

05

527 ЖУРНАЛ

ПРИКЛАДНОЙ ХИМИИ

Т. XII. Вып. 4.

1939г.

1939

05 А К А Д Е М И Я Н А У К С С С Р ✓

527

ЖУРНАЛ
ПРИКЛАДНОЙ ХИМИИ

JOURNAL DE CHIMIE APPLIQUÉE

ОТВЕТСТВЕННЫЙ РЕДАКТОР

О. Е. ЗВЯГИНЦЕВ

ЗАМ. ОТВ. РЕДАКТОРА

Д. И. КУЗНЕЦОВ

ТОМ XII

ВЫП. 4-6

1939г

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР

МОСКВА

1989

ЛЕНИНГРАД

В ЭТОМ НОМЕРЕ ЖУРНАЛА ПЕЧАТАЮТСЯ
13 НАУЧНЫХ РАБОТ, ВЫПОЛНЕННЫХ НАУЧНОЙ
МОЛОДЕЖЬЮ, КОМСОМОЛЬЦАМИ, ХИМИЧЕСКИХ
ИНСТИТУТОВ АКАДЕМИИ НАУК СОЮЗА ССР
К XX ГОДОВЩИНЕ ЛЕНИНСКО-СТАЛИНСКОГО
КОМСОМОЛА

2-

0801

ОТ РЕДАКЦИИ

Научная молодежь институтов Академии Наук СССР живо откликнулась на призыв молодежи автозавода им. И. В. Сталина к подготовке производственных подарков матери-Родине в ознаменование XX годовщины Ленинско-Сталинского Комсомола. Многие молодые научные сотрудники-комсомольцы химических институтов Академии Наук СССР в качестве подарков матери-Родине к XX годовщине Ленинско-Сталинского Комсомола выполнили научные работы, часть которых печатается в этом номере. Некоторые научные работы выполнены коллективно.

Здесь напечатаны научные работы следующих комсомольцев: 1) А. И. Глухой, 2) П. Ф. Михалева, 3) А. В. Соловьева, 4) Э. С. Саркисова, 5) М. К. Тихонова, 6) П. И. Усикова, 7) М. М. Самыгина (Коллоидо-электрохимический институт), 8) И. Н. Лепешкова (Институт общей и неорганической химии), 9) Г. Г. Гальперна, 10) А. В. Лозового и 11) Мусаева (Институт горючих ископаемых).

Кроме научных работ, напечатанных в этом номере, комсомольцами выполнены и другие работы, посвященные XX-летию Комсомола, которые по своему содержанию не могли быть помещены в этом журнале и направлены в другие журналы.

РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ ЦИНКОВЫХ ПОКРЫТИЙ

И. И. Усиков

Коллоидно-электрохимический институт. Лаборатория по изучению поверхности металлов. Москва

Исследование ориентации кристаллов электролитических осадков металлов имеет актуальный интерес как для построения теории выделения металла на электроде, так и для практической характеристики поверхности электролитического покрытия. При этом блеск и твердость электролитических осадков, как очень важные технические характеристики поверхности, связываются с наличием и совершенством ориентации кристаллов в определенном направлении.

Цинковые покрытия, имеющие весьма большое практическое значение для защиты металлов от коррозии, согласно более ранним рентгенографическим исследованиям,¹ не обнаруживают текстуры. В более поздней работе Палатника² также было найдено, что осадки цинка не имеют текстуры, если выделение его производилось из растворов солей цинка без коллоидных добавок. Определенная ориентация кристаллов электролитического цинка была найдена Палатником² при исследовании осадков, полученных при электролизе электролита с добавками декстрина. Ось текстуры при этом совпадала с направлением [221] перпендикулярно поверхности катода.

В настоящем исследовании было обнаружено, что текстура электролитического осадка цинка возникает также и при электролизе растворов, не содержащих коллоидных добавок.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для рентгенографического исследования были использованы образцы электролитических осадков цинка, полученные в работе Д. С. Абрамсон.³ В приводимой табл. 1 собраны данные, характеризующие условия образования осадков.

ТАБЛИЦА 1

№ образца	Материал основного катода	Состав электролита	Плотность тока А/см ²	t °C
К2	Железо „Армко“	Раствор ZnSO ₄ 1.5 н.	0.03	25
К6		То же, добавка борной кислоты		
6		2 н.		
К4		ZnSO ₄ 1.5 н., добавка Al ₂ (SO ₄) ₃		
К5		То же, добавка кислоты рН = 2		
К3		То же, добавка MgSO ₄ 7 г/л		
58	Олово	ZnSO ₄ 182.3 г/л, добавка Na ₂ SO ₄	0.03	25
4		ZnSO ₄ 2 н., рН = 3.61		
48		ZnSO ₄ 182.3 г/л, добавка гуммиарабика		
49		То же, добавка амилового спирта		
50	Железо „Армко“			

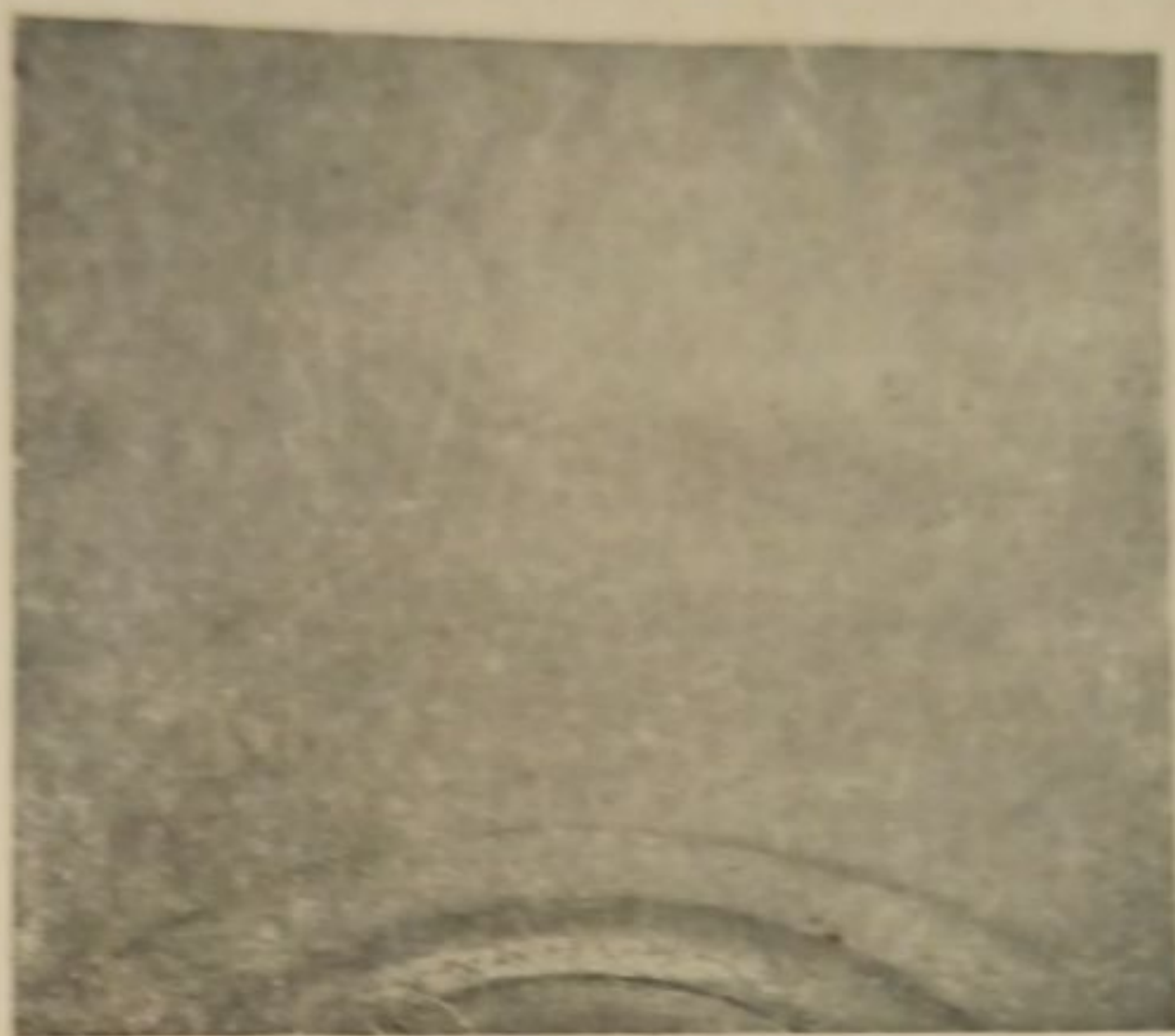


Рис. 1. Рентгенограмма образца Б4.
Ось текстуры [001], $\beta = 15^\circ$.

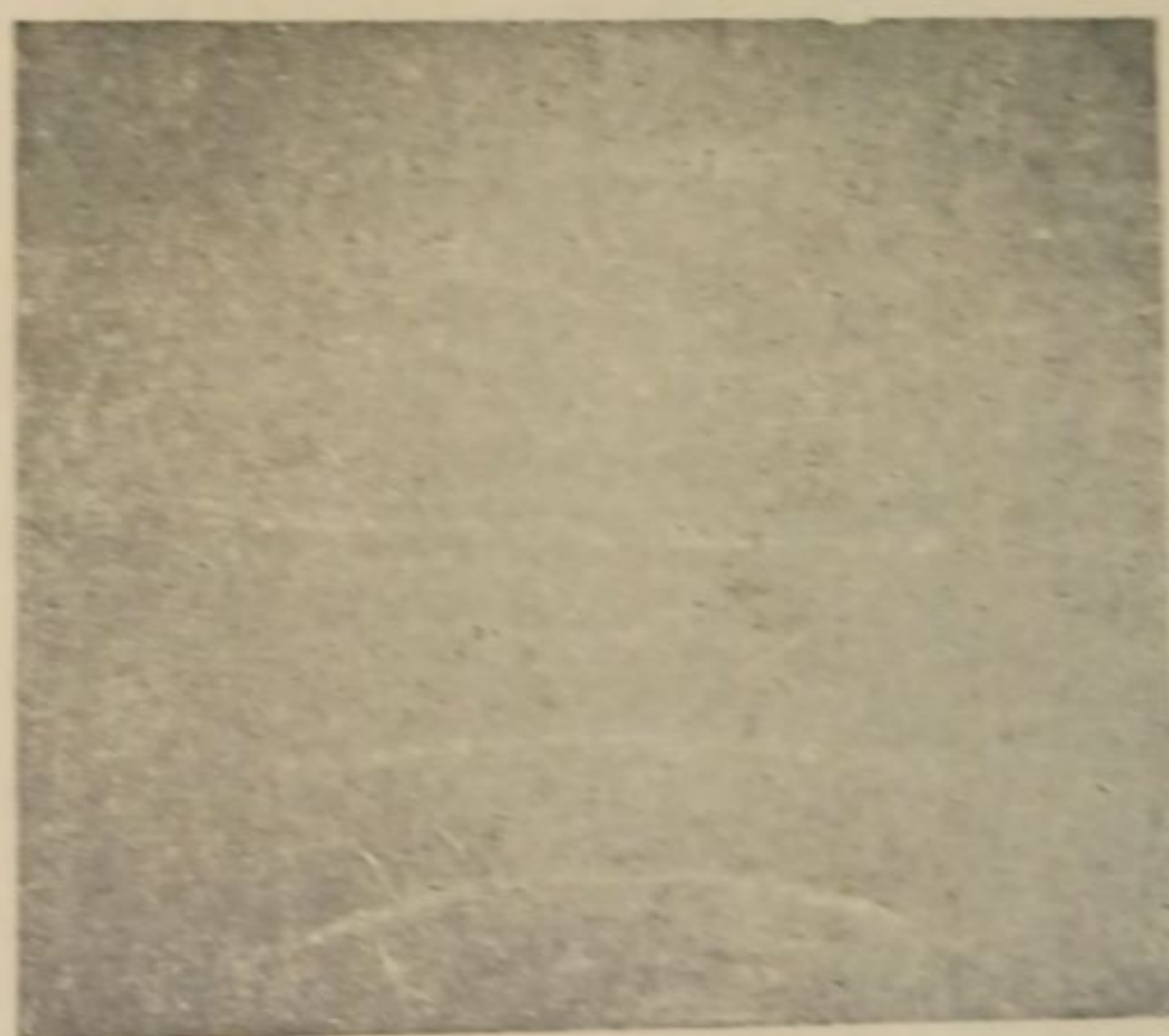


Рис. 2. Рентгенограмма образца 6.
Ось текстуры [108], $\beta = 85^\circ$.

Исследование проводилось по методу шлифа с FeK_{α} излучением. Угол β между плоскостью образца и падающим лучом = 15° и 35° . Рентгенограммы получались в дебаевской камере с высокой кассетой. Диаметр камеры 55.8 мм.

Результаты исследования

Исследованные образцы цинка представляли собой довольно тонкие пленки металла на поверхности другого металла. Это обстоятельство вызывало применение съемки при малых углах наклона поверхности металла к падающему пучку рентгеновских лучей, так как в противном случае линии подкладки могли получить преимущественное развитие на рентгенограммах. Последнего не удалось избежать для образцов 48, 49 и 50, для которых линии железа (подкладки) были весьма резкими на рентгенограмме, тогда как линий цинка не было обнаружено. В большинстве случаев была наблюденна совершенно четкая картина текстуры, что может быть иллюстрировано рис. 1 и 2, представляющими рентгенограммы от образцов К4 и 6.

В двух случаях (№ 58 и К3) были получены обычные дебаеграммы от крупнокристаллических объектов. Результаты расчета осей текстуры проведены по методу, описанному Палатником.² В табл. 2 показаны номера образцов и оси текстуры, параллельные нормали к поверхности образцов.

ТАБЛИЦА 2

Образец	К4	К5	К2	К6	6	4	58	К3	48	49	50
Ось текстуры . .	[001]	[001]	[103]	[103]	[103]	[111]	Нет ориент.	Нет ориент.	Линий цинка нет (линии железа)		

ТАБЛИЦА 3

hkl	$\vartheta_{Fe K_{\alpha}}$	$\beta = 15^{\circ}$		$\beta = 35^{\circ}$		$\beta = 35^{\circ}$	
		образцы		образцы		образец 4	
		К4	К5	К2	К6,6		
002	23.0	0.0	0.0	34.7	36.2	75.1	—
100	24.7	90.0	90.0	54.5	—	83.6	83.2
101	27.5	64.9	65.6	29.7	31.0	29.8	29.7
102	35.9	47.0	46.5	16.7	17.7	38.0	37.4
103	46.0	39.9	—	0.0	—	46.2	—
110	46.5	90.0	—	—	—	15.7	16.2
004	51.3	0.0	—	59.8	—	75.1	—
112	55.4	61.75	61.1	35.4	35.0	12.5	—
200	56.8	90.0	—	33.8	—	83.6	—
201	59.2	76.8	—	35.5	—	29.7	29.8
104	62.2	28.0	—	41.5	40.3	51.2	—
202	67.3	64.2	—	8.0	—	30.0	—
				29.5	—		

В табл. 3 мы приводим сравнительные данные расчета углов наклона (α_i) кристаллических плоскостей к найденным осям текстуры. Как видно из табл. 3, согласие между теоретическими величинами углов и вычисленными из рентгенограмм удовлетворительное, несмотря на сравнительную размытость интерференционных пятен.

Обсуждение результатов

Найденные в настоящем исследовании ориентационные соотношения получены для небольшого количества объектов и не могут претендовать на расширенные обобщения. Однако следует указать, что для рентгенографического исследования выбраны те из многочисленных образцов, полученных в работе Д. С. Абрамсона,³ которые, согласно микрофотографическому исследованию,³ были типичными для группы осадков, полученных при одинаковых условиях. Таким образом приведенные нами рентгенографические данные характеризуют не только образцы табл. 1, но и группы их, полученные в работе Д. С. Абрамсон,³ как видно из табл. 2, для полученных образцов обнаружено четыре типа ориентационных соотношений. Осадки на железе, полученные из 1.5 и 2-нормальных растворов сернокислого цинка, как с добавкой борной кислоты, так и без добавки, имеют ось текстуры [103]. В тех же растворах, но при добавке сернокислого алюминия или серной кислоты получается ось текстуры [001]. Наконец, в присутствии сернокислого натрия и сернокислого магния ориентация кристаллов не была обнаружена. Для осадка на поверхности оловянного катода найдена ось текстуры [111]. Во всех рассмотренных случаях осадки возникали при сравнительно малой плотности тока (0.03 A/cm^2), что, повидимому, способствовало возникновению текстуры в большинстве рассмотренных случаев.

Наличие текстуры в осадках цинка, возникающих из растворов простых цинковых солей, заставляет признать необязательным присутствие в электролите коллоидных органических добавок для возникновения определенной ориентации кристаллов цинка в осадке, как это можно было заключить из цитированных работ Бозорта и Палатника.* Вместе с тем нужно полагать, что значение адсорбционных факторов, согласно Странскому,⁴ определяющих преимущественный рост кристаллических плоскостей, слабо адсорбирующих примеси, не может быть преуменьшено, так как в рассмотренных нами случаях простых солей существование комплексов (может быть, коллоидальной природы), возможно, как, напр., для случая добавки сернокислого алюминия, который при гидролизе мог давать коллоидальную окись алюминия. Точно так же возможно образование основных нерастворимых в воде солей цинка в растворах ZnSO_4 . Повидимому, присутствие коллоидных органических добавок (способных легко адсорбироваться) особенно благоприятно сказывается на образовании текстуры; однако для этого нужны умеренные количества адсорбирующихся примесей; при их избытке текстура становится несовершенной,² так как исчезает избирательность адсорбции для различных кристаллических плоскостей. К сожалению, в нашем случае не удалось рассмотреть структуру осадков цинка, возникших в присутствии добавок гуммиарабика благодаря малой толщине осадка.

Особый интерес представляет другой результат нашего исследования, а именно констатирование оси текстуры [001] для осадков цинка, полученных в присутствии сернокислого алюминия. Возможность получения таких осадков представляет собой практический интерес в связи с проблемой блестящих цинковых покрытий, так как блеск электролитических осадков определяется не только текстурой, как это уже впервые указал Вуд⁵ для случая никеля, но и формой кристалликов, как это видно из работы К. М. Горбуновой,⁶ полагающей, что кристаллы пластинчатой формы, легко возникающие в случае кадмия и цинка, будут обладать наибольшей отражательной способностью, а также большей механической и коррозионной устойчивостью при расположении пластинок параллельно плоскости катода. Поскольку наиболее развитыми плоскостями этих пластинок являются плоскости [001], то полученные нами резуль-

* Аналогичный вывод можно сделать из результатов неопубликованной работы Косолапова, любезно сообщившего нам результаты своего рентгенографического исследования. Его данные относятся к цинковым осадкам, полученным в других условиях, но без органических добавок.

таты (наличие оси текстуры [001]) указывают на наличие этого благоприятного строения осадка, что согласуется с микрофотографиями Д. С. Абрамсон.³ Следует при этом отметить, что, согласно визуальным наблюдениям, образец К4 оказался более блестящим по сравнению с другими, рассмотренными нами.

Все это говорит о необходимости более детального исследования условий образования, прочности блеска и коррозионной устойчивости осадков цинка с осью текстуры [001] как объекта, имеющего практический интерес.

Выводы

1. Найдена текстура электролитического осадка цинка, полученного из растворов, не содержащих коллоидных добавок.
2. Наличие оси текстуры [001] для осадков цинка, полученных в присутствии сернокислого алюминия, представляет интерес для дальнейшего исследования таких осадков в связи с вопросом получения блестящих цинковых покрытий.

В заключение считаю своим долгом выразить благодарность зав. лабораторией П. Д. Данкову за руководство и помощь, оказанные при выполнении настоящей работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Vozorth. Phys. Rev., 26, 390 (1925). — 2. Палатник. Ж. Техн. физ., 1625 (1926). — 3. Абрамсон. Изв. Акад. Наук СССР, хим. сер., стр. 1197 (1938). — 4. Stransky. Z. phys. Ch. (B), 13, 316 (1931). — 5. Wood. Trans. Farad. Soc., 31, 1248 (1935) — 6. Горбунова. Изв. Акад. Наук СССР, хим. сер., стр. 1195 (1938).

Поступило в Редакцию
1 февраля 1939 г.

ÉTUDE ROENTGENOGRAPHIQUE DES REVÊTEMENTS ÉLECTROLYTIQUES DE ZINC

P. I. Usikov

1. On a trouvé la texture du précipité électrolytique de zinc obtenu de solutions exemptes d'additions colloïdales.
2. L'existence de l'axe de la texture [001] pour les précipités de zinc obtenus en présence de sulfate d'aluminium offre de l'intérêt pour l'étude ultérieure de pareils précipités, en rapport avec l'obtention de revêtements de zinc brillants.

ВЛИЯНИЕ МАГНИТНОГО ПОЛЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ТОКА НА СКОРОСТЬ РАСТВОРЕНИЯ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО ЖЕЛЕЗА И СТАЛИ В АЗОТНОЙ КИСЛОТЕ

А. В. Соловьев

Коллоидно-электрохимический институт Академии Наук СССР

В 1881—1885 гг. I. Remsen¹ показал, что при действии магнитного поля железная пластинка в растворе сульфата меди покрывается медью более интенсивно на концах и что при этом наблюдается ускорение разрушения железа.

В 1885 г. Th. Gross² сообщил о влиянии магнитного поля на потенциал железного электрода, находящегося в растворах солей железа.

Затем появились работы Н. А. Rowland и L. Bell⁵ и др.

Однако результаты этих работ не всегда совпадают, а иногда даже противоречивы. Например S. L. Nichols и W. S. Franklin,³ повидимому, впервые описали случай уничтожения пассивного состояния магнитного железа, наступающего в концентрированной азотной кислоте (уд. вес 1.368) при более низкой температуре, чем температура ненамагниченного железа.

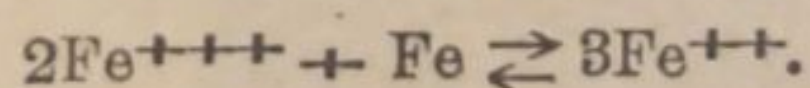
Затем Th. Andrews⁴ сообщил о том, что при действии магнитного поля железная и стальная пластинки переходят из пассивного в активное состояние в азотной кислоте (уд. вес 1.42) также при более низкой температуре и что этот переход железа и стали из пассивного в активное состояние сопровождается возрастанием разности потенциалов между двумя стальными или железными пластинками, из которых одна находится в магнитном поле, а другая не находится.

Но в 1929 г. L. C. Mutaftschiew,¹² произведя проверку работ Th. Andrews, пришел к выводу, что при температуре высшей, чем 60°, растворение железа в азотной кислоте уд. веса 1.42 в магнитном поле (сила магнитного поля около 140 гаусс) не ускоряется, и, наоборот, в азотной кислоте уд. веса 1.2 имеет место значительное ускорение растворения порошка железа.

В 1928 г. Л. В. Писаржевский¹¹ сообщил о результатах, полученных его сотрудниками (М. А. Розенберг и В. Юзой), по вопросу об ускорении и замедлении химических и электрохимических реакций действием постоянного магнитного поля. Но Я. Г. Дорфман¹³ подверг сомнению некоторые из этих данных, произвел основательную критику их с точки зрения термодинамики и пришел к выводу, что, „хотя в литературе и описано несколько случаев наблюдаемого влияния магнитного поля на ход химической реакции, эти немногие случаи, вероятно, основаны на каких-то недоразумениях“. Я. Г. Дорфман исходит из того, что в „наиболее сильных статических магнитных полях, $H = 5 \times 10^4$ гаусс, дополнительная энергия атома в поле равна 5×10^{-16} эргов“ и не более 5×10^{-15} , тогда как „тепловая энергия атома при $T = 300^\circ$ абс. составляет 4.2×10^{-14} эргов“, а энергия образования молекул при теплоте реакции, равной даже всего 1 кал., равна 7×10^{-14} эргов.

Следовательно, дополнительная энергия атома в магнитном поле, заключает Я. Г. Дорфман, весьма мала по сравнению с энергией, участвующей в реакции и влияющей на ее ход.

С одной стороны, для химических реакций мы имеем этот энергетический расчет, с другой стороны, в последнее время появляются новые работы о влиянии магнитного поля на образование магнито-гальванических элементов, а следовательно, и на электрохимические процессы растворения металлов. Так, напр., V. Sihvonен и P. Veijola¹⁴ показали, что неодинаковая парамагнитность ионов Fe^{+++} и Fe^{++} и различие нормальных потенциалов этих ионов (потенциал для реакции: $Fe \rightarrow Fe^{++}$ равен 0.44 вольтам, а для реакции $Fe \rightarrow Fe^{+++}$ равен 0.04 вольтам) обуславливают значительное влияние магнитного поля на реакцию



Влияние магнитного поля проявляется через образование концентрационных элементов, так как более парамагнитные ионы притягиваются магнитом более интенсивно.

Из приведенного краткого сопоставления имеющихся в литературе данных о влиянии магнитного поля на электрохимические процессы видно, что эта область еще далеко недостаточно изучена и что дальнейшее ее исследование весьма желательно.

Для изучения влияния магнитного поля на скорость растворения металлов нами разработана следующая методика.

Метод определения влияния магнитного поля электрического тока на скорость растворения металлов в кислотах

Растворение металлов производится в двухстенном стеклянном сосуде (рис. 1). Этот сосуд имеет в нижней части два цилиндрических выступа и в верхней части два ртутных затвора. Цилиндрические выступы соединены между собою промежуточной трубкой.

Для поддержания в приборе постоянной температуры, по внешней обкладке сосуда (между двух стен через припаянные к внешней стенке трубочки) пропускается вода, доведенная предварительно в термостате до требуемой для опыта температуры.

Один из цилиндрических выступов вставляется в катушку электромагнита, которая имеет во внутренней части асбестовую прокладку. Асбестовая прокладка и две стенки сосуда, между которыми проходит вода, дают возможность избежать разогревания испытательной ячейки от катушки с электрообмоткой.

Через одну из крышек ртутного затвора проходит стеклянный крючок, с помощью которого в сосуд вводятся пластинки исследуемых металлов. Этот крючок предназначен для пропускания в начале опыта над раствором инертного газа; поэтому он устроен из стеклянной трубочки и в верхней части имеет кран. Через крышку другого ртутного затвора проходит мешалка, имеющая в верхней части ролик. Ролик мешалки соединен блочной передачей с электромоторчиком. Регулирование вращения мешалки производится с помощью промежуточного между электросетью и электромоторчиком сопротивления.

В верхней части двухстенный сосуд соединяется посредством хорошего шлифа с другим двухстенным, грушевидным, стеклянным сосудом, емкостью около 500 мл, который перед опытом наполняется жидким вазелином и закрывается трехходовым краном.

Трехходовый кран предназначен не только для предотвращения вытекания вазелина, но также и для того, чтобы перед опытом можно было над раствором пропускать инертный газ. При этом третья отводная трубочка от трехходового крана опускается в сосуд с ртутью для того, чтобы в испытательную ячейку не попадал воздух извне.

Грушевидная часть прибора имеет, с одной стороны, стеклянную отводную трубочку для спуска вазелина в измерительную бюретку. На эту стеклянную трубочку надевается каучуковая трубочка, присоединенная к держалке. Держалку можно свободно передвигать в вертикальном направлении по стойке

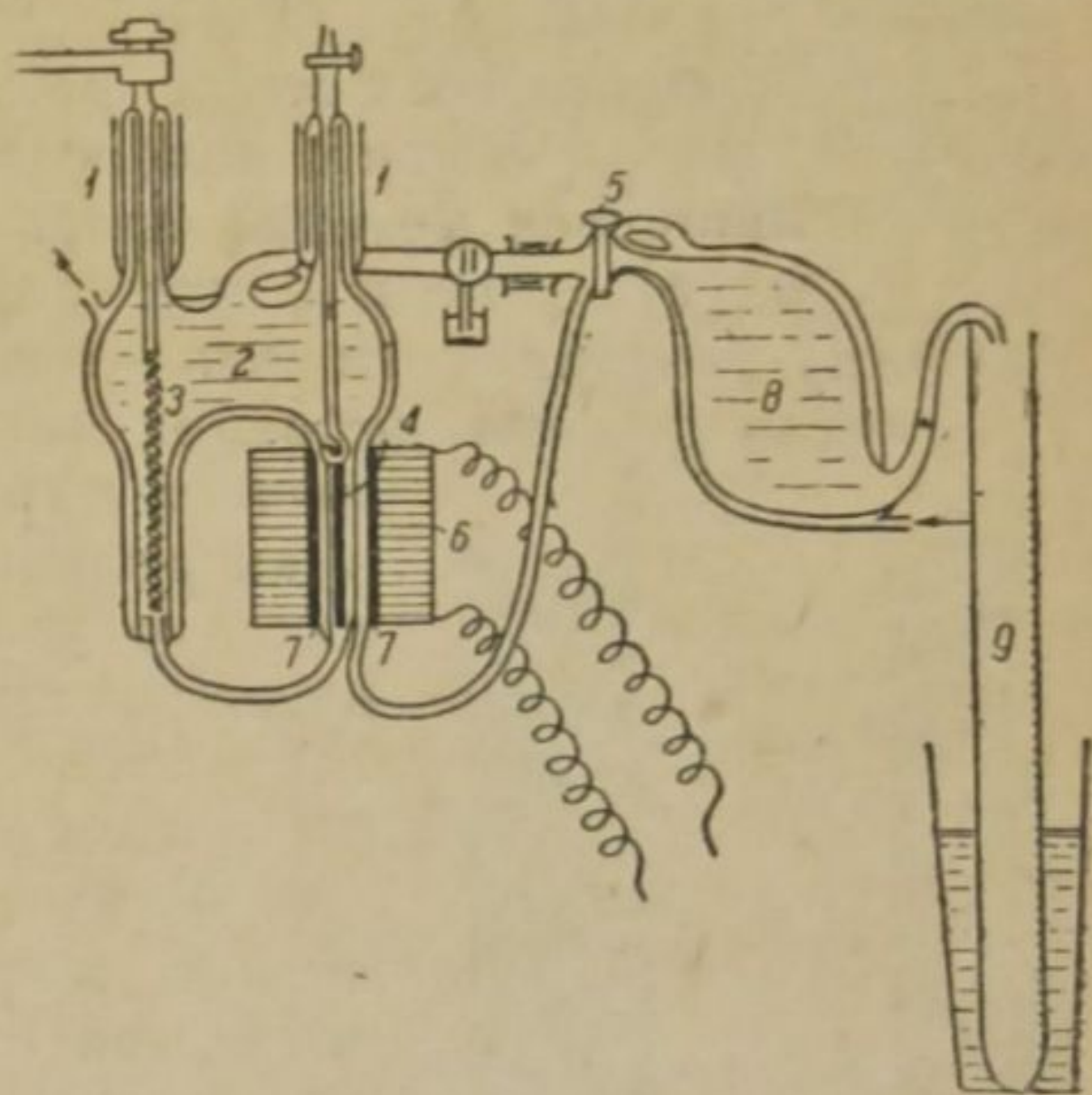


Рис. 1. Схема прибора для определения влияния магнитного поля электрического тока на скорость растворения металлов в кислотах.

