

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Д. И. ЗМИРЛИС

**КИНЕТИКА СМАЧИВАНИЯ И ЛИНЕЙНАЯ КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ  
В ПОЛИФАЗНЫХ СИСТЕМАХ МЕТАЛЛ—ЖИДКОСТЬ—ЖИДКОСТЬ,  
МЕТАЛЛ—ЖИДКОСТЬ—ГАЗ. II**

(Представлено академиком В. А. Кистяковским 16 II 1937)

В сообщении первом <sup>(1)</sup> нами показано, что изменения краевого угла избирательного смачивания металлов при растекании капли воды или водного раствора электролита по их поверхности, предварительно погруженной в бензол, связаны с гидрофилизацией поверхности металла накапливающимися на ней вблизи периметра смачивания продуктами коррозии. Показано таким образом, что кинетика краевого угла в условиях избирательного смачивания металлов может служить чувствительным и притом количественным критерием изменения природы их поверхности в процессе коррозии.

Настоящая работа, как и последующие, имеет своей целью исследовать особенности коррозионного процесса в трехфазных системах: металл—жидкость—жидкость, металл—жидкость—газ.

Коррозия металлов на поверхности раздела фаз характеризуется целым рядом интереснейших особенностей, познание которых могло бы пролить много света на общий механизм развития коррозионного процесса.

Проблема коррозии железа при полифазном контакте, получившая свое оригинальное развитие в работах акад. В. А. Кистяковского <sup>(2)</sup> и в особенности в его классификации процессов коррозии железа, в настоящее время успешно разрабатывается его школой. По затронутому вопросу помимо весьма интересных работ акад. В. А. Кистяковского <sup>(3)</sup> некоторый интерес представляют работы А. Wood, I. Sheely и А. Trusty <sup>(4)</sup> по изучению меди в системе вода—лигроин, в присутствии сернистых соединений работы I. D. Bengough и L. Whitby <sup>(5)</sup>, а также работы Эванса <sup>(6)</sup> по изучению коррозии железа под каплей электролита при контакте с воздухом (железо—3% водный раствор NaCl—воздух). Однако большинство указанных авторов при трактовке результатов своего экспериментального материала прошло мимо проблемы полифазности, и поэтому они не могли подняться до каких бы то ни было теоретических обобщений. Эванс например трактует свой экспериментальный материал с точки зрения теории дифференциальной аэрации. Однако эта теория, если даже стать на точку зрения Эванса, верна только в узких пределах концентрации водородных ионов, где фактор аэрации наряду с другими факторами оказывает некоторое влияние на коррозионный процесс.

Однако в таких случаях, как раздвигание границ в кислую (рН =3—2) либо щелочную сторону (рН =9—10), фактор аэрации теряет в сильной мере свое значение, а вместе с ним и теория дифференциальной аэрации, которая на нем базируется. Критический анализ всей литературы вопроса не дает достаточных данных для окончательного суждения о механизме коррозии.

В своей работе при изучении коррозии металлов в условиях контакта их с линией раздела двух фаз: водный раствор электролита—неполярная органическая жидкость, я пользовался методикой, описанной нами в сообщении первом (1). Эта методика, как нами было показано, дает принципиальную возможность количественно регистрировать кинетику процесса коррозии по изменению краевого угла избирательного смачивания. При измерении же краевого угла в условиях металл—жидкость—газ эта методика была мною некоторым образом видоизменена\*, а именно: в плоско-параллельную кювету наливают до одной трети ее объема воды или водного раствора соответствующего электролита. Далее испытуемый металл помещают на платиновый держатель, который находится в кювете над жидкостью. На поверхность металла наносят каплю «агрессора» и тщательно закрывают кювету шлифованными стеклами. Таким образом получают равновесные системы: металл—жидкость—газ (воздух). Каплю, как обычно, проектируют на экран, фотографируют и измеряют краевые углы смачивания на фото. По приведенным выше методикам была изучена кинетика процесса коррозии в следующих системах: Cu—вода—бензол, Cu—3% водный раствор NaCl—бензол, Cu—3% водный раствор NaCl—воздух, Fe—вода—воздух, Fe—3% водный раствор NaCl—воздух, Fe—водный раствор HCl  $n/1$ —бензол, Fe—водный раствор HCl  $n/1$ —воздух (железо Армко, медь красная химически чистая).

