

И. Л. РОЗЕНФЕЛЬД, К. А. ЖИГАЛОВА, В. Н. САДАКОВА

О МЕХАНИЗМЕ КОРРОЗИИ МЕТАЛЛОВ В ДВУХФАЗНОЙ СИСТЕМЕ ЭЛЕКТРОЛИТ — УГЛЕВОДОРОД

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 17 VII 1970)

В двухфазных системах электролит — углеводород, встречающихся часто на практике, наблюдается усиленная коррозия металлов, намного превосходящая коррозию в одном электролите. До сих пор это интересное явление не получило удовлетворительного объяснения. Ниже, на основе теории электрохимической кинетики в тонких слоях электролитов, развитой одним из авторов данной статьи (¹), и теории полупогруженных электродов (²⁻⁴) предлагается механизм процесса, описывающий, по-видимому, наиболее достоверно сущность этого явления.

Металлы, покрытые окисной пленкой, гидрофильны и при их соприкосновении с водной средой и углеводородной жидкостью образуется вогнутый мениск (^{5, 6}), т. е. из-за избирательного смачивания водным раствором электролита между металлом и углеводородом образуется тонкая пленка электролита. Реакция восстановления кислорода в тонком слое должна вследствие конвективной диффузии (¹) протекать со значительно большей скоростью, чем в объеме электролита. Поскольку растворимость кислорода в углеводородах значительно выше, чем в воде (например, 0,002 мол/л в топливе ТС-1 против 0,0002 мол/л в 0,1 N растворе хлористого натрия) создаются благоприятные условия для того, чтобы в зоне мениска и в пленке над ним катодные процессы протекали с большой скоростью. Вследствие этого в двухфазной системе электролит — углеводород должен возникнуть своеобразный коррозионный элемент, в котором часть металла, находящегося в электролите, становится анодом, а часть металла, располагающегося в углеводородной фазе выше мениска, — катодом.

Если выдвинутая точка зрения верна, то при изменении зоны реакции в углеводородной фазе, что может быть осуществлено постепенным извлечением катодно поляризуемого электрода в углеводородную фазу, должен измениться катодный ток. Когда электрод полностью погружен в электролит, сила тока составляет 90 мА, по мере извлечения электрода из электролита в углеводородную фазу (*l*) суммарный катодный ток (*I*) вначале растет, а потом падает. Если из этого тока вычесть ток, приходящийся на погруженную в электролит часть электрода (*I*₁), то можно получить значения тока (*I*₂), генерируемого в углеводородной фазе (рис. 1). Приведенные на рисунке кривые подтверждают, что в зоне мениска и пленке над ним генерируется значительный ток, который по мере извлечения электрода из электролита и перемещения его в углеводородную фазу непрерывно растет. Таким образом, прямыми опытами доказывается, что часть металла, расположенная выше границы раздела в углеводородной фазе, функционирует в качестве мощного катода. Примерная оценка средней толщины пленки электролита, которая возникает в углеводородной фазе, по методике, описанной в работе (⁷), показала, что в системе электролит — топливо она равна $3,3 \cdot 10^{-4}$ см, а в системе электролит — воздух $3 \cdot 10^{-4}$ см.

То, что генерируемый в зоне мениска и выше него катодный ток обусловлен реакцией восстановления кислорода, а не другими катодно деполаризующими процессами, которые могут возникнуть за счет каких-то ком-

попечтвов топлива, показывают результаты опытов, проведенных в инертной атмосфере. В атмосфере азота (рис. 1, кривые 7, 8) катодный ток не зависит от изменения длины части электрода, которая находится в углеводородной фазе. Иными словами, в инертной атмосфере в зоне мениска и пленке над ним ток не генерируется.

Эффективность работы катода в зоне мениска и пленке выше него находится в сильной зависимости от потенциала. По мере смещения потенциала в отрицательную сторону скорость катодного процесса возрастает (рис. 2). Примечательно, что ток, генерируемый в зоне мениска в двухфазной системе электролит — углево-