1 — ртутные затворы; 2 — двухстенный сосуд, наполняемый раствором кислоты; 3 — мешалка; 4 — пластинка испытуемого металла; 5 — трехходовый кран для пропускания перед опытом инертного газа через испытуемый раствор; 6 — катушка электромагнита; 7 — асбестовая прокладка; 8 — двухстенный сосуд, наполняемый перед опытом вазелином. По количеству вытесняемого газом вазелина определяется кинетика процесса; 9 — измерительная бюретка.

Стрелками показано направление воды, поступающей из термостата для поддержания в приборе постоянной температуры.

штатива и закреплять винтом. Это приспособление необходимо для удерживания кончика спускной трубочки на уровне вазелина в грушевидном сосуде и для избежания тем самым разности давлений внутри и вне сосуда.

Измерительные, запаянные с одного конца, бюретки подставляются к спускной трубочке грушевидного сосуда поочередно для определения по объему вытекаемого жидкого вазелина объема выделяющегося при растворении металлов газа, который вытесняет вазелин.

Перед опытом и в конце опыта металлическая пластинка взвешивается и определяется ее поверхность. По разности весов определяется количество растворившегося металла.

Объем выделившегося газа приводится пересчетом к нормальному давлению (760 мм) и температуре 0° .

Для установления формулы, по которой идет процесс, необходимо произвести анализ газа и сопоставить объем выделившегося газа с весом растворившегося металла.

Сравнение скоростей растворимости металлов при действии магнитного поля и вне действия такового производится после определения количества растворившегося металла, приходящегося на единицу поверхности.

Следует отметить, что пересчет количества растворившегося металла на единицу поверхности является очень сложной задачей, так как ход растворения металлов вне действия магнитного поля и в магнитном поле весьма различен; напр. при действии магнитного поля на пластинке

электролитического железа, растворяющейся в азотной кислоте уд. веса 1.2, образуется большое число полос, соответствующих характеру распределения силовых линий, тогда как при растворении этого же металла вне магнитного поля таких полос нет.

Следовательно, порядок изменения поверхности пластинок неодинаков. Кроме того, простой подсчет поверхности на основании измерений пластинки не дает отражения истинной поверхности пластинки, на что неоднократно указывалось в литературе, так как поверхность даже весьма хорошо отполированного металла оказывается очень шероховатой. Поэтому приходится пользоваться относительными величинами, беря за основу поверхности пластинок в начале и в конце опыта.

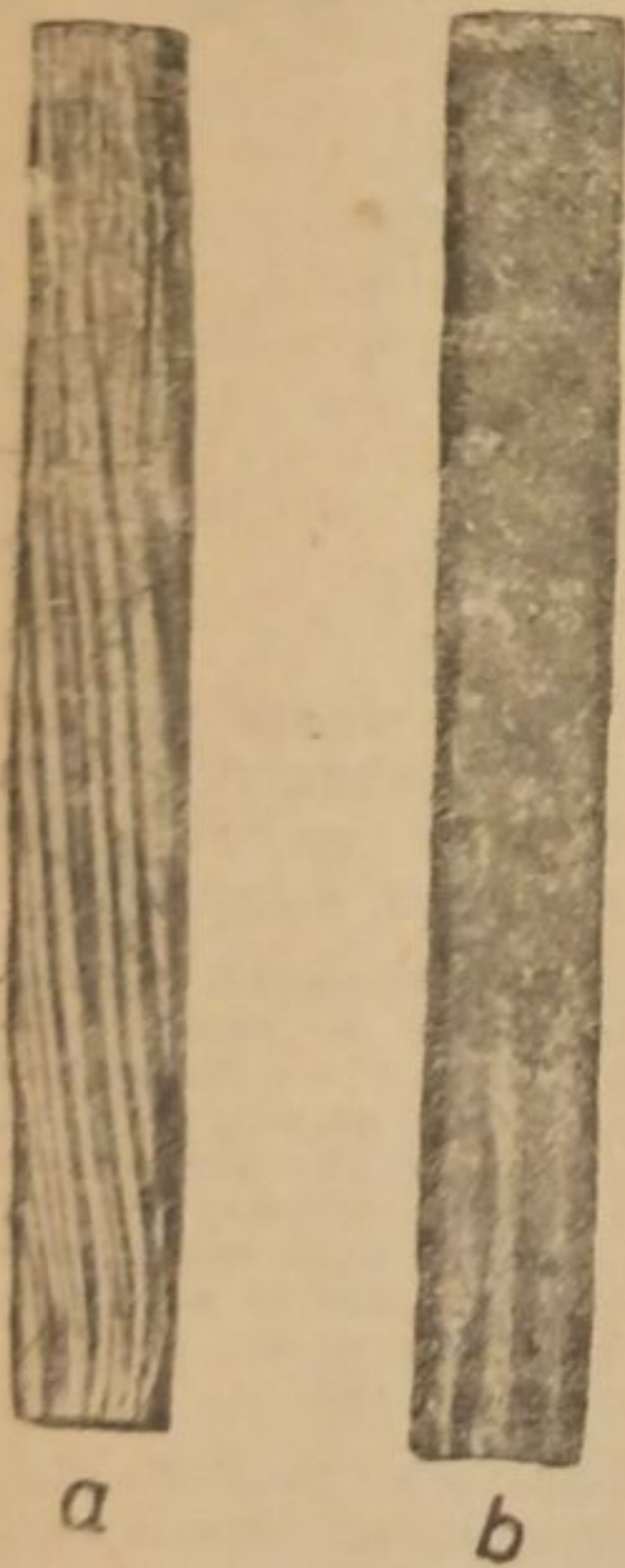


Рис. 2. Электролитическое железо.

a — пластинка, растворявшаяся в азотной кислоте при действии магнитного поля; *b* — пластинка, растворявшаяся в азотной кислоте вне магнитного поля.

Влияние магнитного поля электрического тока на скорость растворения электролитического железа и стали в азотной кислоте

В описанном выше приборе были проведены опыты по определению влияния магнитного поля электрического тока на скорость растворения в азотной кислоте уд. веса 1.2 электролитического прокаленного и непрокаленного железа и стали завода „Серп и Молот“.

Опыт показал, что электролитическое железо завода ЛЭМЗ в азотной кислоте уд. веса 1.2 при действии магнитного поля растворяется избирательно. Более интенсивно растворяются концы пластинок, которые в этом случае являются полюсами магнита. При этом растворение электролитического железа на полюсах соответствует характеру распределения силовых линий, что видно из направленности полос на концах пластинок. На пластинках, растворявшихся в азотной кислоте без действия магнитного поля, этих полос нет (рис. 2).

Сталь завода „Серп и Молот“ (химического состава: С — 0.55%, Si — 0.26%, Mn — 1.15%, S — 0.049%, P — 0.038%, Cr — 0.89%, Cu — следы) растворяется в азотной кислоте уд. веса 1.2 при действии магнитного поля наиболее интенсивно

в средней части пластинки, поэтому в конце опыта пластинка напоминает собою образец, приготовленный для испытания на разрыв, т. е. в середине становится очень узкой, а на концах имеет утолщения (рис. 3). Такова качественная характеристика процесса. Количественно кинетика процесса определялась по объему газа, выделявшегося при растворении металла в кислоте в описанном выше приборе.

Полученные нами данные собраны в табл. 1.

ТАБЛИЦА 1

Влияние магнитного поля электрического тока на скорость растворения электролитического прокаленного и непрокаленного железа и стали в азотной кислоте уд. веса 1,2, при температуре 15°

№ п/п.	М талл	Растворимость при действии магнитного поля, около 300 эрстед для железа и около 180 эрстед для стали		Растворимость без действия магнитного поля	
		время после начала опыта	количество растворившегося железа в г при пересчете на 100 см ² поверхности	время после начала опыта	количество растворившегося металла в г при пересчете на 100 см ² поверхности
1	Электролитическое железо, отожженное при 500°	6 мин. 20 сек.	0.95	7 мин. 00 сек.	0.93
		11 " 50 "	1.19	10 " 15 "	1.16
		17 " 00 "	2.39	15 " 30 "	1.62
		22 " 20 "	4.89	20 " 5 "	2.37
		23 " 20 "	5.97	24 " 30 "	3.47
		26 " 40 "	11.99	28 " 20 "	4.80
		29 " 00 "	18.00	29 " 35 "	5.89
		31 " 00 "	24.25	33 " 50 "	11.99
		32 " 30 "	29.47	36 " 30 "	18.14
				38 " 40 "	24.94
				39 " 44 "	28.56
		2	Электролитическое железо	3 " 35 "	1.24
6 " 50 "	2.48			13 " 55 "	2.48
9 " 45 "	3.97			16 " 50 "	5.98
11 " 30 "	4.96			18 " 50 "	7.47
13 " 25 "	6.20			27 " 41 "	14.99
19 " 5 "	12.41			32 " 45 "	22.47
23 " 45 "	18.64			35 " 35 "	29.94
26 " 53 "	24.84			38 " 00 "	37.19
28 " 29 "	30.65				
3	Сталь завода "Серп и Молот"	6 " 8 "	1.41	9 " 15 "	2.00
		12 " 42 "	2.68	14 " 34 "	3.5
		19 " 17 "	4.29	18 " 50 "	4.87
		23 " 49 "	5.36	27 " 45 "	7.21
		27 " 43 "	6.70	44 " 23 "	13.72
		46 " 50 "	13.61	59 " 27 "	21.05
		61 " 43 "	20.31	70 " 45 "	25.17
		74 " 42 "	27.01	82 " 00 "	33.00
		85 " 8 "	33.18		

* В сильном, резко изменяющемся, магнитном поле стальная пластинка под влиянием возникающих при этом токов Фуко значительно разогревается, что приводит к повышению растворения; поэтому рекомендуется со сталью проводить опыты в сравнительно слабом постоянном магнитном поле.

Из табл. 1 видно, что растворение железа и стали в азотной кислоте уд. веса 1.2 с течением времени ускоряется. Следовательно, в процессе реакции железа с азотной кислотой происходит накопление продуктов реакции, которые каталитически ускоряют реакцию.

Кроме того, экспериментальные данные показывают, что при действии магнитного поля электрического тока, во-первых, скорость растворения стали частично уменьшается и, во-вторых, скорость растворения электролитического железа частично увеличивается.

Для предварительного объяснения указанных выше явлений необходимо взять за основу химический состав, структуру и свойства металлов, так как концентрация и химический состав жидкой фазы были одинаковы.

Характерной особенностью стали в отличие от электролитического железа является содержание углерода. Сталь содержит, наряду с другими структурными составляющими, также цементит (Fe_3C), который, как известно, обладает ферромагнитными свойствами и повышенной стойкостью.

Отсюда можно предположить, что отделяющиеся от стальной пластинки в процессе растворения в азотной кислоте частички цементита (как маленькие магнитики в магнитном поле электрического тока) устремляются к концам (полюсам) растворяющейся пластинки (магнита), прилипают к ним и механически защищают покрываемые частичками цементита части стальной пластинки.

Прилипшие к полюсам частички цементита способствуют также возникновению локальных микро-гальванических элементов. После растворения частички цементита выделяют графит, который, обладая диамагнитными свойствами, отталкивается от полюсов магнита. Для доказательства этого была растворена в азотной кислоте уд. веса 1.2 пластинка стали. Получившийся после растворения осадок был отфильтрован с помощью шоттовского фильтра и вакуумного насоса и затем испытан на магнитные свойства. Оказалось, что часть этого порошка обладает ферромагнитными свойствами.

Следовательно, на процесс растворения концов стальной пластинки в азотной кислоте при действии магнитного поля налагаются два фактора: с одной стороны, — фактор электрохимического ускорения растворения за счет образования микрогальванических элементов, с другой стороны, — фактор механической защиты поверхности частичками цементита и частичная поляризация.

В зависимости от того, какой из этих факторов берет верх, может происходить или ускорение или замедление растворения.

Количественная разница в скоростях растворения стали в HNO_3 при действии магнитного поля, по сравнению с таковой при отсутствии действия магнитного поля, — очень небольшая. Качественно же получается большое различие. Стальная пластинка, растворявшаяся в HNO_3 без действия магнитного поля, имеет гладкую поверхность, при действии же магнитного поля имеет утолщения и шероховатости на концах (полюсах) пластинки (магнита) (рис. 3).

Влияние магнитного поля электрического тока на более интенсивное растворение концов электролитического железа можно предварительно объяснить тем, что все парамагнитные ионы, атомы и молекулы стремятся приблизиться к концам продолговатой пластинки железа, которые в магнитном поле являются полюсами магнита, диамагнитные же ионы, атомы и молекулы отталкиваются от полюсов магнита.

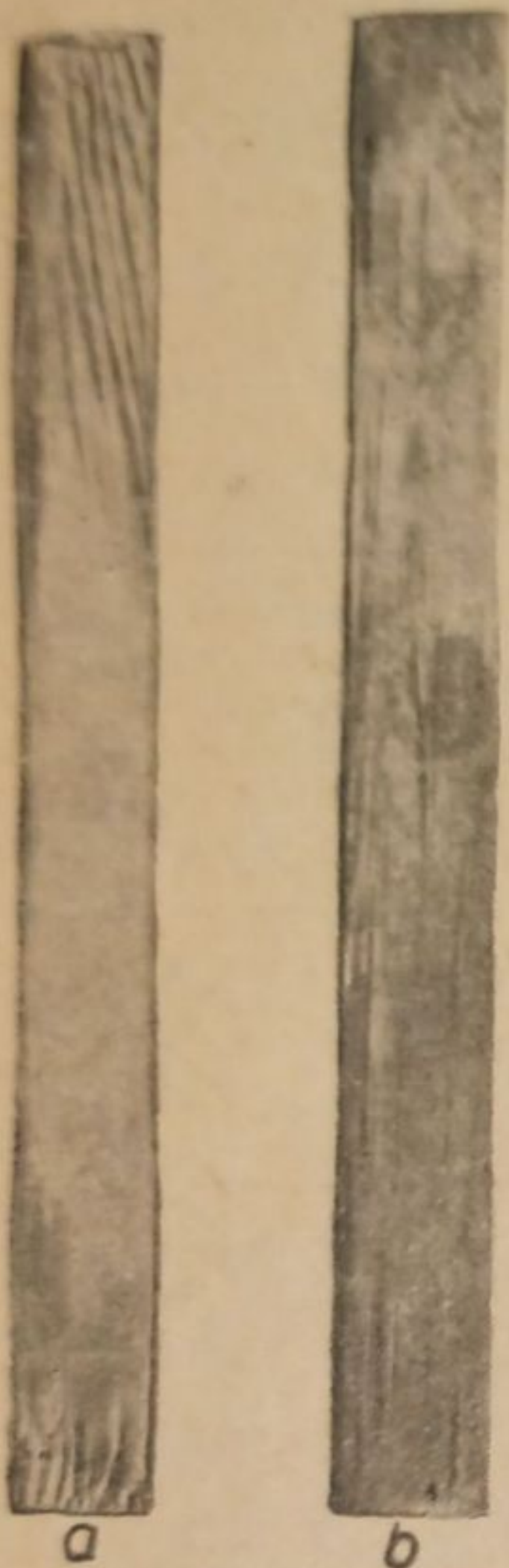


Рис. 3. Сталь.

а — пластинка, растворявшаяся в азотной кислоте при действии магнитного поля;
б — пластинка, растворявшаяся в воде вне магнитного поля.

При растворении электролитического железа в азотной кислоте образуются, кроме ионов железа, также NO , N_2O , N_2O_3 , $\text{NO}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{O}_4$; NH_4^+ , NO_3^- и N_2 . Кроме того, если раствор не освобожден от кислорода, то может присутствовать также и O_2 и частично освобождающийся при растворении водород, которые быстро вступают в реакцию с окислами азота. Из этих соединений NO , NO_2 и O_2 , а также ионы железа, парамагнитны, остальные же — диамагнитны. Из работ S. W. Joung и E. M. Hogg и других известно, что окислы азота высшей степени окисления могут пассивировать металл.

Количественные соотношения отдельных газов, образующихся в процессе растворения железа в азотной кислоте, в зависимости от удельного веса, можно видеть из следующих кривых рис. 4. Из рис. 4 видно, что в HNO_3 уд. веса 1.2 образуется наибольшее количество NO , несколько меньшее количество NH_3 , еще меньшее количество NO_2 , N_2 и N_2O . Так как NH_3 , N_2 и N_2O диамагнитны, то они частично отталкиваются от поверхности полюсов магнитной пластинки железа. Соединения же NO и NO_2 парамагнитны, поэтому пузырьки этих газов притягиваются к полюсам. Контакт их с поверхностью железа на полюсах плотнее.

Неодинаковая парамагнитность и диамагнитность ионов, атомов и молекул приводит к тому, что при действии магнитного поля происходит частичное перераспределение их около поверхности магнита и создание неодинаковой концентрации в разных участках. Различие в концентрации ионов, атомов и молекул у границы железо — раствор приводит к образованию локальных элементов и избирательному растворению железа. Образованию полос на пластинке железа при действии на нее магнитного поля способствует скопление по поверхности пластинки возникающих при растворении пузырьков газа, так как пузырьки газа вызывают образование локальных элементов. На скорость растворения металлов в кислотах должно оказывать частичное влияние также изменение длины пластинки, электрического сопротивления и теплопроводности под влиянием магнитного поля и специфическое перемешивание раствора, вызываемое магнитным полем.

В заключение следует отметить, что изучение влияния магнитного поля электрического тока на процессы „избирательного“* осаждения одних металлов на другие при вытеснении их из растворов, влияния магнитного поля на скачок потенциала в зависимости от структурных составляющих металла и его сплава и состава раствора должно дать много нового ценного материала для разрешения этого вопроса.

Выводы

1. В азотной кислоте уд. веса 1.2 при действии магнитного поля наиболее интенсивно растворяются концы электролитического железа и средняя часть стали.

2. Избирательное растворение стали, согласно нашему предположению, вызывается способностью магнитных частичек цементита притягиваться к полюсам и тем самым замедлять их растворение (в азотной кислоте уд. веса 1.2) в местах плотного контакта и электрохимически ускорять растворение по границе контакта.

3. Влияние магнитного поля на скорость растворения электролитического железа в азотной кислоте уд. веса 1.2, по нашему предположению, объясняется влиянием магнитных силовых линий на характер распределения в жидкой фазе водорода, окислов азота, кислорода и ионов железа, неодинаковая концентрация

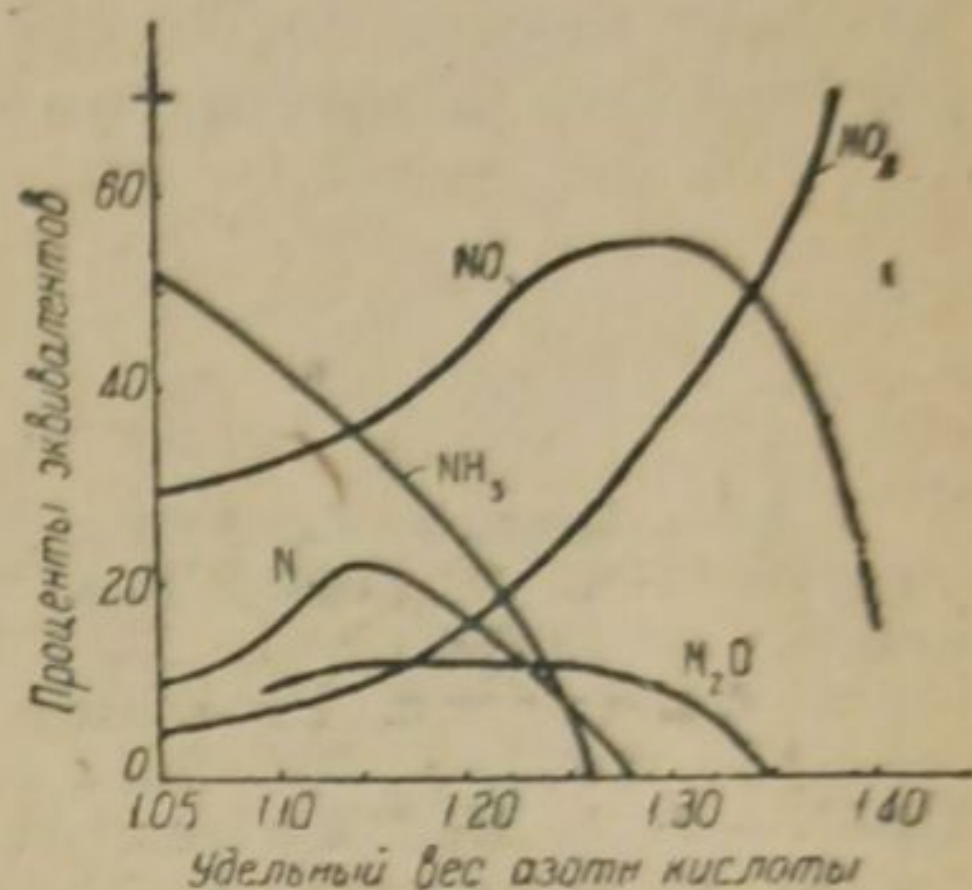


Рис. 4.

Продукты взаимодействия азотной кислоты и железа (см. J. W. Mellor, „Comprehensive treatise on inorganic and theoretical chemistry. Vol. XIII“).

* „Избирательного“ в смысле неравномерного покрытия или растворения металла.

которых в разных участках раствора приводит к образованию локальных элементов; при этом не исключено также влияние на процесс растворения специфического перемешивания раствора, вызываемого магнитным полем, а также изменение электросопротивления и теплопроводности под влиянием магнитного поля.

4. При взаимодействии электролитического железа и стали с азотной кислотой образуются пузырьки газа. Пузырьки парамагнитного газа, устремляясь вверх вследствие разности плотностей между жидкостью и газом, скользят плотно по поверхности полюсов магнита, так как притягиваются к ним. На своем пути эти пузырьки газа способствуют образованию локальных электрических токов, локальные электрические токи, сопутствующие движению пузырьков, приводят к специфическому разъеданию полюсов в виде полос. Пузырьки же диамагнитного газа отталкиваются от полюсов магнита и своим движением способствуют перемешиванию растворов.

ЛИТЕРАТУРА

1. I. Remsen. Amer. Chem. J., 3, 157—163 (1881—82). — 2. Th. Gross. Verh. Berl. Physikal. Ges., 38 (1885); Ber. Wien. Akad., 92, 11, 1373 (1885). — 3. S. L. Nichols. Am. Sill. Journ., 31, 272 (1886); S. L. Nichols und W. E. Franklin. Am. J. Sci., 3, 34, 426 (1887). — 4. Th. Andrews. Proc. Roy. Soc., XLVIII, 116—118 (1890); 114 (1892). — 5. H. A. Rowland, L. Bell. J. Am. Soc., 3, 39 (1888). — 6. F. A. Wolff. Amer. Chem. J., XVII, 122—138 (1895). — 7. A. H. Bucherer. Ann. der Phys. u. Chem., 58, 564—578 (1896). — 8. H. J. Byers and A. F. Morgan. J. Am. Chem. Soc., XXXIII, 1757—1761 (1911). — 9. W. Rathert. Z. Elektroch., 20, № 5; 145—151 (1914). — 10. F. W. Richards and W. T. Richards. J. Am. Soc., 46, 9 (1924). — 11. Л. В. Писаржевский. Сообщение о научно-технич. работах в Республике, XXIV, стр. 251—256 (1928). — 12. L. C. Mutaftschiev. Z. Elektroch., 35, 861—862 (1929). — 13. Я. Г. Дорфман. Сообщение о научно-технич. работах в Республике, XXX, стр. 140—163 (1931). — 14. V. Sihvonon und P. Veijola. Z. Elektroch., 42, № 11, 781—840 (1936). — Общая литература по рассматриваемому вопросу: Wilhelm Klemm. Magnetochemie (Leipzig, 1936). J. Farquharson, C. F. Joodeve and F. D. Richardson. Tr. Far. Soc., XXXII, № 5, 790 (1936). S. W. Young and E. M. Hogg. J. Phys. Chem., XIX, № 80, 617—649 (1915). Э. Фогт. Успехи химии, V, 1287—1301 (1936). Э. Мюллер. Успехи химии, VII, 196—220 (1938). Р. Ф. Роби и В. М. Дикс. Успехи химии, VII, 2, 220—243 (1938). А. В. Соловьев. Заводская лаборатория, 10, 1240—1243 (1937). ДАН СССР, XIV, № 5, 295—298 (1937). Bhatnagar, Carur. Phil. Magazine (47), 23, 53, 256 (1937). В. А. Кистяковский. Коллоидо-электрохимия. Математика и естествознание в СССР (1938).

Поступило в Редакцию
8 февраля 1939 г.

ЗАЩИТНЫЕ АЛЮМИНИЕВЫЕ И ХРОМОВЫЕ ПОКРЫТИЯ
ИЗ ПАРОВ ИХ СОЛЕЙ

Э. С. Саркисов

Коллоидо-электрохимический институт Академии Наук СССР

За последние годы в технике широко применяется цементация железа и стали алюминием, хромом и другими металлами. Сущность процесса цементации заключается в том, что при высоких температурах на поверхности железных или стальных изделий происходит наплавление другого металла, напр. Al, Cr и др. Кроме того, в некоторых случаях имеет место явление диффузии металла, вызывающее образование сплава в поверхностном слое соответствующего изделия. Вследствие этого железные и стальные изделия становятся значительно более устойчивыми в отношении высоких температур (в случае цементации алюминием), действия кислот (при цементации хромом) и т. д.

Цементация деталей машин и других изделий алюминием в США производится преимущественно методом калоризации.¹ При этом способе обработки стальных изделий, последние после предварительной очистки помещаются в реторты, содержащие смесь алюминиевой пудры, прокаленной окиси алюминия и небольшого количества хлористого аммония. Процесс ведется при температуре 900—950°. Толщина образующегося при калоризации слоя цементации достигает 0.1 мм.

Способ, применяемый в Германии на заводах Крупфа и называемый алитированием аналогичен калоризации. Разница между ними заключается лишь в том, что при алитировании процесс ведется при более высокой температуре (около 1100°), благодаря чему глубина проникновения алюминия значительно повышается. При калоризации и алитировании наблюдается некоторое увеличение веса изделия. Влияние калоризации и алитирования на устойчивость стали характеризуется результатами исследования Fagg'a,² который нашел, что устойчивость подвергнутой цементации алюминием стали в отношении действия высоких температур возрастает в 20 раз при температурах в 900—950° и в 3—5 раз при температурах 1000—1100°.

Несколько отличается от предыдущих способов способ, разработанный E. D. Martin'ом.³ Этот способ заключается во взаимодействии поверхности железного изделия с парами хлористого алюминия, образующимися в реторте при нагревании смеси алюминиевого порошка и хлористого аммония.

Изгарышев и Саркисов⁴ получали металлические покрытия (хрома, вольфрама и др.) путем вытеснения соответствующих металлов из паров их солей железом при высокой температуре. Ими было показано, что покрытое этим способом железо достаточно стойко по отношению к некоторым важнейшим агентам коррозии.

В настоящей работе излагаются некоторые результаты исследования по вытеснению алюминия и хрома железом из паров их солей.

В исследуемых нами процессах химическая реакция происходит на поверхности железа между твердой, металлической фазой и солью металла, находящейся в газовой фазе. Но в виду того, что процесс протекает при высокой температуре (900—1000°), к реакции вытеснения присоединяется и процесс диффузии. Так, в случае покрытия железа алюминием, помимо реакции $Fe + AlCl_3 \rightleftharpoons FeCl_3 + Al$, происходит также и диффузия алюминия в железо и железа в алюминий. Поэтому реакция не останавливается на образовании слоя алюминия, толщиной порядка атомных размеров, но течет дальше вследствие диффузии атомов железа изнутри к поверхности раздела фаз (металл—газ). Продиффундировавшие атомы железа взаимодействуют с парами хлористого алюминия и удаляются в газовую фазу. Таким образом данный процесс является комбинацией двух одновременно про-

текающих процессов: химической реакции и диффузии. Очевидно, что изучение этого комбинированного процесса представляет, помимо теоретического, также и практический интерес. Таким образом можно обогатить поверхность химически нестойкого металла более благородным или легко пассивирующимся металлом. При этом, как показали опыты, подобное обогащение, в отличие от процесса цементации, не влечет за собой изменения формы поверхности и объема обрабатываемого изделия. Кроме того, при этом способе обработки глубина проникновения Al и Cr в железо и сталь значительно больше, чем при обычной цементации.

