

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

М. К. ТИХОНОВ

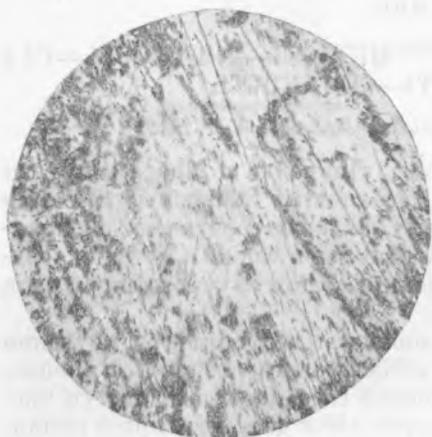
**КОРРОЗИЯ ЖЕЛЕЗА НА ГРАНИЦЕ: МЕТАЛЛ—ЖИДКОСТЬ—ГАЗ
И МЕТАЛЛ—ЖИДКОСТЬ—ЖИДКОСТЬ***(Представлено академиком В. А. Кистяковским 31 VII 1937)*

В работах В. А. Кистяковского, Эванса, Либрейха и Мааса и других ученых ускоренным методом испытания металлов на коррозию уделяется большое внимание, так как эти методы имеют большое теоретическое и практическое значение. К ускоренным методам относится также и метод капельной коррозии, механизм которого является предметом научного спора ряда ученых.

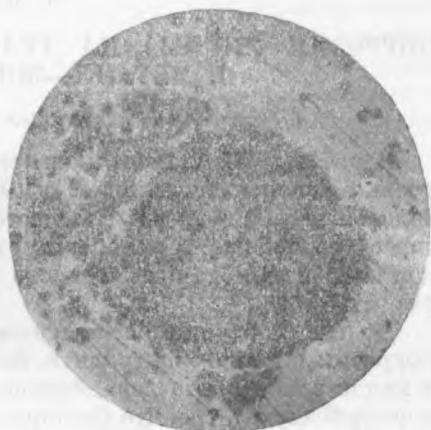
До сих пор остается неясным, что является ведущим при изучении коррозии в капле электролита. Эванс (1) объясняет коррозионный процесс в капле электролита неравномерной аэрацией (неодинаковый доступ кислорода воздуха), т. е. что кислород из воздуха легче достигает краев капли, чем ее середины, поэтому периферия капли будет катодом, а внутренняя ее часть делается анодом и начинает растворяться с образованием соли железа. Образующийся в центре капли гидрат закиси железа под действием кислорода воздуха переходит в коричневый гидрат окиси железа, который распределяется в виде валика ржавчины по периферии капли или близко от нее. Акад. В. А. Кистяковский (2,3), не отрицая значения во многих случаях дифференциальной аэрации, считает также, что при капельной коррозии железа продукты коррозии переносятся к периферии капли катафоретически. Механизм образования валика ржавчины описан в работе М. К. Тихонова (4). Маас и Либрейх (5) не придают большого значения различию концентраций кислорода и объясняют усиленную коррозию в центре капли тем, что происходящие в последней течения (конвекционные токи) наносят в центре капли гидраты окислов, т. е. продукты уже имевшей место коррозии, которые и ускоряют течение процесса.

Акад. В. А. Кистяковский (2) считает, «что одним деполяризующим влиянием кислорода объяснить процесс коррозии в капле электролита очень трудно. Здесь, повидимому, гораздо большее количественное влияние имеет концентрация ионов водорода. Разница в концентрации ионов водорода в пленке влаги, покрывающей трещины, по нашему мнению, главным образом вызывает увеличение коррозии в трещинах. В самом деле в этих трещинах может очень быстро образоваться ничтожное количество ржавчины, однако достаточное для того, чтобы сообщить адсорбционному слою влаги слабо щелочную реакцию. В этот самый момент на поверхности пленок наружного слоя железа будет кислая реакция от присутствия растворенного углекислого газа».

Настоящая работа имеет своей целью разобрать частный случай коррозии железа в капле электролита, а именно выяснить механизм процесса капельной коррозии как в атмосферных условиях, так и на границе металл—жидкость—жидкость с агрессором, который до сих пор еще не применялся для исследования капельным методом прочности покрытий черных металлов. Мы имеем в виду насыщенный раствор сулемы. Если нанести каплю такого раствора сулемы на поверхность полированного железа или стали, тогда тотчас же начинается процесс коррозии, сопровождающийся образованием по всей поверхности мельчайших капелек ртути, которые постепенно увеличиваются. Результатом коррозии является образование как с периферии, так и с центра капли, пленки гидрата окислов, которая местами отслаивается. При этом ни катодных, ни анодных зон, которые имеют место в случае капельной коррозии, например в 3% NaCl, в наших опытах не наблюдается. Если же через 15—20 мин. после начала опыта смыть



