

ДЕЙСТВИЕ МИНЕРАЛЬНЫХ КИСЛОТ НА ЖЕЛЕЗО

А. И. Красильщиков

Государственный институт азота

ВВЕДЕНИЕ

Большое практическое значение вопросов кислотной коррозии железа общеизвестно. Действие минеральных кислот на железо было предметом ряда исследований.

Конрой¹ исследовал действие соляной кислоты на железо и нашел, что скорость растворения примерно удваивается при повышении температуры на 10°. С повышением концентрации кислоты скорость растворения увеличивалась приблизительно экспоненциально.

Дамон² исследовал растворение железа в серной кислоте и нашел, что максимальная скорость коррозии для различных сортов железа наблюдалась при концентрациях кислоты от 11 до 14 н. При концентрациях кислоты выше 17 н. все образцы железа были пассивны. При концентрациях от 1 до 11 н. скорость растворения возрастала приблизительно пропорционально увеличению концентрации кислоты. К сравнительно близким результатам пришел также Рам³. Оранская⁴ исследовала скорость растворения железа в серной и соляной кислотах и нашла, что в обоих случаях влияние концентрации на скорость растворения различно. В серной кислоте скорость растворения растет линейно, а в соляной кислоте экспоненциально с увеличением концентрации кислоты. Скорость перемешивания жидкости как в случае соляной, так и в случае серной кислоты практически не влияла на скорость растворения железа. Повышение температуры на 10° увеличивало скорость растворения железа как в соляной, так и в серной кислоте более чем в 2 раза. Последнее обстоятельство подтверждают также Сивертс и Люг⁵.

Таким образом, можно считать, что в случае соляной и серной кислот явления диффузии практически не влияют на скорость растворения железа.

В противовес этому, Голомбик, Левина и Петин⁶ нашли, что в активной области растворения скорость растворения железа в азотной кислоте определяют именно диффузионные явления. Скорость реакции в сильной степени зависит от перемешивания жидкости, температурный коэффициент реакции равен приблизительно 1,3 при повышении температуры на 10°. При концентрации кислоты выше 13 н. железо оказывается пассивным; концентрация кислоты до 7 н. соответствует активной области растворения, а при концентрациях кислоты от 8 до 12 н. при известных условиях возникают явления периодического растворения. Эти явления исследовали также Лилли⁷, Каршулин⁸, Бонгоффер⁹ и др.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Мы провели опыты с обычным листовым железом толщиной 2,5 мм следующего состава:

C Si Mn P S
0,19 0,10 0,43 0,024 0,017.

Из листового материала вырезались образцы размером 20×60 мм. Опыты проводились в цилиндрических колбах емкостью немного более 0,5 л. Образцы подвешивались на стеклянных стойках таким образом, чтобы они не касались друг друга.

Каждый опыт проводился с тремя образцами. Скорость коррозии определялась непосредственно по потере веса образца и выражалась в г/м²/час. Испытания продолжались по 7 часов и проводились при температуре 25°. Предварительные опыты показали, что скорость коррозии достигает своего постоянного значения по прошествии 3—4 часов от начала испытания. Результаты опытов приведены в табл. 1—3.

ТАБЛИЦА 1

Скорость растворения железа в серной кислоте при 25°

Нормальность кислоты	0,5	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Активность кислоты	0,072	0,164	0,347	0,548	0,732	1,15	1,77	2,60	3,82	5,17	6,88
Потеря веса г/м ² /час	1,69	2,07	4,56	6,16	7,18	6,99	7,32	10,24	14,17	11,10	18,02
	1,82	2,54	3,17	6,06	6,57	8,20	9,66	11,42	13,00	15,70	16,57
	1,74	2,34	4,99	5,89	7,61	7,95	10,02	8,67	14,21	13,21	15,74
Средняя потеря веса	1,75	2,32	4,24	6,04	7,12	7,71	9,00	10,11	13,79	13,34	16,77

