

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ ЖЕЛЕЗА И КОРРОЗИЯ

И. Штерн, Ц. Гулянская и Н. Некрасов

В настоящее время вряд ли подлежит сомнению, что влажная коррозия металлов, в основном, есть результат действия местных элементов. Естественно поэтому, что при изучении коррозии главное внимание обращается на электрохимическую сторону дела. Электрохимический потенциал (т. е. скачок потенциала металл — водная среда) является основной электрохимической характеристикой системы металл/раствор, и изменения его величины большей частью как раз отражают изменения свойств поверхности металла.

Электрохимическим потенциалам железа посвящено не мало работ, причем многие из них относятся к последним годам ¹.

Излагаемая работа, в отличие от большинства упомянутых, концентрирует свое внимание не столько на величинах электрохимического потенциала железа, сколько на ходе изменений этих величин во времени — по мере развития процесса коррозии.

Направление и степень таких сдвигов потенциалов являются не менее, если не более, характерными фактами для суждения о процессе, разыгрывающемся в плоскости раздела металл/раствор, чем величины потенциала, взятые статически. Результаты экспериментальных наблюдений подтверждают такую точку зрения: тип изменений электрохимического потенциала во времени много характернее для течения коррозии, чем отдельные значения потенциала.

В соответствии с вышесказанным экспериментальная часть работы состояла в параллельном наблюдении за изменениями скорости коррозии со временем и за изменениями электрохимического потенциала железа (считая от момента погружения в водную среду). Премущественное внимание обращалось на первые часы коррозии, когда происходят наиболее резко выраженные сдвиги потенциала.

МЕТОДИКА

Для работы бралось котельное железо следующего химического состава:

(в %)

№ образцов	C	Cr	Si	Ni	P	Mn	S
1	0,20	сл.	0,014	сл.	0,036	0,56	0,025
2	0,19	—	0,016	—	0,040	0,54	0,023

Из этого железа для опытов по скорости коррозии готовились прямоугельные кусочки размерами $30 \times 10 \times 5$ мм и $20 \times 10 \times 5$ мм. Для потенциометрических измерений были изготовлены образцы, изображенные на рис. 1.

Водной средой, в которой протекала коррозия и измерялся электрохимический потенциал, служили слабые растворы различных солей: нейтральные, слабощелочные и щелочные. Растворы брались назначительной концентрации (не выше 0,1 N, чаще 0,01 N), чтобы ближе воспроизвести условия влажной коррозии железа в производственной обстановке.

Образцы для опытов по скорости коррозии и потенциометрии очищались сначала грубой наждачной бумагой, затем шлифовались тонкой до блеска, тщательно

вытирались и обезжиривались смесью спирта с эфиром. Растворы для опытов готовились на бидистиллированной воде. Все опыты производились в термостате при $t^\circ = 25^\circ \text{C}$.

Большинство опытов с воздушно-равновесными растворами проводились при непрерывном продувании воздуха с определенной скоростью (равной 75 см^3 в 1 мин.).

Повидимому, — это единственный путь избежать ряда осложнений, проистекающих из-за трудно контролируемых изменений в притоке растворенного кислорода к ржавеющему образцу (см., например, замечания по этому вопросу, собранные в статье Бенгу (Bengough) ²).

Предварительные опыты показали, что при увеличении скорости продувания свыше $75-80 \text{ см}^3$ дальнейший рост интенсивности коррозии происходит уже сравнительно медленно (разумеется, при небольших объемах экспериментальных сосудиков — около 100 см^3).

Скорость коррозии железных образцов определялась по убыли в весе на 1 дм^2 поверхности. При определении скорости коррозии за первые часы оказалось, что весовой метод определения убыли железа (по взвешиванию образцов до и после опыта) в данном случае неудобен. Мы остановились поэтому на колориметрическом методе определения железа, несколько измененном нами.

