

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«Кузбасский государственный технический университет
имени Т. Ф. Горбачева»

Кафедра энергоресурсосберегающих процессов
в химической и нефтегазовой технологиях

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА КИСЛОТНУЮ КОРРОЗИЮ МЕТАЛЛОВ

Методические указания к лабораторной работе № 5
по дисциплине «Защита металлов от коррозии»
для обучающихся направления подготовки бакалавров
18.03.02 «Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической
технологии, нефтехимии и биотехнологии»
дневной и заочной формы обучения

Рекомендовано учебно-методической комиссией
направления подготовки бакалавров
18.03.02 «Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химиче-
ской технологии, нефтехимии и биотехнологии»
и в качестве электронного издания
для выполнения лабораторной работы

Кемерово 2023

Рецензент:

Михайлов Г. С. – доцент кафедры энергоресурсосберегающих процессов в химической и нефтегазовой технологиях.

Старикова Елена Юрьевна.

Влияние температуры на кислотную коррозию металлов : методические указания к лабораторной работе № 5 по дисциплине “Защита металлов от коррозии” для обучающихся направления подготовки бакалавров 18.03.02 “Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии”, очной и заочной форм обучения / Е. Ю. Старикова. – Электрон. дан. – Кемерово : Кузбасский государственный технический университет имени Т. Ф. Горбачева, 2023. – Систем. Требования: Pentium III; ОЗУ 8 Мб; Windows 07; мышь. – Загл. с экрана.

Составлены с целью оказания методической помощи при выполнении лабораторной работы по дисциплине “Защита металлов от коррозии”. Содержат теоретические положения, методику выполнения работы и контрольные вопросы. Приведен список литературы.

© Кузбасский государственный
технический университет
имени Т. Ф. Горбачева, 2023
© Старикова Е. Ю.,
составление, 2023

1. Цель работы

Целью работы является экспериментальное определение зависимости скорости коррозии металлов в минеральных кислотах от температуры.

2. Теоретические положения

Температура оказывает в большинстве случаев значительное влияние на скорость электрохимической коррозии металлов, так как изменяет скорость диффузии, перенапряжение электродных процессов, степень анодной пассивности, растворимость деполяризатора (например, кислорода) и вторичных продуктов коррозии. С повышением температуры скорость коррозии обычно возрастает, причем температурная зависимость скорости коррозии, как правило, имеет экспоненциальный характер, как, например, при растворении металлов в неокислительных минеральных кислотах. Скорость коррозии возрастает вследствие уменьшения перенапряжения водорода.

Зависимость скорости коррозии металлов в минеральных кислотах от температуры может быть выражена экспоненциальным законом Аррениуса

$$K_{m-} = Ae^{-E/RT}, \quad (1)$$

где K_{m-} – весовой показатель скорости коррозии, г/(м²·ч); A – пред-

экспоненциальный множитель, равный K_{m-} при $1/T = 0$; E – эф-

фективная энергия активации процесса, Дж/моль; $R = 8,32$ Дж/(моль·К) – газовая постоянная; T – абсолютная температура, К.

Уравнение (1) в координатах $\lg K_{m-} - 1/T$ преобразуется в уравнение прямой

$$\lg K_{m-} = \lg A - \frac{E}{2,3RT}. \quad (2)$$

Зависимость (2) используется для графического или графоаналитического нахождения значений K_{m-} в определенном интерва-

ле температур. Из опытных данных можно определить предэкспоненциальный множитель A и энергия активации E

$$\lg A = \lg K_m - \text{при } 1/T = 0; \frac{E}{2,3R} = \operatorname{tg} \beta,$$

где β – угол, образуемый прямой $\lg K_m = f(1/T)$ с отрицательным направлением к оси $1/T$.

Зная эффективную энергию активации процесса растворения металла, можно приближенно судить о лимитирующей стадии, определяющей результирующую скорость данного коррозионного процесса. При концентрационной поляризации значение эффективной энергии активации E разбавленных водных растворов многих веществ составляет примерно $12 \div 20$ кДж/моль, а аномально подвижных водородных ионов – $4 \div 12$ кДж/г-ион.

