

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Д. И. МИРЛИС

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

(Представлено академиком В. А. Кистяковским 23 IV 1937)

В предыдущем сообщении мной (1) показано, что коррозия металлов в системах металл—жидкость—жидкость, металл—жидкость—газ носит линейный характер. Настоящая работа имеет своей целью исследование самого характера линейности в зависимости от степени дисперсности поверхности металлов и других факторов.

Объектом исследования в настоящей работе был алюминий* (Кальбаум). Для изучения влияния степени дисперсности поверхности алюминия на кинетику смачивания и линейную коррозию его в полифазных системах металл—жидкость—жидкость, металл—жидкость—газ был изготовлен ряд образцов по нашей обычной методике (2) (шлифованием бархатным напильником, создающим шероховатую поверхность), а также серия образцов с гладкой поверхностью, получающейся в результате фабричного проката.

Большой методический интерес представляет работа сотрудников школы акад. А. Н. Фрумкина, А. Городецкой и Б. Кабанова (3), по измерению краевого угла пузырька водорода на весьма гладких поверхностях твердых и жидких металлов. Примененные ими методы получения гладких поверхностей на ряде металлов представляют интерес для нас и будут использованы нами при дальнейших исследованиях по затронутому вопросу.

Оксидная пленка на алюминии, как показали наши опыты с кислотами жирного ряда и спиртами, гидрофильна. Обнажение поверхности алюминия изменяет природу ее, делая эту поверхность в известной степени гидрофобной, что затрудняет изучение сравнительного эффекта по влиянию степени дисперсности поверхности Al на смачивание и линейную коррозию его.

В целях устранения моментов, могущих затушевать изучаемый эффект, образцы алюминия с гладкой и шероховатой поверхностью помещались в сухую кварцевую трубку, через которую прогонялся на протяжении 30 мин. чистый сухой воздух со скоростью 4—5 л/м. Образцы после аэра-

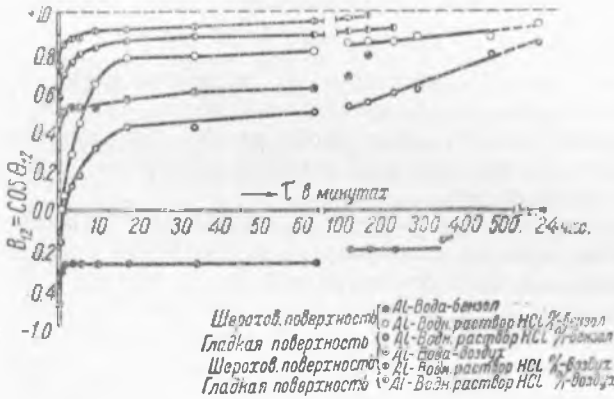
* Использованный нами в настоящей работе алюминий отличается большой чистотой по сравнению с алюминием (Кальбаум), которым мы пользовались в наших опытах в сообщении первом.

ции вторично тщательно очищались от поверхностных загрязнений весьма чистым бензолом (перегнанным над металлическим натрием, поверхностная энергия $\sigma = 35.1$), далее алюминий был исследован по описанной нами в предыдущих работах (2) методике в следующих равновесных системах:

- | | | |
|--------------------------------------|---|-------------------------|
| Al — водный раствор HCl n/1 — бензол | } | шероховатая поверхность |
| Al — вода—бензол | | |
| Al — водный раствор HCl n/1 — бензол | } | гладкая поверхность |
| Al — вода—воздух | | |
| Al — водный раствор HCl n/1 — воздух | } | шероховатая поверхность |
| Al — водный раствор HCl n/1 — воздух | | |

Результаты измерений кинетики смачивания $B_{12} = f(\tau)$ приведены в таблице (где θ_{12} есть краевой угол смачивания, $B_{12} = \cos \theta_{12}$). Если цифровые данные таблицы, характеризующие кинетику смачивания алюминия в различных условиях, изобразить графически, то особенно ярко выступает влияние степени дисперсности поверхности его* на скорость коррозионного процесса (фиг. 1).

