

Презентация на тему на тему:

Влияние роданида калия на кинетику разряда ионов водорода на стали Ст3.

Магистранта 1 курса
Смолина Н. А.
специальности химия
очной формы обучения
Проверил: к.х.н., старший преподаватель
Балыбин Дмитрий Викторович

Введение

- **Наводороживание металлов** – распространенное явление, приводящее к существенному изменению их физико-химических характеристик, что, в свою очередь, влечет за собой изменение объема кристаллической решетки, появление механических напряжений, водородной хрупкости, трещин. В основе существующей концепции наводороживания лежит комплекс физических и физико-химических явлений на границе раздела фаз – адсорбция атомов водорода на поверхности металла, растворение его в приповерхностных слоях и объеме металла, взаимодействие с дефектами структуры, изменение энергии связи $Me - Me$, образование гидридов. В результате наводороживания изменяется перенапряжение выделения водорода, повышается анодная активность вследствие увеличения дефектности структуры металла и появления внутренних напряжений. Все это приводит к ускорению коррозионного процесса.

- Степень наводороживания металла связана с активностью $N_{\text{адс}}$, а следовательно, и с механизмом восстановления водорода, и с величиной перенапряжения. Следовательно, зная механизм, можно прогнозировать наводороживание; с другой стороны, можно использовать наводороживание для изучения механизма восстановления водорода.
- Если предположить, что в металл диффундируют атомы водорода, адсорбированные на поверхности, то скорость диффузии непосредственно связана со степенью заполнения поверхности θ_{H} .
- i_{H} – поток твердофазной диффузии водорода, D_{H} – коэффициент диффузии, L – толщина мембраны, F – постоянная Фарадея.
- Движущей силой диффузии является градиент концентрации $d\theta_{\text{H}}/dL$.

$$\frac{1}{k} = \frac{1}{k_{\text{абс}}} + \frac{k_{\text{дес}}}{k_{\text{абс}}} \cdot \frac{L}{D}$$

- где k - кинетико-диффузионная константа, объединяющая кинетику абсорбции и десорбции водорода на поляризационной стороне мембраны и транспорт внутри мембраны.

механизмы реакции катодного выделения

водорода на железе в кислых средах

- РВВ протекает в несколько последовательных стадий. На первой стадии по реакции Фольмера образуются хемосорбированные атомы водорода:
- $H^+ + \text{solvent} + e \rightarrow H_{\text{адс}} + \text{solvent},$
- где solvent – молекула растворителя.
- Для кислых водных растворов данная реакция принимает вид:
- $+ e \rightarrow H_{\text{адс}} + H_2O$
- Удаление атомарного водорода может происходить либо посредством электрохимической десорбции Гейровского:
- $+ H_{\text{адс}} + e \rightarrow H_2 + H_2O,$
- либо по стадии рекомбинации Тафеля:
- $H_{\text{адс}} + H_{\text{адс}} \rightarrow H_2.$
- либо путем диффузии вглубь металла:
- $H_{\text{адс}} \rightleftharpoons H_{\text{абс}}$

Кинетические уравнения в случае замедленного разряда, с учетом строения двойного электрического слоя

$$E = const + \frac{RT}{\alpha F} \ln C_{H^+} - \frac{1-\alpha}{\alpha} \psi_1 - \frac{RT}{\alpha F} \ln i_K$$

$$\eta_H = const - \frac{RT}{F} \cdot \left(\frac{1-\alpha}{\alpha} \right) \ln C_{H^+} + \frac{1-\alpha}{\alpha} \psi_1 + \frac{RT}{\alpha F} \ln i_K$$

где E – потенциал электрода, η_H – перенапряжение водорода, α – истинный коэффициент переноса (обычно равный 0,5),

ψ_1 – падение потенциала в диффузной части ДЭС, i_K – плотность катодного тока.