В настоящем исследовании обработка стальных образцов алюминием и хромом производилась в фарфоровой реакционной трубке длиной в 80 см и с внутренним диаметром 3 см. Трубка нагревалась в электрической печи. В одной части этой трубки располагался металлический алюминий (или хром), в другой помещались образцы стали. Пары хлоридов получались в самой реакционной трубке действием сухого хлористого водорода на металл (Al или Cr). Хлористый водород подавался в печь с помощью тока чистого электролитического водорода, пропускаемого через крепкую соляную кислоту ($d = 1.19$). До погружения в печь смесь этих газов просушивалась хлористым кальцием и серной кислотой. Пропускание водорода в смеси с хлористым водородом имело целью устранение возможности окисления алюминия во время процесса и очищение поверхности стали от окислов. После окончания опыта и остывания реакционной трубки, образцы обработанной стали извлекались из нее и подвергались соответствующим исследованиям. Опыты проводились при разных температурах. Температура печи измерялась с помощью пирометра (термопары Pt — Pt + Rd). Примененные образцы были изготовлены из среднеуглеродистой стали ($C = 0.4\%$) и имели форму цилиндров с поверхностью 1.55 см^2 и 2.14 см^2 .

Покрытие стали алюминием проводилось при трех значениях температуры: 850 , 1000 и 1150° . Время обработки во всех случаях было одинаково — 4 часа. Оказалось, что полученное при температуре 850° алюминиевое покрытие весьма неустойчиво и легко отслаивается от стального образца.

Весьма стойкие, неотслаивающиеся даже при значительном ударе, покрытия алюминия получались при 1000° . Образцы в этом случае имели светлосерый тон окраски, и наружная поверхность их была блестящей, гладкой, без малейшей шероховатости.

Повышение температуры до 1150° также улучшало качество защитного слоя алюминия. Однако при этой температуре покрытие имело темносерый цвет и обнаруживало некоторую шероховатость. Толщина этих покрытий указана в табл. 1.

ТАБЛИЦА 1

	Температура обработки (град.)		
	850	1000	1150
Толщина алюминиевого слоя (мм) .	0.057	0.252	0.926

Из табл. 1 видно, что с повышением температуры (при одинаковом времени обработки) толщина слоя защитного покрытия алюминия увеличивается. Это увеличение особенно сильно сказывается выше температуры 1000° . Для среднеуглеродистой стали достаточной температурой для образования удовлетворительного алюминие-

вого покрытия следует считать $\sim 1000^\circ$, причем для более глубокого насыщения образцов стали алюминием при 1000° необходимо соответственно увеличивать время обработки.

На рис. 1 и 2 представлены фотографии поперечных шлифов образцов, покрытых алюминием при 1000 и 1150° . Эти фотографии сделаны после травления и исследования микроструктуры слоев. На фотографиях очень рельефно выделяются темные кольца алюминиевого покрытия и сильно разъеденные при травлении светлые сердцевинки стали.

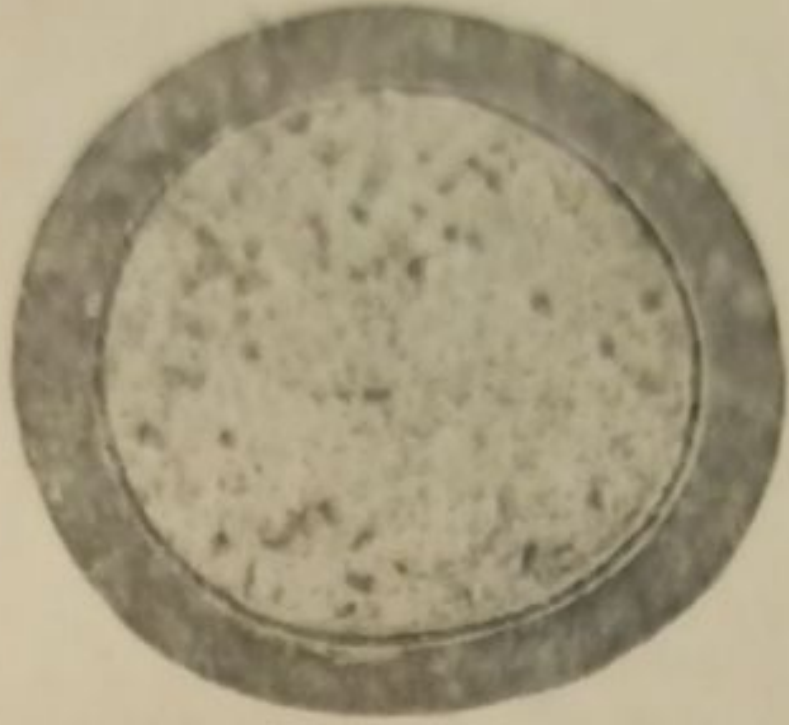


Рис. 1. Увел. $\times 4$;
 $t^{\circ} = 1000^{\circ}$.



Рис. 2 Увел. $\times 4$;
 $t^{\circ} = 1150^{\circ}$.



Рис. 3. Увел. $\times 4$; $t^{\circ} = 1000^{\circ}$.

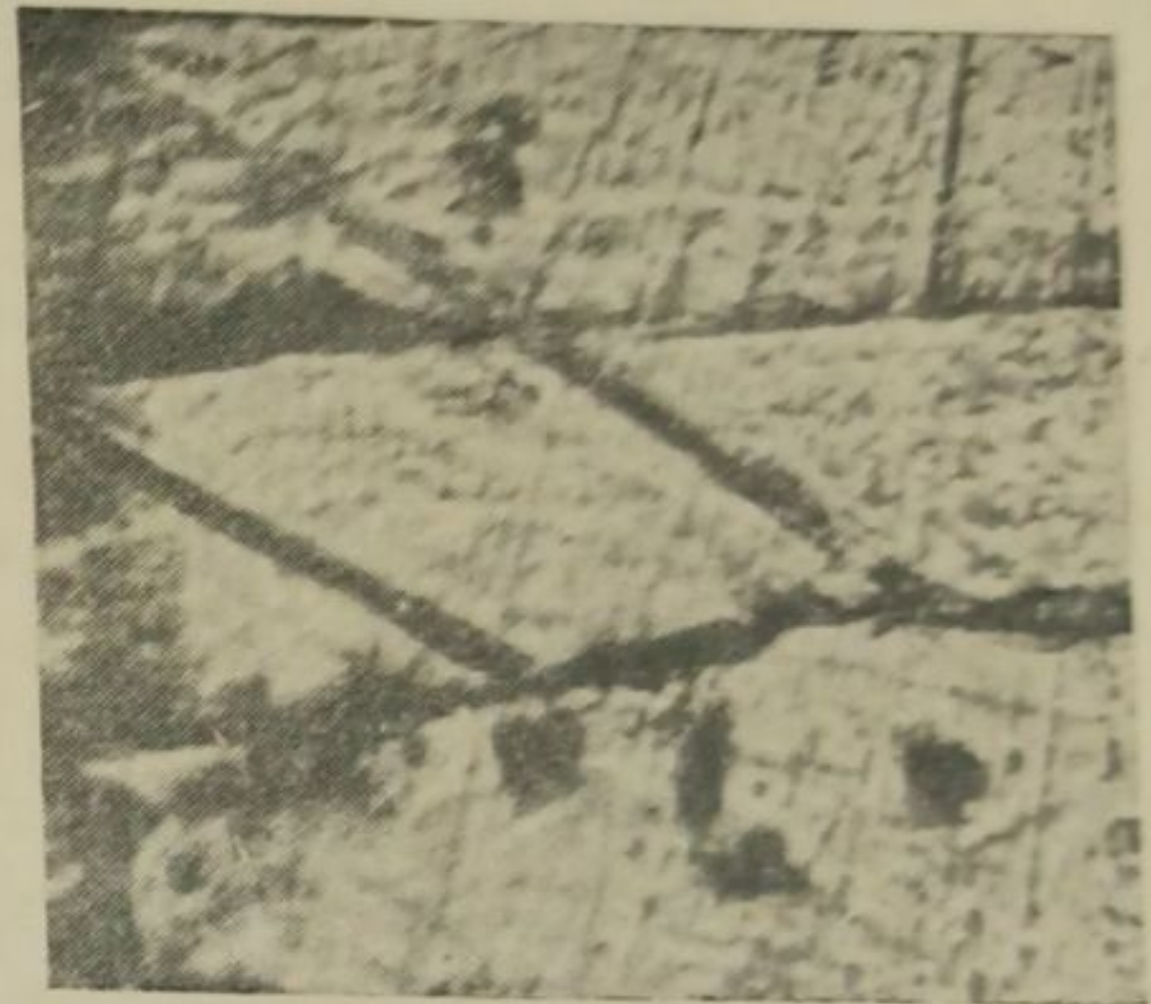


Рис. 4. Увел. $\times 150$; $t^{\circ} = 1150^{\circ}$.

Измерение цилиндрических образцов стали до и после обработки показало, что их габариты не изменяются.

Обработанные алюминием образцы испытывались на стойкость в отношении действия светильного газа. Благодаря наличию в техническом светильном газе, кроме основного восстанавливающего газа (CO), также и кислорода воздуха, этот газ является наиболее подходящим агентом для испытания стойкости алюминиевых покрытий при высоких температурах.

Опыты проводились в фарфоровой трубке ($l = 1$ м и $d = 20$ мм) проходящей через электрическую печь. Внутри трубки на специальной подставке, сделанной из нихромовой проволоки, располагались исследуемые образцы. Через фарфоровую трубку непрерывно протекала струя светильного газа, скорость которой определялась реометром. Температура печи регулировалась с помощью реостата.

Исследование показало, что образцы, обработанные алюминием при 1000 и 1150° , после действия светильного газа в течение 7 часов при температурах 700 и 800° , не изменяют ни внешнего вида, ни блеска; вес их также не изменялся.

Образцы, покрытые алюминием при 850° в этих же условиях, значительно корродировали под действием светильного газа, так же как и необработанные (стальные образцы). В этих случаях поверхность образцов покрывалась прочным черным налетом и делалась сильно разъеденной.

Испытание образцов в светильном газе при 900° показало совершенную стойкость алюминиевых покрытий, полученных при 1000° .

Образцы, обработанные алюминием при более высокой температуре (1500°), хотя и имеют большую толщину слоя, но в коррозионном отношении (воздействие светильного газа) при 900° оказались менее стойкими.

Для изучения микроструктуры защитного слоя образцов готовились поперечные шлифы, которые, после предварительного шлифования на различных сортах наждачной бумаги, подвергались полированию на сукне с суспензией окиси алюминия.

В качестве реактива для травления лучшим оказался спиртовой раствор пикриновой кислоты (5 г пикриновой кислоты на 100 мл спирта 95°).

Покрытие, полученное при 1000° , состоит из двух слоев: наружного — значительно более тонкого, блестящего, не подвергающегося травлению, и внутреннего — большей толщины, после травления обнаруживающего отчетливую структуру.

В то время как структура внутреннего слоя выявлялась сравнительно быстро, структура наружного слоя даже при длительном действии травителя не обнаруживалась в поле зрения. Характерная дендритная структура внутреннего слоя, очевидно, отвечает твердому раствору алюминия в железе. Отчетливо слоистая, дендритная структура твердого раствора алюминия в железе наблюдается на микрофотографии внутреннего слоя покрытия (рис. 3); этот слой заснят был отдельно от наружного слоя при большем увеличении. Белые и темные части рис. 3 составляют отдельные кристаллиты данного твердого раствора, различно ориентированные относительно поверхности шлифа.

В случае алюминиевого покрытия, полученного при 1150° (рис. 4), можно было обнаружить, что все покрытие состоит только из одного слоя, структура которого, как видно из фотографии, состоит из крупных полиэдрических зерен, расположенных перпендикулярно краю образца.

Эти результаты можно, как мы полагаем, поставить в связь с данными работы Н. С. Курнакова, Е. Уразова и А. Григорьева.⁵

В соответствии с этим исследованием существование двух слоев в алюминиевом покрытии, полученном при 1000° , можно объяснить таким образом, что внешний, более тонкий слой является некоторой эвтектикой алюминия („алюминий, входящий в преобладающем количестве в алюминиевую эвтектику“), в то время как внутренний слой, обладающий отчетливой структурой, представляет собою твердый раствор алюминия в железе.

Что касается покрытия, полученного при 1150° , то единственный слой, здесь получающийся, образуется, по видимому, за счет эндотермического соединения Al_2Fe_{11} , которое ниже 1100° при медленном охлаждении распадается с образованием твердого, сравнительно крупнокристаллического, раствора алюминия в железе.

Наблюдаемая нами повышенная стойкость против коррозии образцов, покрытых алюминием при 1000° , объясняется образованием упомянутого тонкого, внешнего слоя (эвтектика, с преобладающим количеством алюминия), который отсутствует в случае покрытия при 1150° .

При сопоставлении толщины покрытий алюминия с толщиной хромовых покрытий, полученных при одинаковых условиях опыта, оказалось, что между этими величинами имеется весьма значительное различие (табл. 2).

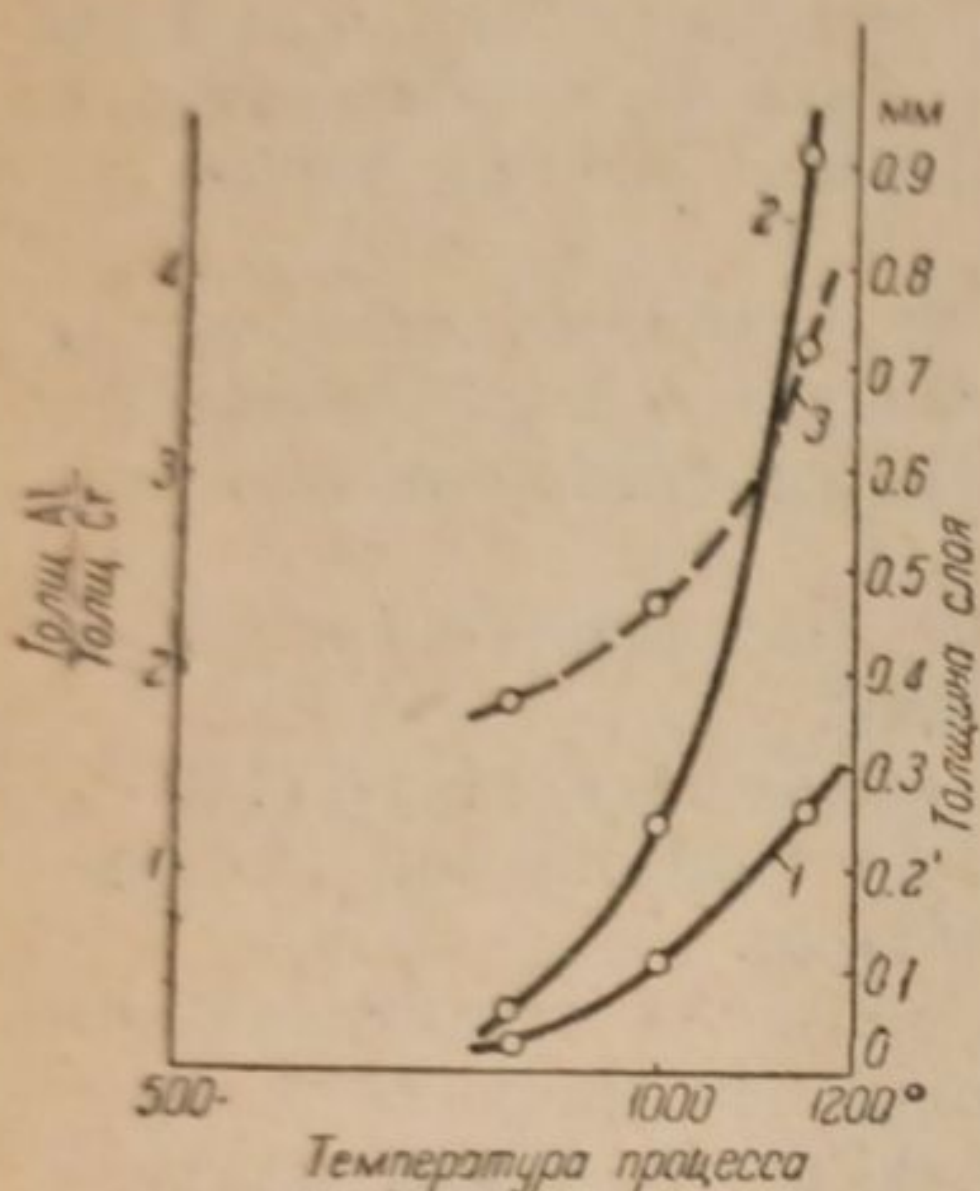


Рис. 5.

1 — Влияние температуры на толщину образования хромового покрытия; 2 — Влияние температуры на толщину образования алюминиевого покрытия; 3 — Влияние температуры на отношение толщины алюминиевого покрытия к толщине хромового.

Особенно резкое увеличение наблюдается выше 1000° . Так, при 1150° толщина алюминиевого покрытия в 3.66 раза превышает толщину хромового покрытия.

Таким образом кривая 3 показывает, во сколько раз при данной температуре толщина алюминиевого покрытия превышает толщину хромового. Очевидно, что последнее имеет место вследствие различной скорости диффузии алюминия и хрома внутрь поверхностей стальных образцов.

Процесс диффузии металлов в основном определяется уравнением Dushman и Langmuir⁶

$$D = A \cdot e^{-\frac{Q}{RT}} \quad (1)$$

причем

$$A = \frac{Q}{Nh} \delta^2,$$

где Q — величина, аналогичная энергии активации в химических реакциях; δ — межатомное расстояние; N — число Авогадро; h — постоянная Планка.

Величина Q в уравнении (1) представляет энергию „разрыхления“, необходимую для того, чтобы освободить грамм-атом металла из решетки и сделать его подвижным.

С уменьшением энергии „разрыхления“ (Q), увеличивается коэффициент диффузии (D).

ТАБЛИЦА 2

Толщина покрытий (в мм)

Условия опыта	Температура		
	850°	1000°	1150°
	Время обработки		
	4 час.	4 час.	4 час.
Материал покрытия			
Алюминий	0.057	0.252	0.926
Хром	0.032	0.108	0.253

Представленная на рис. 5 кривая 3, наглядно показывает сильное возрастание отношения толщины алюминиевого покрытия к толщине хромового в зависимости от увеличения температуры процесса.

Например, если это отношение при температуре 850° составляет ~ 1.8 , то в случае 1000° оно равняется уже 2.33.

В виду того, что диффузия атомов алюминия в наших опытах происходит при температурах выше его температуры плавления (658°), а процесс диффузии хрома протекает значительно ниже его температуры плавления (1500°), подвижность атомов алюминия должна быть больше, чем у хрома.

Следовательно, энергия „разрыхления“ Q при обработке стальных образцов алюминием будет меньше, чем в случае хрома.

Некоторое уменьшение величины Q и увеличение скорости диффузии, возможно, вызывается также сравнительно большим сходством кристаллических решеток алюминия и железа при высокой температуре.

Кроме этого необходимо учитывать, помимо диффузии внутри отдельного зерна металла, также диффузию по границам зерна. Последняя в некоторых случаях имеет решающее значение в процессах диффузии металлов. Langshir⁷ вычислил скорость диффузии $T\%$ в W в монокристалле и вдоль границ зерен. Оказалось, что при 2400° скорость диффузии приблизительно в 100 раз больше по границам, чем в зерне. В наших опытах, в случае алюминия, подобный вид диффузии должен иметь большое значение, так как подвижность атомов алюминия, вследствие низкой температуры плавления, вдоль границ зерен железа будет больше, чем в случае хрома.

Следовательно, можно отметить, что значительное различие между толщиной алюминиевых и хромовых покрытий, полученных при одинаковых условиях опыта, имеет место из-за различной природы диффундирующих металлов Al и Cr.

Что касается особенно сильного возрастания отношения толщины алюминиевого покрытия к толщине хромового при температуре выше 850° (рис. 5, кривая 3), то возможно, что последнее связано с изменением структуры кристаллической решетки и величины атомного радиуса железа, имеющего место при 906° .

Известно, что пространственно-центрированная кубическая решетка железа (α) при 906° переходит в решетку с центрированными гранями той же симметрии (γ). От типа же решетки зависит также плотность и упаковка атомов данного вещества, выражающаяся в виде функции атомного радиуса.

Для пространственно-центрированной кубической решетки эта зависимость выражается:

$$S = \frac{1.30}{8r^3} A \cdot 1.64 \cdot 10^{-24};$$

в случае же кубической решетки с центрированными гранями:

$$S = \frac{1.41}{8r^3} A \cdot 1.64 \cdot 10^{-24};$$

W. Schmidt⁸ установил рентгенографическим путем, что при переходе $\alpha\text{-Fe} \rightarrow \gamma\text{-Fe}$ увеличиваются как плотность, так и атомный радиус. Изменение этих факторов, очевидно, может повлечь соответствующие изменения величины Q .

Дальнейшее более подробное исследование физико-химической природы образующихся покрытий, их строения и толщины даст более ясное представление о механизме изучаемого нами способа, являющегося комбинацией одновременно протекающих процессов: химической реакции и диффузии.

Весьма интересно будет также применение этого способа для обработки поверхностного слоя не только железа и стали, но и других металлов и сплавов с целью увеличения их жароупорности и химической стойкости.

Выводы

I. Для получения прочных защитных покрытий алюминия на стали по способу вытеснения металлов из паров их солей, наиболее благоприятной оказалась температура в 1000° .

II. Обработка по этому способу при 1000° не изменяет первоначальные размеры образца, что имеет преимущество по сравнению с цементацией.

III. Изучение микроструктуры показало, что алюминиевое покрытие, полученное при 1000° , состоит из двух слоев, а покрытие, полученное при 1150° , состоит только из одного слоя. Наиболее устойчивым против коррозии является внешний тонкий слой двухслойного покрытия, получаемого при 1000° .

IV. При одинаковых условиях получения алюминиевое покрытие имеет значительно большую толщину, чем хромовое.

V. Показано, что это различие в толщине покрытий находится в зависимости от природы диффундирующих металлов — Al и Cr.

ЛИТЕРАТУРА

1. W. E. Ruder. Trans. Amer. Electrochem. Soc., 27, 253 (1915); H. Howe & I. K. Brophy. Gener. Electr. Rev., 25, 267 (1922).— 2. A. F. Farr. The Iron Age, 27/1, 752 (1921).— 3. E. D. Martin. Contribution à l'étude du revêtement des métaux par des métaux ou alliages métalliques (1924).— 4. Н. А. Изгарышев и Э. С. Саркисов. ДАН, 18, № 7, 435 (1938). Ж. О. Х. С., вып. 9, 830 (1938).— 5. Н. С. Курнаков, Г. Г. Уразов и А. Т. Горьев. Ж. Р. Х. О., 50, 270.— 6. S. Dushman & J. Langmuir. Phys. Rev., 20, 113 (1922).— 7. J. Langmuir. J. Franklin. Inst., 217, 543 (1934).— 8. W. Schmidt. Erg. d. Techn. Röntgenkunde, 3, 195 (1932).

Поступило в Редакцию
1 февраля 1939 г.

LES REVÊTEMENTS PROTECTEURS D'ALUMINIUM ET DE CHROME
OBTENUS D'APRÈS LA METHODE DU DÉPLACEMENT DE CES MÉTAUX
DES VAPEURS DE LEURS SELS

E. S. Sarkisov

I. Pour obtenir des revêtements protecteurs stables d'aluminium sur acier d'après la méthode du déplacement des métaux des vapeurs de leurs sels la température la plus favorable a été montrée être de 1000° C.

II. Le traitement d'après cette méthode à 1000° C ne change pas les dimensions initiales de l'échantillon, ce qui offre des avantages en comparaison avec la cémentation.

III. L'étude de la microstructure a montré qu'un revêtement d'aluminium obtenu à 1000° C se compose de deux couches, tandis qu'un revêtement obtenu à 1150° ne se compose que d'une couche. La couche mince extérieure d'un revêtement à deux couches obtenu à 1000° C est la plus stable envers la corrosion.

IV. À conditions égales, un revêtement d'aluminium a une épaisseur beaucoup plus grande qu'un revêtement de chrome.

V. Il est démontré que cette différence de l'épaisseur des revêtements dépend de la nature des métaux diffuseurs — Al et Cr.

КИНЕТИКА СМАЧИВАНИЯ И ЛИНЕЙНО-ИЗБИРАТЕЛЬНАЯ
КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ В ПОЛИФАЗНЫХ СИСТЕМАХVIII. К ВОПРОСУ ТЕОРЕТИЧЕСКИХ ОБОСНОВАНИЙ МЕТОДОВ ЗАЩИТЫ
МЕТАЛЛИЧЕСКИХ КОНСТРУКЦИЙ ОТ КОРРОЗИИ В УСЛОВИЯХ ХРАНЕНИЯ
И ТРАНСПОРТА ЖИДКОГО УГЛЕВОДОРОДНОГО ТОПЛИВА

Д. И. Мирас и А. И. Глухова

Коллоидо-электрохимический институт Академии Наук СССР

Настоящая работа имеет своей целью изучить влияние сероводорода на особенности коррозионного процесса железа в гомогенных и полифазных системах (Fe — бензин, Fe — вода — бензин прямойгонки) у линии раздела фаз и в каждой фазе в отдельности. Данная работа является дальнейшим развитием работ акад. В. А. Кистяковского¹ и работ одного из нас² по коррозии металлов в условиях полифазного контакта. Исследование в данной области по смачиванию и избирательному смачиванию также связано с работами акад. А. Н. Фрумкина³ и проф. П. А. Ребиндера.⁴

Большинство исследователей при трактовке своего экспериментального материала по затронутому вопросу прошли мимо проблемы полифазности и поэтому не могли подняться до теоретических обобщений и вытекающих из них эффективных методов борьбы с коррозией металлов сероводородом и, в частности, металлических резервуаров, служащих для хранения жидкого углеводородного топлива. В ряде работ⁵ по защите металлических резервуаров от коррозии можно встретить предложения, сводящиеся к созданию при хранении топлива полифазных систем. Так, напр., для защиты днища резервуара последний покрывается слоем асфальта, причем для предохранения от растворения асфальта в нефти или в продуктах ее переработки (крекинг-бензин и пресс-дистиллаты), искусственно создается столб воды в 2—3 м высотой, поверх которого помещается топливо.

Таким образом искусственно создаются две полифазные системы: 1) Fe — асфальт — водный раствор электролита — (органические минеральные кислоты и соли),* 2) Fe — водный раствор электролита — бензин, которые обуславливают, как это показано нашими⁶ предыдущими работами, наиболее опасную форму избирательной коррозии у линии раздела фаз. Другие авторы,⁷ в целях уменьшения агрессивности углеводородной среды по отношению к металлу резервуара, рекомендуют защелачивание в резервуаре водным раствором аммиака, либо извести. Это мероприятие, ослабляя процесс коррозии, тоже себя не оправдывает при наличии влаги, составляющей самостоятельную фазу в топливе. Процесс коррозии железа протекает особенно интенсивно, когда имеет место сильное самопроизвольное окисление⁸ непредельных углеводородного топлива (крекинг-бензин и пресс-дистиллат), сопровождающееся образованием перекисей, органических кислот с короткими цепями углеродных атомов, концентрация которых возрастает во времени.

* Влияние твердой неметаллической фазы на процесс коррозии в условиях хранения жидкого углеводородного топлива будет предметом отдельного сообщения.

Водная фаза при хранении топлива в резервуарах создается также естественно в результате расслоения воды, которая находится в бензине. Ряд авторов⁵ рекомендует эту естественно создавшуюся водяную подушку, обладающую большой агрессивностью, разбавлять свежей водой. Имеются лишь отдельные технические указания на желательность периодического удаления донной воды.

Весьма часто водная фаза создается искусственно в виде так называемой «водяной подушки», т. е. столба воды в 2—3 м вышиной во избежание потерь топлива в резервуарах, которые начинают протекать. Аналогичный процесс разрушения нефтяной аппаратуры имеет место в транспортных резервуарах (цистернах) и бензоваливных судах.

В целях установления общей закономерности процесса коррозии при суммарном воздействии на металл сероводорода и образующихся в процессе хранения топлива органических кислот и изыскания методов защиты резервуаров от коррозии, были поставлены опыты для изучения степени агрессивности каждого из присутствующих в бензине компонентов. В предыдущих работах одним из нас⁹ была изучена на чистом бензоле, а также бензине прямой гонки глубокой очистки в гомогенных и полифазных системах агрессивная роль индивидуальных кислот жирного ряда по отношению к металлам, в частности к железу, в зависимости от длины цепи. При этом был установлен ряд закономерностей, имеющих теоретическое и прикладное значение. Поэтому в данной работе главным образом будет изучено индивидуальное действие сероводорода на металл в гомогенных и полифазных системах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве агрессивной среды служил чистый бензин прямой гонки следующего химического состава.

Разработанный одним из нас² метод, которым мы пользовались в данной работе по изучению коррозии металлов в полифазных системах, заключается

ТАБЛИЦА 1

Бензин прямой гонки

Удельный вес	0.711
Кислотность (в мг КОН)	6.16
Перекисное число	0
Содержание смол (в мг) в 100 мл бензина	0.0

Ниже приводится химический состав железа (в %) и его микроструктура (рис. 1).

Si	0.47
S	0.01
Mn	0.15
C	0.01
P	0.011

взвешивалась на аналитических весах, после чего обе части соединялись друг с другом при помощи внутренней нарезки, и весь образец в виде металлического цилиндра длиной в 100 мм подвергался испытанию. Опыты проводились в стеклянных дрекделях 250 мл емкостью при температуре 15—20°. Образцы подвешивались на стеклянных палочках с таким расчетом, чтобы одна половина была погружена в водную фазу, другая половина—в углеводородную фазу (общий объем воды и бензина 200 мл), а стык в месте соединения обеих половин находился бы в той фазе, где процесс коррозии протекает менее интенсивно. Пользуясь этой методикой, нами была изучена статика и кинетика коррозионного процесса в указанных выше бензинах, как в гомогенных системах

в следующем: железная проволока, имеющая 5 мм в диаметре, разрезалась на стержни длиной в 100 мм, и каждый из них обрабатывался на токарном станке, где снимался верхний слой, толщиной в 1.5—2 мм, для удаления коррозионных центров. После этого каждый стержень разрезался пополам для изготовления внутренней нарезки, при помощи которой обе его половины соединялись друг с другом. Затем каждая из двух частей металлического стержня перед опытом тщательно очищалась наждачной бумагой, обезжиривалась бензолом глубокой очистки и

(металл — бензин), где имеет место контакт бензина по всей поверхности железа, так и в полифазных системах (металл — вода — бензин) с контактом по линии раздела фаз в отсутствие и в присутствии сероводорода.

