

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Д. И. МИРЛИС

**КИНЕТИКА СМАЧИВАНИЯ И ЛИНЕЙНО-ИЗБИРАТЕЛЬНАЯ КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ В ПОЛИФАЗНЫХ СИСТЕМАХ: МЕТАЛЛ—ЖИДКОСТЬ—ЖИДКОСТЬ И МЕТАЛЛ—ЖИДКОСТЬ—ГАЗ. V**

(Представлено академиком В. А. Кистяковским 31 III 1938)

Настоящая работа, как и предыдущее сообщение (1), имеет своей целью исследование влияния длины углеродной цепи предельных кислот жирного ряда (НСООН,  $\text{CH}_3\text{—COOH}$ ,  $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—COOH}$ ,  $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—COOH}$ ), распределенных в двух жидкостях с различной степенью полярности (вода—бензол), на кинетику смачивания и эффект линейно-избирательной коррозии алюминия у линии раздела фаз и в каждой фазе в отдельности.

Экспериментальная часть. Для изучения влияния длины углеродной цепи кислот жирного ряда на кинетику смачивания и линейно-избирательную коррозию алюминия у линии раздела трех фаз я пользовался методикой, описанной мной в I и IV сообщениях (1). Оксидная пленка на алюминии, как нами уже указывалось в сообщении III(1) и как это будет экспериментально показано ниже, в противоположность железу гидрофильна. Обнажение поверхности алюминия бархатным напильником по нашей методике, а также бархатным напильником с последующей активацией сулемой изменяет природу поверхности алюминия, делая ее в известной степени гидрофобной. Это обстоятельство благоприятствует изучению сравнительного эффекта линейно-избирательной коррозии Fe и Al под влиянием индивидуальных кислот жирного ряда. Помимо указанного были проведены опыты на алюминии с гладкой поверхностью (фабричный прокат). По указанным выше методикам были исследованы (при участии старшего лаборанта Е. П. Литвиновой) следующие равновесные системы:

1. Al—водн. нормальн. раствор	НСООН—бензол	}	шероховатая поверхность
2. Al » » »	$\text{CH}_3\text{—COOH}$ —бензол		
3. Al » » »	$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—COOH}$ —бензол		
4. Al » » »	$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—COOH}$ —бензол	}	шероховатая поверхность
5. Al » » »	$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—COOH}$ —бензол		
6. Al » » »	$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—COOH}$ —бензол	}	шероховатая поверхность, активированная 0.01% сулемой
7. Al » » »	$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—COOH}$ —воздух		
8. Al—вода—бензол . . . . .		}	шероховатая поверхность, активированная 0.01% $\text{HgCl}_2$

Результаты измерения кинетики смачивания  $B_{12}=f(\tau)$  даны в табл. 1.