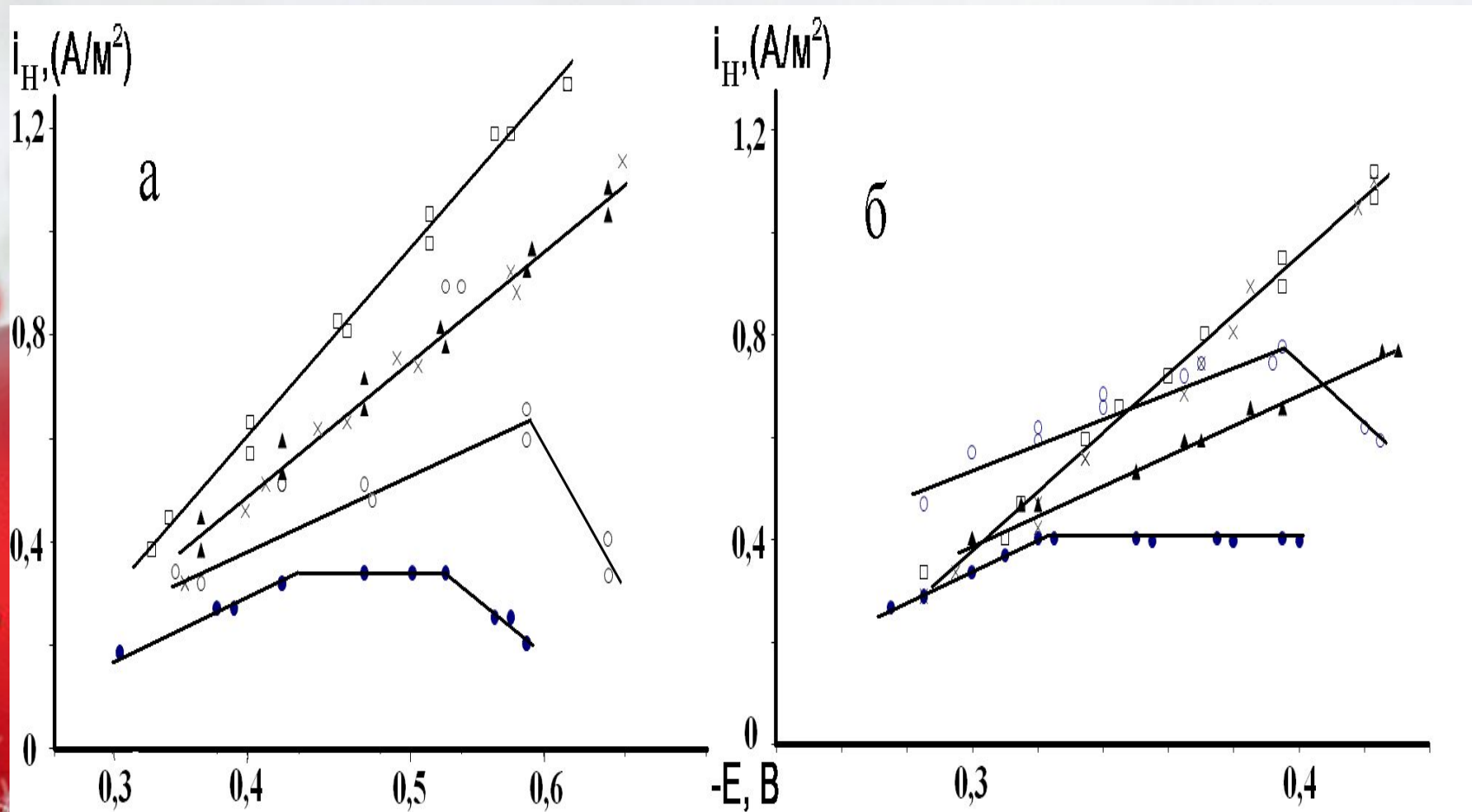


Рис. 1 Зависимость тока диффузии водорода от величины катодной поляризации стальной мембраны в растворах 0,1N HCl + 0,9N KCl (а) и 0,9N HCl + 0,1N KCl (б) без и с добавками роданида калия, мМ: ● – отсутствует; ○ – 1; ▲ – 5; □ – 20; × – 50.

