

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Л. Г. ГИНДИН

**ОБ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОМ ХАРАКТЕРЕ КОРРОЗИИ МЕТАЛЛОВ
В ЖИДКИХ ДИЭЛЕКТРИКАХ**

(Представлено академиком И. В. Гребенниковым 16 V 1950)

Как известно, в учении о коррозии металлов господствует взгляд, что механизм коррозионных процессов в электролитах и неэлектролитах принципиально различен: в электролитах процессы эти — электрохимические, в неэлектролитах же они носят характер химический. Этот взгляд, давно высказанный Каленбергом ⁽¹⁾, до сих пор не подвергался сомнениям. Он нашел свое отражение, например, в руководствах Бауэра, Кренке и Мазинга ⁽²⁾, а также Г. В. Акимова ⁽³⁾, которые исключают возможность электрохимической коррозии в неэлектролитах, действующих, по их мнению, на металлы подобно сухим газам. О непосредственном воздействии неэлектролитов на металлы говорит Ю. Р. Эванс ⁽⁴⁾. Растворению солей в воде уподобляет коррозию металлов в неэлектролитах Н. Д. Томашов ⁽⁵⁾.

Исследуя коррозию металлов в жидких диэлектриках, я пришел к убеждению, что нет оснований для противопоставления в коррозионном смысле электролитов диэлектрикам. В действительности, среди коррозионных процессов, протекающих в диэлектриках, преобладают процессы, сопровождающиеся ярко выраженными электрохимическими эффектами, что дает основание толковать их как, по крайней мере частично, если не полностью, электрохимические. Таковы, например, процессы коррозии в углеводородных растворах жирных кислот, являющихся типичными диэлектриками.

В справедливости этого легко убедиться, наблюдая характер коррозии короткозамкнутого, например железо-магниевого элемента (см. рис. 1) в 1,5 N изооктановом растворе уксусной кислоты. Удельная электропроводность σ этого раствора при $E = 30$ кв/см равняется $3,3 \cdot 10^{-14}$ ом⁻¹ см⁻¹, причем она экспоненциально растет с повышением напряженности электрического поля согласно закону Пуля — Френкеля ⁽⁶⁾:

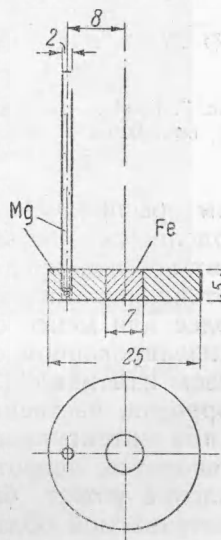


Рис. 1. Модель короткозамкнутого железо-магниевого элемента

$$\sigma = \sigma_0 e^{\frac{Ve^3 E/\varepsilon}{kT}}$$

который графически выражается в линейной зависимости $\lg \sigma$ от \sqrt{E} .

Если железо-магниевый элемент, представляющий собою модель микроэлемента, погрузить в указанный раствор, а затем через бинокляр начать наблюдение за картиной его коррозии, то через несколько минут удастся заметить, как центр железной заклепки покрывается очагами коррозии — желто-бурыми пятнами ацетата и как эти пятна постепенно распространяются от центра к периферии, поражая все большую и большую площадь железа. Однако фронт коррозии останавливается за $\sim 0,2$ мм до границы с магнием (рис. 2). Проходит час и более, подавляющая часть поверхности железа уже успевает покрыться как бы мозаикой пятен ацетата, а кольцо, шириною в $\sim 0,2$ мм, по периферии этого металла так и сохраняет вид защищенной зоны, остается совершенно чистым и блестящим. Магний же на границе с железом сильно разрушается.