Линейный эффект, получающийся в результате коррозии алюминия, в условиях наших опытов (Al—водный раствор HCl n/1—бензол, Al—водный раствор HCl n/1—воздух, шероховатая поверхность) имеет свои особенности, поэтому является предметом более детального разбора. По окончании опыта (даже при наличии на Al продуктов коррозии) можно заметить, что коррозия на границе раздела фаз носит питинговый характер, т. е. по месту соприкосновения металла с двумя жидкостями с различной степенью полярности



Фиг. 1.—Влияние степени дисперсности поверхности алюминия на кинетику смачивания и линейную коррозию его в полифазных системах (металл—жидкость—жидкость; металл—жидкость—газ).

ности или в условиях металл—жидкость—газ, выявляется резко очерченный пунктирной линией эллипс. Эти пунктиры ничто иное, как относительно правильно расположенные коррозионные очаги (фиг. 2).

Совсем по-иному в этих же условиях протекает процесс коррозии на относительно гладкой поверхности алюминия (фабричный прокат). В этих условиях коррозия протекает равномерно по всей площади, занимаемой каплей «агрессора», и эффект линейной коррозии почти не наблюдается**. При удалении продуктов коррозии с металла вырисовывается как бы равномерно «вырытая» площадка, имеющая форму круга. Однако глубина площадки круга при исследовании под микроскопом несколько больше по краю, чем внутри для гладкой поверхности Al, полученной шлифованием.

* Еще ярче выступает влияние степени дисперсности и окисленности поверхности на кинетику избирательного смачивания металлов на изученных мною индивидуализированных пленках цветов побежалости (Fe, Si и др.).

** Аналогичный эффект можно получить на железе, изменяя степень дисперсности его поверхности.

Итак, из данного экспериментального материала вытекает, что чем меньше степень дисперсности поверхности алюминия, соприкасающегося с двумя другими фазами, тем ярче выступает эффект линейно-избирательной коррозии на границе раздела фаз металл—жидкость—жидкость, металл—жидкость—газ и, наоборот, по мере увеличения степени дисперсности поверхности металла эффект линейно-избирательной коррозии его

Время τ	Шероховатая поверхность Al—вода—бензол		Шероховатая поверхность Al—водн. раств. HCl n/1—бензол		Гладкая поверхн. Al—водн. раств. HCl n/1—бензол		Шероховатая поверхность Al—вода—воздух		Шероховатая поверхность Al—водн. раств. HCl n/1—воздух		Гладкая поверхн. Al—водн. раств. HCl n/1—воздух	
	θ ₁₂	B ₁₂	θ ₁₂	B ₁₂	θ ₁₂	B ₁₂	θ ₁₂	B ₁₂	θ ₁	B ₁₂	θ ₁₃	B ₁₂
0	109	0.325	90	0.000	100	-0.174	61	+0.485	43	+0.731	55	+0.573
1	106	-0.276	86	+0.069	90	0.000	60	+0.500	33	+0.839	47	+0.682
3	106	-0.276	73	+0.292	83	+0.422	59	+0.515	30	+0.866	41	+0.754
5	106	-0.276	64	+0.438	80	+0.174	59	+0.515	29	+0.875	38	+0.788
9	106	-0.276	50	+0.642	72	+0.309	59	+0.515	25	+0.906	35	+0.819
17	106	-0.276	40	+0.766	65	+0.423	56	+0.559	23	+0.920	31	+0.857
34	106	-0.276	39	+0.777	65	+0.423	53	+0.602	21	+0.933	28	+0.883
61	106	-0.276	36	+0.809	60	+0.500	51	+0.629	17	+0.956	26	+0.899
124	102	-0.210	32	+0.848	58	+0.530	47	+0.682	12	+0.978	24	+0.914
184	102	-0.210	31	+0.857	57	+0.545	38	+0.788	6	+0.995	23	+0.920
240	102	-0.210	31	+0.857	53	+0.602					22	+0.927
300			29	+0.874	52	+0.616						
360	100	-0.179										
420												
480			27	+0.891		+0.799						
540	90	0.000	14	+0.961		+0.857						

Полное растекан.