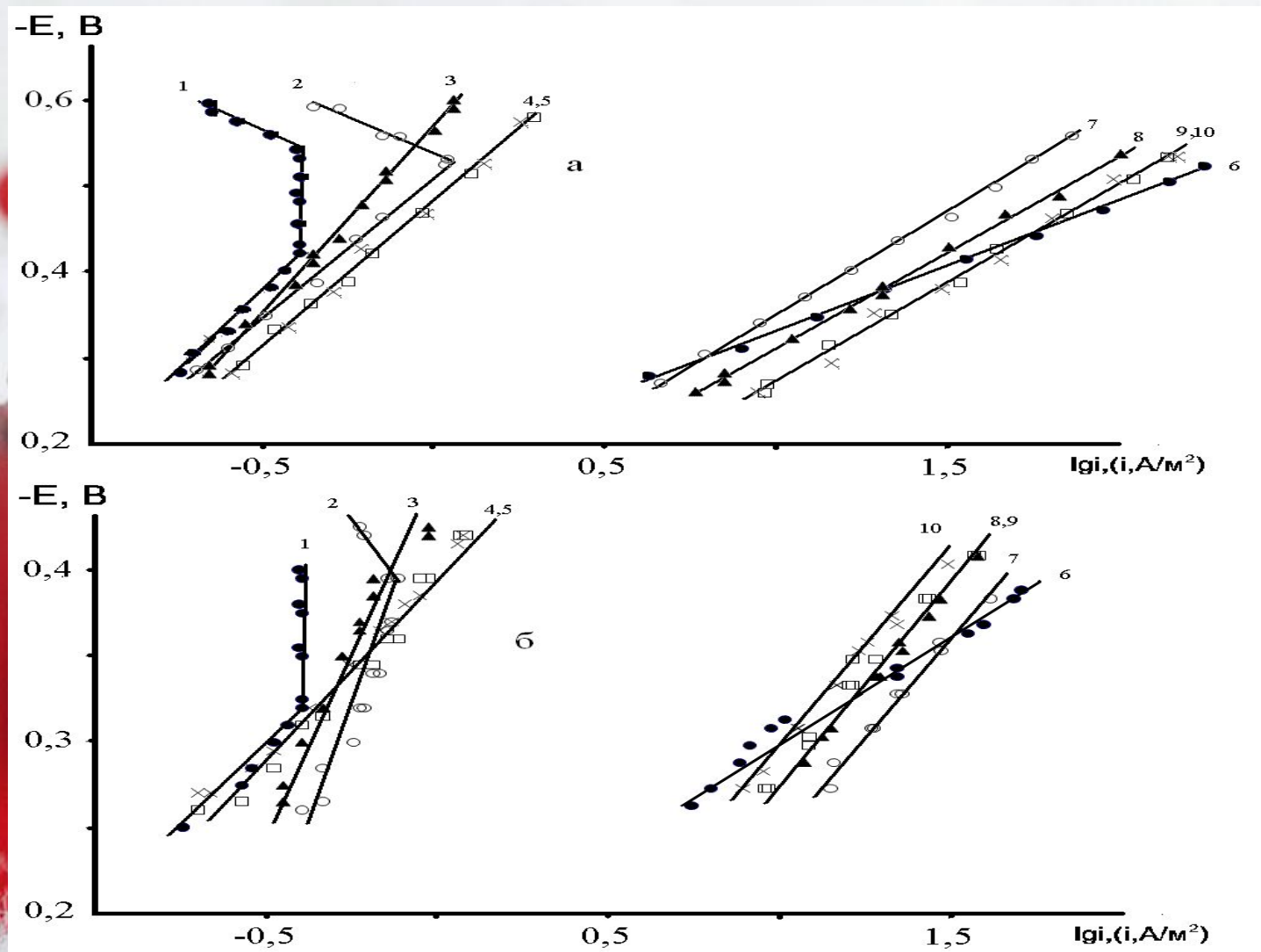


Рис. 2. Полулогарифмическая зависимость тока диффузии водорода (1-5) в сталь от потенциала и стационарные катодные поляризационные кривые (6-10) в растворах $0,1\text{N HCl} + 0,9\text{N KCl}$ (а) и $0,9\text{N HCl} + 0,1\text{N KCl}$ (б) без и с добавками роданида калия, мМ: ● – отсутствует; ○ – 1; ▲ – 5; □ – 20; × – 50