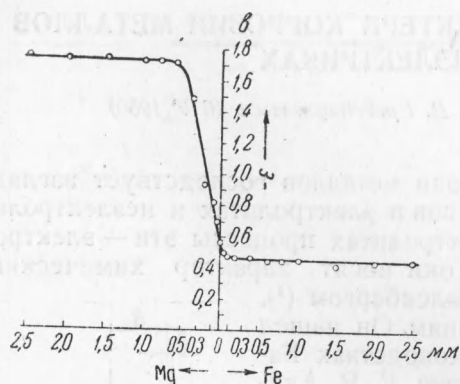


Рис. 3. График распределения потенциалов по поверхности железо-магниевого элемента

Он «водородит», его блестящая, протравленная поверхность покрывается прозрачным липким слоем ацетата. Картина эта неизменно наблюдается при многократных повторениях опыта.

Описанные эффекты — защита периферии железа и преимущественная коррозия магния по границе с ним — очевидно, являются следствием того, что эти металлы в растворе кислоты образуют своими пограничными зонами элемент, в котором Fe играет роль катода, а Mg — анода. Функционирование этого элемента подтверждается графикам

распределения потенциалов на поверхности исследовавшейся модели (см. рис. 3). Схема установки, посредством которой получен этот график, представлена на рис. 4*. Из графика рис. 3 следует, что потенциалы железа и магния, вдали от линии их контакта имевшие более или менее стабильное значение, характерное для этих металлов в изолированном состоянии, в пограничной области определенным образом изменяются. Потенциал Fe как раз в зоне, где не наблюдалось коррозии, явственно разлагается, а потенциал Mg в зоне особенно интенсивного его разрушения, по мере приближения к границе, становится, напротив, все более электроположительным. Такого рода явление может быть обусловлено лишь функционированием в рассматриваемой области элемента, в процессе деятельности которого катодно поляризуется железо и анодно — магний. В результате катодной поляризации, подавляющей работу микроэлементов, и происходит защита железа от коррозии — типичный протект-эффект. Магний же, как анод макроэлемента, подвергается особенно сильному разру-

* Потенциалы даны по отношению к потенциалу 1N каломельного полуэлемента равному $+0,2816$ в. Значения потенциалов — средние результаты пяти измерений. Электролитический ключ заполнен 1 N раствором KCl. Конец его, оттянутый в капилляр, содержал 10% раствор агар-агара в 1 N KCl. Накануне измерения капилляр выдерживался в течение нескольких часов в 1,5 N изоктановом растворе CH_3COOH . Диаметр кончика капилляра равнялся $\sim 5\mu$. Кончик капилляра касался поверхности передвигаемого элемента. Капилляр устанавливался на линии контакта, заливался раствором кислоты и начинались измерения, продолжавшиеся 1 час, в течение которого несколько раз фиксировались значения потенциала на одних и тех же участках поверхности. При определении потенциалов больше 1 в включался в цепь нормальный элемент Вестона.



Рис. 2. Картина коррозии железо-магниевого элемента в диэлектрике (изооктановый раствор уксусной кислоты). $\times 100$

шению, возможно, усугубляемому активизацией микроэлементов, — отрицательным дифференц-эффектом.

Большее изменение потенциала магния по сравнению с железом, очевидно, связано с его большей удельной поляризуемостью. То обстоятельство, что все эффекты локализируются именно вблизи линии контакта металлов, объясняется тем, что здесь имеется наибольшая напряженность контактного электрического поля, а следовательно, и наибольшая плотность тока.

Функционирование в изооктановом растворе уксусной кислоты гальванического элемента является доказательством электрохимического характера протекающих в подобном рода диэлектриках коррозионных процессов. Коль скоро работает макроэлемент, не может быть