ТАБЛИЦА 2

Скорость растворения железа в соляной кислоте при 25°

Нормальность кислоты	1	1,5	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Активность кислоты	0,802	1,38	2,14	4,84	7,67	13,48	22,30	36,1	57,5	88,2	128,5
Потеря веса г/м ² /час	0,96	1,81	1,81	3,10	6,58	9,95	19,55	32,70	57,50	101,70	157,2
	0,97	1,58	2,06	3,26	7,17	9,81	19,23	35,20	55,70	99,51	154,0
	1,31	1,78	1,83	3,22	6,32	8,76	18,50	33,37	51,90	94,71	156,5
Средняя потеря веса	1,08	1,72	1,90	3,19	6,69	9,51	19,09	33,76	55,03	98,64	155,9

ТАБЛИЦА 3

Скорость растворения железа в азотной кислоте при 25°

Нормальность кислоты	1	2	3	5	7	8	9	10
Активность кислоты	0,89	1,69	2,88	6,35	11,15	—	—	—
Потеря веса г/м ² /час	93,06	348,8	543,1	Образцы растворились		8,21	14,10	6,25
	102,10	354,3	549,3			8,42	10,50	7,56
	94,30	337,4	561,6			12,03	7,45	6,66
Средняя потеря веса	96,49	346,9	551,3			9,55	10,68	6,82

Графически результаты этих опытов изображены на рис. 1 и 2. На рис. 1 дана скорость растворения в зависимости от концентрации, а на рис. 2 в зависимости от активности кислоты. При этом концентрация кислот была пересчитана на молярности и умножена на соответствующие коэффициенты активности. Коэффициенты активности соляной кислоты взяты по данным Бэтс и Киршман¹⁰ и Рандалл и Юнг¹¹, для серной кислоты — по данным Гамера¹² и для азотной кислоты — по данным Гартман и Розенфельд¹³.

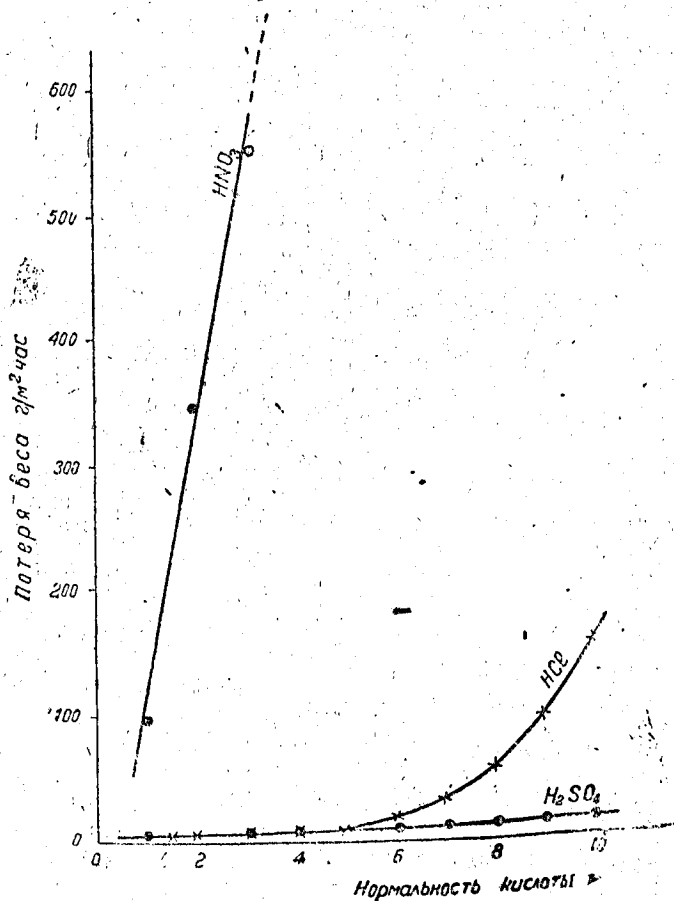


Рис. 1

Согласно рис. 1, скорость коррозии железа в случае серной кислоты, действительно, возрастает приблизительно линейно и в случае соляной кислоты приблизительно экспоненциально с увеличением нормальности кислоты.

Азотная кислота стоит несколько особняком; скорость растворения железа в ней сравнительно очень велика и в активной области растворения возрастает линейно с увеличением нормальности кислоты. Скорость непосредственного взаимодействия железа с азотной кислотой, повидимому, чрезвычайно велика и, очевидно, именно вследствие этого лимитируется диффузионными явлениями.

При концентрациях выше 8 н. железо оказывается пассивным в результате окислительного действия азотной кислоты. В случае соляной и серной кислот диффузионные явления не играют существенной роли.