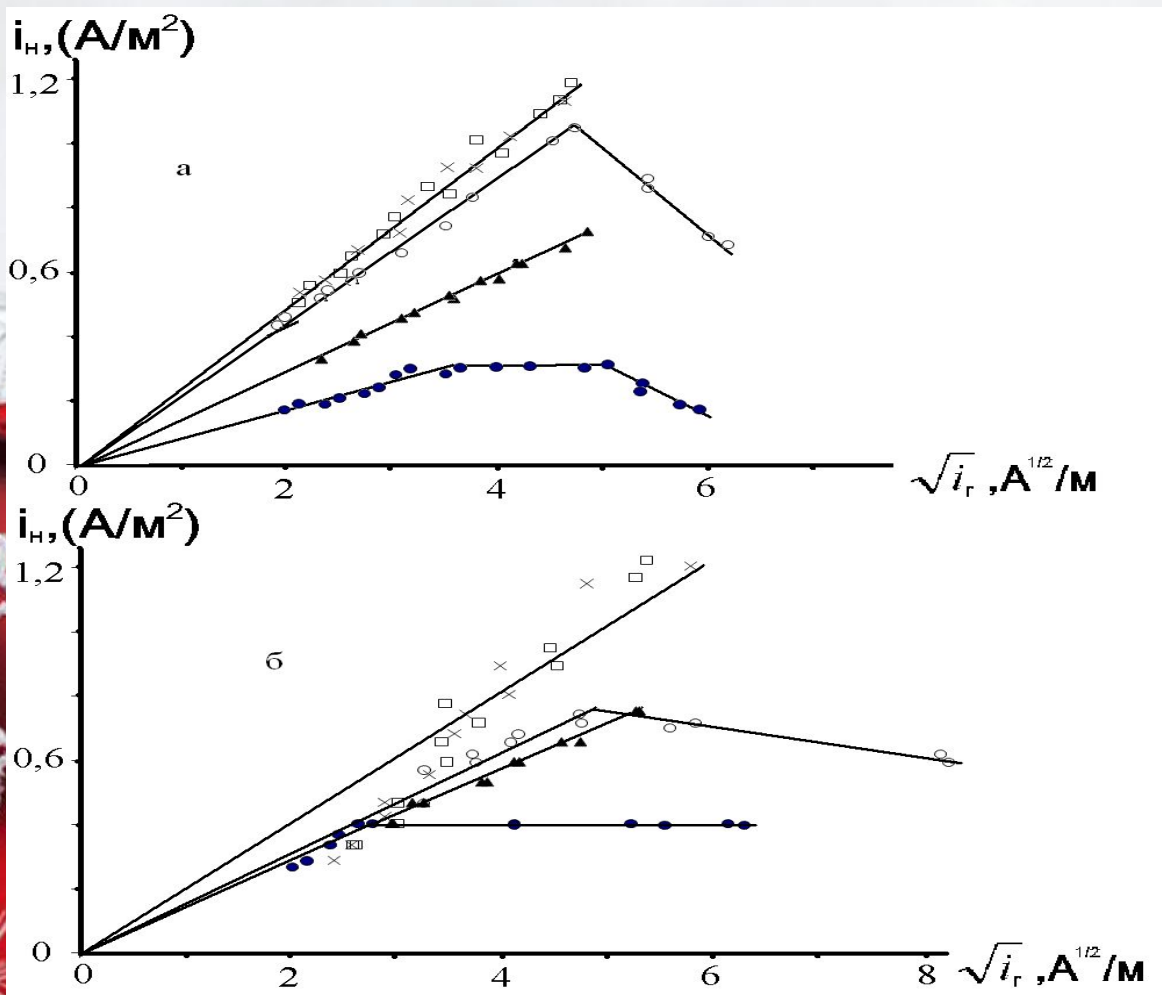


Рис. 3. Зависимость тока диффузии водорода i_H через стальную мембрану от скорости рекомбинации $i_r^{0,5}$ в растворах 0,1N HCl + 0,9N KCl (а) и 0,9N HCl + 0,1N KCl (б) без и с добавками роданида калия, мМ: ● – отсутствует; ○ – 1; ▲ – 5; □ – 20; × – 50.