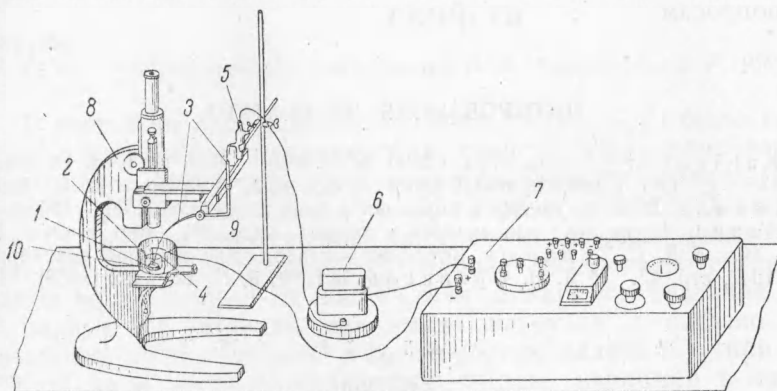


Рис. 4. Схема установки для определения потенциалов: 1 — модель микроэлемента, 2 — стаканчик с раствором CH_3COOH , 3 — соединительный ключ, заполненный 1 N раствором KCl , 4 — капилляр ключа, заполненный 10% раствором агар-агара в 1N KCl , 5 — нормальный каломельный полуэлемент, 6 — нормальный элемент Вестона, 7 — катодный вольтметр Лидс и Нортрупа, 8 — микроскоп (приспособленный А. И. Голубевым) для измерения потенциалов, 9 — подвижный столик с микрометрическим винтом, 10 — термостат

сомнений в деятельности и микроэлементов. Больше того, есть основания полагать, что деятельность их будет гораздо интенсивнее. С пропорциональным уменьшением размеров электродов возрастает значение только-что описанных «пограничных» эффектов. Если при больших электродах эти эффекты наблюдаются только на очень малой доле их поверхности, то на электродах микроскопических они должны иметь место на всей их поверхности, охватить всю ее целиком. Вообще мне кажется, что с переходом от макро- к микроэлементам должны отчасти стусеваться грани между, по крайней мере, «плохими» электролитами и диэлектриками. Превратим мысленно описанную модель, залитую изооктановым раствором, в микроэлемент с радиусом равным, скажем, 10^4 \AA и с промежутком между металлами шириною $\sim 10 \text{ \AA}$, что будет примерно соответствовать средним размерам реального микроэлемента в бинарном сплаве. Тогда, приняв разность потенциалов между Mg и Fe равной 1 в (см. рис. 2), мы будем иметь в межэлектродном пространстве электрическое поле напряженностью в 10^7 в/см , а на поверхности микроэлемента $10^6 \sim 10^4 \text{ в/см}$. Очувившись в таких полях, диэлектрики, в особенности подчиняющиеся закону Пуля — Френкеля (а ему, повидимому, следует большинство их), обеспечат намного более эффективную деятельность микроэлементов, нежели макроэлементов, где сильные поля простираются на очень малую долю их поверхности. Приведенный

расчет является сугубо ориентировочным, но это не опорачивает самую идею, положенную в его основу.

Отсюда между прочим, напрашивается вывод, что доказательство функционирования в данном диэлектрике макроэлементов означает в то же время доказательство функционирования и микроэлементов. Наоборот, если функционирование макроэлементов не доказано, это еще не позволяет категорически отвергнуть существование и деятельность микроэлементов, т. е. исключить микроэлектрохимический механизм коррозионных процессов.

В заключение считаю своим долгом выразить признательность Р. С. Амбарцумяну за содействие в проведении этого исследования, В. В. Комиссаровой за помощь в экспериментальной работе и чл.-корр. АН СССР Я. Н. Френкелю за дискуссии по затронутым в этой статье вопросам.

Поступило
24 IV 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ L. Kahlenberg, Journ. Phys. Chem., 6, 1 (1902). ² O. Bauer, O. Kröhnke u. G. Masing, Die Korrosion metallischer Werkstoffe, Leipzig, 1, 5, 126, 1936.
³ Г. В. Акимов, Основы учения о коррозии и защите металлов, М., 1946, стр. 10.
⁴ Ю. Р. Эванс, Коррозия, пассивность и защита металлов, пер. с англ., М.—Л., 1941, стр. 16. ⁵ Д. Д. Томашов, Коррозия металлов с кислородной деполяризацией, М.—Л., 1947, стр. 13. ⁶ Я. И. Френкель, ЖТЭФ, 8, № 12, 1292 (1938).