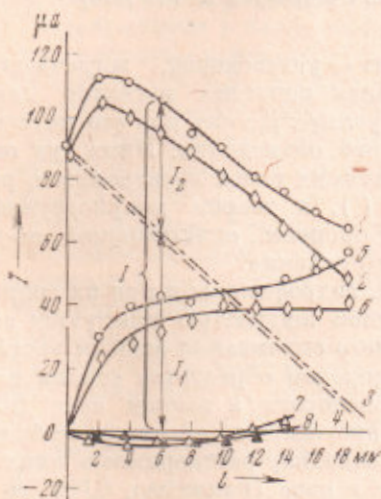


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость тока, снимаемого со стального электрода, от величины непогруженной в электролит части электрода (0,1 N NaCl, $\varphi = -450$ мв). 1, 2 — полный ток, 3, 4 — ток, приходящийся на погруженную в электролит часть электрода, 5, 6 — ток, приходящийся на часть электрода в зоне мениска и пленке электролита над ним, 7, 8 — ток, генерируемый в зоне мениска и пленке электролита над ним в атмосфере азота. 1, 3, 5, 7 — система электролит — воздух, 2, 4, 6, 8 — система электролит — углеводород

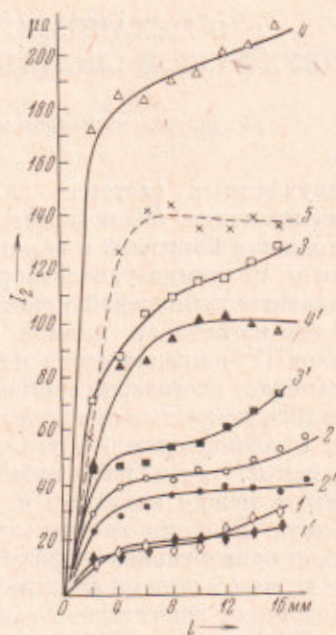


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость тока, генерируемого в мениске и пленке 0,1 N раствора NaCl от l и φ . 1, 1' — $\varphi = -350$ мв; 2, 2', 5 — $\varphi = -450$ мв; 3, 3' — $\varphi = -650$ мв; 4, 4' — $\varphi = -750$ мв; 1—4 — система электролит — воздух; 1'—4', 5 — система электролит — углеводород; 5 — перемешивание углеводородной фазы

дород при восстановлении кислорода ($\varphi = -350 \div -450$ мв) примерно такой же, как в системе электролит — воздух. Отсюда следует, что углеводородная фаза является своеобразным резервуаром для кислорода, не уступающим воздушной атмосфере.

Исследованиями температурной зависимости катодного тока, генерируемого в пленке электролита, расположенной в углеводородной фазе, показано, что эффективная энергия активации составляет 5 ккал/моль. Следовательно, электрод в зоне мениска и пленке над ним работает в диффузионном режиме и транспорт кислорода к электроду лимитирует общую скорость катодного процесса. Размешивание углеводородной фазы должно способствовать росту катодного тока, что и наблюдается (рис. 2, 5 и рис. 3, 5). Реакции, протекающие в тонкой пленке электролита над мениском, подчиняются всем закономерностям теории электрохимической кинетики в тонких слоях, установленным в работе (4). Катодные поляризации

онные кривые смещаются в положительную область потенциалов по мере увеличения зоны реакции в углеводородной фазе (рис. 3). Это указывает на сильное ускорение катодного процесса в пленке электролита.

Поскольку эффективность катодного процесса зависит от высоты поднятия пленки электролита в углеводородную фазу, а форма мениска на твердой поверхности в системе двух несмешивающихся жидкостей определяется смачивающей способностью этих жидкостей, представляется возможным изменить межфазное натяжение, а тем самым и форму мениска.

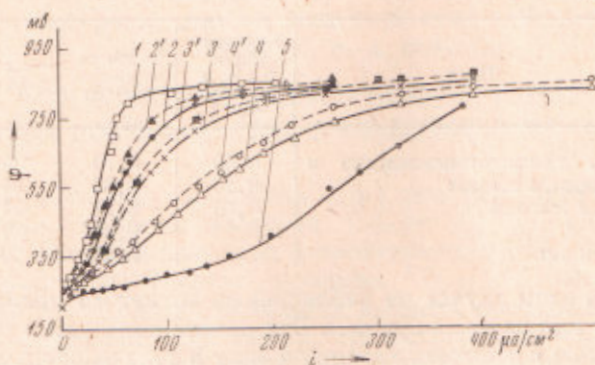


Рис. 3. Катодные поляризационные кривые, снятые на стальных электродах в 0,1 N растворе NaCl при различных значениях l . Сплошные линии: электролит — воздух, пунктирные линии: электролит — углеводород. 1 — полное погружение в раствор NaCl, 2, 2' — $l = 0,5$ см, 3, 3' — $l = 1,0$, 4, 4' — $l = 1,5$, 5 — $l = 1,0$ см, перемешивание углеводородной фазы