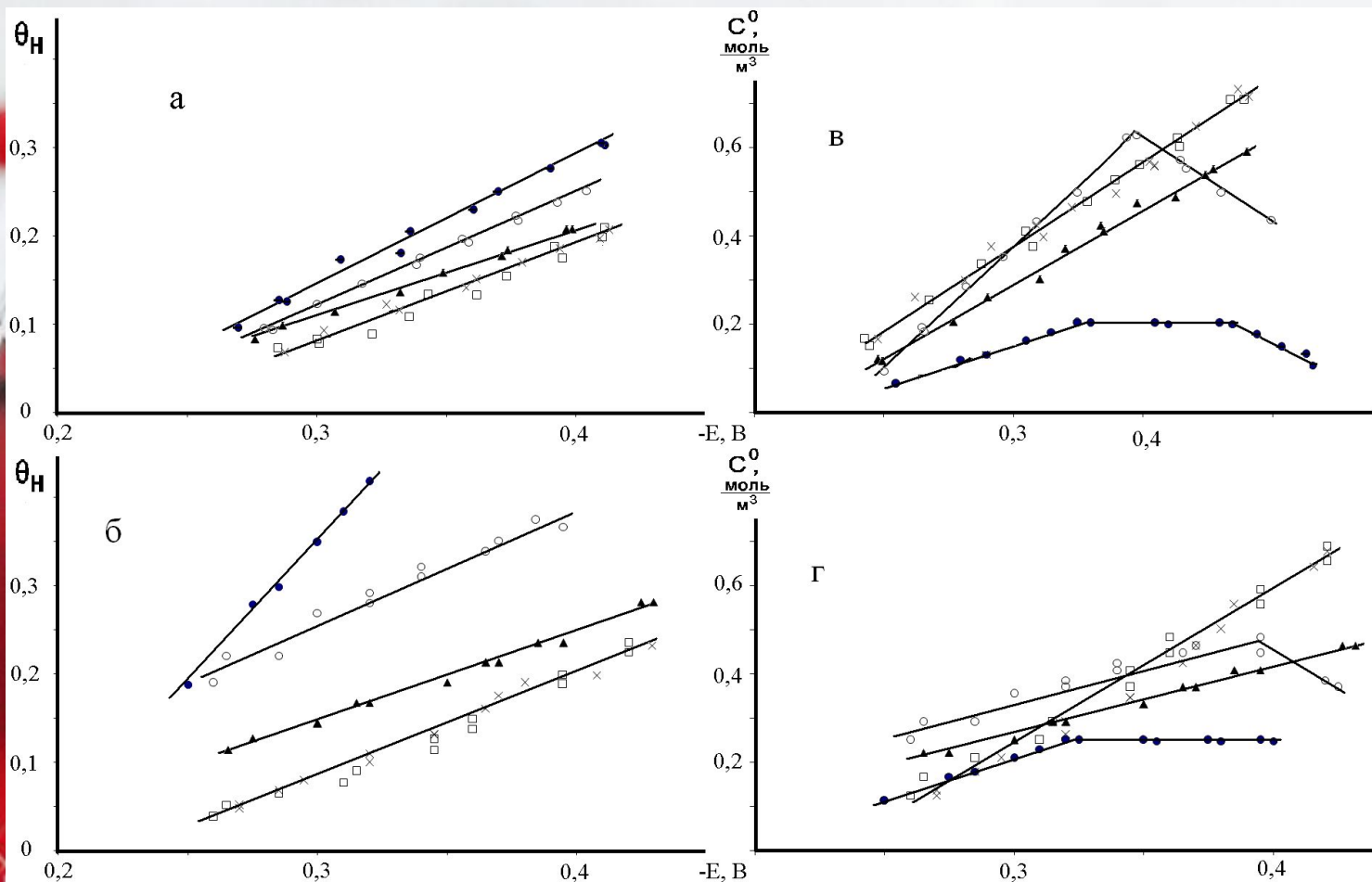


Рис. 4. Зависимость степени заполнения поверхности стальной мембраны водородом θ_H (а, б) и его приповерхностной концентрации C^0 (в, г) от величины катодной поляризации в растворах 0,1N HCl + 0,9N KCl (а, в) и 0,9N HCl + 0,1N KCl (б, г) без и с добавками роданида калия, mM: ● – отсутствует; ○ – 1; ▲ – 5; □ – 20; × – 50.