Результаты измерений кинетики смачивания приведены в таблице, где  $\theta_{12}$  есть краевой угол смачивания,  $B_{12} = \cos \theta_{12}$ . В результате приведенных в данной работе опытов, а также на основании материалов моего первого сообщения выяснилось, что процесс коррозии металлов при разных

$$B_{12} = \cos \theta_{12}$$

Время в ми- нутах	Cu — во- да — бен- зол		Cu — 3% водный раствор NaCl — бензол		Cu — 3% водный раствор NaCl — воздух		Fe — во- да — воз- дух		Fe — 3% водный раствор NaCl — воздух		Fe — вод- ный рас- твор HCl $n/1$ — бен- зол		Fe — вод- ный рас- твор HCl $n/1$ — воз- дух	
	$\theta_{12}$	$B_{12}$	$\theta_{12}$	$B_{12}$	$\theta_{12}$	$B_{12}$	$\theta_{12}$	$B_{12}$	$\theta_{12}$	$B_{12}$	$\theta_{12}$	$B_{12}$	$\theta_{12}$	$B_{12}$
0	128	-0.616	124	-0.559	93	-0.052	70	+0.342	66	+0.407	111	-0.358	33	+0.839
1	—	—	117	-0.454	93	-0.052	68	+0.374	53	+0.602	55	+0.573	24	+0.913
3	121	-0.515	104	-0.242	93	-0.052	64	+0.438	31	+0.857	54	+0.588	23	+0.920
5	117	-0.453	90	0.000	93	-0.052	60	+0.500	30	+0.866	54	+0.588	21	+0.935
9	106	-0.275	75	+0.259	90	0.000	58	+0.530	29	+0.875	51	+0.629	20	+0.940
17	106	-0.275	62	+0.469	90	0.000	57	+0.545	29	+0.875	51	+0.629	20	+0.940
34	106	-0.275	59	+0.515	86	+0.069	55	+0.573	29	+0.875	49	+0.642	20	+0.940
64	100	-0.174	54	+0.588	72	+0.309	54	+0.588	27	+0.891	46	+0.695	16	+0.961
124	100	-0.174	52	+0.616	54	+0.588	44	+0.710	25	+0.906	40	+0.766	13	+0.971
199	100	-0.174	52	+0.616	48	+0.669	38	+0.788	22	+0.927	38	+0.788	—	—
319	98	-0.139	52	+0.616	43	+0.731	—	—	—	—	—	—	—	—
409	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
24 часа	86	+0.069	36	+0.809	21	+0.923	—	—	—	—	—	—	—	—

\* Должено на заседаниях Ученого совета Коллоидо-электрохимического института 13 марта и 3 июля 1936 г.

«агрессорах» ( $H_2O$ ,  $NaCl$ ,  $HCl$  и др.) имеет общий характер, хотя индивидуально эти опыты отличаются по скорости развития коррозионного процесса, что видно из данных приведенной таблицы, а также в зависимости от природы фильма на металле, фактора аэрации и др. При наличии в «агрессоре» защитных веществ особенно ярко выступает параллелизм между изменением краевого угла смачивания во времени и потерей металла в весе.

Если через определенный промежуток времени (от 3 до 24 час.) после начала опыта пластинку металла очистить от продуктов коррозии, а затем осторожно пошлифовать тонкой наждачной бумагой корродировавшее место, то во всех случаях выявляется строго очерченный круг (вернее эллипс) по месту соприкосновения водного раствора электролита с непolarной углеводородной жидкостью, причем характер растекания капли связан с явлением анизотропии (фиг. 1). Аналогичное явление, что особенно интересно, наблюдается также в системе металл—жидкость—воздух. Глубина пограничного поражения металлов варьирует в зависимости от характера агрессора. Когда агрессором выступает дистиллированная вода, коррозионный пограничный валик слабо выражен, в случае воздействия 3% раствора  $NaCl$  он более ясно выражен, и наконец, когда агрессором является соляная кислота или другие кислоты, пограничная коррозия носит сосредоточенный характер и отличается, как указано выше, глубиной поражения.\*



Фиг. 1. Пластинка железа «Армко» после коррозии в трехфазной системе металл—вода—бензол.

В данном случае эффект линейной коррозии наиболее ярко выражен на железе и слабо на меди. Таким образом можно с несомненностью констатировать, что процесс коррозии в условиях полифазного контакта носит линейный характер\*\*.

Открытое мною явление линейной коррозии в системах металл—жидкость—жидкость, металл—жидкость—газ справедливо для большинства металлов и имеет также большое значение для развития учения о флотации. Аналогичное явление линейной коррозии в несколько иных условиях было прослежено в системе металл—парафин—электролит автором настоящей работы совместно с Л. Г. Гиндиным и Ф. Н. Шемякиным.