При электрохимической поляризации, в частности при перенапряжении водорода, эффективная энергия активации E составляет $36 \div 80$ кДж/г-ион, что значительно больше, чем при концентрационной поляризации.

При коррозии металлов с кислородной деполяризацией, когда скорость коррозии контролируется диффузией кислорода, наблюдается более сложная температурная зависимость. Действуют новые факторы, в частности с увеличением температуры уменьшается растворимость кислорода, увеличивается скорость его диффузии, возрастает конвекция и др.). Следовательно, при коррозии металла, скорость которой определяется, в частности, растворимостью кислорода, последняя с ростом температуры уменьшается и может иметь место обратная температурная зависимость – коррозия с повышением температуры может уменьшаться. Если лимитирующим фактором является ионизация кислорода, то повышение температуры увеличивает скорость коррозии за счет уменьшения перенапряжения ионизации кислорода.

Уменьшение скорости коррозии вследствие понижения концентрации кислорода в растворе особенно характерно для коррозии железа в воде в открытой системе. Вода в открытой системе при комнатной температуре содержит в 1 л около 6 см^3 растворенного кислорода, а при температуре около 100°C растворимость кислорода в воде, находящейся в этой системе, практически падает до нуля. Вследствие этого скорость коррозии железа в воде изменяется при повы-

шении температуры различно, в зависимости от того, открыта или закрыта система.

В закрытых системах с увеличением температуры скорость коррозии возрастает за счет ускорения диффузии кислорода и снижения перенапряжения ионизации кислорода. В открытых системах с увеличением температуры до $70\div 80\text{ }^{\circ}\text{C}$ скорость коррозии увеличивается. При дальнейшем повышении температуры растворимость кислорода значительно снижается и скорость коррозии железа уменьшается.

Повышение температуры влечет за собой также возможность возникновения термогальванических пар вследствие разности температур в отдельных зонах аппарата. Между отдельными участками поверхности нагрева с различными температурами может возникать ЭДС, достаточная для частичного электролиза воды с выделением кислорода. Более нагретая зона, как правило, становится анодом, менее нагретая – катодом. Такие термогальванические элементы могут возникать и в условиях эксплуатации химической и теплообменной аппаратуры.

В ряде случаев влияние температуры на скорость электрохимической коррозии металла обусловлено изменением свойств оксидной пленки. Так, при коррозии цинка в дистиллированной воде скорость процесса при повышении температуры от $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ растет, достигает до максимума, а затем резко падает. Это объясняется тем, что в области температур $50\div 95\text{ }^{\circ}\text{C}$ на металле образуется зернистая, плохо пристающая к нему пленка вторичных продуктов коррозии со слабыми защитными свойствами, в то время как ниже и выше этой температурной области образуется плотная, хорошо прилегающая к металлу пленка с высокими защитными свойствами.

Вследствие сложного характера влияния температуры на протекание анодного и катодного электродных процессов может значительно измениться не только скорость коррозии, но и полярность электродов. Например, гальваническая пара Fe-Zn в горячей водопроводной воде меняет свою полярность так: потенциал цинка облагораживается и цинк становится катодом по отношению к железу, потенциал которого с повышением температуры сдвигается в отрицательную сторону.

3. Методика и порядок проведения работы

Испытывают образцы углеродистой стали в водном растворе серной кислоты при различных температурах. Концентрацию кислоты и диапазон температур задает преподаватель.

Лабораторная установка состоит из термостата 1, в который помещен химический стакан 2 (см. с. 6). В стакан наливают раствор кислоты, концентрацию которой указывает преподаватель. Включают электромотор 4 мешалки 5, а затем –электронагреватель 14.

Образцы зачищают сначала крупной, затем мелкой наждачной бумагой, промывают теплой, затем холодной водой. Штангенциркулем определяют размеры образцов с точностью до 0,1 мм. Затем обезжиривают ацетоном и высушивают на воздухе. После этого взвешивают на аналитических весах с точностью до 0,0001 г.