По второй методике одновременно загружалось 10 одинаковых образцов железа в одних и тех же условиях. Выгрузка образцов производилась через 15, 30, 60, 120 и 180 дней, когда давалась качественная характеристика особенностей коррозионного процесса для данного объекта исследования, принимая во внимание промежуточные данные наблюдения за ходом коррозионного процесса. Далее металл очищался спиртом в случае наличия смолистых веществ. Для удаления продуктов коррозии применялась рецептура следующего состава: 2 г SnCl_2 + 5 мл 5% формалина + 5 мл соляной кислоты (22° Вé) + 100 мл воды.

После очистки от продуктов коррозии металл выдерживался известное время в эксикаторе с хлористым кальцием и взвешивался на аналитических весах.

Влияние роли влаги на кинетику процесса коррозии железа в гомогенной бензиновой среде в присутствии сероводорода

В целях изучения влияния роли влаги были поставлены две серии опытов по изучению кинетики процесса коррозии железа: 1) в бензине, насыщенном сероводородом в отсутствие влаги, как самостоятельной фазы, и 2) в бензине, насыщенном сероводородом в присутствии избытка влаги, составляющей самостоятельную фазу (под слоем бензина искусственно создавался слой воды в виде так называемой „водяной подушки“). Металл при этом помещался целиком в бензиновую фазу. Результаты исследования кинетики процесса коррозии во времени сведены в табл. 2 и 3.

ТАБЛИЦА 2

Среда и условия опыта	Процесс коррозии железа во времени (кинетика) (в днях)	Общие средние потери железа во времени (в мг)	Средняя потеря (в мг) на 1 см ² поверхности	Относительная величина коррозии (в %)	Характеристика состояния поверхности железа в процессе коррозии
Fe — бензин прямой гонки, насыщенный H ₂ S	15	Потерь нет	—	0.0	Металл покрыт тонким золотистым сульфидным фильмом
	30	4.0	0.3	18.0	Поверхность не изменилась
	60	8.0	0.64	36.0	Отдельные места образца, покрытого сульфидным фильмом, начинают гидратироваться и ржаветь
	120	16.2	1.29	72.0	Имеет место утолщение сульфидной пленки и ее частичное разрушение при доступе влажного воздуха
	180	22.4	1.78	100	

Рассматривая табл. 2 и 3, можно заметить, что процесс коррозии железа в бензине с минимальным количеством влаги в присутствии сероводорода протекает весьма медленно. Металл покрывается тонким золотистым сульфидным фильмом, поверхность которого мало меняется на протяжении 2 мес. В дальнейшем, в конце второго месяца от начала опыта, под влиянием ряда факторов (влаги, воздуха и др.) отдельные места поверхности железа, покрытого сульфидной пленкой, начинают гидратироваться и ржаветь. Общие потери железа

ТАБЛИЦА 3

Среда и условия опыта	Процесс коррозии железа во времени (кинетика в днях)	Общие средние потери железа во времени (в мг)	Средняя потеря (в мг) на 1 см ² поверхности	Относительная величина коррозии (в %)	Характеристика состояния поверхности железа в процессе коррозии
Fe—бензин прямой гонки, насыщенный H ₂ S	15	143.5	11.43	70.1	Покрыт рыхлым слоем черновато-коричневых продуктов коррозии. Процесс коррозии усиливается; продукты коррозии отваливаются и падают на границу раздела бензин—вода.
	30	195.1	15.55	95.4	
То же, над водяной подушкой	180	205.2	16.3	100	Процесс коррозии протекает интенсивно с утолщением слоя продуктов коррозии. После очистки металла обнаруживается локальный характер процесса коррозии.

с поверхности 12.55 см² достигают через 6 мес. лишь 22.4 мг. Металл, который корродировал в бензине в условиях большого избытка влаги (над „водяной подушкой“), в присутствии сероводорода подвергался сильному разрушению, причем через 15 дней потери железа при прочих равных условиях составляли 143.5 мг, а через 6 месяцев — 205 мг. Таким образом избыток влаги в бензине прямой гонки, составляющий самостоятельную фазу и лишенный поверхностно-активных загрязнений, способствует быстрому разрушению сульфидной пленки на железе и значительному ускорению процесса коррозии. Железо в этих условиях покрывается увеличивающимся во времени черным слоем сернистого железа (рис. 2 и 3).

На ряду с приведенными данными были поставлены опыты в чистой дистиллированной воде, насыщенной сероводородом. Кривая, характеризующая процесс коррозии в течение 180 дней, имеет почти логарифмический характер.

ТАБЛИЦА 4

Среда и условия опыта. Гомогенный водный раствор H ₂ S	Процесс коррозии железа во времени (кинетика в днях)	Общие средние потери железа во времени (в мг)	Средняя потеря (в мг) на 1 см ² поверхности	Относительная величина коррозии (в %)	Характеристика состояния поверхности железа в процессе коррозии
Fe — водный насыщенный раствор H ₂ S	15	59.5	4.7	31.1	Поверхность покрыта черным аморфным слоем FeS. Торец образца покрыт толстым слоем элементарной серы. Процесс во времени усиливается. Металл покрыт мелкозернистым осадком FeS, удаление продуктов коррозии не обнаруживает локальных поражений.
	30	69.8	5.5	42.3	
	60	94.6	7.5	57.3	
	120	106.9	8.5	64.7	
	180	165.2	13.2	100	

Коррозия протекает равномерно с образованием на металле черного рыхлого осадка FeS, легко удаляемого фильтровальной бумагой. Результаты сведены в табл. 4.

Коррозия железа в гетерогенных системах

Коррозия металлов у линии раздела фаз, как это показано работами одного из нас^{2,4,7} характеризуется рядом интереснейших явлений, которые в совокупности и взаимосвязи дадут возможность подойти к изучению механизма коррозионного процесса в полифазных системах. Однако для теоретических обобщений требуется дальнейшее накопление опытного материала по затронутому вопросу.

В частности, большой интерес с научной точки зрения представляют собою следующие равновесные системы: 1) Fe — вода — бензин, 2) Fe — водный раствор H₂S — бензин. Эти системы имеют, на ряду с теоретическим интересом, большое практическое значение.

Пользуясь приведенной выше методикой нами и был изучен процесс коррозии в указанных равновесных системах.

Результаты исследования процесса коррозии в равновесной системе Fe — водный раствор H₂S — бензин сведены в табл. 5.

ТАБЛИЦА 5

Среда и условия опыта	Процесс коррозии железа во времени (кинетика в днях)	Общие средние потери железа во времени (в мг)		Средняя потеря железа (в мг) на 1 см ² поверхности		Относительная величина коррозии (в %)		Характер коррозии железа по фазам и у линии раздела фаз		
		Р а в н о в е с н ы е с и с т е м ы								
		в водной фазе	в бензиновой фазе	в водной фазе	в бензиновой фазе	в водной фазе	в бензиновой фазе	в бензиновой фазе	в водной фазе	линия раздела фаз
Fe — водный насыщенный раствор H ₂ S — бензин	15	29.1	255.0	4.63	40.6	6.5	39.7	На металле образуется толстый слой продуктов коррозии	На металле образуется рыхлый черный покров сернистого железа, увеличивающийся во времени	Эффект линейной коррозии слабо выражен
	60	448.4	642.4	71.4	102.2	100	100	На поверхности этого гидрофильного слоя в результате инверсии избирательного смачивания образуются капельки водного раствора		

Наблюдая за ходом коррозионного процесса во времени в опытах, приведенных в табл. I, можно заметить, что в водной фазе процесс коррозии протекает, как обычно, с образованием на металле продуктов коррозии (FeS и других соединений) в виде сплошного рыхлого слоя. Процесс образования сульфидной пленки в водной среде и ее разрушение происходят весьма быстро. В бензиновой фазе в первые несколько минут поверхность железа покрывается золотистым фильмом, однако уже через 15 мин. ясно виден процесс гидратации образовавшегося сульфидного фильма. Через 12—15 час. от начала опыта поверхность железа покрывается слоем продуктов коррозии черно-коричневого цвета. На всей поверхности гидрофильной пленки, образовавшейся на железе в бензине (рис. 1) появляется новая фаза в виде капелек водного раствора H_2S . Таким образом получают следующие системы: $\text{Fe} - \text{FeS} - \text{H}_2\text{S}$ — бензин и $\text{Fe} - \text{FeS} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{aq} - \text{водный раствор } \text{H}_2\text{S} - \text{бензин}$. С течением времени капельки наполняются продуктами коррозии и превращаются в оводненный гель гидрата окиси железа. В дальнейшем гель засыхает и падает на границу раздела фаз.

На месте, которое занимали капельки, вырисовывается фигура, напоминающая чашечку от цветка. Через 15—60 дней утолщенная в углеводородной среде сульфидная пленка в виде „мундира“ легко снимается с металла, копируя форму образца (рис. 6, 7 и 8).

В бензиновой фазе изученной нами полифазной системы процесс коррозии в присутствии сероводорода протекает более интенсивно, нежели это имеет место в водной фазе. Эффект линейно-избирательной коррозии у линии раздела фаз весьма слабо выражен (размыт). В системе $\text{Fe} - \text{вода} - \text{бензин}$ или $\text{Fe} - \text{водный раствор } \text{NaCl} - \text{бензин}$, где отсутствует сероводород, наоборот, эффект линейно-избирательной коррозии, как это показано нами в предыдущих работах,² более ярко выражен (рис. 4 и 5).

Процесс утолщения сульфидной пленки и образования „мундира“, который легко отделяется от испытуемого образца металла, воспроизводим при достаточном доступе кислорода воздуха; в противном случае, образующиеся продукты коррозии (утолщенная сульфидная пленка) разваливаются и не поддаются нормальной изоляции с испытуемого образца металла. Роль кислорода воздуха в данном процессе приводится ниже. Начальная стадия процесса коррозии может быть схематически объяснена следующим образом.

В углеводородную фазу из водной фазы по тонким царапинам поверхности металла поступает агрессор (водный раствор H_2S), который адсорбируется на металле, изменяя природу поверхности последнего в сторону гидрофилизации (в результате коррозии) и утолщения первоначальной сульфидной пленки, что способствует инверсии избирательного смачивания^{3,4,9} и засасывания воды из водной фазы, причем последняя распадается на капельки. Аналогичный эффект наблюдался нами⁹ в системе $\text{Fe} - \text{водный раствор} - \text{CH}_3 - \text{CH}_2\text{COOH} - \text{бензин}$. Однако вследствие растворимости продуктов коррозии последняя протекает преимущественно на металле, давая ярко выраженный эффект линейно-избирательной коррозии вдоль периметра капелек, что качественно и отличает эту систему от изученной в данной работе системы.

При изучении механизма утолщения сульфидной пленки в системе $\text{Fe} - \text{водный раствор } \text{H}_2\text{S} - \text{бензин}$ нами приняты во внимание (как один из факторов) взгляды, высказанные Dunlap'ом.¹⁰

Исходя из того, что FeS является дегидрирующим агентом, Dunlap считает, что сернистое железо реагирует с предельными углеводородами по следующей схеме: $\text{FeS} + \text{RCH}_2 - \text{CH}_2\text{R} \rightarrow \text{RCH} = \text{CHR} + \text{Fe} + \text{H}_2\text{S}$. При избытке сероводорода в присутствии влаги процесс частично обратим. В условиях наших опытов, на ряду с сернистым железом и другими его соединениями, в присутствии кислорода воздуха и влаги образуется гидрат закиси и окиси железа и незначительное количество смолы, отлагающиеся на металле по фазам. В этих условиях также обнаружены следы серной кислоты. Как указывает Dunlap, образующиеся неопределенные соединения окисляясь дают начало пере-

кислым соединениям, которые, по нашему мнению, по всей видимости, также принимают участие в образовании сплошного мундира продуктов коррозии в виде „цементирующего вещества“ (смолы).

Продукты коррозии содержат также незначительные количества элементарной серы. Выделение серы, возможно, связано с энергичным окислением сероводорода перекисными соединениями. Высказанные нами соображения требуют дополнительного изучения, так как Dunlap проводил свои опыты при более высоких температурах.

Количественно процесс гидрофиллизации поверхности железа в системе Fe — вода — бензин в присутствии и отсутствии сероводорода был изучен нами методом Д. И. Мирлиса и П. А. Ребиндера¹¹ путем измерения краевого угла смачивания во времени. Результаты измерения сведены в табл. 6 и соответствующем ей графике.

ТАБЛИЦА 6

$$V_{12} = \cos \theta$$

Время (в мин.) τ	Fe — вода — бензин		Fe — водный насыщенный раствор H ₂ S — бензин	
	θ_{12}	V_{12}	θ_{12}	V_{12}
0	109	-0.326	88	+0.035
1	108	-0.225	66	+0.407
3	101	-0.191	63	+0.454
5	98	-0.139	61	+0.485
9	98	-0.139	57	+0.545
17	96	-0.105	55	+0.574
34	96	-0.105	55	+0.574
64	94	-0.070	51	+0.629
124	93	-0.052	50	+0.643
184	92	-0.052	50	+0.643
1440	90	-0.000	46	+0.695

Из табл. 6 и соответствующей ей диаграммы смачивания (рис. 8) видно, что присутствие сероводорода в изученной нами системе (железо — вода — бензин) способствует более резкой гидрофиллизации поверхности железа, нежели это имеет место в отсутствие сероводорода. Это обстоятельство подтверждает данную нами схему механизма образования новой фазы в виде капелек водного раствора на поверхности железа в бензине.

Далее нами была изучена равновесная система Fe — водный раствор H₂S — бензин прямой гонки — воздух, где наряду с контактом металла с двумя жидкими фазами (вода — бензин) имеет место контакт металла с углеводородной и парогазовой фазой (бензин — воздух).

Механизм процесса коррозии в системе Fe — водный раствор H₂S — бензин прямой гонки — воздух на границе двух жидкостей с различной степенью полярности и в каждой фазе в отдельности протекает аналогично тому, как это имеет место в системе Fe — водный раствор H₂S — бензин, т. е. с образованием капелек водной фазы на поверхности железа и т. д.

В парогазовой же фазе имеет место сильное разрушение железа, особенно в местах конденсации водного раствора электролита в виде отдельных капелек. Механизм процесса коррозии железа в парогазовой фазе подробно изучен в КЭИН'е А. А. Ульяновым и Н. А. Бедрицким.

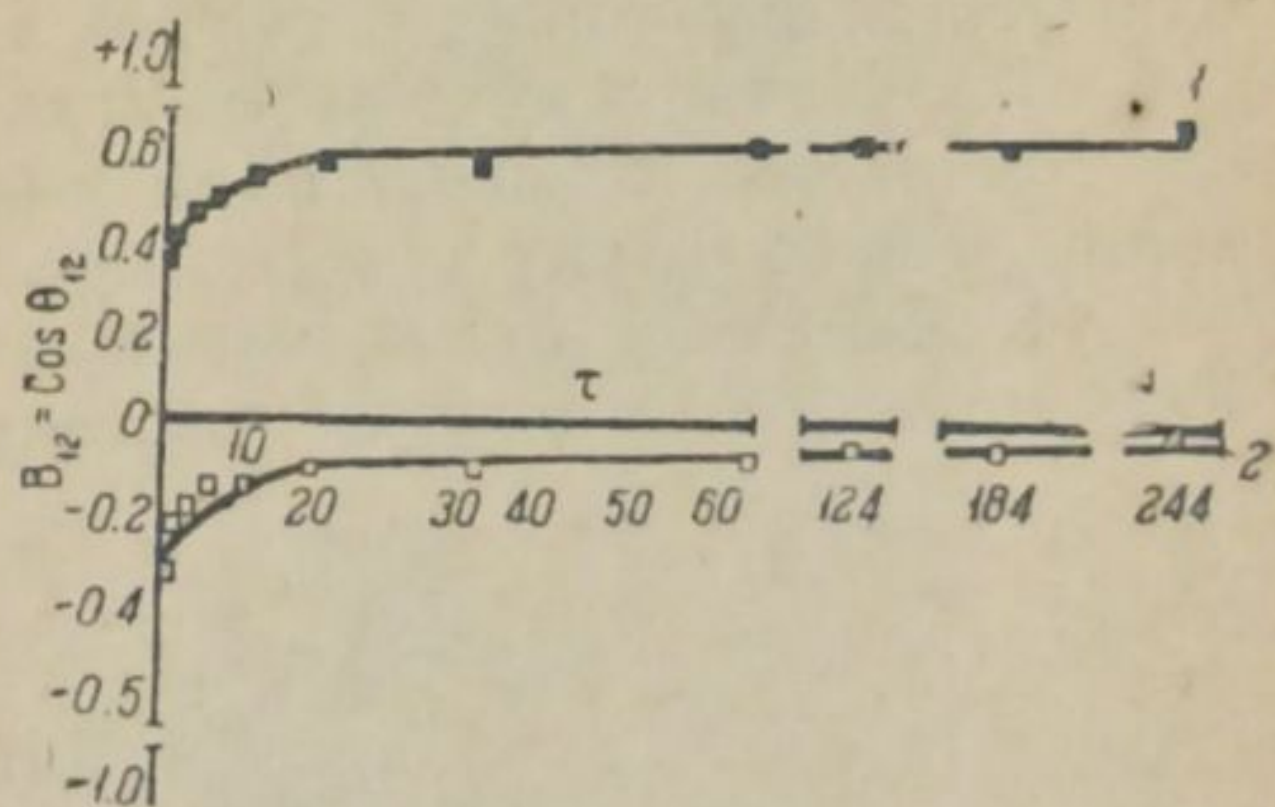


Рис. 8. Зависимость величины краевого угла от времени соприкосновения фаз.

1 — Fe — водный раствор H₂S — бензин; 2 — Fe — вода — бензин.

Отдел _____
Шифр _____
Имя _____

Нарастающие на металле в парогазовой среде продукты коррозии в виде сернистого железа, падая на дно резервуара (напр. в условиях хранения или транспорта жидкого углеводородного топлива), где находится водный раствор электролита („водяная подушка“), также обуславливает сильное локальное разрушение днища резервуара.

Несколько иначе протекает процесс коррозии железа в гомогенных и полифазных системах в изученных нами крекинг-бензинах и пресдестиллятах, в которых, наряду с сероводородом, присутствуют поверхностно-активные загрязнения.

Этот вопрос будет нами освещен в очередном сообщении, где с учетом приведенного материала будут рекомендованы практические методы борьбы с коррозией резервуаров.

В заключение считаем своим приятным долгом выразить благодарность за проявленный интерес к работе акад. В. А. Кистяковскому и членам-корреспондентам Н. А. Изгарышеву и П. А. Ребиндеру и д-ру химии И. В. Кротову

Выводы

1. Экспериментально показано, что гомогенизация углеводородной среды — бензин прямой гонки (глубокой очистки), насыщенный сероводородом, ведет к резкому снижению коррозионных потерь. Так, напр., образующийся на железе в гомогенном углеводородном растворе, насыщенном сероводородом и лишенном поверхностно-активных загрязнений, сульфидный фильм в присутствии минимальных количеств влаги является относительно более стойким против коррозии, по сравнению с железом, находящимся целиком в бензине над „водяной подушкой“, где образовавшийся сульфидный фильм разрушается весьма быстро (15—30 мин.), и процесс коррозии протекает весьма интенсивно.

2. Показано, что эффект линейно-избирательной коррозии у линии раздела фаз в полифазной системе Fe — вода — бензин (прямой гонки) в присутствии сероводорода в значительной степени ослабляется по сравнению с эффектом линейной коррозии в отсутствие сероводорода.

3. Экспериментально показана возможность изоляции утолщенной сульфидной пленки с поверхности железа в виде „мундира“ из продуктов коррозии, копирующего форму образца металла.

4. Намечена схема механизма процесса коррозии в равновесной системе Fe — водный насыщенный раствор H_2S — бензин (прямой гонки).

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Кистяковский. Коррозия железа при контакте с границей двух фаз. Труды июньской сессии Акад. Наук (1932 г.); Докл. АН СССР, № 184, 239 (1931); Борьба с коррозией — борьба за металл, изд. НКТП, стр. 7—16 (1935); Математика и естествознание в СССР, стр. 416—429, изд. Акад. Наук СССР. — 2. А. Н. Стрельников и Д. И. Мирлис. ИМЕН № 10, 1934; Д. И. Мирлис. ДАН, т. XIV, № 9 (1937); Докл. АН СССР, т. XV, № 8 (1938). — 3. А. Н. Фрумкин. Ж. физ. х., III, 5—6 (1932), вып. 2, 3 (1934); Труды июньской сессии Акад. Наук СССР (1932). — 4. П. А. Ребиндер, ИМЕН, хим. серия, № 5 (1936); Сборник трудов под ред. П. А. Ребиндера. М. (1936). — 5. Нефтьсклады США. ОНТИ (1937), гл. V, стр. 170—171; Y. D. Bengough a. Z. Whitby. J. Roy. Aeronaut. Soc., XXXIX, № 309, 1114—1153 (1935); A. Wood, Y. Sheely a. A. Frosty. Ind. Eng. Chem., 17, № 8, 798 (1925). — 6. А. Г. Гиндин, Д. И. Мирлис и Ф. М. Шемякин. Ж. физ. хим., т. IX, вып. 1; А. Н. Стрельников, Д. И. Мирлис. ИМЕН № 10, 1934. — 7. Кочарян. Техника нефти, 29 (1935); Журн. „Нефть“ № 4, 1936; Силанов и Скрипников. Журн. „Техника нефти“ (1934); Мильшин. Новости нефтепереработки, 11 и 12 (1934). — 8. Brooks Ind. Eng. Chem., 18, 1198 (1926); Morrell, Dryer, Lougu a. Egloff. Ind. Eng. Chem., 26, № 5, 6 и 8 (1934); Н. И. Черножукови С. Э. Крейн. Ж. Пр. Х., т. 8, стр. 1435 (1938); т. X, № 8, 1937; Dryer, Morrell, Egloff and Lougu. Ind. Eng. Chem., vol. 27, № 1, 15 (1935). П. С. Панютин. Известия гражданского возду-

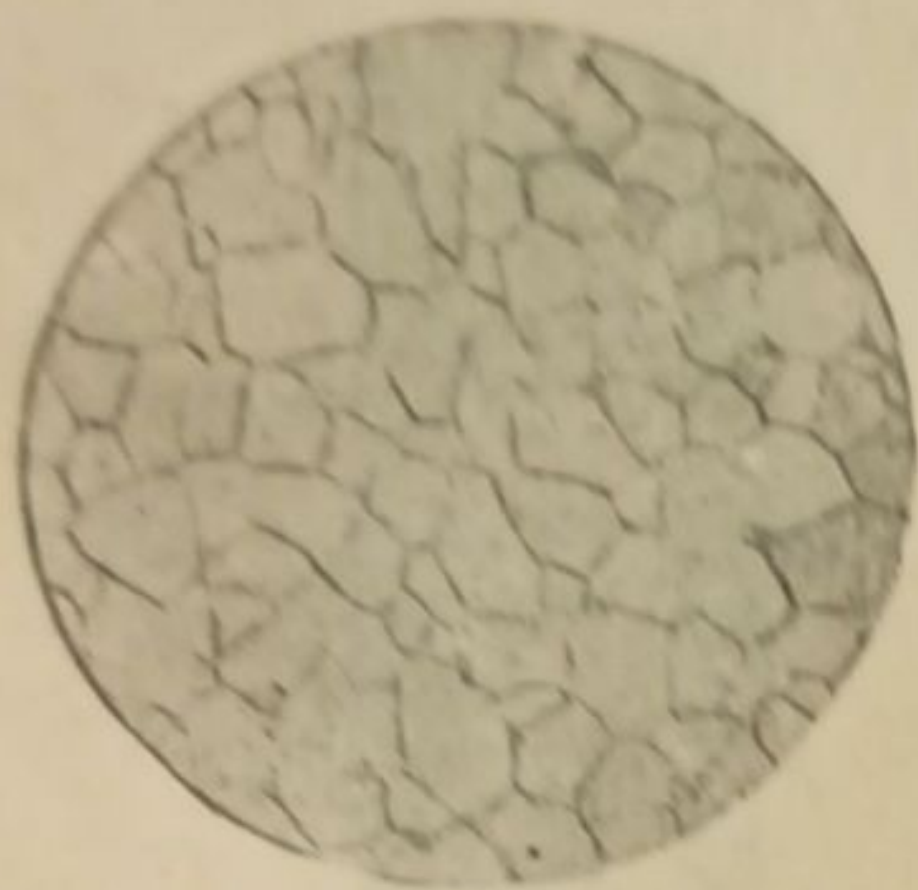


Рис. 1. Микроструктура железа.



Рис. 2. Fe — бензин прямой гонки, насыщенный H_2S , над „водяной подушкой“ (равновесная система).



Рис. 3. Fe — бензин прямой гонки, насыщенный H_2S (отсутствие влаги как самостоятельной фазы).



Рис. 4. Fe — водный раствор H_2S — бензин прямой гонки.

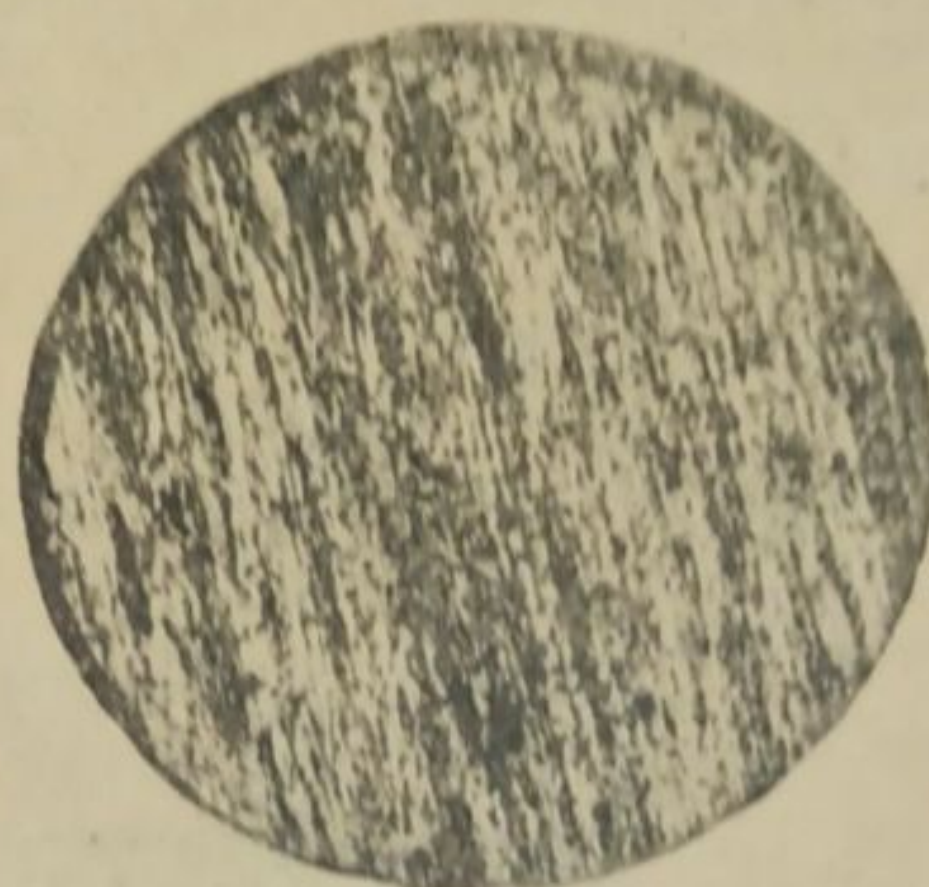


Рис. 5. Fe — вода — бензин прямой гонки.



Рис. 6. Fe — водный насыщенный раствор H_2S — бензин прямой гонки.



Рис. 7. Изолированная, утолщенная пленка с поверхности железа, копирующая форму образца.



Рис. 2. Fe — бензин прямой гонки, насыщенный H_2S , и H_2O (слой воды 2 см высотой).



Рис. 3. Fe — пресдестиллат № 1, насыщенный H_2S , и H_2O (слой воды 2 см высотой).

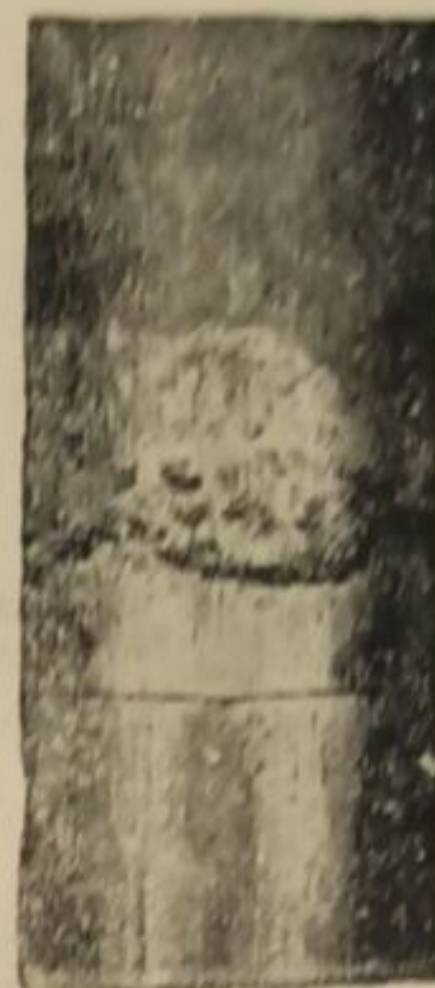


Рис. 4. Fe — вода — пресдестиллат № 1, насыщенный H_2S .