Мы показали однажды¹⁴, что в подобном случае скорость процесса растворения в концентрированной кислоте может быть выражена уравнением:

$$v_k = A [H^+] f_H / f_x = A [a_{H^+}]^1 / f_x,$$

где A — некоторая константа, $[H^+]$ и $[a_{H^+}]$ — соответственно концентрация и активность ионов водорода и f_H и f_x — коэффициенты активности водородных ионов в растворе и в состоянии активного комплекса на поверхности электрода.

Как показывает рис. 2, зависимость скорости растворения железа от активности кислоты в случае всех трех кислот оказывается приблизительно линейной.

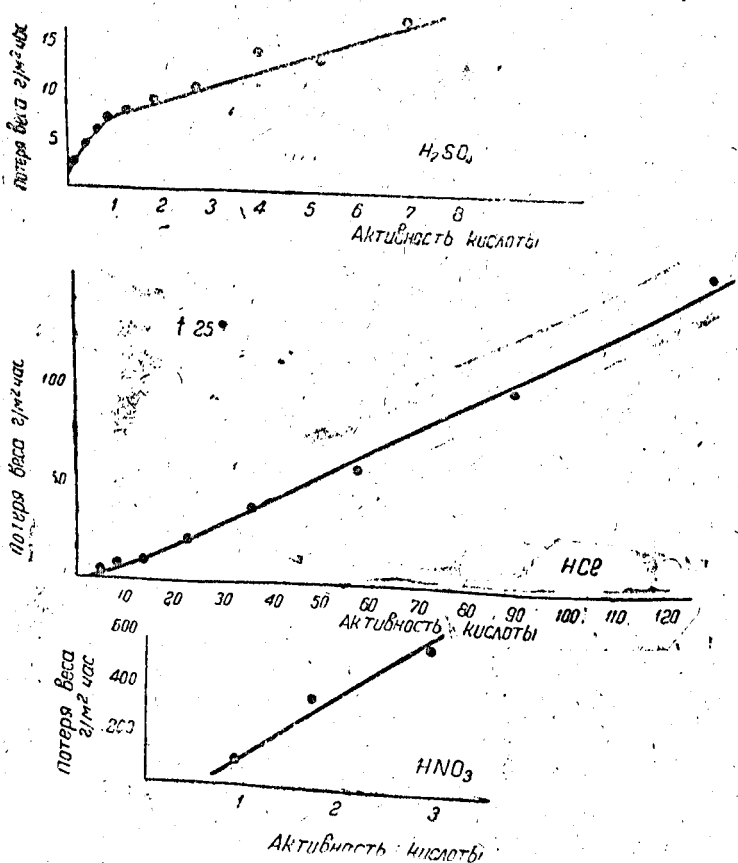


Рис. 2

Поскольку скорость растворения железа в кислоте определяется в основном скоростью катодной реакции, представляло интерес сопоставить данные по коррозии с данными по диффузии катодно выделяющегося водорода сквозь сталь. Явления диффузии электролитического водорода сквозь металлы достаточно хорошо известны. Боденштейн¹⁵, исследовавший этот вопрос, показал, что скорость диффузии электролитического водорода в довольно широком интервале плотностей тока пропорциональна корню квадратному из плотности тока. Борелиус и Линдблом¹⁶ подтвердили это соотношение, но показали со своей стороны, что при низких плотностях тока оно

перестает быть справедливым и скорость диффузии становится пропорциональной плотности тока.

На первый взгляд зависимость скорости диффузии от корня квадратного из плотности тока может показаться несколько удивительной, поскольку водород на катоде первоначально выделяется не в молекулярном, а именно в атомном состоянии. Однако этому факту может быть дано следующее объяснение: изменение концентрации адсорбированных на поверхности металла водородных атомов в 10 раз вызывает смещение потенциала на 0,058 V. С другой стороны, смещение потенциала на 0,058 V вызывает ускорение катодного выделения водорода, а следовательно, и увеличение плотности тока в $\sqrt{10}$ раз. Так как скорость диффузии водорода пропорциональна концентрации водородных атомов на поверхности, то она, согласно вышесказанному, должна быть пропорциональна корню квадратному из плотности тока.