Кинетические параметры РВВ и диффузии водорода в сталь в растворах 0,1N HCl + 0,9N KCl и 0,9N HCl + 0,1N KCl без и с добавками роданида калия (1 – 50 мМ)

Таблица 1

Раствор (рН)	добавка роданида, ммоль/л	k	k_1'	k_2	$i_0' \text{ A/cm}^2$	α
0,1N HCl + 0,9N KCl (1,1)	0	$7,88 \cdot 10^{-10}$	$1,97 \cdot 10^{-11}$	$1,22 \cdot 10^{-7}$	$0,19 \cdot 10^{-5}$	0,45
	1	$1,55 \cdot 10^{-9}$	$1,29 \cdot 10^{-10}$	$7,9 \cdot 10^{-8}$	$1,24 \cdot 10^{-5}$	0,35
	5	$1,67 \cdot 10^{-9}$	$1,22 \cdot 10^{-10}$	$1,1 \cdot 10^{-7}$	$1,18 \cdot 10^{-5}$	0,35
	20	$2,89 \cdot 10^{-9}$	$1,2 \cdot 10^{-10}$	$5,3 \cdot 10^{-7}$	$1,16 \cdot 10^{-5}$	0,35
	50	$2,45 \cdot 10^{-9}$	$1,06 \cdot 10^{-10}$	$3,6 \cdot 10^{-7}$	$1,03 \cdot 10^{-5}$	0,35
0,9N HCl + 0,1N KCl (0,14)	0	$1,1 \cdot 10^{-9}$	$4,77 \cdot 10^{-11}$	$5,2 \cdot 10^{-8}$	$0,46 \cdot 10^{-5}$	0,45
	1	$2,2 \cdot 10^{-9}$	$5,1 \cdot 10^{-10}$	$1,8 \cdot 10^{-7}$	$0,49 \cdot 10^{-4}$	0,3
	5	$2,95 \cdot 10^{-9}$	$3,2 \cdot 10^{-10}$	$3,7 \cdot 10^{-7}$	$0,31 \cdot 10^{-4}$	0,3
	20	$5,4 \cdot 10^{-9}$	$2,7 \cdot 10^{-10}$	$7,3 \cdot 10^{-7}$	$0,26 \cdot 10^{-4}$	0,3
	50	$4,36 \cdot 10^{-9}$	$2,5 \cdot 10^{-10}$	$4,6 \cdot 10^{-7}$	$0,24 \cdot 10^{-4}$	0,3