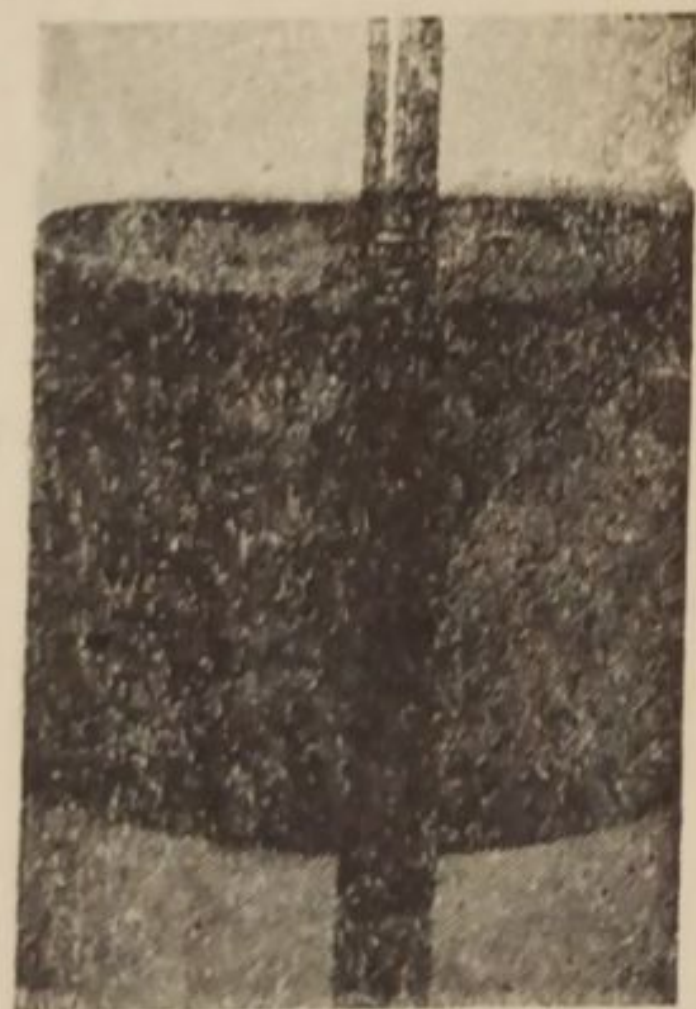


Рис. 5. Fe — вода — пресдестиллат № 1, насыщенный H_2S , — воздух.



Рис. 6. Fe — вода — бензин (прямой гонки), насыщенный H_2S , — воздух.

шного флота, № 1 (1938), Н. И. Черножуков и С. Э. Крейн. Окисляемость минеральных масел. ОНТИ, Азнефтьиздат. Баку—Москва (1936); Sforu, Prochet et Benette. Ind. Eng. Chem. — 9. Д. И. Мирлис. Докл. АН СССР, т. XVI, № 5, 1937; Докл. АН СССР, т. XIX, № 6—7, 1938. — 10. Dunlap. Chem. Met. Eng., 298 (1927). — 11. Д. И. Мирлис и П. А. Ребиндер. Докл. АН СССР, т. III, № 3 (1936).

Поступило в Редакцию
1 февраля 1939 г.

LA CINÉTIQUE DE L'HUMECTATION ET LA CORROSION LINÉAIREMENT SÉLECTIVE DES MÉTAUX DANS LES SYSTÈMES POLYPHASÉS

Communication VIII

D. I. Mirlis et A. I. Gluchova

1. On a démontré qu'un film de sulfure qui se forme sur le fer dans une solution d'hydrocarbure homogène saturée d'hydrogène sulfuré et exempte d'encrassements superficiellement actifs est, en présence de quantités minima d'humidité, relativement plus stable envers la corrosion que le fer qui se trouve entièrement dans la benzine au-dessus du „coussin d'eau“, où le film de sulfure formé se décompose très vite (en 15—30 minutes), et le processus de la corrosion suit son cours d'une manière très intense.

2. On a ébauché un schème du mécanisme du processus de la corrosion dans le système polyphasé équilibré Fe—solution aqueuse saturée de H_2S —benzine (de distillation directe), et on a démontré: a) la possibilité de l'isolement d'une couche de sulfure épaissie dans la phase d'hydrocarbure, et b) l'affaiblissement de l'effet de la corrosion sélective près de la ligne de séparation des phases (eau—benzine) en présence d'hydrogène sulfuré.

КИНЕТИКА СМАЧИВАНИЯ И ЛИНЕЙНО-ИЗБИРАТЕЛЬНАЯ КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ В ПОЛИФАЗНЫХ СИСТЕМАХ

IX. Б ВОПРОСУ ТЕОРЕТИЧЕСКИХ ОСНОВАНИЙ МЕТОДОВ ЗАЩИТЫ
МЕТАЛЛИЧЕСКИХ КОНСТРУКЦИЙ ОТ КОРРОЗИИ В УСЛОВИЯХ ХРАНЕНИЯ
И ТРАНСПОРТА ЖИДКОГО УГЛЕВОДОРОДНОГО ТОПЛИВА

Д. И. Мирлис, А. И. Глухова и Е. П. Литвинова

Коррозия металлов у линии раздела двух жидкостей с различной степенью полярности (напр. вода — бензин с распределенным в обеих фазах электролитом) характеризуется, как это показано предыдущими работами одного из нас,¹ рядом интересных явлений, познание которых могло бы пролить свет на общий механизм развития коррозионного процесса в полифазных системах.

По затронутому вопросу, помимо работ акад. В. А. Кистязевского² и его классификации процесса коррозии железа в полифазных системах, а также проф. Н. А. Изгарышева³ и наших работ,⁴ в данной области [как это показано нами в предыдущем сообщении (VIII)] литературный материал почти отсутствует.

Большинство исследователей⁵ при трактовке своего экспериментального материала прошли мимо проблемы полифазности, что является, с одной стороны, большим тормозом в деле развития учения о коррозии металлов, а с другой стороны — неправильно ориентирует практику в деле борьбы с коррозией металлов. В предыдущем (VIII) сообщении нами на ряде примеров показаны те ошибки, которые имеют место в деле борьбы с коррозией металлов аппаратуры, напр. нефтяной промышленности, где производственники под влиянием неправильно ориентирующей их литературы,⁶ не только не стремятся уничтожить полифазные контакты, но в ряде случаев их искусственно создают, напр. „водяные подушки“ при хранении жидкого углеводородного топлива или введение твердого неметаллического тела в резервуары (цемент, асфальт и т. д.) для защиты отдельных частей его при наличии влаги, составляющей самостоятельную фазу в жидком углеводородном топливе. Мы взяли в качестве примера нефтяную промышленность; вместе с тем приведенный пример можно обобщить и для ряда других отраслей промышленности.

Весьма интересным для дальнейшего развития учения о коррозии металлов в полифазных системах представляют собою работы акад. А. Н. Фрумкина⁷ и проф. П. А. Ребиндера.⁸ На связи указанных работ с нашими работами мы остановимся несколько ниже.

Настоящая работа, как и предыдущие наши работы¹⁰ имеют своей целью изучить механизм процесса коррозии в условиях хранения жидкого углеводородного топлива и разработать методы борьбы с ней.

В сообщении VIII нами было изучено влияние сероводорода на механизм процесса коррозии железа в гомогенных и полифазных системах Fe — бензин, Fe — вода — бензин.

В качестве углеводородной жидкости в изученных системах был взят бензин прямой гонки глубокой очистки.

Объектом исследования в настоящей работе является изучение агрессивных свойств крекинг-бензина и прессдестиллата по отношению к железу в гомогенных и полифазных системах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве агрессивной среды служили грозненские крекинг-бензины и пресс-дестиллаты. В табл. 1 приводятся основные константы, характеризующие химический состав указанных бензинов. Для сравнения приводим также анализ бензина прямой гонки.

ТАБЛИЦА 1

№ п/п.	Наименование бензинов	Уд. вес	Кислотность в КОН (в мг)	Перекисное число	Содержание смол (в мг) в 100 мл бензина
1	Бензин прямой гонки	0.711	6.16	0	0.0
2	Прессдестиллат № 1	0.779	19.18	0	46.1
3	Крекинг-бензин № 5	0.766	7.28	1.32	86.8
4	Крекинг-бензин № 10 до очистки	0.745	11.28	6.9	178.0
5	Крекинг-бензин № 10 после очистки гумбриновой землей . . .	—	—	4.0	94.4

В нашей работе, на ряду с техническим резервуарным железом, мы пользовались прутковым железом для возможности определения потери металла в каждой фазе в отдельности.*

Макрометод, которым мы пользовались в данной работе при изучении процесса коррозии железа в гомогенных и полифазных системах, описан в предыдущих работах, и поэтому описание его представляется излишним.

Помимо химического анализа бензинов, приведенных в табл. 1, нами была измерена удельная поверхностная энергия указанных бензинов с целью связать поверхностную активность прессдестиллатов и крекинг-бензинов с их агрессивностью по отношению к металлам. Для измерения удельной поверхностной энергии бензинов на границе с водой мы пользовались методом и прибором проф. П. А. Ребиндера,¹ работающим по принципу наибольшего давления пузырьков и капель (рис. 1).

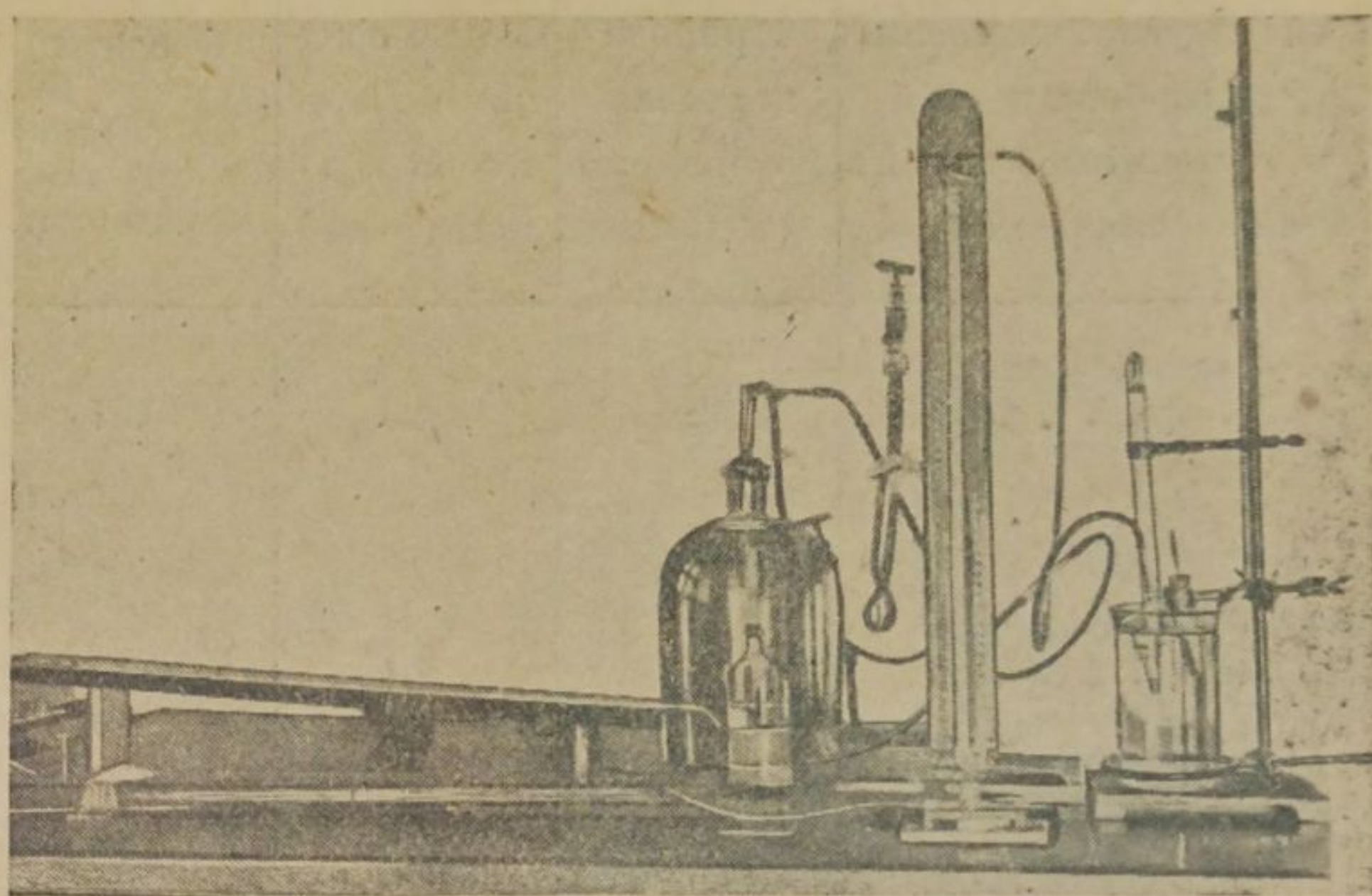


Рис. 1. Прибор проф. П. А. Ребиндера для измерения поверхностной энергии.

ТАБЛИЦА 2

Род бензина	Удельная поверхностная энергия в эргах/см ²
Бензин прямой гонки	48.22
Прессдестиллат № 1	38.04
Крекинг-бензин № 5	36.88
Крекинг-бензин № 10	35.6

* Химический состав железа следующий: Si = 0.47%, S = 0.01%, Mn = 0.15%, C = 0.01%, P = 0.011%.

Результаты измерения удельной поверхностной энергии бензинов на границе с водой сведены в табл. 2.
Имея основные константы состава бензинов и их физико-химическую характеристику по удельной поверхностной энергии, мы изучили процессы коррозии в гомогенных и полифазных системах.

Влияние роли влаги и поверхностно-активных веществ (находящихся в крекинг-бензинах и пресдестиллатах) на кинетику процессов коррозии железа в бензиновой среде в отсутствие и присутствии сероводорода

Исходя из изложенного выше, были поставлены опыты по изучению кинетики процесса коррозии в гомогенных растворах крекинг-бензина № 5 и пресдестиллате № 1, насыщенных сероводородом и влагою (над „водяной подушкой“). Параллельно были поставлены опыты в указанных бензинах без сероводорода, насыщенных только влагою (над „водяной подушкой“); металл целиком помещался в бензиновой среде.

Опыты ставились с прутковым и резервуарным железом с целью проследить сравнительный эффект коррозионных потерь, а главным образом для сравнения с закономерностью процесса коррозии, которая имеет место в приведенных в сообщении VIII опытах с бензином прямой гонки.

Результаты исследований сведены в табл. 3 и 4.

ТАБЛИЦА 3

Среда и условия опыта, крекинг-бензин № 5 (над водяной подушкой). Равновесная система	Процесс коррозии во времени (в днях)	Общие средние потери Fe во времени (в мг)	Средняя потеря Fe (в мг) на 1 см ² поверхности	Характеристика процесса коррозии металла в крекинг-бензине
Fe — крекинг-бензин № 5	30	4.6	0.37	Металл по наружному виду не изменился. Под лупой обнаруживаются мелкие и глубокие локальные поражения
Fe — крекинг-бензин № 5	60	7.4	0.59	Усиление процесса коррозии не имеет места
Fe — крекинг-бензин № 5, насыщенный H ₂ S	30	22.5	1.79	На металле образовался прочный слой продуктов коррозии, напоминающий бакелитовое покрытие. Хорошо пелируется. Легко удаляется жидкостью для очистки от продуктов коррозии
Fe — крекинг-бензин № 5, насыщенный H ₂ S	60	39.50	3.15	То же

Рассматривая данные табл. 3 и 4, можно заметить, что потери металла в весе в крекинг-бензине № 5 и пресдестиллате № 1, насыщенных H₂S, значительно меньше, нежели это имеет место в бензине прямой гонки, насыщенном H₂S, над „водяной подушкой“.

* „Гомогенной“ систему над „водяной подушкой“ мы называем условно, исходя из того, что металл целиком подвешен в бензиновой среде и с водной средой не соприкасается.

ТАБЛИЦА 4

Среда и условия опыта Fe — пресдестиллат № 1 (над водяной „подуш- кой“). Равновесная система	Процесс коррозии во времени (кинетика) (в днях)	Общие сред- ние потери Fe во вре- мени (в мг)	Средняя потеря Fe в (мг) на 1 см ² по- верхности	Характеристика состояния поверхности железа в про- цессе коррозии
Fe — пресдестиллат № 1	15	1.1	0.2	Никаких признаков корро- зии не обнаружено
Fe — пресдестиллат № 1	30	4.7	0.7	
Fe — пресдестиллат № 1	60	5.5	0.9	
Fe — пресдестиллат № 1	120	5.2	0.8	Поверхность металла по- крыта в двух-трех местах про- дуктами конденсации пресде- стиллата (в виде капелек). Уда- ление этих „капелек“ обнару- живает локальные поражения металла
Fe — пресдестиллат № 1	180	9.4	1.3	
Fe — пресдестиллат № 1, насыщенный H ₂ S	30	Потерь нет	—	На металле образовалась защитная пленка золотистого цвета, которая обладает анти- коррозионными свойствами
Fe — пресдестиллат № 1, насыщенный H ₂ S	60	2.8	—	Процесс коррозии не имеет места

Особенно интересен тот факт, что железо в пресдестиллате, насыщенном H₂S (над „водяной подушкой“), теряет меньше в весе по сравнению с опытами, где сероводород отсутствует и где поверхностно-активные загрязнения собираются в виде капелек на поверхности железа (табл. 5).

В крекинг-бензине № 5, наоборот, весовые потери металла в присутствии сероводорода несколько выше, однако незначительно.

Для большей наглядности приведем еще одну таблицу по затронутому вопросу, в которой отражены опыты с резервуарным железом (сталь 3) в виде образцов, годных для механических испытаний. Результаты сведены в табл. 5.

В приводимых фотоснимках (рис. 2 и 3) отражен процесс коррозии в соответствии с табл. 5.

Из приведенной табл. 5 видно, что в бензине прямой гонки, лишенном поверхностно-активных веществ, происходит, по аналогии с приведенными в сообщении VIII данными, сильное разрушение образца резервуарного железа (рис. 3) и весовые потери за 60 дней составляют 996.8 мг, в то время как в пресдестиллате в аналогичных условиях потери металла составляют за 60 дней 1.6 мг.

Приведенные данные показывают что поверхностно-активные вещества, присутствующие в испытанных нами крекинг-бензине и пресдестиллате, выступают в качестве защитного фактора даже при наличии „водяной подушки“ при естественном условии, чтобы металл непосредственно не соприкасался со вто-

ТАБЛИЦА 5

Среда и условия опыта	Процесс коррозии во времени (в днях)	Общие средние потери Fe во времени (в мг)	Потери Fe (в мг) на 1 см ² поверхности	Характеристика состояния поверхности металла в процессе коррозии
Fe — бензин — H ₂ S (в присутствии влаги) в виде „водяной подушки“	30	1000	33.9	Металл покрыт толстым кристаллическим слоем продуктов коррозии
Fe — бензин — H ₂ S (в присутствии влаги) в виде „водяной подушки“	60	997.8	33.7	После очистки образца обнаруживается сильная локальная коррозия
Fe — пресдестиллат № 1 — H ₂ S (над „водяной подушкой“)	30	Потерь нет		На металле образовалась защитная пленка золотистого цвета, которая обладает антикоррозионными свойствами. Процесс коррозии не имеет места
Fe — пресдестиллат № 1 — H ₂ S (над „водяной подушкой“)	60	1.6	0.05	
Fe — пресдестиллат № 1 без сероводорода (над „водяной подушкой“)	60	11.2	0.31	Тонкий слой продуктов коррозии, легко удаляемый фильтровальной бумагой

рой фазой (водой), а целиком был бы подвешен в бензиновой среде. Однако этот вывод, как это показано работами одного из нас,¹⁰ нельзя сделать для сильно окисленных бензинов, где, повидимому, преобладают кислоты с короткими цепями углеродных атомов и оксикислоты. В сильно окисленных бензинах с большими перекисными числами процесс коррозии, особенно в присутствии влаги, протекает весьма интенсивно.¹¹

Коррозия железа в гетерогенных системах

Далее нами была поставлена серия опытов в условиях контакта железа с двумя жидкостями с различной степенью полярности в следующих равновесных системах:

- 1) Fe — вода — пресдестиллат № 1, насыщенный H₂S;
- 2) Fe — вода — пресдестиллат № 1;
- 3) Fe — вода — крекинг-бензин № 5;
- 4) Fe — вода — крекинг-бензин № 5, насыщенный H₂S;
- 5) Fe — вода — пресдестиллат № 1, насыщенный H₂S — воздух.

Данная серия опытов имеет своей целью проследить закономерности процесса коррозии железа в присутствии и отсутствии сероводорода у линии раздела фаз и в каждой фазе в отдельности.

Во всех этих системах была изучена кинетика процесса коррозии в продолжение от 15 до 180 дней.

Результаты исследования сведены в табл. 6, 7 и 8 и рис. 4, 5 и 6.

ТАБЛИЦА 6

Равновесные системы	Среда и условия опыта						
	Процесс коррозии во времени (кинетика) (в днях)	Общие средние потери Fe во времени (в мг)	Средние потери Fe в (мг) на 1 см ² поверхности	Относительная величина коррозии (в %)	Характеристика поверхности железа		
					в преследистиллатной фазе	в водной фазе	линия раздела фаз
Fe—вода—прес-дестиллат № 1	15	15.4	1.3	12.3	Процесс коррозии протекает интенсивно в местах оседания капелек водной фазы	Коррозия протекает слабо и равномерно	Эффект избирательной коррозии имеет место
Fe—вода—прес-дестиллат № 1	30	33.3	2.7	25.5			
Fe—вода—прес-дестиллат № 1	60	45.5	3.6	34.0			
Fe—вода—прес-дестиллат № 1	120	85.3	6.8	64.1			
Fe—вода—прес-дестиллат № 1	180	132.9	10.6	100			

Рассматривая данные табл. 6 и 7 и соответствующий этим таблицам график, можно заметить, что закономерность, которая уже наметилась при изучении коррозии железа в гомогенных системах, еще более ярко сказывается в полифазных системах, а именно:

В системе Fe—водный раствор H₂S—пресдестиллат (где отсутствуют условия частичного окисления H₂S в H₂SO₄) весовые потери металла в результате коррозии меньше, чем это имеет место в системе Fe—вода—пресдестиллат, где сероводород отсутствует и локализация процесса коррозии имеет место главным образом у линии раздела фаз (рис. 4).

Несколько иначе протекает процесс в системе Fe—водный раствор H₂S—пресдестиллат—воздух. В присутствии H₂S в парогазовой фазе на металле образуется смоляная защитная пленка, в отсутствие же сероводорода металл в парогазовой среде видимых признаков разрушения не обнаруживает (рис. 5). У линии раздела фаз имеет место эффект избирательной коррозии.

Обратное явление имеет место в системе Fe—водный раствор H₂S—бензин—воздух, где процесс коррозии протекает весьма интенсивно с некоторыми особенностями, которые получили свое отражение в сообщении VIII. Для сравнения приводим рис. 6.

В равновесной полифазной системе Fe—вода—крекинг-бензин № 5 сказывается присутствие сероводорода, в смысле некоторого повышения коррозионных потерь металла (табл. 3 и 8); особенно усиливается процесс коррозии у линии раздела фаз. Обратное явление замечено в системе Fe—вода—бензин прямой гонки, где в присутствии сероводорода эффект избирательной коррозии у линии раздела фаз ослабляется.

Судя по цифрам, характеризующим удельную поверхностную энергию бензинов на границе с водой (табл. 2), надо полагать, что замедленный процесс коррозии по фазам в изученных нами системах связан с образованием защитных пленок на поверхности железа (особенно при наличии в них кислот с длинными цепями углеродных атомов), причем пока остается невыясненным

ТАБЛИЦА 7

Равновесные системы	Среда и условия опыта							
	Процесс коррозии железа во времени (кинетика) (в днях)	Общие потери Fe во времени (в мг)		Средние потери Fe в (мг) на 1 см ²		Характеристика коррозии по фазам и у линии раздела фаз		
		в водной фазе	в бензиновой фазе	в водной фазе	в бензиновой фазе		в бензиновой фазе	в водной фазе
Fe—вода—прес-дестиллат № 1, насыщени. H ₂ S	15	10.2 ↙ ↘ 6.1 4.1		0.97	0.70	Коррозия железа по всей поверхности, за исключением отдельных мест торца, не имеет места	Коррозия имеет место только в слоях, близко прилегающих к линии раздела трех фаз	У линии раздела фаз сплошная кристаллическая пленка из продуктов коррозии. Яркий эффект избирательной коррозии имеет место в слоях, прилегающих к водной среде
Fe—вода—прес-дестиллат № 1, насыщени. H ₂ S	30	31.0 ↙ ↘ 12.8 18.2		2.03	2.83			
Fe—вода—прес-дестиллат № 1, насыщени. H ₂ S	60	37.9 ↙ ↘ 19.6 18.3		13.12	2.91			
Fe—вода—прес-дестиллат № 1, насыщени. H ₂ S	120	50.5 ↙ ↘ 37.3 13.2		5.93	2.1			
Fe—вода—прес-дестиллат № 1, насыщени. H ₂ S	180	71.0 ↙ ↘ 54.4 16.5		8.66	2.64			

вопрос о роли сероводорода; однако ясно одно, что он в ряде случаев дает воспроизводимые данные, связанные с усилением торможения процесса коррозии (табл. 6 и 7).

Как показали последние работы Д. И. Мирлиса, одновременное присутствие в изученных полифазных системах серной кислоты и сероводорода резко усиливает процесс коррозии железа. Серная кислота обычно образуется в условиях хранения жидкого углеводородного топлива в результате окисления сероводорода при соответствующих условиях.

Для сравнительного количественного изучения изменения природы поверхности железа типа "Армко" во времени в присутствии и отсутствии сероводорода в крекинг-бензине № 5 и пресдестиллате № 1, а также в чистом бензине прямой гонки, нами был применен метод, разработанный Д. И. Мирлисом и П. А. Ребиндером,¹ который вкратце заключается в следующем.

Поверхность железных пластинок типа "Армко" (12 × 12 мм) обновлялась тонким напильником, предварительно промытым в хромовой смеси (для каждого металла применялся отдельный напильник); далее поверхность очищалась

ТАБЛИЦА 8

Равновесные системы	Среда и условия опыта							
	Процесс коррозии во времени (в днях)	Общие средние потери Fe во времени (в мг)		Средние потери Fe (в мг) на см ² поверхности.		Характеристика металла по фазам (после коррозии)		
		в водной фазе	в бензиновой фазе	в водной фазе	в бензиновой фазе	в бензиновой фазе	в водной фазе	линия раздела фаз
Fe — вода — крекинг-бензин № 5, насыщен. H ₂ S	30	20.8	233.2	3.3	37.1	Металл покрыт обильным осадком продуктов коррозии, черно-желтого цвета. После очистки железа обнажается однородная черная пленка	Рыхлый осадок сернистого железа	Сильное разрушение
Fe — вода — крекинг-бензин № 5, насыщен. H ₂ S	60	31.8	207.6	5.1	33.1			
Fe — вода — крекинг-бензин № 5	30	11.2	82.2	1.7	13.1	Металл по наружному виду не изменился	Металл покрылся равномерным слоем гидрата окиси железа, легко удаляемым фильтровальной бумагой.	Имеет место эффект линейной избирательной коррозии
Fe — вода — крекинг-бензин № 5	60	42.8	188.0	6.8	30.1	Отдельные локальные поражения, обнаруживаемые под лупой	Поражение замечается в местах, где находились капельки бензина (линейный эффект)	

в нагретом, весьма чистом, бензине от возможных органических загрязнений и погружалась с помощью платинового держателя в горизонтальном положении в плоско-параллельную кювету, наполненную бензином, находящимся в равновесии с соответствующим водным раствором электролита, в присутствии или отсутствии сероводорода. На металл в бензине наносилась капля водной фазы, около 3 мм диаметром. Эта капля, как обычно, проектировалась на экран, при увеличении в 7—10 раз, и изображение ее фотографировалось через определенные промежутки времени соприкосновения с поверхностью металла. Краевые углы (θ_{12}) смачивания ($V_{12} = \text{Cos}\theta_{12}$) измерялись на фотографиях контура капли; при этом получались хорошо воспроизводимые результаты.

Этот метод представляет особый интерес, так как условия испытания целиком подходят к условиям эксплуатации металлов при хранении продуктов крекинга.

Опыты производились, как уже указывалось выше, с крекинг-бензином № 5 и № 10, прессдестиллатом № 1 и бензином прямой гонки в присутствии

и отсутствии сероводорода. В системе Fe — водный раствор, насыщенный H_2S , бензин прямой гонки процесс коррозии протекает весьма интенсивно вначале, как это видно из быстрой гидрофилизации поверхности железа, чему соответствует положение кривой в положительной зоне. В дальнейшем вокруг периметра капли в бензине образуются продукты коррозии, препятствующие дальнейшему растеканию капли „агрессора“, и кривая остается параллельной оси абсцисс.

Присутствие сероводорода в изученной нами системе (Fe — вода — бензин) способствует, как это показано количественно, более резкой гидрофилизации поверхности железа, нежели это имеет место в отсутствие сероводорода.

Совершенно иначе процесс коррозии протекает в равновесной системе: Fe — вода — пресдестиллат № 1, насыщенный H_2S . Кривая лежит в отрицательной зоне, и положение ее мало изменяется во времени, почти совпадая с кривой, соответствующей процессу коррозии в той же системе (Fe — вода — пресдестиллат № 1) без сероводорода. Это обстоятельство указывает на то, что металл в техническом бензине мало чувствителен к такому „агрессору“ как сероводород, что объясняется нами, как уже указывалось выше, образованием на металле в углеводородной среде химически фиксированного адсорбционного слоя за счет присутствующих в бензине поверхностно-активных веществ, замедляющих скорость коррозионного процесса. По потерям в весе в макроопытах нами обнаружено, что в присутствии сероводорода потери металла в весе в системе Fe — вода — пресдестиллат в результате коррозии меньше (табл. 6 и 7), нежели это имеет место в отсутствие сероводорода. Таким образом по двум друг от друга независимым методам мы приходим к одному и тому же выводу.