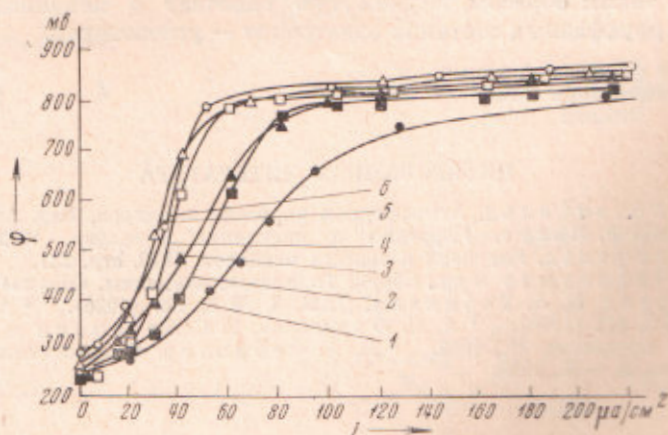


Рис. 4. Катодные поляризационные кривые, снятые на полупогруженных стальных образцах в системе 0,1 N раствор NaCl — топливо ТС-1 в отсутствие (1) и в присутствии п.а.в. в углеводородной фазе: 2 — 0,05% МСДА-11, 3 — 0,05% олеата магния, 4 — 0,10% МСДА-11, 5 — 0,10% олеата магния, 6 — полное погружение в раствор 0,1 N NaCl

Согласно взглядам, развитым академиком П. А. Ребиндером (⁸), адсорбция углеводородорастворимых поверхностноактивных веществ на твердой поверхности может значительно повысить избирательное смачивание поверхности металла углеводородом. Поэтому, если ввести в углеводородную фазу поверхностноактивные вещества (п.а.в.), то можно в предельном случае так повысить избирательную смачиваемость электрода углеводородом, что не будет вогнутого мениска и пленки электролита в углеводородной фазе. В качестве п.а.в. мы изучили как анионоактивное вещество —

олеат магния, так и катионоактивное — соль дициклогексиламина и жирных кислот с числом углеродных атомов 11—13 (МСДА-11). В соответствии с теорией оказалось, что в присутствии этих веществ ток, генерируемый в зоне мениска и выше него, резко падает. При концентрации п.а.в. 0,1% катодные кривые получились такие же, как в объеме электролита

Таблица 1

Влияние п.а.в. на скорость коррозии стали в двухфазной системе электролит — углеводород

П.а.в.	Концентрация п.а.в. в топливе, вес. %	Скорость коррозии, г/м ² ·сут	Защитный эффект, %
Соль дициклогексиламина и жирных кислот	0,05 0,10	0,78 0,33	85 94
Олеат магния	0,05 0,10	0,71 0,64	87 89
Без п.а.в.	—	5,40	0

(рис. 4), т. е. в этом случае не наблюдалось вогнутого мениска; он оказывался плоским или даже выпуклым. Эти опыты показали, что, вводя п.а.в., можно полностью исключить катодную зону в углеводородной фазе.

Результаты, полученные при изучении электрохимической кинетики, хорошо согласуются с непосредственными коррозионными опытами. Изменяя с помощью п.а.в. смачиваемость металла углеводородом (топливом ТС-1), удалось подавить коррозионный процесс и добиться ~90% защиты (табл. 1).

Совокупность представленного экспериментального материала подтверждает, таким образом, выдвинутую гипотезу о механизме коррозии металлов в двухфазных системах электролит — углеводород.

Институт физической химии
Академии наук СССР
Москва

Поступило
9 VII 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ И. Л. Розенфельд, Атмосферная коррозия металлов, Изд. АН СССР, 1960, стр. 103.
- ² Ю. Р. Эванс, Коррозия и окисление металлов, 1962, стр. 88, 108.
- ³ И. Л. Розенфельд, Коррозия и защита металлов, 1970, стр. 227.
- ⁴ Ю. Г. Чирков, Ю. А. Чизмаджев и др., Сборн. Топливные элементы, «Наука», 1968, стр. 17.
- ⁵ Д. И. Мирлис, П. А. Ребиндер, ДАН, 3, № 3, 123 (1936).
- ⁶ А. А. Гошик, ДАН, 135, № 3, 671 (1960).
- ⁷ А. Н. Фрумкин, В. С. Багоцкий и др., Кинетика электродных процессов, М., 1952.
- ⁸ П. А. Ребиндер, Физико-химия флотационных процессов, М.—Л., 1933.