

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

С. А. БАЛЕЗИН и А. Г. ТУЛАЕВА

**О СКОРОСТИ РАСТВОРЕНИЯ СТАЛИ В СЕРНОЙ КИСЛОТЕ  
В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ДАВЛЕНИЯ**

*(Представлено академиком А. В. Топчевым 6 III 1951)*

Скорость растворения стали в водных растворах минеральных кислот в значительной степени зависит от давления газа над кислотой.

Так, Уоттс и Уипл<sup>(1)</sup> нашли, что скорость растворения железа в 1 *N* растворе серной кислоты уменьшается с уменьшением давления. При давлении в 28 мм рт. ст. скорость растворения железа приблизительно в 2 раза меньше, чем при нормальном давлении.

Ф. Спеллер<sup>(2)</sup> объясняет это явление тем, что при пониженном давлении количество растворенного кислорода уменьшается, вследствие чего уменьшается и скорость растворения. Однако И. Я. Клинов и Е. Пиливер<sup>(3)</sup> полностью опровергли это объяснение, так как в их опытах влияние кислорода было исключено тем, что они производили исследование в атмосфере азота. В атмосфере азота ими было также обнаружено, что растворение замедляется с понижением давления. Причины замедления растворения железа при уменьшенном давлении остались невыясненными.

Мы поставили перед собой задачу исследовать влияние давления на скорость растворения стали в кислоте в присутствии замедлителей и стимуляторов и установить причины этого влияния.

Для изучения влияния давления на скорость растворения стали в серной кислоте нами был применен весовой метод. Образцы стали зачищались тонкой наждачной бумагой, обезжиривались эфиром, взвешивались и затем погружались в 5 *N* раствор серной кислоты. Давления изменялись в пределах от 15 до 760 мм рт. ст. Температура при испытаниях поддерживалась 20°. Продолжительность испытания составляла 4 часа. После испытаний образцы промывались водой, спиртом и эфиром и снова взвешивались. Потери в весе пересчитывались в г/м<sup>2</sup>·час.

При исследовании растворения стали под вакуумом мы сначала наблюдали разброс значений потерь в весе пластинок. Специально поставленные опыты показали, что причиной разброса является небольшая, часто неуловимая разница в обработке поверхности пластинок. Учитывая это обстоятельство, мы стремились обрабатывать пластинки в максимально одинаковых условиях. Кроме того, каждый опыт был повторен в среднем 22 раза.

В качестве замедлителей применялись: формальдегид (химически чистый) в концентрациях 50 и 500 ммол на 1 л раствора и тиодигликоль (химически чистый) в концентрации 2 ммол на 1 л раствора. В качестве стимулятора был использован паранитроанилин в концентрации 5 ммол на 1 л раствора. Серная кислота применялась химически

чистая. Исследованию подвергалась сталь с содержанием 0,18% углерода.

Результаты исследования скорости растворения стали в серной кислоте, как в чистой, так и в присутствии замедлителей и стимулятора, приведены на рис. 1.

Из приведенных данных видно, что скорость растворения стали в 5 N серной кислоте при 15 мм рт. ст. почти в 2 раза меньше, чем при нормальном давлении. В 5 N кислоте количество растворенного кислорода очень мало и его роль в растворении стали крайне ничтожна. В присутствии стимулятора при понижении давления скорость растворения уменьшается на  $1/3$ .

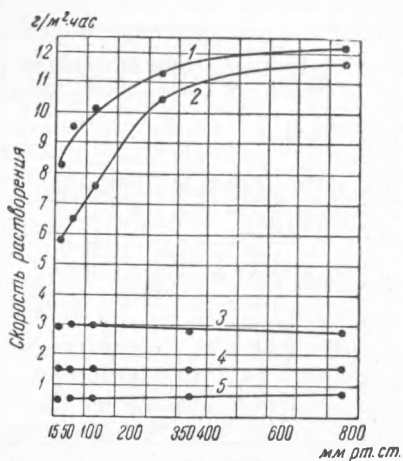


Рис. 1. Скорость растворения стали в зависимости от давления в присутствии различных присадок. 1—паранитроанилин, 2—кислота без присадки, 3—формальдегид 500 ммол/л, 4—формальдегид 50 ммол/л, 5—тиодигликоль

Например, при давлении 15 мм каждый образующийся пузырек содержит примерно в 50 раз меньше водорода, чем при нормальном давлении, т. е. одно и то же количество газа дает, примерно в 50 раз больше пузырьков водорода. Действительно, при наблюдении за процессом растворения стали при 15 мм давления создается обманчивое впечатление крайне бурного выделения водорода (раствор „кипит“).