Несколько иначе ведут себя крекинг-бензин № 5 и сильно окисленный крекинг-бензин № 10 по отношению к металлу в углеводородной среде. Так, напр., в равновесной системе: Fe — вода — крекинг-бензин № 5 кривая, отражающая процесс коррозии, лежит в отрицательной зоне и мало меняется во времени; в присутствии же сероводорода кривая резко перемещается в положительную зону диаграммы смачивания, что говорит за интенсивные гидрофилизацию и коррозию поверхности железа. Это обстоятельство объясняется нами тем, что образовавшийся химически-фиксированный слой на железе оказался недостаточно прочным и поэтому проницаем для сероводорода. По всей видимости, природа поверхностно-активных веществ в крекинг-бензинах иная, чем в изученном нами пресдестиллате № 1 вследствие большей степени окисленности их (перекисное число в крекинг-бензине № 10 составляет 6.9 в крекинг-бензине № 5 — 1.32, а в пресдестиллате перекись вообще отсутствует (табл. 1).

Результаты изучения изменения молекулярной природы поверхности железа во времени в изученных нами системах методом измерения краевого угла смачивания в присутствии и отсутствии адсорбционных слоев поверхностно-активных веществ на поверхности металла и влияние такого фактора, как сероводород, сведены в табл. 8 и 9 и соответствующих им диаграммах (рис. 7, 8 и 9).

Для доказательства того, что именно поверхностно-активными загрязнениями обуславливаются замедления коррозионного процесса железа в системе Fe — вода — пресдестиллат № 1, нами был очищен пресдестиллат в количестве 100 мл путем взбалтывания с 10 г гумбриновой земли. После 30-минутного отстоя бензин декантировался либо фильтровался через складчатый фильтр. Окрашенный в темнокоричневый цвет пресдестиллат после очистки становился совершенно прозрачным и как по наружному виду, так и по отношению к металлу ничем не отличался от бензина прямой гонки (табл. 10). Более разительные результаты нами получены с сильно окисленным крекинг-бензином № 10, любезно предоставленным нам проф. П. С. Паниютиным; это видно из табл. 1 по резкому снижению содержания перекисей.

Так, напр., до очистки гумбриновой землей перекисное число крекинг-бензина № 10 составляет 6.9, а после очистки — 4.0.

ТАБЛИЦА 9

$$V_{12} = C_{08} \theta_{12}$$

Время (в мин.) τ	Шероховатая поверхность									
	Fe — вода — бензин прямой гонки, насыщ. H_2S		Fe — вода — пресдестилл. № 1		Fe — вода — пресдестилл. № 1, насыщенный H_2S		Fe — вода — пресдестилл. № 1 (очищенный гумбрин. землей)		Fe — вода — бензин прямой гонки	
	θ_{12}	V_{12}	θ_{12}	V_{12}	θ_{12}	V_{12}	θ_{12}	V_{12}	θ_{12}	V_{12}
0	88	+0.035	125	-0.574	123	-0.545	115	-0.423	109	-0.926
1	66	+0.407	125	-0.574	122	-0.580	108	-0.309	103	-0.225
3	63	+0.454	125	-0.574	122	-0.580	106	-0.276	101	-0.190
5	61	+0.485	125	-0.574	122	-0.580	103	-0.225	98	-0.189
9	57	+0.545	125	-0.574	122	-0.580	102	-0.208	98	-0.189
17	55	+0.574	125	-0.574	122	-0.580	101	-0.191	96	-0.105
34	55	+0.574	125	-0.574	122	-0.580	100	-0.174	96	-0.105
64	51	+0.629	125	-0.574	122	-0.580	99	-0.156	94	-0.070
124	50	+0.643	125	-0.574	122	-0.580			93	-0.052
184	50	+0.643	125	-0.574	122	-0.580			92	-0.052
800			180	-0.643						
1440	46	+0.695	151	-0.875	122	-0.580	95	-0.087	90	0.000

ТАБЛИЦА 10

Время (в мин.) τ	Шероховатая поверхность											
	Fe — водная вытяжка крекинг-бензина № 10		Fe — водная вытяжка крекинг-бензина № 10 + H_2S		Fe — водная вытяжка крекинг-бензина № 10, очищ. гумбриновой землей		Fe — водная вытяжка крекинг-бензина № 10, очищ. гумбриновой землей + H_2S		Fe — вода — крекинг-бензин № 5		Fe — вода — крекинг-бензин № 5 + H_2S	
	θ_{12}	V_{12}	θ_{12}	V_{12}	θ_{12}	V_{12}	θ_{12}	V_{12}	θ_{12}	V_{12}	θ_{12}	V_{12}
0	131	-0.656	120	-0.500	120	-0.500	98	-0.139	130	-0.643	95	-0.087
1	132	-0.669	109	-0.325	114	-0.407	56	+0.559	130	-0.643	75	+0.258
3	132	-0.669	108	-0.309	110	-0.342	54	+0.588	130	-0.643	59	+0.515
5	133	-0.682	108	-0.309	107	-0.292	53	+0.602	130	-0.643	49	+0.656
9	133	-0.682	108	-0.309	103	-0.225	52	+0.616	130	-0.643	49	+0.656
17	151	-0.875	108	-0.309	101	-0.191	51	+0.629	130	-0.643	48	+0.669
34	165	-0.966	101	-0.191	99	-0.156	49	+0.656	129	-0.629	46	+0.695
64	163	-0.956	92	-0.035	92	-0.035	47	+0.682	129	-0.629	45	+0.707
124	161	-0.945			92	-0.035	42	+0.743	129	-0.629	43	+0.731
184	161	-0.945			90	0.000	31	+0.866	129	-0.629		0.731
240									129	-0.629		
300									129	-0.629		
440									129	-0.629	30	+0.866

Трудно измерить

Если поверхностно-активные загрязнения, содержащиеся в изученном нами пресдестиллате, играют положительную роль и выступают даже в присутствии H_2S в качестве защитного фактора по отношению к металлу, то в бензинах с большими перекисными числами природа этих поверхностно-активных веществ, как нами было указано выше, несколько иная, и они в присутствии H_2S более агрес-

сивны по отношению к металлу, давая ярко выраженный эффект избирательной коррозии у линии раздела фаз.

В табл. 10 приводятся данные, характеризующие, как под влиянием H_2S усиливаются агрессивные свойства крекинг-бензина № 10 и крекинг-бензина № 5 по их отношению к железу в условиях полифазного контакта. В этой же таблице приведены данные по влиянию очистки сильно окисленного крекинг-бензина № 10 гумбриновой землей на его агрессивность по отношению к металлу.

Из табл. 10 и соответствующего ей графика (рис. 9) видно, что кривая, характеризующая начальную стадию процесса коррозии железа в равновесной системе Fe — вода — крекинг-бензин № 10, лежит в отрицательной зоне (начальные значения краевого угла смачивания $\theta_{12}=131^\circ$).

Однако, вследствие дальнейшей гидрофобизации поверхности железа, эта кривая еще более смещается в указанной зоне (через 24 часа $\theta_{12}=161^\circ$). В бензиновой фазе металл по виду не изменялся, однако под лупой обнаруживаются мелкие локальные поражения. Эффект линейно-избирательной коррозии не обнаружен.

При насыщении той же системы Fe — вода — крекинг-бензин сероводородом кривая на диаграмме смачивания, вследствие гидрофилизации поверхности, перемещается по направлению к положительной зоне и, достигая значения краевого угла $\theta_{12}=90^\circ$, образует параболу, смещенную относительно оси абсцисс.

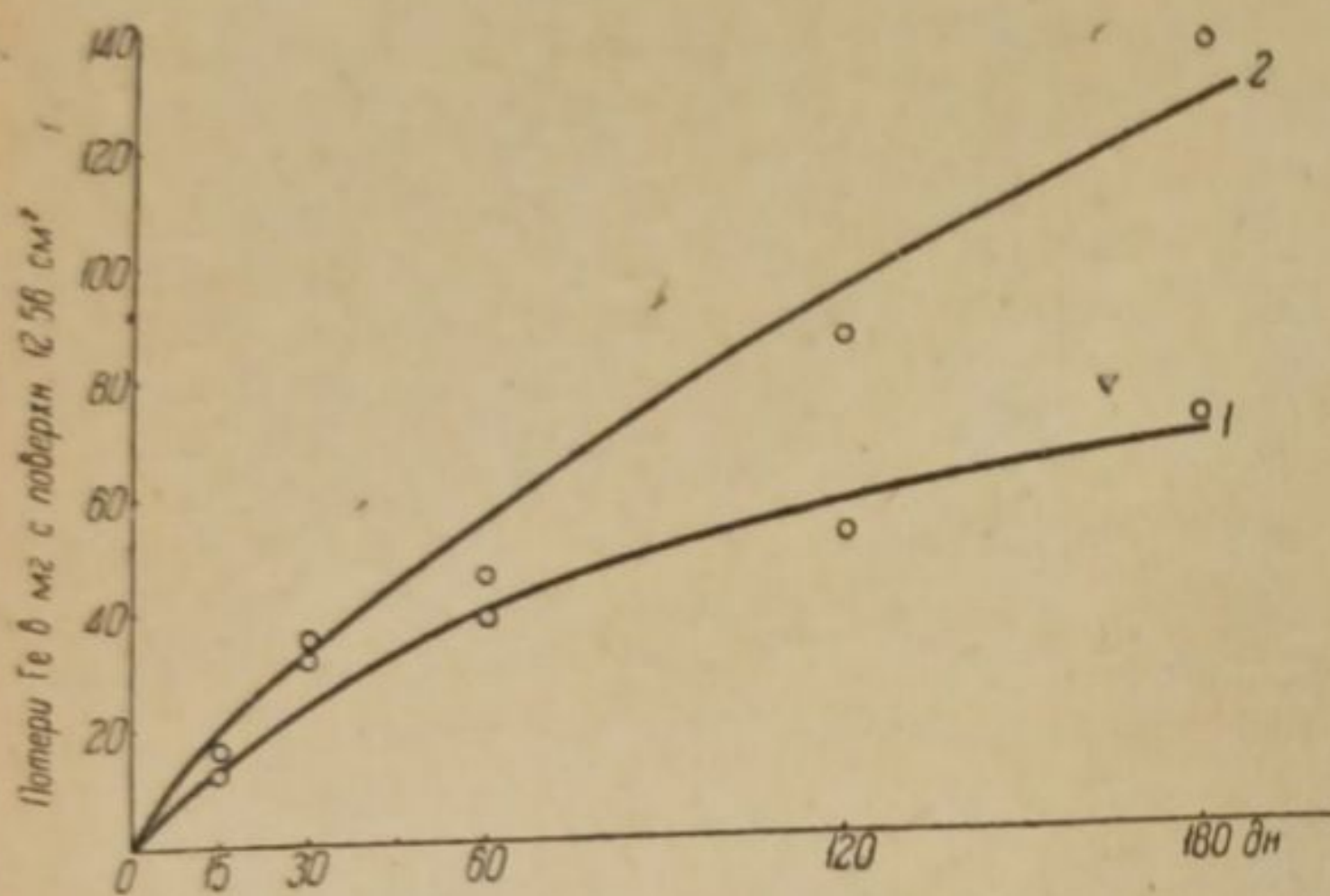


Рис. 7. Влияние сероводорода на кинетику процесса коррозии железа в полифазных системах.

1 — Fe — водный раствор H_2S — пресдестиллат № 1;
2 — Fe — вода — пресдестиллат № 1.

Эта параболы напоминает электрокапиллярную кривую акад. А. Н. Фрумкина.⁸

При введении сероводорода в систему Fe — вода — крекинг-бензин № 10 исчезает наиболее опасная форма локальной коррозии в углеводородной фазе в виде мелких точек вследствие образования защитной смоляной пленки и коррозия протекает более интенсивно в водной фазе и у линии раздела фаз. При удалении поверхностно-активных загрязнений из крекинг-бензина № 10 при помощи гумбриновой земли процесс коррозии по фазам в отсутствие сероводорода протекает лишь весьма медленно в водной фазе и у линии раздела фаз. В углеводородной фазе металл остается блестящим и никаких видимых признаков разрушения не наблюдается.

Очищенный крекинг-бензин № 10 по своему отношению к металлу существенно не отличается от бензина прямой гонки (табл. 10) как в присутствии сероводорода, так и в его отсутствии.

По данным ряда авторов¹¹ смолообразование в бензинах, особенно крекинг-бензинах, связано с окислением олефинов, с образованием соединений типа перекисей. Перекиси, в свою очередь, дают начало альдегидам и кетонам, которые окисляются в дальнейшем в кислоты (особенно непредельные) и перкислоты.

Образующиеся в конечном итоге смолы содержат перекиси, альдегиды, кислоты (особенно непредельные) и перкислоты, а также лактоны и эфиры.

В совместной работе одного из нас с П. А. Ребиндером¹ показано, что введение жирных кислот (особенно непредельных, напр. олеиновой кислоты в количестве 0.1%) в бензиновую фазу в условиях наших опытов вызывает почти полное прекращение растекания капли водной фазы со временем на поверхности железа, а иногда даже собирание этой капли (т. е. увеличение

θ_{12} со временем). Это же явление имело место в настоящей работе в системе Fe — вода — крекинг-бензин № 10 в присутствии поверхностно-активных загрязнений, содержащих также, по всей видимости, неопредельные кислоты (рис. 9, табл. 10).

Локально-точечная коррозия железа в углеводородной фазе крекинг-бензина № 10 обуславливается, повидимому, перекисями и другими соединениями, присутствующими в бензине.

Из изученных нами пресдестиллятов № 1 и крекинг-бензинов наибольшую кислотность (в мг КОН) в соответствии с табл. 1 имеет пресдестиллят № 1.

Вместе с тем железо в пресдестилляте № 1, как это показано выше, нечувствительно к такому сильному агрессору, как сероводород (избирательная коррозия имеет место у линии раздела фаз в присутствии и отсутствии H_2S).

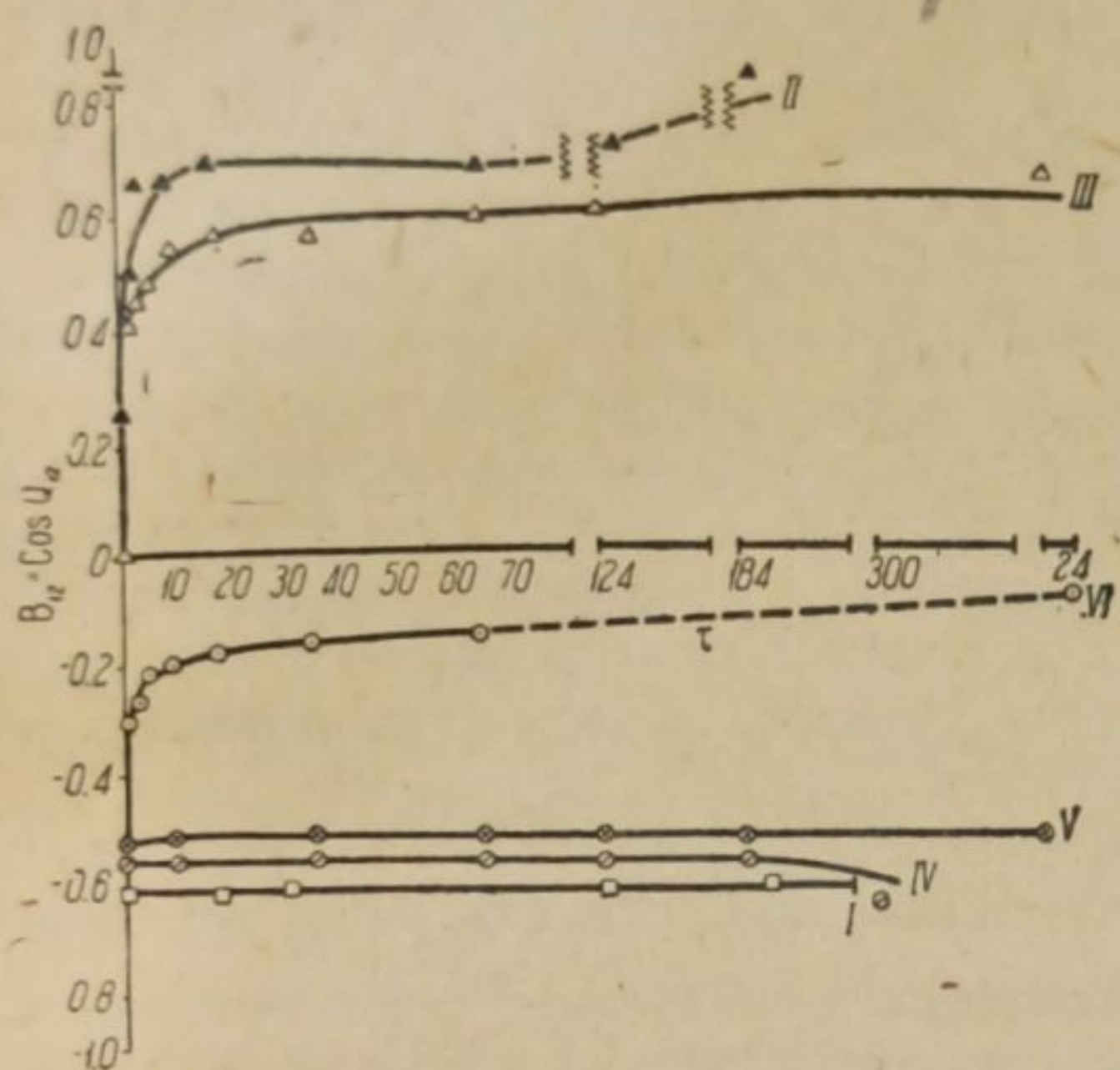


Рис. 8. Влияние сероводорода на кинетику процесса коррозии железа „Армко“ в чистом бензине прямой гонки и пресдестиллята в условиях полифазного контакта.

I — Fe — вода — крекинг-бензин № 10; II — Fe — водный раствор H_2S — крекинг-бензин № 5; III — Fe — водный раствор H_2S — бензин (прямой гонки); IV — Fe — вода — пресдестиллят № 1; V — Fe — водный раствор H_2S — пресдестиллят № 1; VI — Fe — вода — пресдестиллят № 1 очищенный.

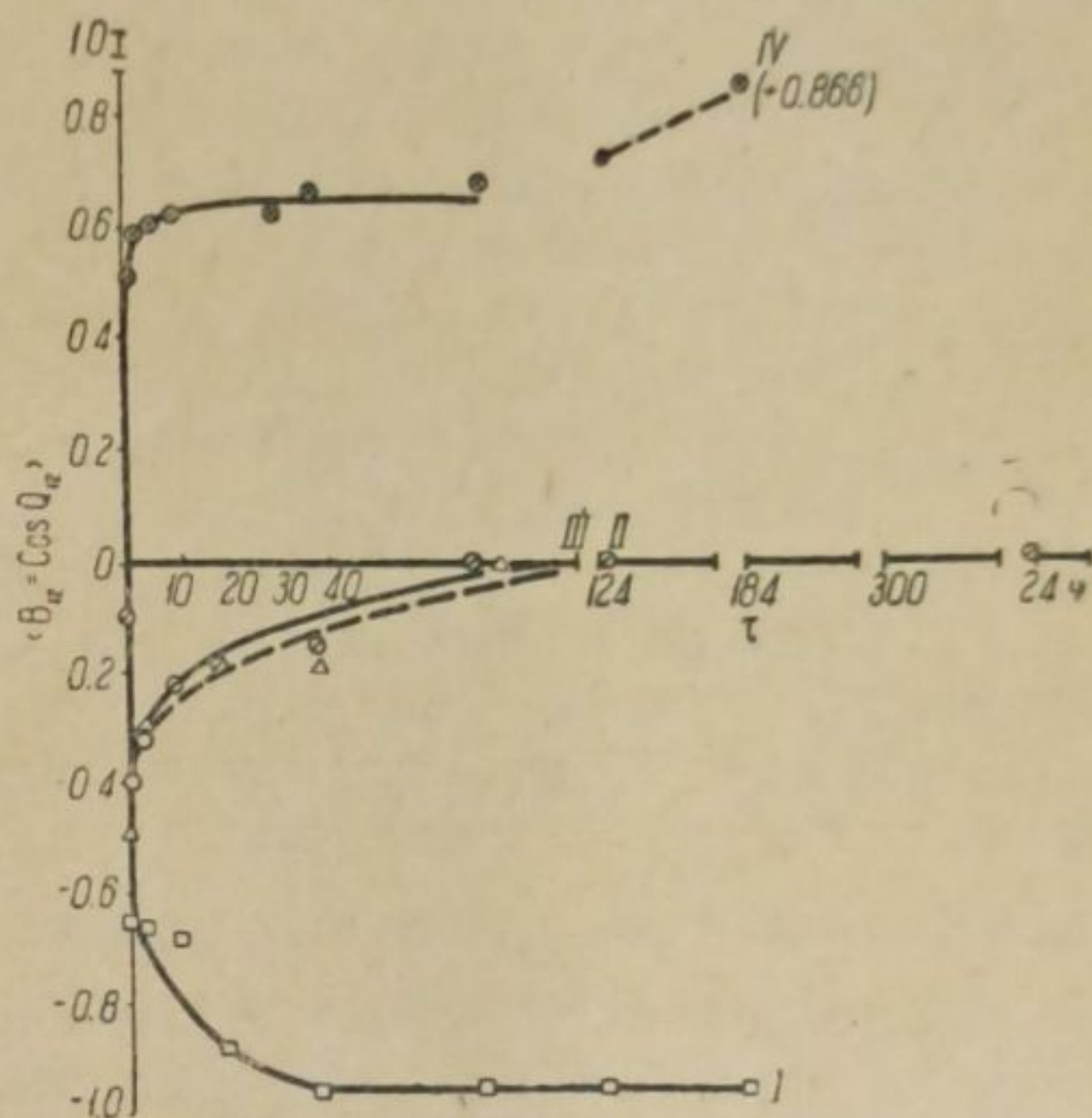


Рис. 9. Кинетика процесса коррозии железа крекинг-бензином (II) различной степени очистки в присутствии и отсутствии сероводорода в полифазных системах.

I. — Fe — вода — крекинг-бензин № 10; II — Fe — вода — крекинг-бензине № 10, очищенный; III — Fe — водный раствор H_2S — крекинг-бензин № 10; IV — Fe — вода — крекинг-бензин № 10, очищенный и насыщенный H_2S .

Крекинг-бензин № 5 и крекинг-бензин № 10, имеющие меньшую кислотность, обладают, наоборот, большей агрессивностью в этих же условиях по отношению к железу, и процесс коррозии усиливается в присутствии сероводорода.

Таким образом можно сделать вывод, что интенсивность процесса коррозии железа в гомогенных и полифазных системах в крекинг-бензинах и пресдестиллятах зависит не всегда от степени общей кислотности среды, а главным образом от природы органических компонентов, присутствующих в бензине и обуславливающих рН на границе с водой.¹³

Здесь же уместно добавить, что по одной только пониженной удельной поверхностной энергии бензинов на границе с водой по сравнению с чистым бензином прямой гонки (табл. 10) нельзя еще судить об агрессивных свойствах этих бензинов по отношению к металлам.

Казалось бы, что крекинг-бензин № 10, удельная поверхностная энергия которого $\sigma_{12} = 35.6$ эрг/см², должен лучше блокировать поверхность металла с образованием химически фиксированного адсорбционного слоя, замедляющего процесс коррозии. Однако опыт показывает, что в пресдестилляте № 1, где

$\sigma_{12} = 38.04$ эрг/см², адсорбционный слой на металле наиболее стабилен, а в крекинг-бензине № 6 и крекинг-бензине № 10 — наименее стабилен.

Для предварительного суждения об агрессивных свойствах бензинов по отношению к металлам необходимо располагать, наряду с данными, характеризующими удельную поверхностную энергию этих бензинов на границе с водой, еще и анализом бензинов на содержание в них перекисей и смол.¹²

Обсуждение экспериментального материала

Процесс коррозии в системе Fe — водный раствор H₂S — бензин (прямой гонки) или Fe — водный раствор H₂S — бензин (прямой гонки) — воздух характеризуется рядом интересных явлений, которые получили свою трактовку в данной нами (сообщение VIII) ориентировочной схеме механизма коррозии железа по фазам.

Возвращаясь к этому вопросу, надо отметить, что наблюдаемое нами явление инверсии избирательного смачивания, связанное в данном случае с гидрофилизацией поверхности металла в указанной системе или гидрофобизацией поверхности металла под влиянием поверхностно-активных веществ, например пресдестиллата (табл. 8, 9, 10 и рис. 8 и 9), сопровождается, в соответствии с учением акад. А. Н. Фрумкина и его школы,⁷ в области электрокапиллярных явлений (напр. для ртути и других металлов) изменением скачка потенциала и междофазных поверхностных натяжений в системе. При трактовке процесса коррозии в различных условиях мы также исходили из учения проф. П. А. Ребиндера и его школы⁸ в области учения об адсорбционных слоях и их роли в процессе смачивания и флотации.

Наблюдаемый эффект изменения поверхностного натяжения системы под влиянием гидрофобизации или гидрофилизации поверхности металла объясняется с помощью уравнения Лапласа-Неймана $\cos \theta_{12} = \frac{\sigma_{23} - \sigma_{13}^*}{\sigma_{12}}$, связывающего равновесное значение краевого угла θ со свободными поверхностными энергиями трех поверхностей раздела, пересекающихся вдоль периметра смачивания.

Д. И. Мирлисом и П. А. Ребиндером в одной из работ¹ изучена кинетика изменения поверхностного натяжения в трехфазных системах металл — водный раствор электролита — бензол под влиянием постепенной гидрофилизации поверхности металла во времени в соответствии с уравнением Лапласа-Неймана.

При этом было показано, что поверхности металлов характеризуются весьма высоким гистерезисом избирательного смачивания (т. е. зависимостью $B = \cos \theta$ от порядка смачивания ($h = B_{21} - B_{12}$), занимающим почти весь интервал диаграммы смачивания (от +1 до -1).

В этой работе также изучено влияние поверхностно-активных веществ на процесс коррозии в указанной системе. При этом, как нами указано выше, в ряде случаев имеет место даже некоторое собирание капли во времени. Это явление подтверждено в дальнейшем рядом работ Д. И. Мирлиса¹ и, в частности, в данной работе.

Некоторое возрастание краевого угла смачивания во времени можно объяснить возможной реакцией кислоты жирного ряда с продуктами коррозии вдоль периметра смачивания с образованием соответствующей соли металла.

Исследование Д. И. Мирлиса и П. А. Ребиндера легло в основу разработки метода изучения начальных стадий процесса коррозии в полифазных системах.

* При наличии весьма тонкой промежуточной пленки на металле в виде конденсированного слоя влаги на границе 2—3 уравнение Лапласа-Неймана примет такой вид:

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{23} - \sigma'_{23} - \sigma_{13}}{\sigma_{12}}$$

Изменения гидрофобизации поверхности железа в полифазных и гомогенных системах крекинг-бензина и пресдестиллата в присутствии поверхностно-активных загрязнений объясняется нами влиянием адсорбционных слоев на смачивание и коррозию следующим образом: поверхностно-активные загрязнения, содержащие частично вещества типа флотационных коллекторов (присутствующие в технических бензинах), выступают полярными группами своих молекул в поверхностно-химические соединения с атомами металлов; это упрочняет нормальную ориентацию углеводородных цепей в адсорбционном слое окружающей среды и вызывает особенно сильную и устойчивую гидрофобизацию поверхности, соответствующую предельно-высоким значениям краевого угла смачивания, т. е. имеет место образование химически-фиксированного адсорбционного слоя поверхностно-активных веществ.

Такой прочный адсорбционный слой в наших опытах создается на металле в пресдестиллате. Образовавшийся в пресдестиллате слой настолько прочен, что он даже непроницаем для насыщенного раствора сероводорода, однако эффект линейно-избирательной коррозии у линии раздела фаз более ярко выражен по сравнению с эффектом, который имеет место в системе Fe — водный раствор H_2S — бензин (прямой гонки), где поверхностно-активные вещества отсутствуют.

Поверхностно-активные вещества крекинг-бензина не создают на поверхности металла прочного химически-фиксированного адсорбционного слоя; последний, как нами показано выше, является проницаемым для сероводорода, и железо подвергается наиболее опасной форме локальной коррозии (*pitting*'и). При отсутствии влаги, составляющей самостоятельную фазу в жидком углеводородном топливе, процессе коррозии сильно уменьшается с устранением наиболее опасной формы локальной коррозии у линии раздела фаз. Указанное явление проявляется в бензине прямой гонки, насыщенном H_2S , где отсутствуют поверхностно-активные вещества.

Изменения краевого угла смачивания под влиянием гидрофилизации или гидрофобизации поверхности металла достигались акад. А. Н. Фрумкиным и его школой⁷ путем анодной или катодной поляризации в термодинамически обратимых системах металл — жидкость — газ, металл — жидкость — жидкость (напр. ртуть — водный раствор электролита — тололул); при этом им показано в ряде работ, что адсорбция электролитов на поверхности металла различна в различных точках электрокапиллярной кривой и имеет наибольшее значение в ее максимуме, т. е. на незаряженной поверхности. Повидимому, изменение природы поверхности металла в процессе коррозии в изученных нами термодинамических необратимых системах под влиянием гидрофобизации или гидрофилизации тоже связано с изменением ее электрических свойств и эффектом линейно-избирательной коррозии у линии раздела трех фаз.

Поэтому представляется весьма интересным изучить электрокапиллярные явления в термодинамически необратимых системах при различных поляризациях,* что весьма повысило бы ценность наших исследований в деле дальнейшего развития учения о коррозии металлов в полифазных системах.

В заключение считаем своим приятным долгом выразить признательность акад. В. А. Кистяковскому, членам-корреспондентам Н. А. Изгарышеву и П. А. Ребиндеру, а также проф. П. С. Панютину за проявленный интерес к работе.

