

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

И. В. КРОТОВ

ИССЛЕДОВАНИЕ КОРРОЗИИ ЖЕЛЕЗА ПРИ КОНТАКТЕ
С ГРАНИЦЕЙ РАСТВОРА ЭЛЕКТРОЛИТА И ОРГАНИЧЕСКОЙ
ЖИДКОСТИ

ВЛИЯНИЕ НА ПРОЦЕСС КОРРОЗИИ РАЗЛИЧНЫХ АНИОНОВ И КАТИОНОВ

(Представлено академиком В. А. Кистяковским 2 I 1948)

Акад. В. А. Кистяковский провел широкое исследование и теоретический анализ процессов коррозии железа при контакте с границей двух фаз и дал классификацию типичных явлений коррозии в этих условиях (1,2). Разнообразные „полифазные контакты“ иногда обуславливают чрезвычайно интенсивное протекание коррозионных процессов. В этом отношении особенно опасны случаи, когда металл находится в контакте одновременно с двумя несмешивающимися жидкостями — органической, содержащей кислоты или сернистые соединения, и водным раствором электролита.

Рассматриваемого случая коррозии касается ряд работ Д. И. Мирлиса (3). Над вопросами коррозии металлов при „полифазных контактах“ работали в СССР также А. В. Соловьев и М. К. Тихонов. В. А. Кистяковский и И. В. Кротов (не опубликовано) впервые подметили и изучили явления, наблюдаемые на первых стадиях коррозии при полифазных контактах (при 24-часовой экспозиции). В этой работе ими в качестве нижней, более удельно тяжелой фазы брался 5% раствор серноокислого натрия с добавкой фенолфталеина и без добавки или с добавкой серной кислоты. В качестве второй, удельно более легкой фазы брались: бензин, керосин, бензол. Авторами было, в соответствии с результатами некоторых ранее опубликованных работ, обнаружено, что участок поверхности железа, непосредственно прилегающий к границе жидких фаз, будет катодом для местных токов. Ниже располагается анодный участок. Линейная локальная коррозия особенно резко проявляется при низких рН.

Настоящая работа была посвящена исследованию коррозии железа при контакте с границей раствора электролита и органической жидкостью, причем была поставлена цель: выяснить влияние на процесс коррозии в указанных условиях различных катионов и анионов. В большинстве случаев продолжительность опыта р виялась 24 час.

В первой серии опытов был взят ряд электролитов, имеющих один и тот же анион SO_4 и разные катионы. Эти электролиты 1/3 N концентрации следующие: Na_2SO_4 , CuSO_4 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, FeSO_4 , MnSO_4 , H_2SO_4 , MgSO_4 , CdSO_4 . В качестве органической жидкости был взят очищенный керосин. Как и следовало ожидать, действие CuSO_4 совершенно специфическое. Ниже границы фаз на образце осел рыхлый толстый слой меди. После снятия меди образец железа оказался рав-

номерно и сильно разъеденным. От образца отделилась ржавчина. В растворе Na_2SO_4 концентрации от $1/3$ до $1/384$ N коррозия проявляется себя только на несколько миллиметров ниже границы фаз. Щелочная реакция распространяется в растворе на значительную глубину. От образца отделилась светложелтая ржавчина. В растворе MgSO_4 коррозия замечается на глубине примерно 5 мм ниже границы фаз, причем она проявляется в виде точек ржавчины и общего потускнения образца. В случае раствора FeSO_4 уже на границе фаз образец железа претерпел довольно сильное разъедание и от него отделилось довольно много ржавчины. Ниже на образце в растворе имеются довольно углубленные локальные разъедания. В случае раствора MnSO_4 вблизи границы фаз ржавчина подходит только на ребрах к самой границе. Ниже на образце коррозия проявляет себя в виде питтингов и вызывает, кроме того, общее потускнение металла. В случае раствора CdSO_4 к самой границе фаз снизу подходит поржавевшая поверхность, на которой много точек ржавчины. От образца отделилась ярко оранжевая ржавчина. В случае раствора $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ вдоль границы фаз на образце получается узкая (0,2—0,3 мм) полоска разъедания. На находящейся в растворе части образца замечается большое количество пузырьков водорода, около которых и локализуется разъедание. В случае серной кислоты проявляет себя резко выраженная локальная коррозия по линии контакта трех фаз. Кроме того, имеется большое количество питтингов на местах, где выделялись пузырьки водорода. Интересно отметить, что ржавчина появляется только при концентрации серной кислоты, равной приблизительно $1/384$ N . При концентрации $1/1536$ N имеется уже интенсивно выраженное ржавление с отделением ржавчины с образца. Это соответствует $\text{pH} \cong 3$.

Таким образом, ясно выраженная локальная линейная коррозия по линии контакта трех фаз проявляет себя только в случае таких солей, которые благодаря гидролизу в водных растворах показывают низкие значения pH (особенно $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$). Катион электролита сам по себе оказывает не сильно выраженное влияние на интенсивность коррозии в указанных условиях; при данном одном и том же анионе наиболее эффективно, в смысле большей интенсивности процесса коррозии, проявляется влияние того катиона, соль которого с данным анионом наиболее сильно подвергается гидролизу в водном растворе с образованием свободной кислоты (малые pH раствора). Более благородные металлы могут, конечно, выделяться из растворов солей этих более благородных металлов на поверхности корродирующего металла. Образовавшиеся в этих условиях пары: более благородный металл/менее благородный металл вызовут в дальнейшем интенсивное протекание коррозии только при достаточно низком pH раствора. При более или менее высоких pH раствора проявляется защитное действие окисной пленки.

