

Н. И. ЗАБОЛОТНЫЙ

**К ВОПРОСУ КОРРОЗИИ МЕТАЛЛОВ В НЕВОДНЫХ РАСТВОРАХ**

Кинетика коррозионного разрушения металлов сравнительно хорошо изучена в водных растворах электролитов [1], в неводных она систематически не исследовалась. В ряде работ [2,5,13], посвященных влиянию растворителя на отношение растворов кислот к металлам, установлено несоответствие между электропроводностью растворов и их агрессивностью, что явно противоречит данным исследований о водных растворах [6,9,12], согласно которым электропроводность растворов являлась одним из важнейших условий, определяющих скорость коррозии. Это несоответствие, необъяснимое, по мнению Л. А. Гиндина, В. П. Козаковой и И. Н. Путиловой [2], с точки зрения элементарного механизма коррозионных процессов (электрохимического в водных растворах и чисто химического в углеводородных), связано, как нам кажется, с тем, что электропроводность раствора определяется объемом состоянием ионов в гомогенном растворе, а его агрессивность обусловлена не только прямым сопряжением коррозионного процесса, происходящего в гетерогенных условиях, но и явлениями, сопровождающими этот процесс, среди которых большое значение имеет молекулярная природа растворителя. Поэтому наше исследование коррозии цинка в некоторых спиртовых и водных растворах хлористого водорода является частичным истолкованием рассматриваемого вопроса.

**МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ**

Водные и спиртовые растворы хлористого водорода готовились путем пропускания хлористого водорода, образуемого при взаимодействии обезвоженного хлористого калия и крепкой серной кислоты, в абсолютный этиловый спирт и воду. Концентрация хлористого водорода в растворах определялась при помощи титрованного раствора щелочи.

Во всех опытах применялся листовой цинк, содержащий 0,9% Pb, 0,1% Cd и 0,02% Fe. Применение этого цинка обусловлено его резко выраженной электрохимической коррозией в кислотных растворах. Подготовка опытных образцов цинка заключалась в том, что одна их сторона размером  $1,0 \pm 0,2 \times 1,0 \pm 0,2$  см подвергалась тщательной полировке до зеркального блеска, а остальные пять покрывались парафиновым слоем.

Все опыты проводились при термостатируемой температуре, равной  $25 \pm 0,1^\circ\text{C}$ , в ранее предложенном нами коррозионном сосуде [4], в котором исключался свободный доступ воздуха в процессе коррозии цинка. Скорость прошедшей коррозии вычислялась по данным взвешиваний опытного образца и объема образуемого водорода на протяжении фиксируемого времени коррозии.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Экспериментально устанавливаемая скорость коррозии металлов является следствием происходящих сопряженных процессов при электрохимической коррозии и влияния на эти процессы двойного электрического слоя [11], находящегося непосредственно у корродирующей металлической поверхности. Некоторым выяснением сложности коррозионных процессов является то, что содержание в коррозионном кислотном растворе весьма малого количества поверхностно-активных веществ [4] обуславливает существенное уменьшение скорости коррозии исследуемого нами цинка. Как известно, эти вещества не изменяют сути элементарного электрохимического механизма при водородной деполаризации, но при их концентрировании у корродирующей металлической поверхности вследствие адсорбции происходит изменение состояния двойного электрического слоя. Столь существенное изменение электропроводности растворов электролитов в присутствии такого же малого количества поверхностно-активных веществ невозможно хотя бы потому, что они равномерно распределяются между равно- или разнозаряженными ионами электролита во всем объеме раствора.

Исходя из сказанного, можно утверждать, что различная поверхностная активность растворителя по отношению к корродирующей металлической поверхности, а также разное состояние протона в растворе может являться основной причиной несоответствия между электропроводностью и агрессивностью растворов.

В связи с одноптипным химическим строением воды и спирта в растворенном в них хлористом водороде существует аналогичное состояние протона  $H_3O^+$  и  $C_2H_5OH_2^+$  [3], и, в свою очередь, как следует из данных таблицы, возникает вполне удовлетворительное соотношение между диэлектрическими постоянными воды и спирта и скоростями коррозии цинка в их кислотных растворах (см. табл.).

Скорость коррозии цинка в водном и спиртовом растворах хлористого водорода

Растворитель	$D$	$\mu_v$	Нормальность коррозионных растворов НСI	Скорость коррозии цинка	
				(в $г \cdot см^{-2} /$ $мин^{-1}$ )	(в $см^3 \cdot см^{-2} /$ $мин^{-1}$ )
Вода	81	370	2,60	0,0285	10,7
Спирт	25,4	27,17	2,60	0,00760	2,8
			5,83	0,00833	3,1

Как эти соотношения, так и аналогия закономерностей изменения перенапряжения водорода [7,8] или нормальных потенциалов [10] в водных и спиртовых растворах позволяют считать аналогичными в этих растворах элементарный механизм электрохимической коррозии цинка.

Поверхностная активность спирта в процессе коррозии цинка в спиртовом растворе хлористого водорода нами устанавливалась относительно по происходящему образованию выделяемых мелких пузырьков водорода и более равномерному протравливанию цинковой поверхности. Поверхностной активности спирта также отвечает установленное М. Страума-

нисом [14] большее уменьшение скорости растворения цинка с прибавлением спирта в водный раствор кислот по сравнению с изменением его электропроводности.

Вопреки ожиданиям, скорость коррозии исследуемого цинка очень мало изменяется по сравнению со значительным увеличением концентрации хлористого водорода (с 2,6 до 5,83 N) в спиртовом растворе. Это явление, по-видимому, объясняется незначительным повышением концентрации протонов  $C_2H_5OH_2^+$  и уменьшением толщины двойного электрического слоя.

### ВЫВОДЫ

1. Объяснена причина несоответствия между электропроводностью кислотных растворов, образуемых на основе растворителей с различной молекулярной характеристикой, и их агрессивностью по отношению к металлам.

2. Установленное количественное соотношение между диэлектрическими постоянными воды и спирта и скоростями коррозии цинка в 2,6 N водном и спиртовом растворах хлористого водорода может распространяться лишь на растворители с однотипной молекулярной природой.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Акимов Г. В. Теория и методы исследования коррозии металлов, изд. АН СССР, М., 1945.
2. Гиндин Л. А., Козакова В. П. и Путилова И. Н. ДАН СССР, т. 80, 1951, стр. 777.
3. Глесстон С. Введение в электрохимию, ИЛ, М., 1951.
4. Заболотный И. И. Материалы научной сессии Украинского полиграфического института им. Ивана Федорова, сб. 9, изд. «Вільна Україна», Львов, 1950, стр. 69; сб. 10, 1952, стр. 65.
5. Каблуков А. И. ЖРФХО, хим., в. 28, 1891, стр. 391.
6. Каяндер Н. Н. ЖРФХО, хим., в. 13, 1881, стр. 246, 331, 457.
7. Легран А. и Левина С. ЖФХ № 14, 1949, стр. 211.
8. Новосельский И. С., ЖФХ № 11, 1938, стр. 369.
9. Пальмер. Тр. Менделеевского съезда, 2, 1937, стр. 151.
10. Плесков В. А. Успехи химии № 14, 1947, стр. 254.
11. Фрумкин А. Н., Багоцкий В. С., Иофа З. А., Кабанов Б. Н. Кинетика электродных процессов, изд. МГУ, 1952.
12. Электрохимическая теория коррозии. Сб. перев. статей, М.—Л., 1938.
13. Pate H. E. Journ. Phys. Chem. № 7, 1903, стр. 153.
14. Straumanis M. Korrosion und Metall № 1 и 2, 1933.