Когда температура кислоты, определяемая термометром 12, достигнет заданного значения, в стакан аккуратно пинцетом помещают на стеклянную подставку 3 образец 11 и закрывают воронкой 6 бюретки 7 так, чтобы воронка закрывала образец. Быстро через трубку 8 при открытом кране 9 аспиратором 10 набирают раствор кислоты в бюретку точно до ее верхнего деления и тщательно закрывают кран. Отмечают и записывают время начала опыта.

Определение количества выделившегося водорода производится в так называемых коррозиметрах, представляющих собой градуированные бюретки с воронками, позволяющие собрать выделяющийся в результате реакции водород и измерить его объем. При взаимодействии металла с раствором серной кислоты выделяются пузырьки водорода. Выделившийся водород вытесняет кислоту из бюретки. Принимается, что объем вытесненной жидкости соответствует объему выделившегося водорода.

Количество выделившегося водорода отмечают (с точностью до 0,1 см³) и записывают через каждые 5 мин в течение 1 часа. Термометром измеряют температуру раствора. По истечении 1 часа отключают от сети термостат, открывают кран 9, поднимают бюретку и осторожно с помощью пинцета вынимают образец и помещают его в дополнительный стакан с водой, а затем тщательно промывают проточной водой, просушивают в сушильном шкафу и взвешивают на аналитических весах.

Увеличивают температуру нагрева в термостате, помещают второй подготовленный образец и повторяют исследование.