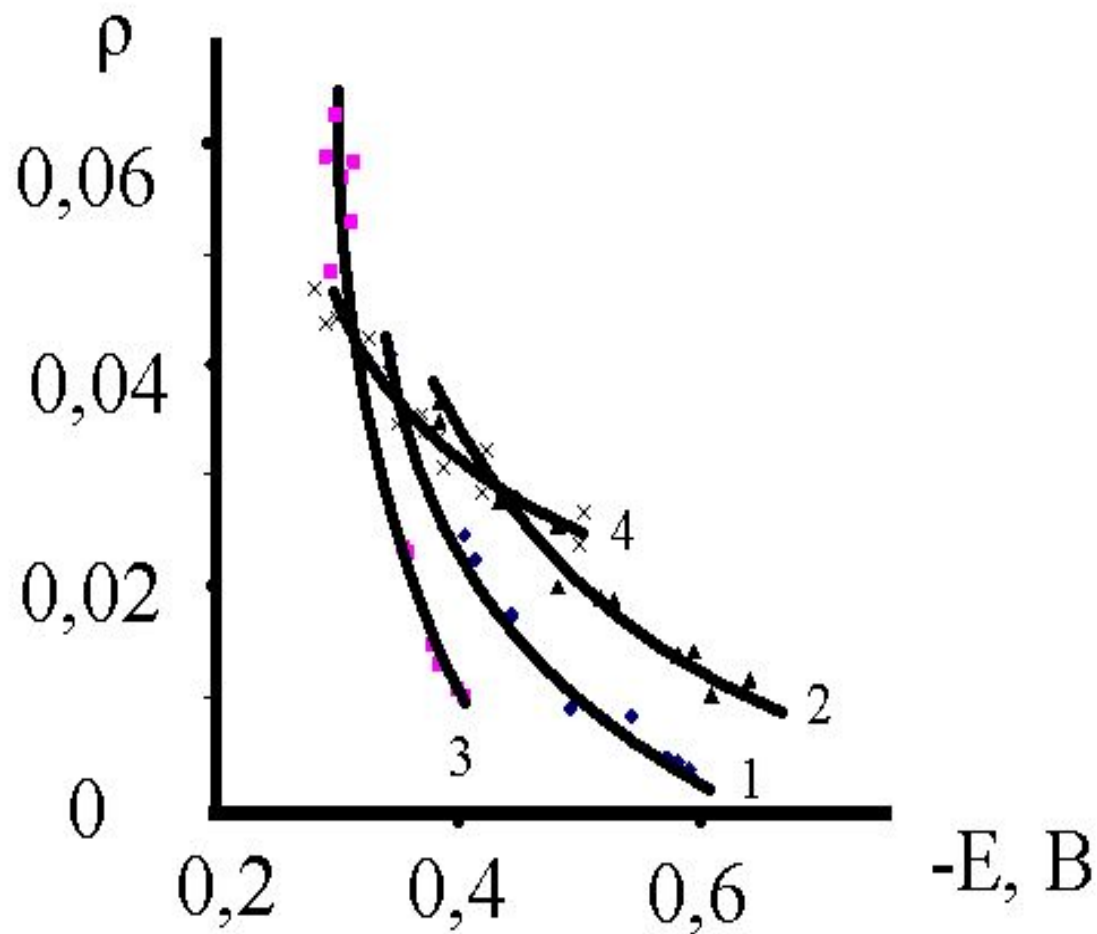


Рис. 5. Зависимость коэффициента ρ от величины катодной поляризации стальной мембраны в растворе с $\text{pH} = 1,1$ без (1) и с добавкой 50 мМ роданида калия (3) и с $\text{pH} = 0,14$ без (2) и с добавкой 50 мМ KCNS (4).