При малых плотностях тока, как показал Фольмер¹⁷, потенциал становится пропорциональным плотности тока. При этом малые отклонения какой-либо величины от единицы приблизительно пропорциональны изменениям ее логарифма. Поэтому аналогично рассуждениям, приведенным выше, можно заключить, что в случае малых плотностей тока скорость диффузии должна быть пропорциональна плотности тока.

Для исследования диффузии водорода нами был сконструирован весьма простой прибор. Катодом электролизера служила железная трубка диаметром 10—12 мм, плотно заваренная снизу. Сверху трубка была соединена с U-образной градуированной бюреткой и заполнена водой. По изменению уровня воды в бюретке можно было следить за количеством диффундирующего внутрь трубки водорода. Вокруг трубки в растворе были расположены графитовые аноды. Опыты были проведены при температуре 20° и плотности катодного тока, равной 0,020 А/см². Скорость диффузии выражалась в мл газа, диффундирующего в течение 1 секунды через поверхность в 1 мм² при толщине стенки в 1 мм.

Результаты приведены в табл. 4.

ТАБЛИЦА 4

Диффузия водорода сквозь сталь при 20°

Аноды — графит; $i = 0,02$ А/см²

Раствор	D см ³ /сек·мм ² ·мм
2 н. серная кислота	$0,3-0,6 \cdot 10^{-7}$
2 н. соляная кислота	$0,1-0,15 \cdot 10^{-7}$
2 н. азотная кислота	0
2 н. H ₂ SO ₄ + 0,1—0,5% гипосульфита или гидросульфита	$2,0-3,0 \cdot 10^{-7}$
2 н. HCl + 0,1—0,5% гипосульфита или гидросульфита	$2,0-2,5 \cdot 10^{-7}$

В случае серной кислоты диффузия оказывается более интенсивной, чем в случае соляной кислоты. Азотная кислота вообще не показывает никакой диффузии водорода. Прибавка к раствору небольших количеств сернистых соединений вызывает резкое усиление диффузии.

Кремнистые соединения оказывают примерно такое же влияние. Достаточно, например, воспользоваться анодами из ферросилиция с содержанием 14—15% кремния, и медленное разрушение этих анодов в процессе электролиза уже оказывается достаточным для ускорения процесса диффузии. Это видно из сопоставления данных табл. 4 с данными табл. 5.

ТАБЛИЦА 5

Диффузия водорода сквозь сталь при 20°

Аноды — ферросилиций; $i = 0,02 \text{ А/см}^2$

Раствор	$D \text{ см}^2/\text{сек} \cdot \text{мм}^2 \cdot \text{мм}$
2 н. серная кислота	1,1—1,8 · 10 ⁻⁷
2 н. азотная кислота	
10% раствор K ₂ SO ₄	
2 н. H ₂ SO ₄ + 0,1—0,5% гипосульфита или гидросульфита	2,5—3,5 · 10 ⁻⁷

Азотная кислота и в этом случае не показывает никакой диффузии. Любопытно отметить, что в отношении коррозии азотная кислота оказывается наиболее агрессивной, за ней следует соляная и затем уже серная кислота.

В отношении же диффузии катодного водорода эти кислоты располагаются как раз в обратном порядке.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

При растворении активного металла в кислоте, в случае, если диффузионные явления не играют существенной роли, скорость растворения, как правило, определяется скоростью катодного выделения водорода. Влияние концентрации кислоты и посторонних солей на константу скорости растворения в этом случае определяется введенным Бренстедом фактором кинетической активности $F = f_H/f_x$. Здесь f_H — коэффициент активности водородных ионов в растворе и f_x — коэффициент активности водородных ионов в состоянии активного комплекса на поверхности металла.

Мы не располагаем способами непосредственного определения коэффициента активности отдельного сорта ионов в растворе; поэтому вместо коэффициента активности водородных ионов придется пользоваться средним ионным коэффициентом активности кислоты.

Если выразить скорость растворения железа как функцию активности кислоты, то, согласно рис. 2, и для соляной и для серной кислоты имеет место приблизительно линейная зависимость. Для серной кислоты зависимость становится линейной при активности выше единицы.

Азотная кислота также показывает линейную зависимость, однако, вопрос об азотной кислоте стоит несколько особняком, ввиду диффузионного характера процесса растворения.

Замена концентрации кислоты ее активностью упрощает таким образом интерпретацию результатов коррозионных испытаний.

