Таблица 2

Константы скоростей разряда $k_{\text{разр}}$ в РВВ на стали Ст3 в фоновом растворе состава 0,1N HCl + 0,9N KCl

η , В	0,27	0,34	0,37	0,42	0,47	0,52
$k_{\text{разр}}$, МОЛЬ/(СМ ² ·С)	$1,6 \cdot 10^{-9}$	$5,1 \cdot 10^{-9}$	$8,4 \cdot 10^{-9}$	$1,9 \cdot 10^{-8}$	$4,3 \cdot 10^{-8}$	$9,7 \cdot 10^{-7}$

Выводы

1 С использованием IPZ-анализа рассчитаны значения констант скоростей основных стадий РВВ и диффузии водорода в Ст3 .

2 Добавки роданида калия ускоряют разряд ионов водорода и процессы рекомбинации H-атомов и их диффузию вглубь металла.

3 Отсутствует связь между степенью заполнения поверхности θ_H и скоростью диффузии водорода в металл.

4 РВВ в данных растворах в интервале $\eta = 0,27 \dots 0,400$ В протекает с лимитирующей стадией Фольмера (замедленный разряд), при дальнейшем увеличении η РВВ протекает со смешанным контролем – механизм «разряд-рекомбинация, двоянный контроль скорости».

Identification of Kinetic Parameters of Release of Hydrogen Reaction in Acidic Chloride Media by Means of IPZ-analysis

A.S. Protasov

Tambov State University after G.R. Derzhavin

Key words and phrases: hydrogen; diffusion; kinetics; controlling step of a reaction; hydrogenising; discharge; release of hydrogen reaction; re-combination; carbon steel.

Abstract: The influence of additives to hydrogenising activator on the kinetics and mechanism of release of hydrogen reaction in acidic chloride media is studied. It is shown that the velocity of hydrogen diffusion into steel doesn't depend on filling the surface with hydrogen. When overexertion is less than 0,4 V controlling step of a reaction of hydrogen release on Steel 3 is the phase of discharge, when overexertion is bigger it is discharge re-combination and double control over velocity.

© А.С. Протасов, 2006