Таблица 1

Время в мин.	Шероховатая поверхность алюминия						Шерохов. по- верхн. Al, акти- виров. HgCl <sub>2</sub>						Гладкая поверхн. алюминия						Шерохов. пов. Al, активир. HgCl <sub>2</sub>	
	Al-водн. норм. р-р H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> - бензол		Al-водн. норм. р-р CH <sub>3</sub> COOH- бензол		Al-водн. норм. р-р CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> COOH- бензол		Al-водн. норм. р-р CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> COOH- бензол		Al-водн. норм. р-р CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> COOH- бензол		Al-водн. норм. р-р CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> COOH- бензол		Al-водн. норм. р-р CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> COOH- бензол		Al-водн. норм. р-р CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> COOH- бензол		Al-вода-бензол			
	Θ <sub>1,2</sub>	V <sub>1,2</sub>	Θ <sub>1,2</sub>	V <sub>1,2</sub>	Θ <sub>1,2</sub>	V <sub>1,2</sub>	Θ <sub>1,2</sub>	V <sub>1,2</sub>	Θ <sub>1,2</sub>	V <sub>1,2</sub>	Θ <sub>1,2</sub>	V <sub>1,2</sub>	Θ <sub>1,2</sub>	V <sub>1,2</sub>	Θ <sub>1,2</sub>	V <sub>1,2</sub>	Θ <sub>1,2</sub>	V <sub>1,2</sub>		
τ	Θ <sub>1,2</sub>	V <sub>1,2</sub>	Θ <sub>1,2</sub>	V <sub>1,2</sub>	Θ <sub>1,2</sub>	V <sub>1,2</sub>	Θ <sub>1,2</sub>	V <sub>1,2</sub>	Θ <sub>1,2</sub>	V <sub>1,2</sub>	Θ <sub>1,2</sub>	V <sub>1,2</sub>	Θ <sub>1,2</sub>	V <sub>1,2</sub>	Θ <sub>1,2</sub>	V <sub>1,2</sub>	Θ <sub>1,2</sub>	V <sub>1,2</sub>		
0	90	0.000	113	-0.394	135	-0.707	130	-0.643	159	-0.934	120	-0.500	28	+0.883	120	-0.500	28	+0.883		
1	72	+0.309	94	-0.069	135	-0.707	130	-0.643	159	-0.934	115	-0.423	26	+0.899	115	-0.423	26	+0.899		
3	65	+0.423	84	+0.105	131	-0.656	130	-0.643	159	-0.934	113	-0.391	26	+0.899	113	-0.391	26	+0.899		
5	60	+0.500	80	+0.174	121	-0.515	130	-0.643	159	-0.934	111	-0.358	26	+0.899	111	-0.358	26	+0.899		
9	55	+0.573	75	+0.259	121	-0.454	130	-0.643	159	-0.934	107	-0.292	25	+0.906	107	-0.292	25	+0.906		
17	52	+0.616	66	+0.407	117	-0.391	130	-0.643	159	-0.934	105	-0.259	24	+0.914	105	-0.259	24	+0.914		
34	50	+0.656	65	+0.423	113	-0.309	130	-0.643	159	-0.934	104	-0.242	23	+0.920	104	-0.242	23	+0.920		
64	48	+0.669	62	+0.469	108	-0.309	130	-0.643	159	-0.934	101	-0.191	19	+0.945	101	-0.191	19	+0.945		
124	47	+0.688	60	+0.500	108	-0.309	130	-0.643	159	-0.934	98	-0.139	10	+0.985	98	-0.139	10	+0.985		
184	46	+0.695	60	+0.500	108	-0.309	130	-0.643	159	-0.934	98	-0.139	—	—	98	-0.139	—	—		
240	33	+0.839	56	+0.559	108	-0.309	130	-0.643	159	-0.934	97	-0.122	—	—	97	-0.122	—	—		
360	22	+0.927	—	—	103	—	—	—	159	-0.934	97	-0.122	—	—	97	-0.122	—	—		
480	40	+0.985	51	+0.629	—	—	—	—	159	-0.934	90	0.000	—	—	90	0.000	—	—		
24 час.	—	—	48	+0.669	76	+0.241	98	-0.139	159	-0.934	81	+0.156	—	—	81	+0.156	—	—		
72 »	—	—	—	—	—	—	166	-0.970	159	-0.934	—	—	—	—	—	—	—	—		

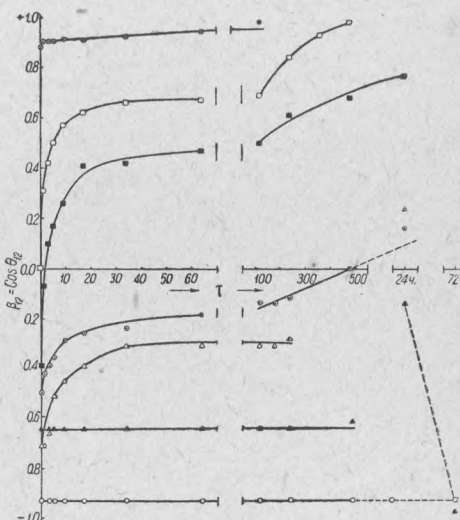
Крайней угол не поддается измерению вследствие бурного выделения водорода, струя которого сбрасывает каплю воды