При пониженном давлении в присутствии тиодигликоля скорость растворения стали почти не уменьшается, так как водород при этом почти не выделяется.

Эффект замедления, следовательно, возрастает с повышением давления, как это видно из рис. 2.

На рис. 2 на оси ординат отложен коэффициент замедления  $\gamma$

$$\gamma = p_0/p,$$

где  $p_0$  и  $p$  — соответственно, скорость растворения стали в чистой кислоте и в присутствии замедлителей.

В противоположность этому стимулирующее действие паранитроанилина уменьшается с повышением давления, как это показано на

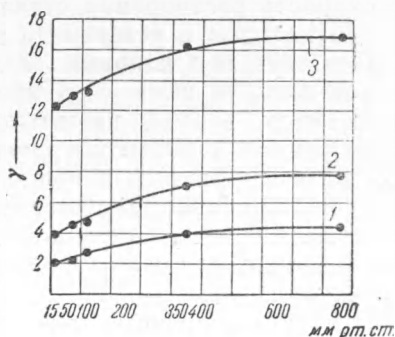


Рис. 2. Изменение коэффициента замедления в зависимости от давления. 1—формальдегид 500 ммол/л, 2—формальдегид 50 ммол/л, 3—тиодигликоль

рис. 3. На рис. 3 на оси ординат отложен коэффициент ускорения  $\delta$

$$\delta = p_1/p_0,$$

где  $p_1$  — скорость растворения стали в присутствии стимулятора.

Это явление совершенно понятно, так как задержка образования пузырьков водорода при понижении давления связана с перенапряжением водорода (4).

Из рис. 1 видно, что давление практически не влияет на скорость растворения стали в присутствии формальдегида. Это явление объясняется тем, что формальдегид действует одновременно и как замедлитель и как стимулятор (5).

Пониженное давление должно было бы несколько замедлить растворение стали в присутствии формальдегида как замедлителя. С другой стороны, стимулирующее действие формальдегида, возрастающее при пониженном давлении, должно было несколько ускорять растворение стали. В результате действия этих прямо противоположных факторов скорость растворения стали в присутствии формальдегида практически не изменяется при понижении давления.

Так как в этих условиях стадия образования пузырьков играет известную роль, то естественно, конечно, ожидать, что состояние поверхности металла будет сильно влиять на скорость образования пузырьков водорода. Неуловимые различия в обработке поверхности металла должны, следовательно, изменять в условиях пониженного давления скорость растворения стали.

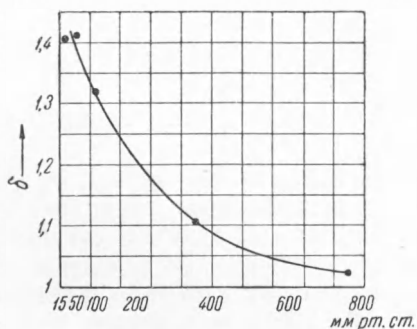


Рис. 3. Изменение коэффициента ускорения в зависимости от давления. Стимулятор — паранитроанилин

Поступило  
16 I 1951

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> O. P. Watts and N. D. Whipple, *Trans. Am. Electrochem. Soc.*, **22**, 257 (1917).  
<sup>2</sup> Ф. Спеллер, *Коррозия железа, ее причины и предупреждение*, 1936, стр. 116.  
<sup>3</sup> И. Я. Клинов и Е. Пиливер, *Тр. Московск. ин-та хим. машиностр.*, **7**, 10 (1939).  
<sup>4</sup> J. Tafel, *Zs. phys. Chem.*, **34**, 187 (1900).  
<sup>5</sup> С. А. Балезин и С. К. Новиков, *Уч. зап. МГПИ им. В. И. Ленина*, **64**, № 4 (1951).