Нам остается еще неизвестной величина f_x и ее изменения. Здесь может оказаться существенным ряд факторов и, повидимому, в первую очередь специфическая адсорбция анионов.

Несомненно, для правильного понимания кинетики растворения железа в кислотах необходимы подробные исследования поведения водорода, адсорбированного на поверхности железного электрода. Эти исследования могли бы также пролить свет на изменения величины f_x .

Пока весьма любопытно отметить, что скорость диффузии электролитического водорода сквозь сталь при переходе от одной кислоты к другой падает по мере того, как коррозионная активность кислоты возрастает.

Линейная зависимость между скоростью диффузии и плотностью тока при малых плотностях и линейная зависимость между скоростью диффузии и корнем квадратным из плотности тока при средних плотностях, как мы указали выше, связаны с различными законами для перенапряжения водорода для этих двух крайних случаев. Различие же этих законов обычно связывается с обратной реакцией ионизации атомов водорода, так как скорость этой реакции оказывается существенной при малых плотностях тока и может практически не приниматься во внимание при средних плотностях.

Общую же зависимость между плотностью тока и перенапряжением с учетом как прямой, так и обратной реакции можно выразить посредством уравнения:

$$i = i_0 \left(e^{\frac{F\Delta\varphi}{2RT}} - e^{-\frac{F\Delta\varphi}{2RT}} \right),$$

где i_0 — равновесный ток обмена и $\Delta\varphi$ — смещение потенциала против равновесного. Первая величина в скобках относится к прямой и вторая к обратной реакции.

Выражение в скобках можно также представить несколько другим способом, написав:

$$i = 2i_0 \sin \text{hyp} \left(\frac{F\Delta\varphi}{2RT} \right).$$

Отсюда непосредственно следует:

$$\Delta\varphi = \frac{2RT}{F} \text{arc sin hyp} \left(\frac{i}{2i_0} \right),$$

что и является общим выражением для перенапряжения при любых плотностях тока.

Пользуясь выражением для обратных гиперболических функций, можно это уравнение представить также в следующем виде:

$$\Delta\varphi = \frac{2RT}{F} \ln \left(\frac{i}{2i_0} + \sqrt{1 + \frac{i^2}{4i_0^2}} \right)$$

или, переходя к десятичным логарифмам, при комнатной температуре:

$$\Delta\varphi = 0,116 \lg \left(\frac{i}{2i_0} + \sqrt{1 + \frac{i^2}{4i_0^2}} \right).$$

Представим себе теперь общий случай растворения металла с выделением водорода. Пусть в растворе присутствуют в каких-то количествах как ионы водорода, так и ионы данного металла. Предположим также для упрощения дальнейших выводов, что данный металл одновалентен.

Введем следующие обозначения:

φ — потенциал растворения металла,

φ_0^m — равновесный потенциал металла в растворе его ионов данной концентрации,

φ_0^H — равновесный водородный потенциал в растворе водородных ионов данной концентрации,

i_m^m — равновесный ток обмена ионов металла при потенциале φ_0^m ,

i_0^H — равновесный ток обмена на водородном электроде при потенциале φ_0^H ,

i_m — суммарный ток ионов металла при потенциале φ ,

i_H — суммарный водородный ток при потенциале φ ,

$$K = \frac{i_0^m}{i_0^H},$$

$$i_m = -i_H.$$

На основании всего сказанного выше можно составить следующие два уравнения:

$$i_H = 2i_0^H \sin \operatorname{hyp} \left(\frac{\varphi F}{2RT} - \frac{\varphi_0^H F}{2RT} \right);$$

$$i_m = 2i_0^m \sin \operatorname{hyp} \left(\frac{\varphi F}{2RT} - \frac{\varphi_0^m F}{2RT} \right).$$

Из этих двух уравнений можно найти потенциал растворения металла φ .