Сравнивая полученные в настоящей работе данные для алюминия (фиг. 1) с результатами, опубликованными мной в сообщении IV для железа, можно заметить, что все кривые, отражающие кинетику процесса коррозии алюминия под влиянием кислот жирного ряда, лежат несколько ниже на диаграмме смачивания Al, нежели это имеет место для железа. Эффект линейно-избирательной коррозии на пластинках алюминия в противовес нашим данным с норм. HCl<sup>(1)</sup> слабо выражен в условиях наших опытов. Обращают на себя внимание процессы, протекающие на алюминии, имеющем на своей поверхности каплю водного раствора масляной кислоты в бензоле (равновесная система). Так например, на протяжении первых 500 мин. краевой угол ( $\Theta_{12}$ ) смачивания почти остается стабильным ( $\Theta_{12}=128-130^\circ$ ). Далее происходит изменение поверхности алюминия в сторону гидрофиллизации и к 24 час. от начала опыта краевой угол становится равным  $\Theta_{12}=98^\circ$ . В дальнейшем краевой угол избирательного смачивания начинает возрастать, т. е. имеет место собирание капли агрессора во времени, и к 72 час. от начала опыта краевой угол достигает  $166^\circ$ , что указывает на резкую гидрофобизацию поверхности алюминия. Это явление по всей видимости связано с возможной реакцией жирной кислоты с продуктами коррозии<sup>(1)</sup>. Аналогичное явление в этих же условиях было наблюдаемо мной для дуралюминия ( $\Theta_{12}$ : исходное  $125^\circ$ , через 24 час.  $80^\circ$ , через 48 час.  $130^\circ$ ).

При активации поверхности алюминия раствором 0.01% HgCl<sub>2</sub><sup>(2)</sup> на протяжении 15 сек., с последующим нанесением адсорбционного слоя 0.2% олеиновой кислоты из бензола, краевой угол смачивания становится близким к  $180^\circ$ , т. е. поверхность становится предельно гидрофобной (капля скатывается).

При нанесении на активированную поверхность Al адсорбционного слоя масляной кислоты поверхность Al, как это видно из табл. 1, становится более гидрофобной ( $\Theta_{12}=159^\circ$ ) по сравнению с неактивированной шероховатой поверхностью. При более длительной активации поверхности Al сулемой или при повышении выше указанной ее концентрации адсорбционный слой на поверхности металла не образуется.

На активированной поверхности алюминия образовавшийся адсорбционный слой поверхностно-активного вещества с короткой углеводородной цепью—низшего гомолога, например пропионовая кислота,—проницаем для «агрессора»<sup>(3)</sup>, который, проникая под пленку, приподнимает ее в результате начавшегося интенсивного процесса коррозии и сбрасывает каплю «агрессора». Весьма бурно процесс коррозии протекает на активной поверхности алюминия под влиянием дистиллированной воды, так что в обоих случаях краевые углы не поддаются измерению. На гладкой



Фиг. 1.—Влияние длины углеродной цепи кислот жирного ряда на кинетику смачивания и локально избирательную коррозию алюминия у линии раздела фаз.

- Шероховатая поверхность алюминия
- Al—водн. норм. p-p HCOOH—бензол
  - Al—водн. норм. p-p CH<sub>3</sub>COOH—бензол
  - △ Al—водн. норм. p-p CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>COOH—бензол
  - ▲ Al—водн. норм. p-p CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOH—бензол
  - Al (активированный HgCl<sub>2</sub>)—водн. норм. p-p CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOH—бензол
- Гладкая поверхность алюминия
- ⊙ Al—водн. норм. p-p CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOH—бензол
  - ⊕ Al—водн. норм. p-p CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOH—воздух

полированной поверхности алюминия (фабричный прокат), которая более гидрофильна, в противовес обнаженной шероховатой поверхности ее, не происходит химической фиксации адсорбционного слоя жирной кислоты, как показано ниже, а отсюда растекание капли без видимого повреждение оксидной пленки (табл. 1), что согласуется с данными П. А. Ребиндера и его сотрудников (4). Что природа оксидной пленки на алюминии качественно отличается от оксидной пленки на железе, мной было также доказано электрохимическим путем. В аспекте наших работ известный интерес представляют работы Н. А. Изгарышева, Н. Sutton'a, E. Schmidt'a по изучению химического состава пленки на поверхности Al и ее структуры, а также работы Г. Акимова(5).