В системе  $Fe$ —водный раствор  $HCl$ —бензол,  $Fe$ —водный раствор  $HCl$ —воздух выделение водорода в результате коррозии имеет место преимущественно у линии раздела фаз.

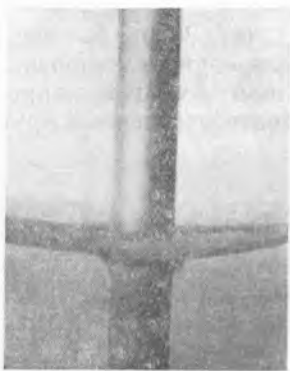
Выделяющиеся на периферии капли пузырьки водорода переносятся в центр капли и там, пробивая ее оболочку, уходят наружу.

\* При наличии в агрессоре (минеральной кислоте) поверхностноактивных веществ образуется ряд concentрических кругов, т. е. процесс коррозии носит периодический характер.

\*\* Такой же эффект наблюдался мной в бензольной фазе системы  $Fe$ —водный раствор пропионовой кислоты—бензол, что будет предметом очередного сообщения.

Аналогичное явление выделения пузырьков водорода в нескольких условиях наблюдал один из учеников школы акад. А. Н. Фрумкина Б. Кабанов<sup>(7)</sup> при изучении механизма электролитического обезжиривания металлов.

В случае же применения в качестве «агрессора» дистиллированной воды, водных растворов не пассивирующих металл нейтральных солей (например NaCl) или слабых растворов минеральных кислот (HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) процесс коррозии протекает качественно несколько иначе (так как в этих средах проявляется влияние фактора аэрации и других факторов (фиг. 2), давая в конечном итоге тот же эффект линейной коррозии, правда, в несколько менее ярко выраженной форме. Так, обр. экспериментально установлено, что граница раздела фаз (в системах металл—жидкость—жидкость, металл—жидкость—газ) является той областью, которая в основном обуславливает явление линейной коррозии. Однако механизм, обуславливающий преимущественную коррозию на границе раздела фаз, еще недостаточно ясен и является предметом нашего дальнейшего исследования.



Фиг. 2. Трехфазная система железо—3% водный раствор NaCl—бензол.

Выводы: 1. Показано экспериментально, что коррозия металлов в условиях полифазного контакта: металл—жидкость—жидкость, металл—жидкость—газ носит линейный характер.

2. Экспериментально установлено путем измерения краевого угла смачивания во времени, что процесс коррозии металлов (в частности железа) в полифазных системах металл—жидкость—жидкость, металл—жидкость—газ не обнаруживает избирательной локализации только лишь в центре, как этого следовало ожидать, исходя из теории дифференциальной аэрации, а в полном соответствии с классификацией акад. В. А. Кистяковского и изученным мною явлением линейной коррозии преимущественно у линии раздела фаз.

3. Полученный материал ставит под сомнение исключительную значимость фактора дифференциальной аэрации в развитии процесса коррозии в системах металл—жидкость—жидкость, металл—жидкость—газ.

4. Установлена принципиальная возможность количественной регистрации изменения молекулярной природы поверхности металлов во времени в равновесных системах металл—жидкость—газ путем измерения краевого угла смачивания.

В заключение выражаю благодарность акад. В. А. Кистяковскому и акад. А. Н. Фрумкину за проявленный интерес к работе и ценные замечания.

Коллоидно-электрохимический институт.

Академия Наук СССР.

Москва.

Поступило

16 II 1937.

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Д. И. Мирлис и П. А. Ребиндер, ДАН, III, № 3 (1936). <sup>2</sup> В. А. Кистяковский, Тр. Июньской сессии Академии Наук СССР (1932); Тр. Ноябрьской сессии Академии Наук СССР (1933). <sup>3</sup> В. А. Кистяковский, Сборник трудов по коррозии, изд. Госплана и НИС НКТП, стр. 7—14 (1935). <sup>4</sup> A. Wood, I. Sheely a. A. Trusty, Ind. and Eng. Chem., 17, № 8, 798 (1925). <sup>5</sup> I. D. Bengough a. L. Whitby, Journ. Roy. Aeronaut. Soc., XXXIX, № 300, 1144—1153 (1935). <sup>6</sup> U. R. Evans, The Corrosion of Metals, London, 2 ed. (1926); Journ. of the Soc. of Chem. Ind., XVIII, № 44 (1924); ZS. phys. Chem., Abt. A, 160, 194 (1932). <sup>7</sup> В. Кабанов, Kolloid. ZS., 65, Н. 1 (1933).