Образцы после опыта вынимаются из раствора, стеклянной палочкой с резинкой быстро стирают с них осадок и смывают в тот же раствор. Раствор с осадком гидратов окисей железа переводят в мерную колбу и на каждые 100 см^3 раствора прибавляют $5 \text{ см}^3 \text{ HCl}$, уд. в. 1,19; от 0,4 до $1 \text{ см}^3 \text{ HNO}_3$, уд. в. 1,4 (смотря по количеству железа), и доводят до метки. В качестве стандартного раствора применялся раствор окисных железо-аммонийных квасцов $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$, с концентрацией 0,005 г Fe на 1 л.

Сравнение окрасок производилось в колориметре. Роданистый аммоний прибавлялся перед колориметрированием из расчета $5 \text{ см}^3 \text{ NH}_4\text{CNS} \frac{N}{2}$ на 100 см^3 раствора.

Рис. 1. Сосуд с железными электродами и жидкостным соединением для измерений потенциала ржавеющего железа. (Конец электролитического ключа заполнен гипсом — «черное». Сплошная черта над гипсом показывает уровень KCl).

Чтобы проверить точность колориметрического метода, были сравнены результаты одних и тех же опытов, полученных весовым и колориметрическим путем (см. таблицу стр 765).

Как видно из этой таблицы, колориметрический метод дает удовлетворительные результаты.

Такие же опыты были проведены для сравнения результатов, полученных колориметрическим путем с применением и без применения амлацетата.

В пределах малых концентраций железа, при достаточном количестве роданистого аммония, мы не получили никакой разницы.

При большой разнице в концентрациях железа в испытуемом и стандартном растворах могут получаться неверные результаты. Поэтому разбавляют испытуемый раствор до концентрации, близкой к концентрации стандартного раствора (5 мг/л). При этом необходимо обеспечить точное количественное и качественное соответствие кислотностей в обоих растворах, так как игнорирование этого обстоятельства приводит

к не меньшим ошибкам. Основное преимущество колориметрического метода перед весовым заключается в том, что колориметрический метод дает возможность определять очень малые количества железа и требует значительно меньше времени, нежели весовой, что представляет большие удобства при массовых опытах.

Измерения хода электрохимического потенциала железа производилось на потенциометрической установке по компенсационной схеме.

В качестве стандартного электрода употреблялся насыщенный каломельный электрод. Нулевым инструментом служил гальванометр с чувствительностью 10^{-8} А.

Опыты проводились в следующих растворах:

Na_2SO_4 0,1 N, 0,01 N и 0,001 N; NaHCO_3 0,1 N и 0,01 N; CaSO_4 — насыщенный раствор (при 25°C); NaCl , 0,01 N; $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{NaH}_2\text{PO}_4$ (в разных пропорциях для разных pH) общей концентрацией: 0,01 N, 0,001 N и 0,0001 N; Na_2SiO_3 , 0,01 N и 0,001 N; CH_3COONa 0,01 N; $(\text{COO})_2\text{Na}_2$ 0,01 N и бидистиллированная вода.

РЕЗУЛЬТАТЫ

А. Коррозия в воздушно-равновесных растворах

Влияние pH и электропроводности

1. Поведение электрохимического потенциала железа с первых минут погружения железного образца в водную среду иллюстрируется следующими кривыми: рис. 2 — ход потенциала железа в воздушной среде при 25°C в различных растворах; рис. 3 — ход потенциала железа в щелочных растворах.

На всех рисунках за нуль принят потенциал обратимого водородного электрода при данном pH (φ_{H}°).

Например, для раствора NaHCO_3 0,01 N pH найдено 9,26; следовательно, потенциал обратимого выделения водорода (для 25°C) равен $0,059 \cdot 9,26 = 0,547$ В (по отношению к „нормальному водородному электроду“). Величина — 0,547 В сочтена за нуль потенциала для всех точек, полученных в растворе NaHCO_3 0,01 N и соответственно вычерчена кривая.

Для раствора KOH 0,1 N pH найдено 12,76; следовательно, потенциал обратимого выделения водорода равен $0,059 \cdot 12,76 = 0,755$ В по „нормальному H_2 -электроду“. Соответственно с этим все точки кривой потенциала в 0,1 N KOH , (рис. 3) отсчитаны от величины 0,755 В как от нуля.