Для этого следует воспользоваться формулами сложения и вычитания аргументов гиперболических функций. Произведя все необходимые вычисления, найдем:

$$\operatorname{tg} \operatorname{hyp} \frac{\varphi F}{2RT} = \frac{\sin \operatorname{hyp} \frac{\varphi_0^H F}{2RT} + K \sin \operatorname{hyp} \frac{\varphi_0^m F}{2RT}}{\cos \operatorname{hyp} \frac{\varphi_0^H F}{2RT} + K \cos \operatorname{hyp} \frac{\varphi_0^m F}{2RT}}.$$

Это уравнение дает возможность определить потенциал растворения металла с выделением водорода в общем виде на основании равновесных значений потенциалов данного металла и водородного. Оно справедливо при некоторой конечной концентрации ионов данного металла в растворе. Следует упомянуть, что аналогичное выражение вывели впервые Бенневич и Нейман¹⁸ для случая смешанного кислородо-водородного платинового электрода.

К сожалению, при переходе от одновалентного металла, например, к двувалентному, настоящее выражение должно получиться более громоздким.

ВЫВОДЫ

1. Исследована скорость растворения железа в соляной, серной и азотной кислотах при концентрациях от 1 до 10 н. Скорость растворения в азотной кислоте сравнительно весьма велика по отношению к скорости растворения в соляной и серной кислотах.

2. Если выразить скорость растворения в виде функции активности кислоты, то при активности выше единицы (если ее выразить в единицах молярности) зависимость для всех трех кислот получается приблизительно линейная.

3. Диффузия катодно-выделяющегося водорода в серной кислоте более интенсивна, чем в соляной, а в случае азотной кислоты вовсе не наблюдается.

4. Потенциал растворяющегося с выделением водорода металла в общем случае может быть вычислен из равновесных потенциалов данного металла и водородного электрода.

ACTION OF MINERAL ACIDS ON IRON

A. I. Krassilshikov

Summary

1. The rate of solution of iron in hydrochloric, sulphuric and nitric acids at concentrations from 1 to 10 n. The rate of solution in nitric acid is comparatively small compared with the rates of solution in hydrochloric and sulphuric acids.

2. In the rate of solution is expressed as a function of the activity of the acid, when the activity is above unity (expressed in units of molarity) the relation binding all the three acids is nearly linear.

3. The diffusion of the hydrogen evolved on the cathode is more intense in sulphuric acid compared with hydrochloric acid and is not observed at all in the case of nitric acid.

4. The potential of the metal dissolved with evolution of hydrogen in a general case can be computed from the equilibrium potentials of the given metal and of the hydrogen electrode.

ЛИТЕРАТУРА

1. J. T. Conroy. *J. Soc. Chem. Ind.*, 20, 316 (1901). — 2. G. H. Damon. *Ind. Eng. Chem.*, 33, 67 (1941). — 3. S. Ram. *J. Soc. Chem. Ind.*, 54, 107 (1935). — 4. М. А. Оронская. Уч. зап. ЛГУ, сер. хим. наук, 5, 54, 235 (1940). — 5. A. Sieverts u. P. Lueg. *Z. anorg. allg. Chem.*, 126, 193 (1923). — 6. Голомбик, Левина и Петина. *ЖФХ*, 13, 425 (1939). — 7. R. S. Lillie. *J. Gen. Physiol.*, 7, 473 (1925). — 8. M. Karschulin. *Z. Elektrochem.*, 43, 588 (1937). — 9. K. F. Bonhoeffer. *Z. Elektrochem.*, 47, 147 (1941). — 10. Bates u. Kirschmann. *J. Am. Soc.*, 41, 1991 (1919). — 11. Randall u. Young. *J. Am. Soc.*, 50, 989 (1928). — 12. J. Hamer. *J. Am. Soc.*, 57, 9 (1935). — 13. F. Hartman u. R. Rosenfeld. *Z. phys. Chem.*, A 164, 377 (1933). — 14. И. Д. Нефедова и А. И. Красильщиков. Тр. II конференции по коррозии металлов, 1, 229, (1940) — 15. M. Bodenstein. *Z. Elektrochem.*, 28, 517 (1922). — 16. Borelius u. Lindblom. *Ann. Phys.*, 28, 201 (1927). — 17. T. Erdey-Gruz u. M. Volmer. *Z. phys. Chem.*, A 157, 165 (1931); M. Volmer u. H. Wicke. *Z. phys. Chem.*, A 172, 429 (1935); см. также Hockstra. *Rec. Trav. Chim.*, 50, 339 (1931). — 18. K. Bennewitz u. Neumann. *Z. phys. Chem.*, A 164, 277 (1933).

Поступило в Редакцию

25 мая 1943 г.