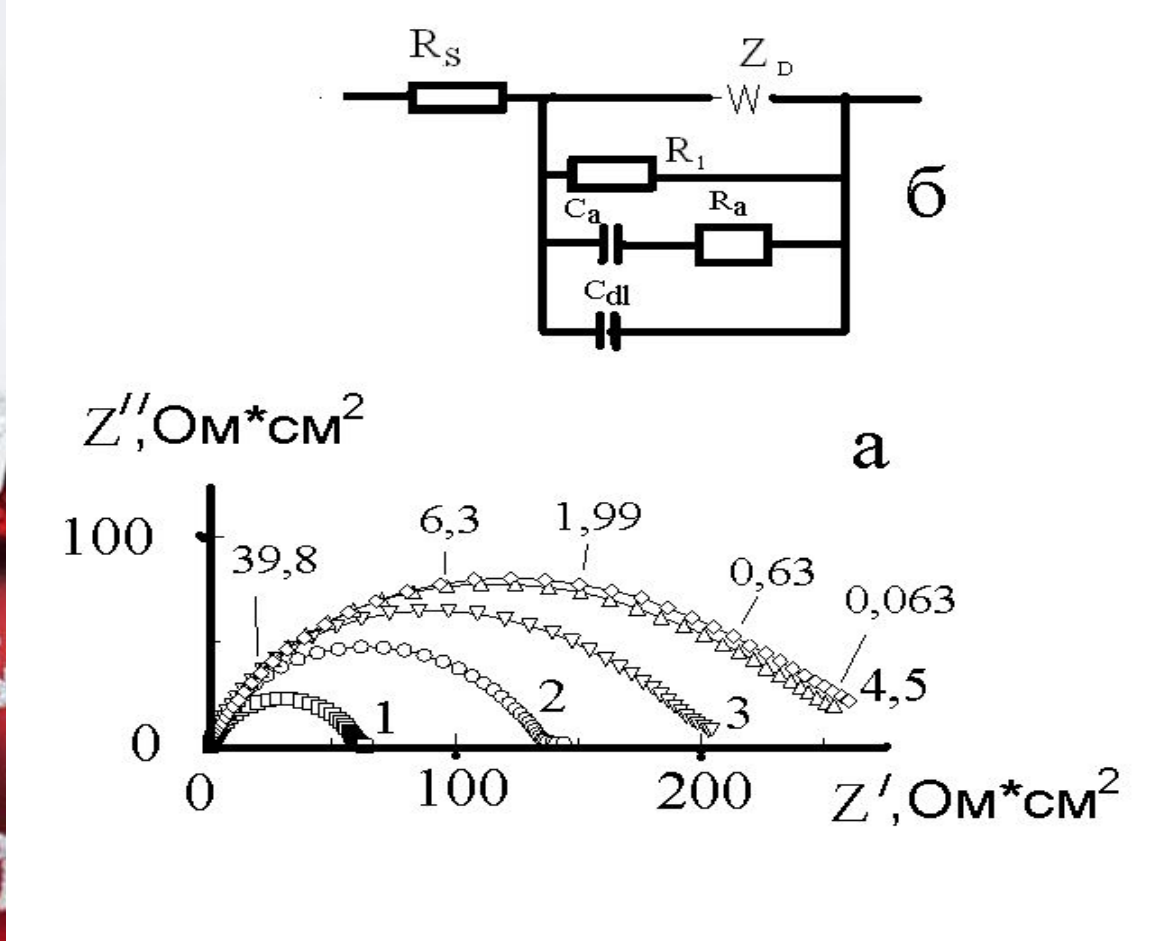


Рис. 6. Диаграмма Найквиста для стали Ст3 при потенциале коррозии в растворе 0,9N HCl + 0,1N KCl без (1) и с добавками KCNS, мМ: 2 – 1; 3 – 5; 4 – 20; 5 – 50 (а) и эквивалентная схема импеданса стального электрода (б). Числа над верхней кривой соответствуют частотам в Гц.

Некоторые параметры электрохимического импеданса стали Ст. 3, полученные с использованием эквивалентной схемы рис. 3.21б в исследуемых растворах.

Таблица 2.

Параметр	Раствор с pH=1,1 + x г/л KCNS				Раствор с pH=0,14 + x г/л KCNS			
	0	1	5	50	0	1	5	50
Z_D -R, Ом. $см^2$	987	743	656	748	8004	7974	7695	8241
R_1 , Ом. $см^2$	83,2	146,3	213,7	424	146,7	220	287	413
C_{dl} , μF . $см^{-2}$	46	46	46	46	32	31	30	30

Выводы:

- 1. Введение добавок роданида калия увеличивает i_H и изменяет вид зависимости $i_H = f(-E)$: i_H систематически увеличивается с ростом катодной поляризации в обоих растворах при $C_{KCNS} > 1$ мМ. Причем при рН=1,1 i_H растет с ростом C_{KCNS} от 5 до 20 и снижается при последующем увеличении до 50 мМ. При рН=0,14 подобная зависимость i_H от C_{KCNS} характеризуется совпадением данных при 20 и 50 мМ KCNS. Однако в растворах с добавками 1 мМ KCNS функция $i_H = f(-E)$ имеет максимум, смещенный при рН=0,14 к более отрицательным потенциалам, чем в растворе с рН=1,1.
-
- 2. Присутствие KCNS вызывает рост ρ (коэффициент, характеризующий долю тока диффузии водорода через мембрану от величины катодного тока, определяющего общий сток водорода, уменьшается с увеличением кислотности среды и катодной поляризации мембраны) в хлоридных средах тем большие, чем выше катодная поляризация.

3. Присутствие роданида калия в кислом хлоридном растворе в концентрации 1 – 50 мМ увеличивает кинетико-диффузионную константу $k = \frac{k_{abs}}{1 + k_{des} \frac{L}{D}}$

Рост k свидетельствует об увеличении диффузии водорода в стальную мембрану в присутствии роданида.

4. Влияние добавок KCNS на кинетику электродных процессов, очевидно, обусловлено адсорбцией роданида калия на поверхности металла. Об этом свидетельствует увеличение R_1 с ростом C_{KCNS} , обусловленное торможением катодного процесса. Однако емкость двойного слоя не меняется при введении KCNS в раствор и увеличении его концентрации, что не позволяет рассчитать степень заполнения поверхности роданидом калия.