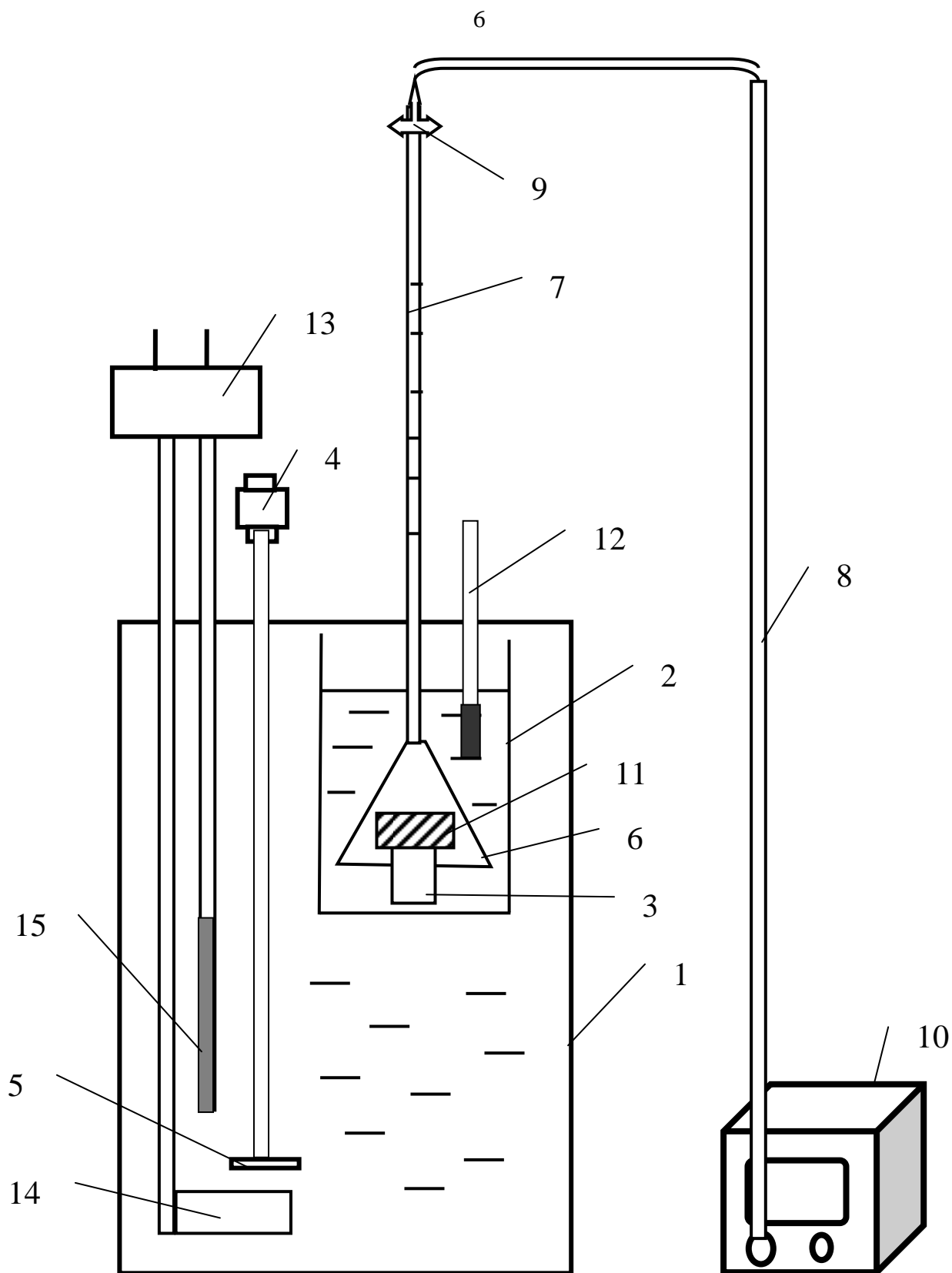


Схема лабораторной установки для исследования влияния температуры на кислотную коррозию металла: 1 – термостат; 2 – стакан; 3 – подставка; 4 – электромотор; 5 – мешалка; 6 – воронка; 7 – бюретка; 8 – трубка; 9 – кран; 10 – аспиратор; 11 – образец; 12 – термометр; 13 – электронное реле; 14 – электронагреватель; 15 – контактный термометр

По окончании эксперимента охлажденный до комнатной температуры раствор кислоты выливают в склянку с соответствующей надписью, стакан и подставку промывают водой. Результаты испытаний записывают в табл. 1. По барометру в лаборатории определяют атмосферное давление.

Таблица 1

| | Размеры образца, мм | Атмосферное давление P , мм рт. | Температура раствора, °C | Концентрация кислоты, % | Начальная масса образца, m_0 , г | Объем выделившегося водорода, V , см ³ , через время τ , мин | | | | | | | | | | Конечная масса образца, m_1 , г |
|--|---------------------|-----------------------------------|--------------------------|-------------------------|------------------------------------|---|----|----|----|----|----|----|----|----|----|-----------------------------------|
| | | | | | | 5 | 10 | 15 | 20 | 25 | 30 | 35 | 40 | 45 | 50 | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | |

4. Обработка результатов эксперимента

4.1. Весовой показатель скорости коррозии

$$K'_m = \frac{m_0 - m_1}{S\tau}, \text{ г/(м}^2 \cdot \text{ч)},$$

где m_0 – начальная масса образца, г; m_1 – конечная масса образца, г; S – площадь поверхности образца, м²; τ – время опыта, ч.

4.2. Объемный показатель скорости коррозии

$$K_{\text{об}} = \frac{273V(P - P_{\text{H}_2\text{O}})}{760TS\tau}, \text{ см}^3/(\text{см}^2 \cdot \text{ч)},$$

где V – объем водорода, выделившегося за время испытаний, см³; T – температура раствора, К; P – атмосферное давление, мм рт. ст.; $P_{\text{H}_2\text{O}}$ – давление насыщенного водяного пара, мм рт. ст., при температуре T , К; S – площадь поверхности образца, см².

Результаты обработки эксперимента сводят в табл.2.

4.3. Строят **графики кинетики** коррозии для всех образцов на одной диаграмме, откладывая на оси ординат приведенный объем выделившегося водорода $V' = \frac{V}{S}$, $\text{см}^3/\text{см}^2$, а по оси абсцисс – время τ , мин.