уменьшается и при достаточно гладкой поверхности фактически не имеет места. Таким образом установлено, что эффект линейной коррозии находится в прямой зависимости от степени дисперсности поверхности алюминия. Этот вывод помимо большого теоретического интереса имеет большое практическое значение в деле борьбы с коррозией, если учесть, что линейная коррозия самая опасная форма локальной коррозии.

На основе наших предыдущих работ (1, 5), в настоящем исследовании в развитие работ акад. В. А. Кистяковского (4), экспериментально доказано, что линия контакта металла (Al, Fe и др.) с другими фазами служит источником образования многих коррозионных очагов (центров); на что и указывает акад. В. А. Кистяковский (4) в своей классификации процессов коррозии, выведенной им для железа. Эта классификация оказывается справедливой для большинства металлов (и не только для чистых металлов, но, как показали наши опыты, и для сплавов) и с этой точки зрения может быть расширена и дополнена. Однако при этом необходимо учитывать весьма важное влияние величины степени дисперсности поверхности металлов на эффект линейной коррозии в условиях полифазного контакта.

Исследование фактора влияния степени дисперсности поверхности на других металлах (металл—жидкость—жидкость, металл—жидкость—газ) будет предметом очередного сообщения.

Выводы. 1. Показано, что эффект линейно-избирательной коррозии алюминия в системах

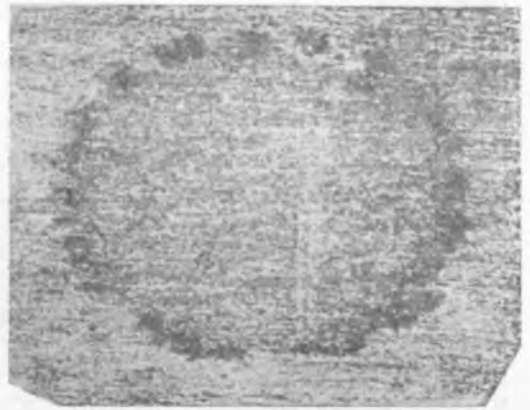
металл—жидкость—жидкость, металл—жидкость—газ находится в прямой зависимости от степени дисперсности поверхности его. Этот вывод наряду с большим теоретическим интересом имеет большое практическое значение в деле борьбы с наиболее опасным видом локальной коррозии в авиационной и других отраслях промышленности, применяющих алюминий.

2. Экспериментально установлено, что линия контакта металла с другими фазами служит источником образования многих коррозионных очагов.

3. Полученный экспериментальный материал показывает принципиальную возможность распространить классификацию процессов коррозии, выведенную акад. В. А. Кистяковским для железа, на другие металлы.

Коллоидо-электрохимический институт.
Академия Наук СССР. Москва.

Поступило
23 IV 1937.



Фиг. 2. Пластика Al (шероховатая поверхность), после коррозии в системе Al—водный раствор HCl n/1—бензол.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- 1 Д. И. Мирлис, ДАН, XIV, № 9 (1937). 2 Д. И. Мирлис и П. А. Ребиндер, ДАН, III, № 3 (1936); П. А. Ребиндер, Исследования в области физико-химии поверхностных явлений (1936). 3 А. Городецкая и Б. Кабанов, ЖФХ, IV, вып. 5 (1933). 4 Акад. В. А. Кистяковский, Труды июньской сессии Академии Наук СССР (1932); ДАН, № 184, 239 (1934). 5 Л. Г. Гиндин, Д. И. Мирлис и Ф. М. Шемякин, ЖФХ, № 1 (1937).