Выводы

В результате изучения процесса коррозии железа в жидких гомогенных и полифазных системах Fe — вода — бензин, Fe — бензин (бензин прямой гонки, пресдестиллат № 1, крекинг-бензин № 5 и крекинг-бензин № 10), в присутствии и отсутствии сероводорода, в полном соответствии с нашими предыдущими работами установлено следующее:

* Особенно в связи с работами по защите от коррозии бензоналивных судов протекторами.

1. Гомогенизация бензинов путем удаления влаги, как второй фазы в момент ее образования, например из железных резервуаров, и доведение содержания влаги до минимума резко снижают коррозионные потери в условиях хранения и транспорта жидкого углеводородного топлива при устранении наиболее опасного вида локальной коррозии у линии раздела фаз и в каждой фазе в отдельности (особенно днище резервуаров и цистерн).

2. Сероводород в чистом бензине прямой гонки, содержащем влагу, является более агрессивным по отношению к металлу, нежели это имеет место в технических, не сильно окисленных бензинах.

3. Меньшая агрессивность технических бензинов по отношению к металлу объясняется образованием на металле химически фиксированного адсорбционного слоя поверхностно-активных веществ, присутствующих в этих бензинах и замедляющих процесс коррозии.

4. Замечено, что в технических бензинах, в отсутствие сероводорода, процесс коррозии железа протекает более интенсивно, чем это имеет место при наличии в них сероводорода. По всей видимости, сероводород в некоторых случаях способствует более прочной фиксации адсорбционного слоя поверхностно-активных веществ на металле (табл. 6 и 7), но вместе с тем одновременное действие поверхностно-активных веществ и сероводорода способствует усилению процесса коррозии у линии раздела фаз (рис. 4).

5. Изученный нами сильно окисленный крекинг-бензин № 10 является более агрессивным по отношению к металлу, нежели это имело место в среде пресседистиллата 1 и крекинг-бензина № 5, что объясняется нами наличием в этом бензине, наряду с другими соединениями, большего количества перекисных соединений (табл. 1) кислот жирного ряда, но с более короткой цепью углеродных атомов.

6. Агрессивность крекинг-бензина № 10 по отношению к железу резко уменьшается при очистке его гумбриновой землей. Перекисное число сильно падает (анализ табл. 1).

7. Показано, что для предварительного суждения о степени агрессивности бензинов по отношению к металлам необходимо располагать данными, характеризующими понижение удельной поверхностной энергии этих бензинов на границе с водой, и анализом бензинов на содержание в них перекисей и смол.

Приведенный материал показывает те „извращения“, которые имеют место в деле борьбы с коррозией металлов аппаратуры в некоторых отраслях промышленности (например нефтяной, коксобензольной — в условиях хранения жидкого углеводородного топлива), и намечает эффективные методы борьбы с ней.

ЛИТЕРАТУРА

1. Д. И. Мирлис. Докл. АН СССР, т. XIV, № 9 (1937); А. Н. Стрельников, Д. И. Мирлис. ИМЕН, 10 (1934); Д. И. Мирлис и П. А. Ребиндер. Докл. АН СССР, т. III, № 3 (1936). — 2. В. А. Кистяковский. Математика и естествознание в СССР, стр. 416—429; Труды июньской сессии Академии Наук СССР (1932); Докл. АН СССР, № 184, 239 (1931). — 3. Н. А. Изгарышев. Электрохимия цветных и благородных металлов. Цветметиздат, 1933, стр. 67—71; Агрессивные среды в химической промышленности. Изд. Унив. им. акад. Зелинского, 1938. — 4. Л. Г. Гиндин, Д. И. Мирлис, Ф. М. Шемякин. Ж. Ф. Х., IX, вып. 1 (1937). — 5. Эванс. Коррозия металлов (1932). Теория дифференциальной адсорбции; А. Wood, Y. Sheely a. A. Frosty. Ind. Eng. Chem., 17, № 8, 798 (1925); Кочанин. Техника нефти, 29 (1935); Мильшин. Новости нефтеобработки, 11—12 (1934). — 6. Нефтесклады США. ОНТИ (1937), гл. V, стр. 170—171. — 7. А. Н. Фрумкин. Электрокапиллярные явления. Изд. Матезис, Одесса (1919); Ж. Ф. Х., III, 5—6 (1932); вып. 2—3 (1934); Труды июньской сессии Акад. Наук СССР (1932). — 8. П. А. Ребиндер. ИМЕН, хим. серия (1936). Сборник трудов под ред. П. А. Ребиндера, М. (1936). — 9. М. М. Кусаков. Методы определения физико-химических характеристик нефтяных продуктов. ОНТИ НКТП, стр. 91 (1936). — 10. Д. И. Мирлис. Докл. АН СССР, т. XVI, № 5, 1938; Докл. АН, т. XIX, № 6—7 (1938). — 11. Панютин. Известия гражданского воздушного флота, № 1 (1938); Druyer, Morell, Egloff a. Loury. Ind. Eng. Chem., 27, № 1, 15 (1935). — 12. Jule a. Wilson. Ind. Eng. Chem., 23, 11 (1931). — 13. Deutsch. Z. phys. Chem., 136, 353 (1928).

Поступило в Редакцию
1 февраля 1939 г.

LA CINÉTIQUE DE L'HUMECTATION ET LA CORROSION LINÉAIREMENT SÉLECTIVE DES MÉTAUX DANS LES SYSTÈMES POLYPHASÉS.

Communication IX

D. I. Mirlis, A. I. Gluchova et E. P. Litvinova

Il est démontré que l'homogénéisation des benzines au moyen de l'enlèvement de l'humidité, comme deuxième phase, p. ex., des réservoirs de fer et la réduction de la teneur en humidité jusqu'au minimum fait baisser fortement les pertes par corrosion dans les conditions de la conservation et du transport des combustibles liquides à hydrocarbures en éliminant la plus dangereuse forme de corrosion locale près de la ligne de séparation des phases, dans chaque phase séparément (principalement sur le fond des réservoirs).

Il est établi que pour juger d'avance du degré d'agressivité des benzines par rapport aux métaux il est nécessaire de disposer de données caractérisant la baisse de l'énergie superficielle spécifique de ces benzines la limite de l'eau, ainsi que de l'analyse de ces benzines donnant leur teneur en peroxydes et en résines.

К ВОПРОСУ О КОРРОЗИИ ЖЕЛЕЗА ПРИ КОНТАКТЕ
С НЕМЕТАЛЛАМИ

М. К. Тихонов

Коллоидо-электрохимический институт Академии Наук СССР

Исследование коррозии металлов при полифазном контакте⁵ имеет большое практическое значение, так как во многих случаях корродируемые металлические конструкции находятся в соприкосновении с различного рода строительными материалами, главным образом неметаллами. Вопрос о коррозии железа и его сплавов в контакте с неметаллами сравнительно слабо изучен. До сих пор не имеется единого мнения о причинах и о механизме коррозии на границе металл — твердое тело — электролит. Согласно воззрениям U. R. Evans'a,^{1, 2} коррозия свинца и других металлов при контакте со стеклом и раствором хлористого калия объясняется неравномерной аэрацией. E. Liebreich³ при объяснении коррозии железа придерживается водородной теории, на основании которой коррозия имеет место там, где нет условий для отделения газообразного водорода.

Акад. В. А. Кистяковский⁵ „поставил вопрос о полифазном контакте в общем виде“; он исходит из положения о том, что контакт с посторонними телами является определяющим фактором процесса образования коррозионных центров; им „предложена также классификация процессов коррозии, основанная на контакте металлов с посторонними телами“.^{4, 9} McCulloch⁶ наблюдал развитие наиболее интенсивной коррозии железа под резиновым кольцом, надетым на железный стержень, в случае погружения последнего в разбавленную соляную кислоту. Он полагает, что причиной интенсивной коррозии является перенапряжение водорода, так как через капилляры, образовавшиеся между железом и резиновым кольцом, облегчено выделение пузырьков водорода. Однако дальше констатации наблюдаемого явления McCulloch не пошел. Кроме того, перенапряжение водорода, как известно по Фольмеру, определяется не величиной пузырьков, а зарядом ионов. Поэтому объяснение просто устарело.

Проверяя опыты Питча, Гроссе-Эггебрехт и Романа⁷ по изучению коррозии железа при контакте с парафином и серной кислотой (0.1 н. H_2SO_4), Л. Г. Гиндин, Д. И. Мирлис и Ф. М. Шемякин⁸ подтвердили, что коррозия железа протекает избирательно по линейной границе раздела, и отметили ее периодический характер. Они считают, что „глубина и ширина коррозионных борозд постепенно уменьшаются по направлению к центру капли („капля“ парафина наносилась на металл. М. Т.), так что процесс линейной коррозии в целом носит затухающий характер“. Наши опыты показали, что с увеличением продолжительности опытов до 6—8 сут. в случае малых концентраций серной кислоты (0.01 и 0.1 н.) коррозия железа при контакте с менделеевской замазкой, пицеином или битумом марки № 5 носит явно выраженный избирательный характер, сопровождающийся образованием глубоких периодических борозд, но последние усиливались по направлению к центру контакта твердого тела.

Упомянутые авторы оставили открытым вопрос о причинах, вызывающих избирательную коррозию, носящую периодический характер.

В настоящей работе мы ставили своей задачей изучить механизм коррозионного процесса железа при контакте с твердым телом (парафин, менделеевская замазка, пицеин, битум, стекло, бетон и другие строительные материалы) и жидкой фазой (растворы H_2SO_4 , HCl , HNO_3 различной концентрации и 3% раствор $NaCl$). Хороший контакт твердого тела с металлом достигался следующим образом: на слегка подогретую металлическую пластинку (пластинки железа во всех случаях обрабатывались наждачной бумагой 00) наносилась капля расплавленного парафина, менделеевской замазки, пицеина или битума марки № 5. Капля растекалась в кружок диаметром ~5—6 мм и толщиной ~0.1—0.3 мм. После того как капля растекалась по металлу, пластинка железа охлаждалась до комнатной температуры. Нанесенная таким образом капля давала

довольно прочный контакт с металлом. Все опыты проводились в бюксах емкостью 15—20 мл. Пластинка железа помещалась на дно бюкса так, чтобы поверхность неметаллического кружка была обращена кверху. Продолжительность опытов варьировалась от 6 час. до 6—8 сут., в зависимости от концентрации электролита и материала, служащего контактом. Опыты показали, что в случае, напр., парафина в однонормальной серной кислоте (1 н. H_2SO_4) уже через 3—4 часа, а в децинормальной серной кислоте (0.1 н. H_2SO_4), примерно, через сутки — кружок парафина отстает от металла, причем ясно выраженной избирательной коррозии не наблюдается. Иногда она проявляется в виде едва заметной борозды с лучистым строением. Сравнительно быстрый отрыв парафина от металла, нам думается, можно объяснить тем, что в образующиеся капилляры между металлом и парафином ионы кислоты свободно диффундируют по направлению от границ контакта твердого тела к его центру, и выделяющийся в результате растворения железа водород приподнимает „каплю“ парафина и тем самым способствует сравнительно быстрому отрыву парафина от металла, вследствие чего и коррозионный процесс не носит ясно выраженной избирательной коррозии.

Для того чтобы увеличить продолжительность опытов до 6 сут., мы применили вместо парафина вещества, дающие более прочное сцепление с металлом. Такими веществами оказались: менделеевская замазка, пицеин и битум. Повидимому, в указанных материалах имелись в большом количестве примеси полярных частиц, которые с оксидной пленкой на железе давали более глубокий контакт. Эти вещества наносились на металл так же, как и в опытах с парафином.

Результаты опытов

Проведенные нами опыты показали, что коррозия железа при контакте с твердым телом зависит от сохранения постоянства концентрации взятого электролита, от рН электролита, от продолжительности опыта, от прочности контакта твердого тела с металлом и от материала, взятого в качестве контакта. В подтверждение сказанного остановимся на описании некоторых опытов, напр. исследования коррозии железа при контакте с пицеином в децинормальной серной кислоте (0.1 н. H_2SO_4). В этом опыте в течение 6 сут. прочность контакта твердого тела с металлом сохранилась, но после растворения пицеина в бензоле оказалось, что по линейной границе металл — пицеин — раствор избирательной коррозии не наблюдается, но отступая от этой границы по направлению к центру контакта, имеет место прерывистая избирательная коррозия (образование кратеров), затем на некотором расстоянии от линейной границы идет глубокая коррозионная борозда в металле и, наконец, в центре, под пицеином, осталась площадка неразъеденного металла. На рис. 1 а, б показаны результаты этих опытов.

Далее, на рис. 1 в показана картина коррозии железа за 6 сут. в децинормальной серной кислоте (0.1 н. H_2SO_4) для случая пицеина и на рис. 1 г для случая битума марки № 5 за 3 сут. Здесь хорошо заметны две глубокие кольцевые борозды, причем вторая борозда более сильно выражена, чем первая, в центре же остался участок неразъеденного металла. На рис. 1 г заметно образование третьего кольца. Это указывает на то, что коррозия протекала явно периодически и усиливалась по направлению к центру контакта. Подобные результаты получены для случая коррозии железа в сантинормальной серной кислоте (0.01 н. H_2SO_4) при сохранении условий предыдущего опыта (рис. 2). Наиболее ярко выражен периодический характер избирательной коррозии на рис. 3. Здесь показан ряд коррозионных борозд, идущих к центру контакта, тогда как металл, не занятый менделеевской замазкой, разъеден равномерно. Опыт проводился в децинормальной серной кислоте (0.1 н. H_2SO_4) в течение 12 сут. Объем электролита — 1 л.

На рис. 4 показан образец железа после опыта в однонормальной серной кислоте (1 н. H_2SO_4). Объем кислоты — 10 мл. Контактom служила менделеевская замазка. В этом опыте уже через 36 час. менделеевская замазка отскочила от металла. На рис. 4 заметно, что коррозия шла от границы контакта к его середине, в центре под менделеевской замазкой остался участок неразъеденного металла. Несмотря на то, что в этом опыте концентрация кислоты была гораздо больше, избирательной коррозии, носящей периодический характер, не наблюдается. В 2 н. H_2SO_4 (рис. 5) (объем кислоты 20 мл) коррозия железа при контакте с пицеином или менделеевской замазкой протекает очень интенсивно, и уже через 6 час. остается только небольшой участок неразъеденного металла. Несмотря на большую концентрацию кислоты, избирательной коррозии в виде глубоких борозд не наблюдается, металл обычно разрушается равномерно от границы контакта по направлению к центру. Если в качестве электролита взять раствор соляной кислоты различной концентрации, то коррозионный процесс в основном протекает так же, как и в серной кислоте. Например на рис. 6 показан образец железа после опыта в 30% HCl (объем кислоты 20 мл).

неметаллом служила менделеевская замазка. Опыт продолжался 8 сут. На фотографии хорошо заметна глубокая борозда разъеденного металла, идущая от периферии контакта к его центру, далее в центре остался участок неразъеденного металла. На рис. 7 показана картина коррозии железа в стандартной соляной кислоте для случая битума марки № 5. Здесь точно так же на некотором расстоянии от границы контакта имеет место проявление коррозии в виде борозды, но строго выраженного периодического характера коррозии не наблюдается.

Механизм избирательной коррозии

Чем же можно объяснить такое своеобразное протекание коррозионного процесса при контакте с твердым телом в кислой среде? Чем объяснить такое противоречие, что с уменьшением концентрации серной кислоты от 0.1 н. до 0.01 н. коррозия носит более жесткий характер и приводит к глубоким периодическим бороздам, идущим по направлению к центру контакта, тогда как в 1—2 н. H_2SO_4 углубленной избирательной коррозии, носящей периодический характер, не наблюдается. Коррозия протекает равномерно тоже от периферии к центру контакта.

Прежде чем ответить на поставленные выше вопросы, необходимо разрешить один очень важный вопрос, а именно: что следует подразумевать под словом избирательная коррозия? Если ее понимать как усиление коррозии по линии контакта с твердой неметаллической фазой,^{7, 8, 9} локализацию коррозии преимущественно на линейной границе металл — твердое тело — раствор, то такое определение избирательной коррозии было бы справедливо только в том случае, если бы коррозия носила строго линейный характер по границе металл — твердое тело — раствор. На самом же деле, как показали наши опыты, коррозия носит периодический характер и начинается не строго по границе металл — твердое тело — раствор, а на некотором расстоянии от нее, и усиливается по направлению к центру контакта; последнее справедливо и для 1—2 н. H_2SO_4 ; только для этих концентраций коррозия протекает равномерно без явно выраженных признаков глубоких коррозионных борозд. Поэтому мы считаем, что под избирательной коррозией надо понимать коррозию, которая локализуется по перемещающейся границе металл — твердое тело — раствор, так как эта граница не остается постоянной, а периодически во времени перемещается от периферии к центру контакта, вплоть до полного уничтожения этой границы, что имеет место в 1—2 н. H_2SO_4 . Для отличия от общего случая избирательной коррозии, имеющей место в 1—2 н. H_2SO_4 , наблюдаемый нами коррозионный процесс в 0.1—0.01 н. H_2SO_4 можно охарактеризовать как интенсивную избирательную коррозию, подразумевая по этим наиболее опасный вид коррозии, связанный с местным глубоким разъеданием металла по границе контакта. Теперь перейдем к рассмотрению механизма избирательной и интенсивно-избирательной коррозии.

В опытах с 0.1 и 0.01 н. H_2SO_4 наблюдается по первоначальной границе твердого тела или близко от нее ряд кратеров, которые хорошо заметны на рис. 1 а, б. Эти кратеры образовались в местах стабильной фиксации пузырьков водорода, которые образуются в результате растворения железа в H_2SO_4 . Пузырьки водорода появляются сначала по линейной границе металл — твердое тело — раствор; сначала они едва заметны невооруженным глазом, затем начинают постепенно расти; в наших опытах чаще всего наблюдалось от 4 до 8 пузырьков. Они обычно не закрепляются надолго и не разрушаются на этой первоначальной границе, а со временем перемещаются с границы контакта на вершину застывшей капли менделеевской замазки, битума или пичеина. Там они постепенно растут до тех пор, пока их границы не будут соприкасаться друг с другом. В момент их соприкосновения за счет 3—4 образуется один пузырек водорода, который остается стабильным часами. Со временем пузырек отрывается, а вместо него точно таким же образом образуется новый, и так продолжается в течение всего опыта. Повидимому, пузырьки водорода, не закрепляются прочно на линейной границе металл — неметалл — раствор а перемещаются с этой границы на вершину твердой гидрофобной капли пичеина или

менделеевской замазки, тем более что краевой угол капли пицеина, менделеевской замазки или битума, застывшей на поверхности металла, значительно меньше 90° (острый угол), в силу чего пузырек водорода легко распространяется по поверхности застывшей капли.

Если вместо пицеина взять стеклянную пластинку, край которой в месте контакта образует прямой угол с поверхностью металла, напр. кубик стекла притереть к металлической пластинке, то по такой границе стабильных пузырьков водорода не образуется, не образуются они и на самом твердом теле, как это имеет место в опытах с менделеевской замазкой или битумом. Вследствие отсутствия по линейной границе металл — кубик стекла стабильных пузырьков водорода интенсивная избирательная коррозия, носящая явно выраженный периодический характер, не имеет места, хотя в качестве электролита служит раствор слабой серной кислоты. При больших концентрациях серной кислоты процесс образования пузырьков водорода протекает очень интенсивно, пузырьки водорода не успевают расти и не стабилизируются на границе металл — твердое тело, так как они сравнительно быстро вытесняются новыми пузырьками водорода, и в этом случае пузырек водорода не успевает закрепиться на металле. В связи с этим, такой пузырек водорода быстро отрывается от границы металл — твердое тело. Как показали наши опыты, наибольшая стабильность пузырьков водорода по границе металл — твердое тело наблюдается в опытах с 0.1—0.01 н. H_2SO_4 и HCl и слабая стабильность их в 1—2 н. H_2SO_4 и HCl ; интенсивная избирательная коррозия, сопровождающаяся образованием глубоких периодических борозд, идущих по направлению к центру контакта твердого тела, наблюдается в опытах с 0.1—0.01 н. H_2SO_4 , т. е. там, где медленнее во времени идет коррозионный процесс, где больше стабильность пузырьков водорода по границе металл — твердое тело — электролит. При слабой концентрации кислоты сцепление твердого тела с металлом больше, чем отрыв пузырьков водорода от границы металл — твердое тело, и образующиеся по границе стабильные пузырьки водорода своим прочным контактом с металлом усиливают коррозию, так как в местах фиксации пузырьков водорода периферия пузырька является катодом, а центр — анодом и их контакт способствует коррозии. Хорошо заметные на рис. 1 а, б кратеры по границе контакта есть не что иное, как места прочной фиксации пузырьков водорода на металле. Кроме того, специально поставленные опыты убедили нас, что искусственно нанесенный пузырек водорода на металл или выделяющийся в процессе реакции и закрепленный на металле сам своим прочным контактом дополнительно вызывает точечную коррозию. Например, был проведен следующий опыт: в стакан, емкостью ~ 250 — 300 мл, была горизонтально помещена железная пластинка; электролитом служила 0.1 н. H_2SO_4 . Пластинка железа растворялась равномерно по всей поверхности, но выделяющийся водород задерживался на той стороне горизонтально погруженной пластинки, которая обращена во внутрь стакана. В местах сравнительно прочной фиксации водорода (рис. 8) хорошо заметны добавочные коррозионные очаги, причем в центре пузырька наблюдается углубление, а по краям — возвышение. На противоположной стороне пластинки коррозионных очагов не наблюдается (рис. 9).

Таким образом нами подмечено образование в децинормальной и сантиметровой серной кислоте (0.1—0.01 н. H_2SO_4) интенсивной избирательной коррозии, носящей периодический характер и проявляющейся в виде нескольких кольцевых глубоко разъеденных борозд в металле. Первое кольцо (внешнее) расположено несколько отступя от этой первоначальной линейной границы металл — неметалл — электролит по направлению к центру контакта твердого тела. Подобный ход процесса можно объяснить следующим образом. Как уже было отмечено выше, в начале коррозионного процесса по линейной границе металл — неметалл — электролит образуются пузырьки водорода, т. е. в начале процесса эта граница становится катодом, а, отступя от этой границы, под твердым телом образуется анодная зона, где металл растворяется под влиянием

проникшего туда электролита, причем образовавшаяся трещина расширяется в результате чего электролит проникает глубже под твердое тело и коррозийный процесс протекает уже на новой границе металл — неметалл — электролит, т. е. на этой границе образуются новые анодная и катодная зоны. Выделяющиеся на катодной зоне пузырьки водорода, вследствие замедленности коррозионного процесса в кислоте слабой концентрации и затрудненности выхода их через трещину, образующуюся между металлом и твердым телом прочно закрепляются на этой границе и своим контактом с металлом создают условия, способствующие проникновению коррозии в глубь металла. При рассмотрении под микроскопом коррозионных борозд удалось заметить, что они не сплошные, а состоят из коррозионных очажков, которые имеют в центре углубления, а по краям возвышения (рис. 10). Эти очажки, по нашему мнению, образуются в местах фиксации пузырьков водорода в катодной зоне. Сами же пузырьки водорода под влиянием давления стремятся оторваться от металла, но им мешает это находящийся над ними неметалл, напр. капля битума; поэтому пузырькам остается только скользить по трещине к периферии неметалла. При этом пузырьки водорода оказывают давление на битум и постепенно отрывают его от металла, вследствие чего образующаяся трещина распространяется дальше под твердое тело, куда и диффундирует новая порция свежего электролита. На вновь образующейся границе металл — неметалл — электролит повторяется описанный выше коррозионный процесс. Так продолжается до тех пор, пока полностью не израсходуется свободная кислота.

В одно- и двуноormalной серной кислоте (1—2 н. H_2SO_4), в случае коррозии железа при контакте с неметаллами, коррозионный процесс протекает так же, как и в слабой, но бурно выделяющийся водород не стабилизируется на катодной зоне границы металл — неметалл — электролит и поэтому не способствует образованию глубоких коррозионных борозд, а только участвует в отрыве твердого тела от металла.

Для того чтобы было наиболее убедительным наше предположение, что причиной, вызывающей интенсивную избирательную коррозию, является выделяющийся в результате реакции водород (или другой какой-нибудь газ), нами были проделаны дополнительные опыты. Например, при растворении железа, находящегося в контакте с пицейном или битумом марки № 5 в 0.1—0.01 н. HNO_3 , интенсивной избирательной коррозии, носящей периодический характер, не наблюдается, так как обычно в этих опытах по границе металл — твердое тело — электролит стабильных пузырьков газа не образуется или если они образуются, то не по всей границе контакта, а в отдельных точках, так же как и по поверхности металла, не занятой твердым телом. В тех местах, где образуются на поверхности металла стабильные пузырьки газа, наблюдаются коррозионные очаги-каверны, сильно разъеденные в центре (рис. 11). Вся же остальная поверхность, не занятая твердым телом и пузырьками газа, через 5—6 суток оказалась равномерно разъеденной. Далее, при рассмотрении после опыта контакта твердого тела — менделеевской замазки, сторона которой была обращена к металлу, удалось заметить, что поверхность имеет впадины-кратеры, идущие от периферии к центру. Эти впадины образовались вследствие длительного соприкосновения пузырьков водорода не только с металлом, но и с менделеевской замазкой. Это указывает на то, что действительно по границе изменяющегося во времени контакта металла с твердым телом выделяется водород, который и принимает участие в отрыве твердого тела от металла.

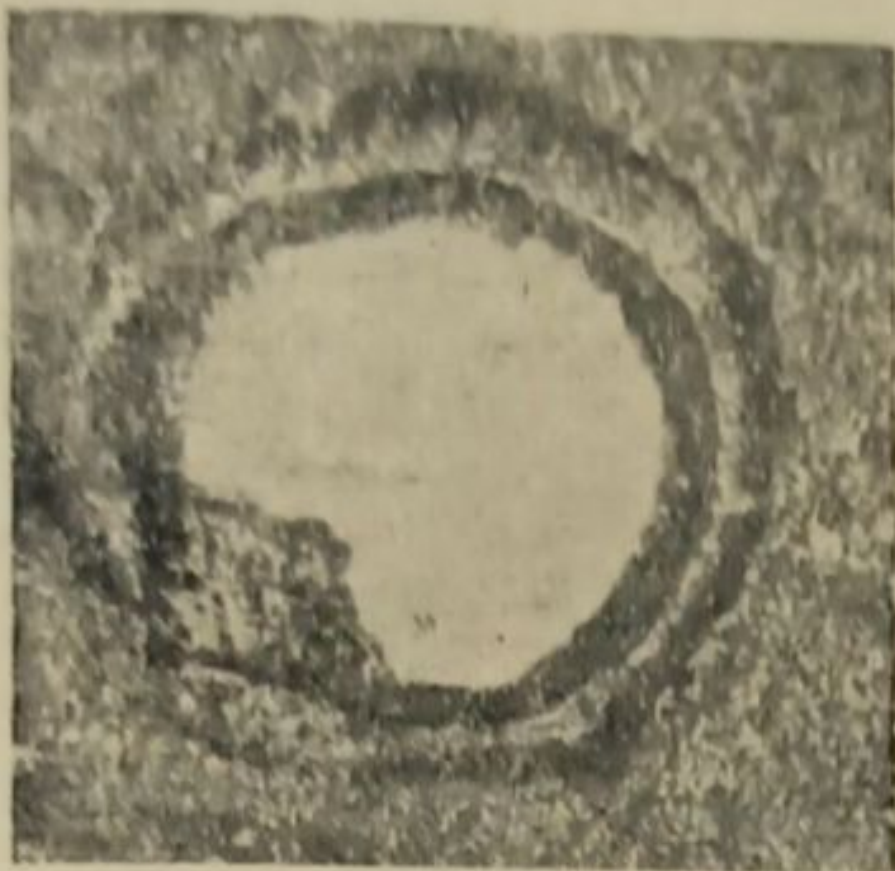
Наиболее убедительным доводом правильности нашего предположения об исключительном участии водорода в избирательной коррозии служит следующий опыт. В течение 6 сут. над образцом стали, имеющей контакт битума марки № 5, пропусклся раствор 0.1 н. серной кислоты таким образом, чтобы движущийся с небольшой скоростью электролит сбивал образующиеся по границе контакта металл — твердое тело пузырьки водорода. После опыта было замечено, что весь образец за исключением места контакта твердого тела был разъеден в виде борозд по направлению движущегося электролита, тогда как



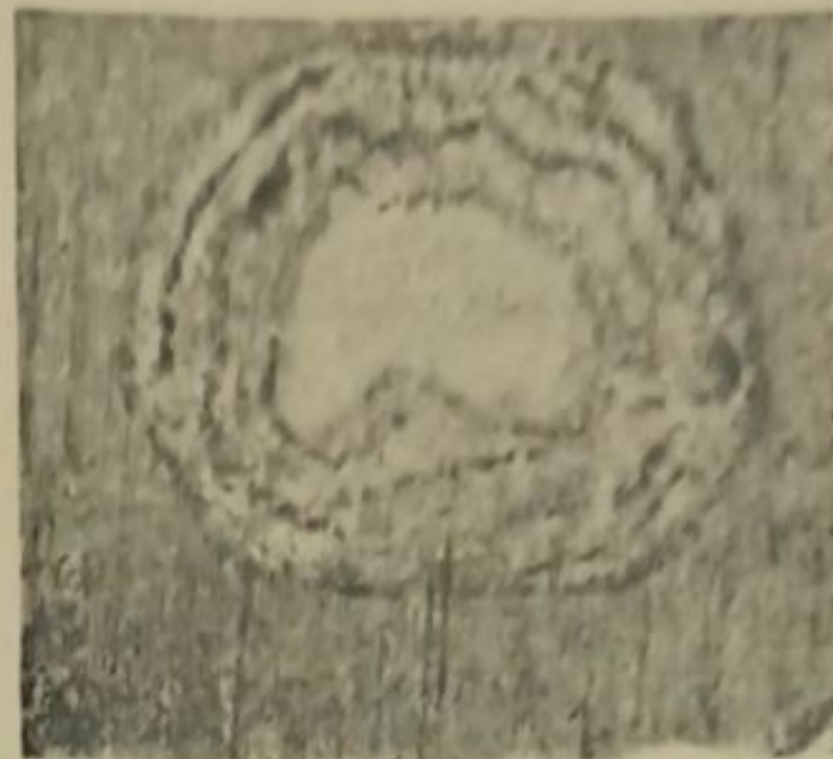
а



б



в



г

Рис. 1. Периодические борозды вблизи линейной границы металл (Fe)—твердое тело — 0.1 н. H_2SO_4 .