Фиг. 1



Фиг. 2

каплю, то по всей поверхности под каплей, в наиболее слабых участках фильма⁽⁶⁾, при рассмотрении под микроскопом образуются коррозионные очаги. Интенсивный процесс коррозии происходит за счет образования большого числа локаль-элементов между участками металла, которые становятся анодами, и образующимися (вследствие явлений, подобных амальгамации железа) капельками ртути, играющими роль катодов. Таким образом вся поверхность под каплей представляет из себя массу локаль-элементов, на работу которых дифференциальная аэрация кислорода воздуха не оказывает видимого влияния. На фиг. 1 показана поверхность пластинки после опыта.

Вторая серия опытов была проведена нами на границе металл—жидкость—жидкость. В качестве второй жидкости был применен перегнанный бензол. В этих опытах коррозионный процесс протекает иначе, чем в атмосферных условиях. Сразу же после нанесения капли раствора сулемы коррозия начинается не одновременно по всей поверхности, а преимущественно в центре капли, причем в центре капли начинается выделение мельчайших капелек ртути, которые постепенно агрегируются, что способствует интенсивной коррозии. Коррозионный процесс сопровождается едва заметным под микроскопом (увеличение около 100) выделением пузырьков водорода, которые в момент выделения сталкиваются друг с другом, вследствие чего происходит соединение более мелких пузырьков в крупные, способные разрывать оболочку капли. Разрыв ее легко можно демонстрировать следующим образом: вокруг капли под слоем бензола образуется масса очень

мелких коррозионных очагов, распространяющихся со временем по всей поверхности пластинки металла, не занятой каплей раствора сулемы.

Образование целой серии новых коррозионных очагов можно объяснить повидимому тем, что пленки пузырьков водорода в момент образования насыщаются раствором сулемы, т. е. образуется сольватная оболочка, которая утяжеляет пузырек и не дает ему возможности выделиться через слой бензола, вследствие чего такой пузырек садится на металл, разрывается, и образующаяся капелька раствора сулемы вызывает коррозию. При рассмотрении под микроскопом коррозионных очагов, расположенных в виде веера вблизи капли, можно убедиться, что причиной образования коррозионных очагов является сулема, так как хорошо видны капельки ртути. Если через 20—25 мин. после начала опыта смыть каплю и поверхность, занятую каплей, рассмотреть под микроскопом, то оказывается, что действительно центр капли более разъеден, чем периферия, причем в центре капли имеется целая серия глубоких коррозионных очагов. На фиг. 2 показана поверхность пластинки железа через 20 мин. после начала опыта, На фигуре хорошо заметны не только коррозионные очаги центра капли, но и целый ряд коррозионных центров вблизи капли. Вследствие того, что доступ кислорода воздуха через слой бензола был более затруднен к центру капли раствора сулемы, коррозионный процесс преимущественно протекал в центре капли, что согласуется с теорией дифференциальной аэрации Эванса.

Д. И. Мирлис (7), изучая коррозию в тех же условиях, что и мы, но в качестве электролита применяя раствор соляной кислоты, пришел к выводу, «что коррозия металлов в условиях полифазного контакта металл—жидкость—жидкость, металл—жидкость—газ носит линейный характер», что не согласуется с теорией дифференциальной аэрации Эванса и нашими опытами. Нам думается, что коррозионный процесс в капле электролита зависит от подбора электролита и условий опыта.

В ы в о д ы

1. Раствор сулемы может быть применен в качестве сильного агресора для изучения прочности оксидно-адсорбционных пленок черных металлов капельным методом.

2. Коррозия железа в капле раствора сулемы в атмосферных условиях протекает в одинаковой степени как в центре, так и с периферии капли.

3. Коррозия железа в капле раствора сулемы на границе металл—жидкость—жидкость преимущественно протекает в центре капли, что согласуется с теорией дифференциальной аэрации Эванса.

Поступило
31 VII 1937.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Эванс, Коррозия металлов (1932) ² Акад. В. А. Кистяковский, Коррозия железа при контакте с границей двух фаз (отд. брошюра изд. АН СССР) (1932).
³ Акад. В. А. Кистяковский, Процессы коррозии железа при полифазном контакте, сб. «Борьба с коррозией, борьба за металл» (1935). ⁴ М. К. Тихонов, Тр. Первой конф. по корроз. металлов (1935). ⁵ Maas u. Liebreich, Korrosion und Metallschutz, 6, 49, 172 (1930). ⁶ Акад. В. А. Кистяковский, Тр. Ноябрьской сессии Акад. Наук СССР, 253—263 (1933). ⁷ Д. И. Мирлис, ДАН, XIV, № 9 (1937).