4.4. Строят **график** зависимости $\lg K_{m-} = f(1/T)$ на основании данных табл. 3. Из графика находят значения эффективной энергии активации процесса E , а по уравнению (1) рассчитывают предэкспоненциальный множитель A . Записывают эмпирическое уравнение, используя найденные значения E и среднее арифметическое значение A .

Таблица 2

| Температура раствора, °C | Давление насыщенного водяного пара, мм рт. ст., | Поверхность образца, S , см^2 | Приведенный объем выделившегося водорода, V' , $\text{см}^3/\text{см}^2$, через время τ , мин | | | | | | | | | | | Объёмный показатель скорости коррозии $K_{\text{Об}}$, $\text{см}^3/(\text{см}^2 \cdot \text{ч})$ |
|--------------------------|---|--|---|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|--|
| | | | 5 | 10 | 15 | 20 | 25 | 30 | 35 | 40 | 45 | 50 | 60 | |
| | | | | | | | | | | | | | | |

Таблица 3

| Температура раствора, °C | $\frac{1}{T}$, K^{-1} | Весовой показатель K_{m-} , $\text{г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$ | $\lg K_{m-}$ | $\text{tg} \beta$ | Энергия активации E , Дж/моль | $\lg A$ | Предэкспоненциальный множитель, A | K'_{m-} , $\text{г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$ |
|--------------------------|---------------------------------|--|--------------|-------------------|---------------------------------|---------|-------------------------------------|--|
| | | | | | | | | |

4.5. Проверяют адекватность полученной эмпирической температурной зависимости скорости коррозии металла в растворе кислоты: рассчитывают по полученной эмпирической формуле значение весового показателя скорости коррозии K'_m – для всех температур и сравнивают с опытными значениями.

4.6. Делают **выводы** по работе, кратко суммируя результаты опытов.

4.7. Анализируют графики кинетики коррозии и резюмируют об изменении скорости коррозии в течение времени эксперимента.

4.8. Приводят полученное эмпирическое уравнение температурной зависимости скорости коррозии металла в растворе кислоты и на основании значения E делают заключение о природе стадии, контролирующей скорость процесса.

5. Техника безопасности

5.1. Выполнять данную лабораторную работу необходимо в халате. Нельзя класть личные вещи, методическую литературу на лабораторный стол.

5.2. При переливании раствора серной кислоты из сосуда в сосуд необходимо пользоваться воронками, защитными очками и перчатками. Воронки, подставки, химические стаканы по окончании работы тщательно вымыть водопроводной водой из-под крана.

5.3. Жидкость, пролитую на стол или на пол, немедленно удалить сухой тряпкой, а затем тряпкой, смоченной в воде, защитив руки резиновыми перчатками.

Контрольные вопросы

1. В чем заключается гравиметрический и волюметрический методы определения скорости коррозии?

2. Как определить весовой и объемный показатель скорости коррозии? Каковы их размерности?

3. Факторы, вызывающие изменение скорости электрохимической коррозии металлов при изменении температуры.

4. Сформулируйте закон Аррениуса применительно к коррозионному процессу и объясните его сущность.

5. Поясните механизм электрохимической коррозии металла при водородной деполяризации.

6. Графо-аналитический метод определения эффективной энергии активации и предэкспоненциального множителя в уравнении Аррениуса.

7. Влияние температуры на скорость коррозии железа в воде в открытых и закрытых системах.

8. Влияние температуры на скорость коррозии цинка в дистиллированной воде.

9. Влияние разности температур участков поверхности аппарата на скорость коррозии.

Список рекомендуемой литературы

1. Семенова, И. В. Коррозия и защита от коррозии / И. В. Семенова, Г. М. Флорианович, А. В. Хорошилов. – 2-е изд. – М. : Физматлит, 2010. – 376 с. <http://www.biblioclub.ru/book/68857/>

2. Жук, Н. П. Курс теории коррозии и защиты металлов / Н. П. Жук. – М. : Metallurgia, 2006. – 472 с.

3. Томашов, Н. Д. Теория коррозии и коррозионностойкие конструкционные сплавы / Н. Д. Томашов. – М. : Metallurgia, 1986. – 358 с.