Твердое тело: а, б, в — ницели; г — битум.



Рис. 2. То же, что и на рис. 1, но в 0.01 н. H_2SO_4 .

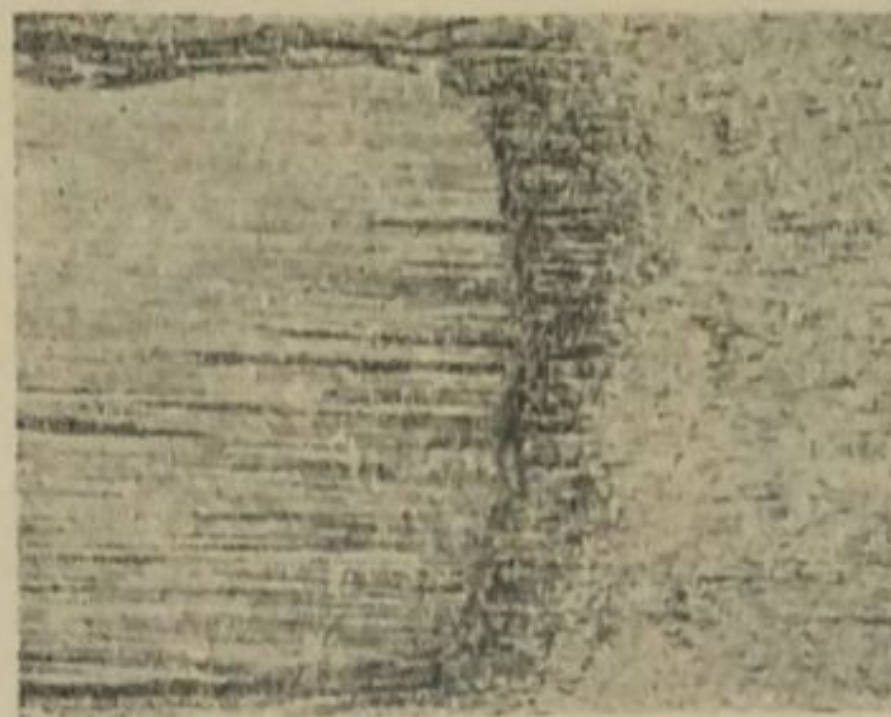


Рис. 3. Периодические борозды вблизи линейной границы металл (Fe)—твердое тело — 0.1 н. H_2SO_4 . В отдельных местах (белые полосы) металл разъеден насквозь.

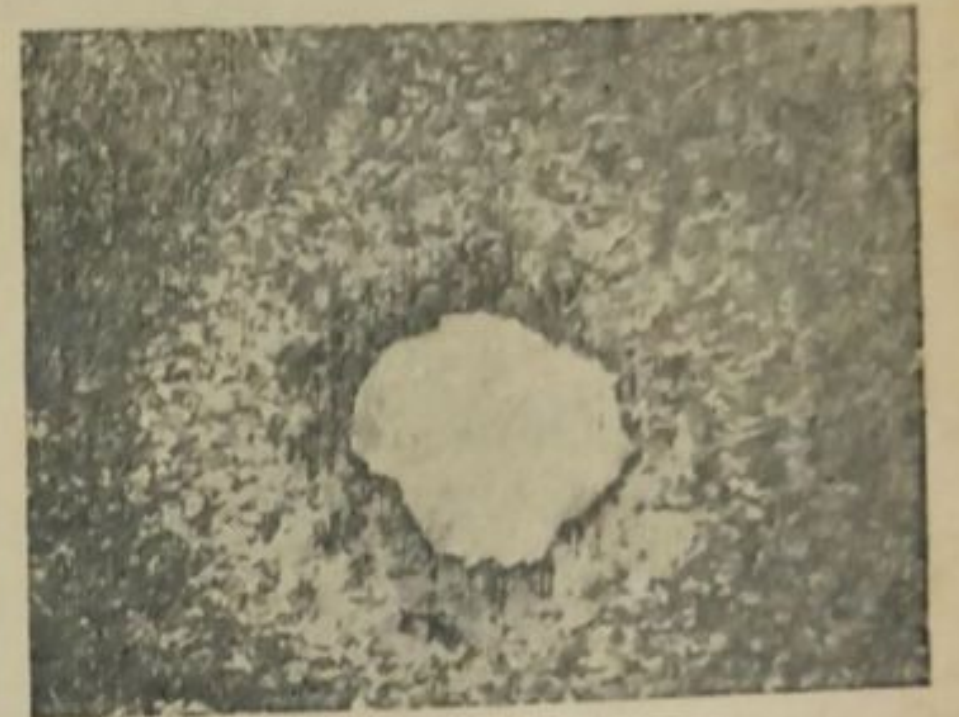


Рис. 4. Отсутствие периодических борозд вблизи линейной границы металл (Fe)—твердое тело — 1 н. H_2SO_4 .



Рис. 5. То же, что и на рис. 4 в 2н. H_2SO_4 .

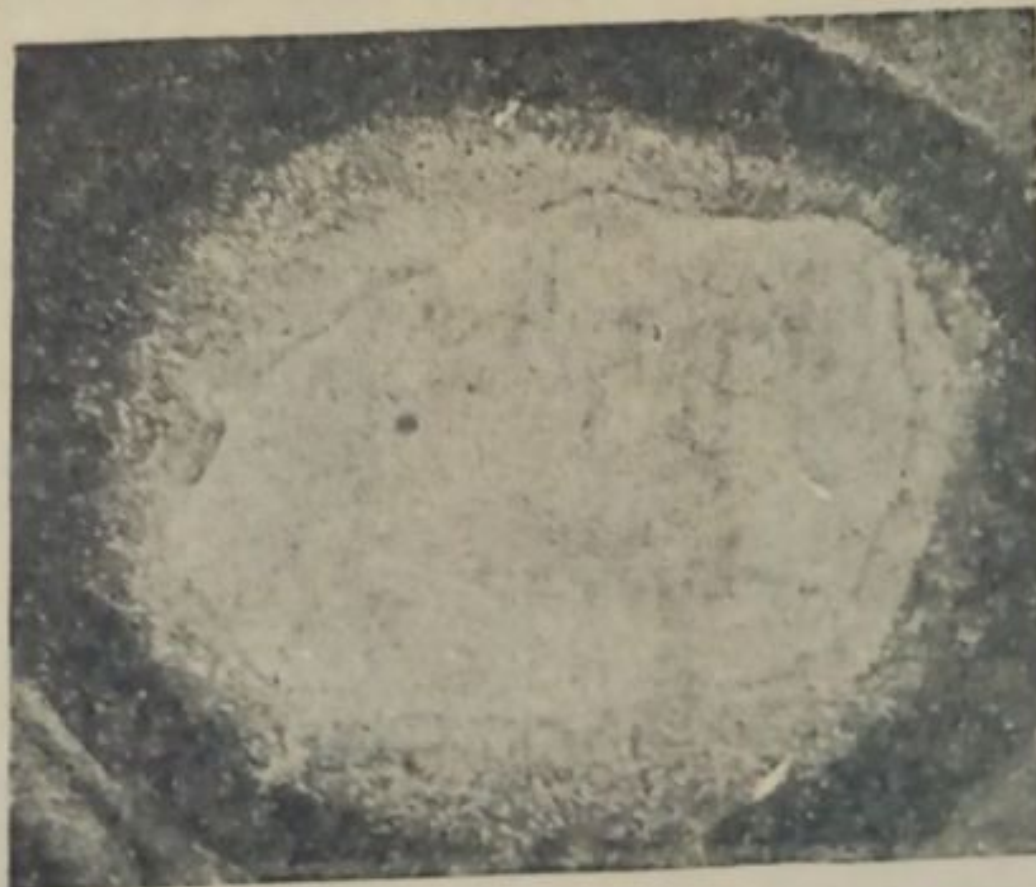


Рис. 6. Образование глубокой борозды вблизи линейной границы металл (Fe)—твердое тело — 30% NaCl.

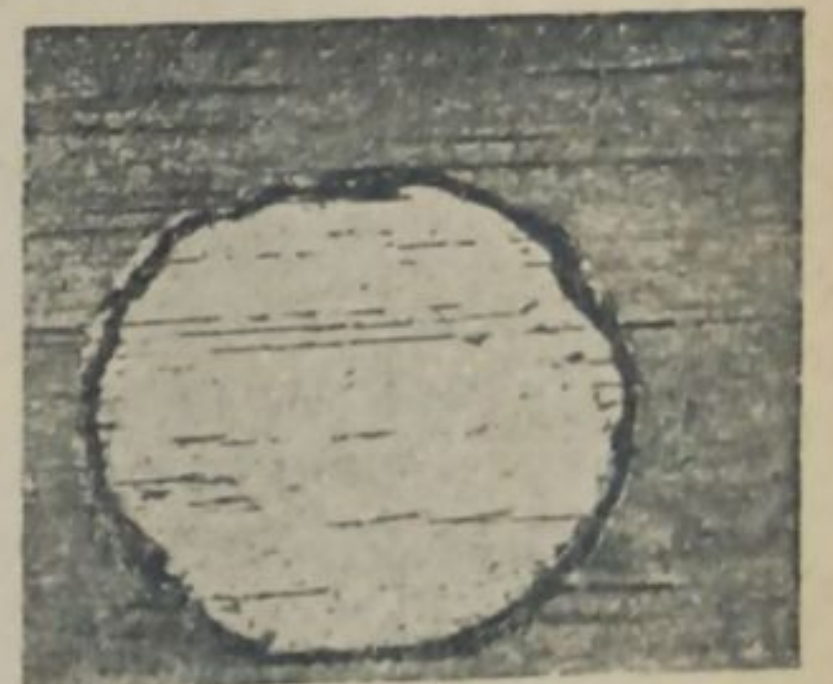


Рис. 7. Образование борозды вблизи линейной границы металл (Fe)—твердое тело — 0.01н. HCl.

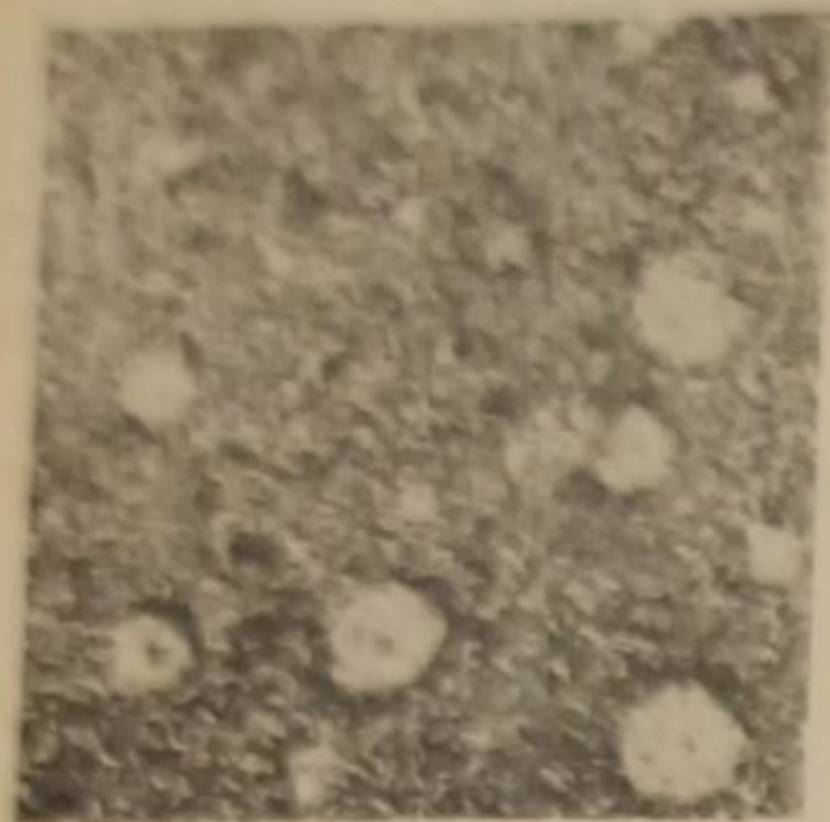


Рис. 8. Образование на металле (Fe), в 0.1 н. H_2SO_4 , коррозионных очагов в местах фиксации пузырьков водорода.

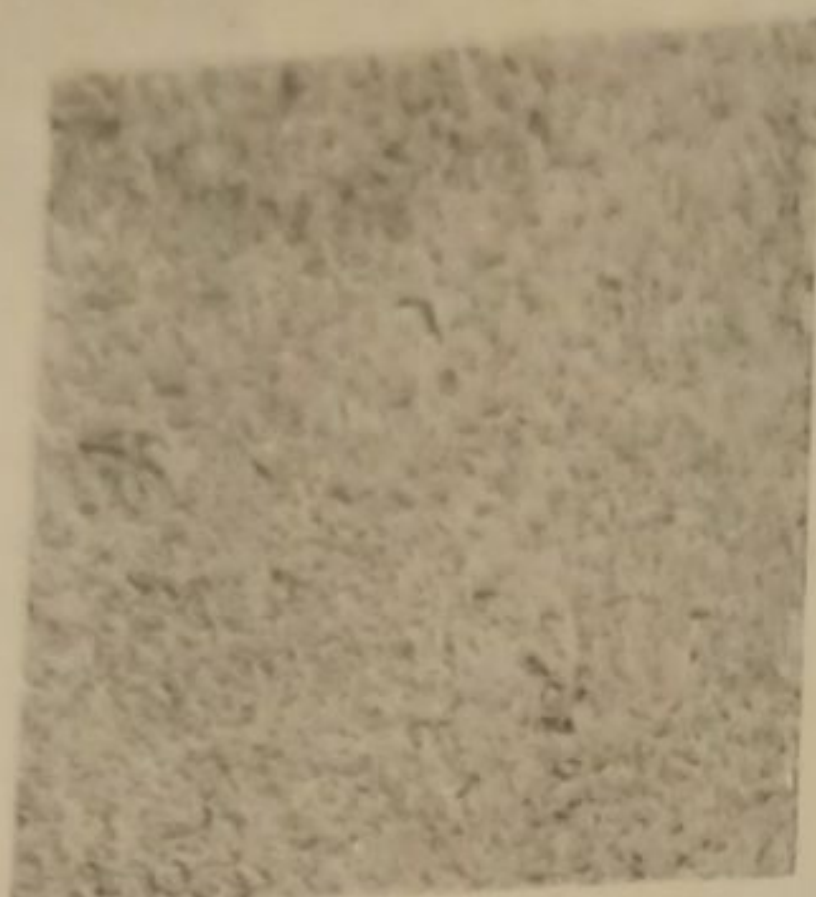


Рис. 9. Равномерное растворение металла (Fe) в 0.1 н. H_2SO_4 в случае отсутствия фиксации пузырьков водорода.



Рис. 10. Образование периодических борозд от линейной границы металл (Fe) — твердое тело (битум) — 0.1 н. H_2SO_4 по направлению к центру контакта твердого тела (увел. $\times 20$).

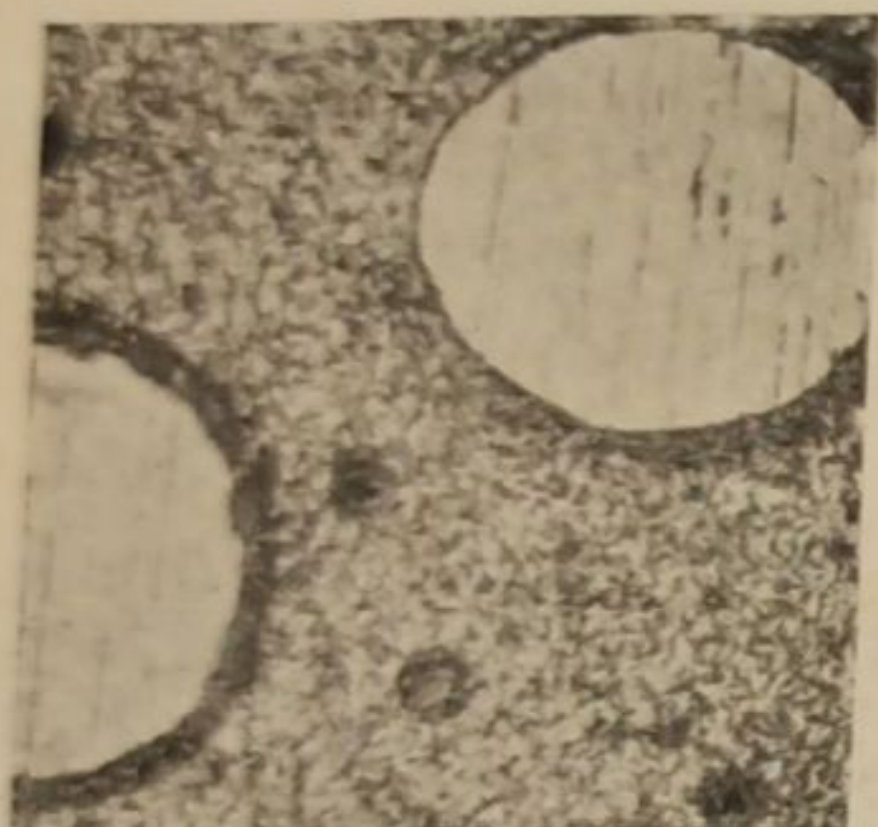


Рис. 11. Образование коррозионных очагов в местах фиксации газа в 0.1 н. HNO_3 .

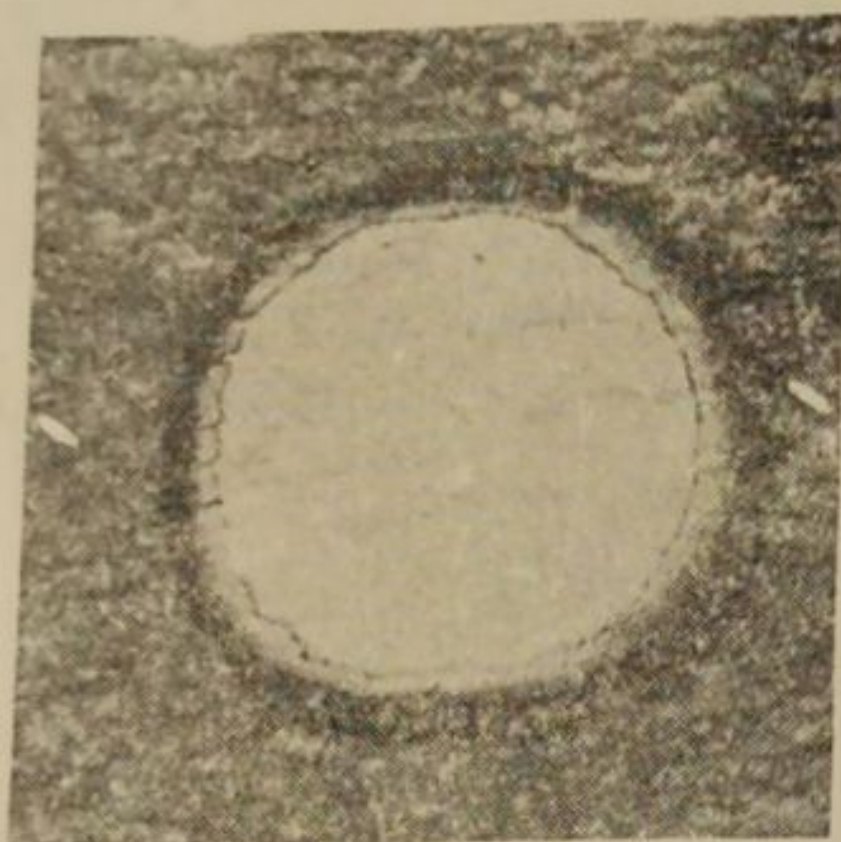


Рис. 12. Коррозия в виде борозд, образующихся в направлении движения 0.1 н. H_2SO_4 .



Рис. 13. Образование коррозионных очагов вблизи линейной границы металл (Fe) — бетон — 0.1 н. H_2SO_4 . Продолжительность опыта полтора месяца.



Рис. 14. Отсутствие коррозионных очагов вблизи линейной границы металл (Fe) — бетон — водопроводная вода. Продолжительность опыта полтора месяца.

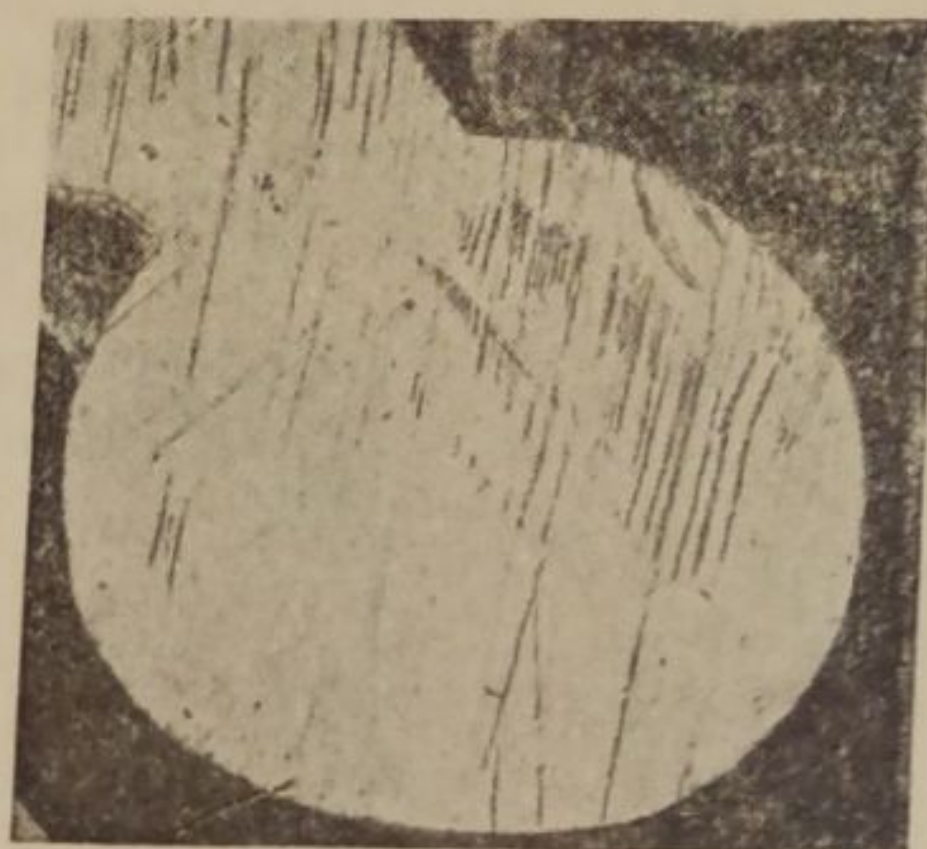


Рис. 15. Отсутствие периодических борозд вблизи линейной границы металл (Fe) — твердое тело (пицеин) — 3% $NaCl$.

по границе металл — твердое тело — электролит интенсивной избирательной коррозии, носящей периодический характер, не было замечено (рис. 12). Этот опыт характерен в том отношении, что он указывает на опасный случай коррозии стали при контакте с неметаллами не по границе контакта, а по направлению даже слабого движения электролита по металлу.

Предварительные опыты, проведенные по исследованию коррозии железа при контакте с бетоном в 0.1 н. H_2SO_4 , показали, что здесь точно так же имеет место интенсивная избирательная коррозия, которая проявляется в виде крапов вблизи границы контакта по направлению к его центру, тогда как в допроводной воде коррозия железа в контакте с бетоном носит равномерный характер, что указывает на исключительную роль водорода, как усилителя коррозии (рис. 13—14).

Нашей ближайшей задачей является исследование коррозии железа и стали при контакте с бетоном и другими строительными материалами в почвах и в слабых электролитах при различной концентрации ионов водорода и различной влажности почв.

Коррозия железа при контакте с неметаллами в 3% NaCl.

Опыты проводились в 3% NaCl. Контактom служил битум или пицеин. Продолжительность опытов — 6 сут., объем электролита — 25 мл. Опыты показали, что в этих условиях коррозионный процесс протекает совершенно иначе, чем в слабой H_2SO_4 . Коррозия начинается не с границы контакта, а с ребер железной пластинки; сначала образуется гидрат закиси железа, переходящий постепенно в гидрат окиси. Начавшийся с краев процесс коррозии постепенно распространяется по направлению к центру пластинки. Можно предположить, что гидрат окиси железа покрывает металл плотным слоем и в месте контакта и под контактом развивается наиболее интенсивная коррозия, так как там, где образовался гидрат окиси железа, там металл сильнее разъеден, а там, где его нет, коррозия совершенно не наблюдается. Если после опыта растворить в бензоле пицеин, служивший контактом, то оказывается, что под контактом никаких признаков избирательной коррозии не наблюдается: металл остается совершенно блестящим.

На рис. 15 показан образец металла, находившийся при контакте с пицеином в 3% NaCl в течение 6 сут. Часть металла, занятая каплей пицеина (белый круг), осталась неразъеденной, затем идет участок металла, не подвергнутый коррозии: вся же стальная поверхность была занята гидратом окиси железа и оказалась разъеденной. Этот опыт служит подтверждением нашей точки зрения, что интенсивная избирательная коррозия для железа имеет место только в слабо кислых средах (H_2SO_4 , HCl) и что причиной, вызывающей интенсивную избирательную коррозию, является стабильный водород (или другой газ, что будет предметом нашей дальнейшей работы). Подмеченное нами явление будет иметь практическое значение в области строительной техники и, в частности, при изучении подземной коррозии железа в контакте с бетоном и другими строительными материалами в слабо-кислых средах.

Выводы

1. Коррозия железа при контакте с твердым телом (пицеин, менделеевская замазка и битум марки № 5) в крепких растворах H_2SO_4 , HCl (1—2 н.) протекает избирательно по направлению от периферии контакта к его центру.

2. Для слабых концентраций H_2SO_4 , HCl (0.1—0.01 н.) коррозия железа, при контакте с теми же материалами, носит интенсивный избирательный характер, сопровождающийся образованием глубоких периодических борозд, усиливающихся по направлению к центру контакта твердого тела.

3. Образующиеся в 0.1—0.01 н. H_2SO_4 , HCl стабильные пузырьки водорода по перемещающейся границе металл—твердое тело способствуют возникновению глубоких коррозионных борозд и отрыву твердого тела от металла, тогда как в 1—2 н. H_2SO_4 , HCl быстро выделяющиеся пузырьки водорода способствуют только отрыву твердого тела от металла, но сами, вследствие легкости отрыва от металла, не принимают участия в коррозионном процессе, при котором равномерно разъедается металл по направлению от периферии к центру контакта.

4. Коррозия железа при контакте с пичеином или битумом в 3% $NaCl$ не носит избирательного характера, она протекает равномерно по всей поверхности, не занятой контактом твердого тела.

ЛИТЕРАТУРА

1. Эванс. Коррозия металлов, стр. 81, 82, 119 и др. (1932). — 2. Эванс. Corrosion at Contact with Glass. Trans. Farad. Soc., 30, 417 (1934). — 3. E. Liebreich. Die Bedeutung der Wasserstoffaufnahme des Eisens für den Korrosionsvorgang. Z. phys. Ch., A, 161, 87 (1932). — 4. В. А. Кистяковский. Коррозия железа при контакте с границей двух фаз (отд. брошюра, изд. АН СССР, 1932). — 5. В. А. Кистяковский. Процессы коррозии железа при полифазном контакте. Сборник „Борьба с коррозией — борьба за металл“ (1935). — 6. M. Culloch. J. Am. Chem. Soc. 47, 1940 (1925). — 7. E. Pietsch, B. Grosse-Eggebrecht u. W. Roman. Z. phys. Chem., A. 157, 368—380 (1931). — 8. Л. Г. Гиндин, Д. И. Мирлис и Ф. М. Шемякин. Ж. Ф. Х., 9, вып. 1 (1937). — 9. В. А. Кистяковский. Коллоидо-электрохимия. Математика и естествознание в СССР, изд. АН СССР, 1938, стр. 426.

Поступило в Редакцию
1 февраля 1939 г.

LA CORROSION DU FER AU CONTACT AVEC LES NON-MÉTAUX

M. K. Tichonov

1. La corrosion du fer au contact avec un corps [solide (lut de Mendelejev, picéine, bitume de la marque № 5) dans les solutions concentrées de H_2SO_4 , HCl (1—2 n) se produit sélectivement, procédant dans la direction de la périphérie du contact vers son centre.
2. Pour les concentrations faibles de H_2SO_4 , HCl (0.1—0.01 n) la corrosion du fer, au contact avec les mêmes matériaux, a un caractère sélectif intense accompagné de la formation de profonds sillons périodiques croissant dans la direction du centre du contact du corps solide.
3. Les bulles stables d'hydrogène qui se forment dans 0.0—0.01 n de H_2SO_4 , HCl le long de la frontière mobile métal—corps solide, contribuent à la formation de profonds sillons de corrosion et au détachement du corps solide du métal, tandis que dans 1—2 n de H_2SO_4 , HCl les bulles d'hydrogène rapidement dégagées ne contribuent qu'au détachement du corps solide du métal: elles-mêmes, à cause de la facilité de leur détachement du métal, ne prennent pas part au processus corrosif dans lequel le métal est corrodé uniformément à partir de la périphérie vers le centre du contact.
4. La corrosion du fer au contact avec la picéine, le bitume, le lut de Mendelejev dans $NaCl$ de 3% n'a pas un caractère sélectif; elle se produit uniformément sur toute la surface non occupée par le contact du corps solide.