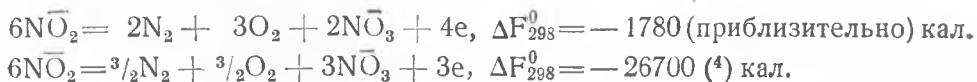
Менее благородные металлы на катодных участках поверхности корродирующего металла дадут гидраты окисей этих менее благородных металлов или, в результате вторичной реакции, вызовут образование гидрата окиси корродирующего металла. Подобные гидраты окисей оказывают защитное против коррозии действие только, конечно, при относительно высоких pH раствора.

Во второй серии опытов был взят ряд электролитов $1/3$ N концентрации с одним и тем же катионом (Na^+) и различными анионами. Эти электролиты следующие: Na_2SO_4 , NaCl , Na_2CO_3 , Na_2SrO_3 , NaNO_2 , NaNO_3 , NaOH , Na_2CrO_4 , Na_2HPO_4 . В случае NaCl коррозия на образце проявила себя ниже на 5—8 мм границы фаз; еще ниже образец вообще потемнел. В случае раствора Na_2CO_3 никакой коррозии на

образце при концентрациях Na_2CO_3 от $1/3$ до $1/24 N$ не появляется. При концентрации $1/96 N$ в растворе Na_2CO_3 замечается на железе образование ржавчины по ребрам от самой границы, но не по всей линии границы. В случае раствора Na_2SrO_3 коррозии на образцах при концентрациях от $1/3$ до $1/24 N$ нет. При концентрации $1/96 N$ ржавление распространяется от границы по ребру образца ниже. В случае NaNO_3 граница между блестящей частью поверхности образца и разъеденной лежит на 5 мм ниже границы фаз. Еще ниже образец сильно потемнел вследствие коррозии. В случае раствора NaNO_2 проявляется исключительное защитное против коррозии действие этой соли. В интервале концентраций от $1/3$ до $1/1536 N$ NaNO_2 вполне защищает железо от коррозии и только при концентрации $1/6144 N$ раствор NaNO_2 не защищает от коррозии, хотя коррозия проявляется только на 6—7 мм ниже границы фаз. В случае NaOH защита от коррозии проявляется в интервале исследованных нами концентраций от $1/3$ до $1/96 N$. При концентрации $1/384 N$ появляется уже ржавчина по краям образца на границе фаз и ниже на других участках образца. Таким образом, при $\text{pH} \cong 12$ раствор едкого натра слабо защищает железо от коррозии в рассматриваемых нами условиях. В случае Na_2CrO_4 защитное действие проявляется в интервале концентраций от $1/3 N$ (и выше) до $0,001 N$. В растворе Na_2HPO_4 в интервале концентраций от $1/3$ до $1/12 N$ проявляется защитное действие. При концентрации меньше $1/48 N$ уже появляется ржавчина, но не на границе фаз.

Таким образом, действие анионов в условиях контакта железа с границей раствора электролита и органической жидкостью (керосином) весьма своеобразно. Защитное действие проявляется при pH растворов выше примерно 12, а также благодаря специфическому действию некоторых анионов (например CrO_4^{2-} , NO_2^-). Область ржавления определяется в изученных нами условиях в интервале pH от 3 до 12. При более низких pH имеет место простое растворение без образования ржавчины. Специфическое действие анионов OH^- , CrO_4^{2-} , NO_2^- объясняется с точки зрения влияния этих анионов на свойства пассивирующей пленки на железе, в частности, на степень гомогенности; по всей вероятности, упомянутые анионы способствуют закрытию пор пассивирующей пленки. Закрытие пор в пассивирующей пленке происходит, несомненно, за счет электрохимического процесса, в котором в качестве анода функционирует незакрытый пленкой участок поверхности корродирующего металла. Так как разность потенциалов между участками на поверхности металла, покрытыми пассивирующей пленкой и не покрытыми ею, может быть весьма значительной, то нет сомнения, что за счет этой разности потенциалов может быть получено достаточно энергии для протекания анодного процесса, в конечном итоге приводящего к образованию окисной (включающей гидроокиси) пленки, закрывающей поры.

Так например, поразительное защитное против коррозии железа действие анионов NO_2^- может быть объяснено протеканием на анодах микропар (на участках поверхности металла, свободных от пассивирующей пленки) таких процессов:



Образующийся по этим реакциям кислород, повидимому, и „залеживает“ поры в окисной пленке на металле.

Необходимо в заключение подчеркнуть, что опытов по исследованию весьма продолжительных процессов коррозии железа в контакте

с раствором электролита и органической жидкостью мы не ставили; описанные здесь явления развивались и наблюдались на протяжении 24 час.

Полученные в данной работе результаты имеют значение для наиболее опасных случаев быстро наступающей коррозии. При большей, чем 24 часа, продолжительности процессов коррозии железа в контакте с раствором электролита и органической жидкостью нужно ожидать увеличения интенсивности коррозии.

Поступило
2 I 1948

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ В. А. Кистяковский, ДАН, 239 (1931). ² В. А. Кистяковский, Тр. июньской сессии АН СССР, 1932. ³ Д. И. Мирлис, Тр. совещ. по вопросам коррозии, изд. АН СССР, 1940, стр. 239. ⁴ G. N. Lewis and M. Randall, Thermodynamics and the free energy of chemical substances, 1923, p. 565.