Параллельно с приведенными выше данными были поставлены опыты по изучению процесса коррозии алюминия в условиях полифазного контакта в присутствии кислот жирного ряда по описанной нами в сообщении IV макрометодике. В качестве объекта исследования нами была использована алюминиевая проволока (кальбаум) толщиной 3 мм. Из этой проволоки были приготовлены разборные металлические цилиндры для возможности регистрации потери алюминия в каждой фазе в отдельности. Качественные наблюдения за ходом коррозионного процесса на протяжении 192 дн. показали всю картину процесса коррозии, выявив

Полифазные системы

Таблица 2

Al—водн. норм. раств. RCOOH— —бензол	Общие средние потери Al в мг за 193 дн., $\Delta m$		Потери Al на 1 м <sup>2</sup> поверхности, $\frac{\Delta m}{S}$		Характер коррозии алюминия по фазам и у линии раздела фаз		
	Водная фаза	Бензол. фаза	Водная фаза	Бензол. фаза	Водная фаза	Бензол. фаза	Линия раздела фаз
Al—водн. норм. раств. HCOOH— —бензол	66.2	25.4	10.5	3.4	Равномерная коррозия с выдел. водорода	Локал. поражения по всей поверхн.	Эффект линейной коррозии отсутствует
Al—водн. норм. раств. CH <sub>3</sub> —COOH— —бензол	17.4	2.2	2.8	—	Коррозия протекает гл. образ. в погр. зоне	Видимых изменений не наблюдается	Имеет место линейная коррозия
Al—водн. норм. раств. CH <sub>3</sub> — —CH <sub>2</sub> —COOH— —бензол	37.3	3.6	5.9	—	Равномер. коррозия по всей поверхн.	Отдельные локальные поражения в погр. зоне	Локальные разрушения металла. Линейный эффект отсутствует
Al—водн. норм. раств. CH <sub>3</sub> — CH <sub>2</sub> —COOH— —бензол	89.4	20.2	14.2	3.2	Поверхн. поражена сильно в погр. зоне	Сильная коррозия в погр. зоне	Сильное локальное разруш. поверхн. (фиг. 2)

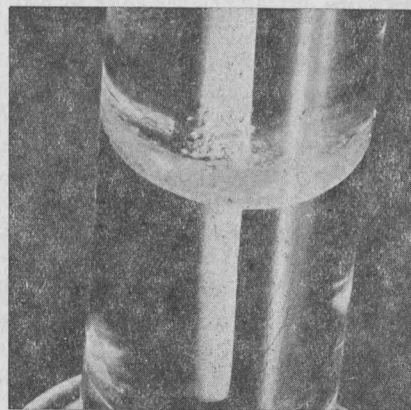


длинный индукционный период, предшествующий процессу коррозии (20—30 дн.) (табл. 2).

Процесс коррозии протекал в основном у линии раздела фаз, причем интенсивность коррозионного процесса на границе увеличивалась по мере удлинения углеродной цепи (фиг. 2). На железе в этих же условиях имело место обратное явление. В бензольной фазе алюминий по сравнению с Fe слабо подвергался процессу коррозии. При сопоставлении полученных экспериментальных данных, а также на основании предыдущих работ моих в этой области можно прийти к выводу, что эффект линейно-избирательной коррозии у линии раздела трех фаз наряду с другими факторами [влияние Ph-раствора, состояние поверхности металла<sup>(8)</sup> и др.] обуславливается образованием на этой границе в процессе коррозии четвертой фазы твердых нерастворимых в обеих жидких фазах продуктов коррозии в виде мембраны—сплошной пленки; т. е. эффект в известной степени зависит от того, растворимы или не растворимы образовавшиеся в результате коррозии продукты коррозии по фазам<sup>(6,7)</sup>. Полученный материал представляет особенный интерес с точки зрения согласования теории дифференциальной аэрации с эффектом линейно-избирательной коррозии<sup>(6)</sup>. Изученный мною эффект линейно-избирательной коррозии находится в полном соответствии с классификацией акад. В. А. Кистяковского<sup>(7)</sup>.

Бензольный раствор жирных кислот получился нами насыщением бензола над 5-кратным объемом водного нормального раствора указанных кислот. Наибольшему локальному разрушению, как это видно на фиг. 2, алюминий подвергается у линии раздела фаз.

В гомогенном углеводородном растворе, содержащем кислоты жирного ряда, алюминий на протяжении 6 мес. не показал видимых изменений.



Фиг. 2.—Равновесная система: Al — водн. нормальн. раствор масляной к-ты — бензол. Коррозия протекает сильно у линии раздела фаз. Сильнейшее разрушение почти насквозь.

Гомогенные системы

Таблица 3

Al—бензолн. раств. RCOOH	Общие средние потери в мг за 186 дн.	Характеристика поверхности после коррозии
Al—бензолн. раств. HCOOH . . . . .	8.4	3—4 локальных поражения на поверхности } Признаки разрушения отсутствуют
Al—бензолн. раств. CH <sub>3</sub> —COOH . . . . .	1.8	
Al—бензолн. раств. CH <sub>3</sub> —CH <sub>2</sub> —COOH . . . . .	2.6	
Al—бензолн. раств. CH <sub>3</sub> —CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> —COOH	1.9	

Эти данные и сравнительные данные с другими металлами позволяют сделать вывод, что удаление фактора полифазности, т. е. удаление влаги<sup>(6, 1, 7)</sup> в качестве самостоятельной фазы, в жидком углеводородном топливе

резко снижает коррозионные потери металла с устранением наиболее опасного вида локальной коррозии.

#### Выводы

1. Показано, что относительная коррозионная стойкость алюминия по сравнению с железом в бензольной и водной фазе полифазных систем, содержащей кислоты жирного ряда, связана с природой оксидного фильма на алюминии, в частности с его значительной гидрофильностью, что качественно отличает его от оксидной пленки на железе.

2. Экспериментально показано, что на обнаженной от оксидного фильма поверхности алюминия (при умеренной активации 0.01% сулемой) образуется химически фиксированный слой поверхностно-активных кислот (масляная, олеиновая кислоты), что не имеет места в присутствии оксидной пленки на алюминии.

3. В предыдущих сообщениях, как и в данной работе, показано, что нерастворимая в жидком углеводородном топливе влага, образующая самостоятельную фазу, выступает (особенно в присутствии электролита) в качестве основного агрессора в изученных нами системах и в основном обуславливает эффект локально-избирательной коррозии металлов у линии раздела фаз.

4. Показано, что удаление влаги, составляющей самостоятельную фазу в системе металл—жидкость—жидкость и обуславливающей полифазность системы, резко снижает коррозионные потери при одновременном устранении наиболее опасного вида локальной коррозии.

Коллоидо-электрохимический институт.  
Академия Наук СССР.  
Москва.

Поступило  
3 IV 1938.

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Д. И. Мирлис, П. А. Ребиндер, ДАН, III, № 3 (1936); П. А. Ребиндер, ИМЕН, № 5 (1936); Д. И. Мирлис, ДАН, XVI, № 5 (1937); ДАН, XV, № 8 (1937). <sup>2</sup> Д. И. Менделеев (IV посмертн. изд.), II, стр. 123, глава 17. <sup>3</sup> Б. В. Дерягин, М. М. Кусаков, ИМЕН, № 5 (1936); № 5 (1937); акад. А. Н. Фрумкин, ЖФХ, III, вып. 5—6 (1932). <sup>4</sup> А. А. Синегуб-Лавренко, Статья в сб. НИИ Огиза, вып. 5, часть I, Физико-химические исследования печатных красок..., под редакц. П. А. Ребиндера (1937). <sup>5</sup> Н. А. Изгарышев, ЖРФХО, 60, 113 (1927); E. Schmidt u. G. Wasserman, Hauszeitschr. f. Aluminium, № 4/6 (1932); H. Sutton a. J. Willstrop, Journ. Inst. Met., № 2, p. 259 (1927); Г. В. Акимов, Тр. ЦАГИ, № 70. <sup>6</sup> Д. И. Мирлис, ДАН, XIV, № 9 (1937); А. Н. Стрельников и Д. И. Мирлис, ИМЕН, № 10 (1934); Л. Г. Гиндин, Д. И. Мирлис, Ф. М. Шемякин, ЖФХ, № 1 (1937). <sup>7</sup> Акад. В. А. Кистяковский, ДАН, стр. 239 (1931); Труды июньской сессии Акад. Наук СССР (1932). <sup>8</sup> Deutsch, ZS. phys. Chem., 136, 353 (1928); Thiel, ZS. Elektrochem., 35, 266 (1929).