Такой отсчет кривых потенциал — время удобен потому, что сразу дает представление о том, может ли в данных условиях легко

иметь место выделение водорода на железе, каковой процесс является, как известно, необходимым компенсирующим процессом для реакции $\text{Fe} = \text{Fe}^{++} + 2\text{e}$, идущей на анодном конце локальзэлемента.

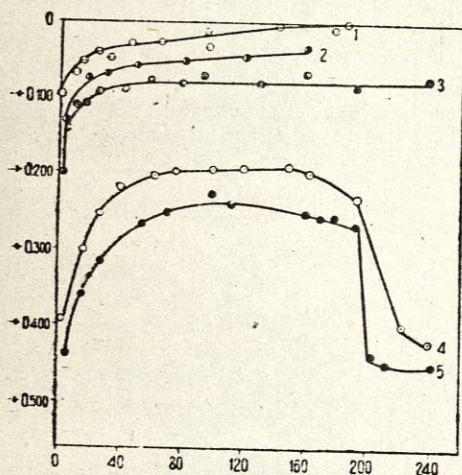


Рис. 2. Ход электрохимического потенциала железа при его коррозии в нейтральных и слабощелочных растворах. Воздушная атмосфера, без продувания воздуха $t^\circ = 25^\circ\text{C}$. 1 — Na_2SO_4 0,10 N (pH 8,10); 2 — NaHCO_3 0,01 N (pH 9,25); 4 — 5 — Na_2CO_3 0,01 N (pH 9,65).

С изменениями потенциала железа во времени интересно сразу же сопоставить данные скорости коррозии железа в этих растворах.

ТАБЛИЦА 1

Скорость коррозии железа в растворах, не содержащих иных анионов, кроме SO_4 , CO_3 и OH в воздушно-равновесных средах *

А. Без продувания воздуха

Раствор	pH	Время от момента погружения железа в раствор					
		1 час	2 часа	4 часа	6 час.	10 час.	24 часа
Na_2SO_4 0,01 N	8,4	(2,3)	3,5 [1,75]	6,7 [1,67]	8,0 [1,33]	9,0 [0,9]	23,5 [1,0]
Na_2SO_4 0,001 N	8,1	—	3,0 [1,5]	5,0 [1,25]	7,3 [1,2]	9,0 [0,9]	23,0 [0,95]
NaHCO_3 0,01 N	9,25—9,3	(1,7)	3,0 [1,5]	5,0 [1,25]	7,0 [1,2]	—	20,0 [0,85]
Na_2CO_3 0,001 N	9,7—9,8	(0,7)	1,0 [0,5]	1,3 [0,32]	2,2 [0,36]	—	2,5
CaSO_4 насыщ.	—	(2,2)	4,2 [2,1]	—	9,1 [1,5]	12,0 [1,2]	30,0 [1,25]
Вода бидистиллированная	—	—	1,8 [0,9]	3,0 [0,75]	5,5 [0,9]	9,0 [0,9]	20,0 [0,85]

В. При непрерывном продувании воздуха со скоростью 75 см³/мин

Раствор	pH	Время от момента погружения железа в раствор				
		1 час	2 часа	4 часа	6 час.	24 часа
Na_2SO_4 0,01 N	8,1	10	23 [11,5]	35 [8,75]	74 [12,33]	248 [10,3]
NaHCO_3 0,01 N	9,25—9,3	39	11,0 [5,05]	26,0 [6,5]	46,0 [7,3]	142 [6,0]
Na_2CO_3 0,01 N	9,7—9,8	—	2,2	3,5	—	4,0
CaSO_4 насыщ.	—	13	29 [14,5]	60 [15]	110 [18,3]	257 [10,6]
Вода бидистиллированная	—	2,5	7,0 [3,5]	12,0 [3,0]	23 [3,83]	50 [2,1]

Отметим основную черту, которая бросается в глаза при сопоставлении кривых и таблицы I: 1) чем „положительнее“ величина стационарного потенциала железа (считая от потенциала выделения водорода в данном растворе), тем медленнее идет коррозия и 2) особенно медленное течение коррозии связано с наличием на кривых потенциал — время резких сдвигов потенциала „в кислородную“ (положительную) сторону, будь то в самом начале кривой, как у щелочей, или спустя некоторое время, как в растворе Na_2CO_3 .

На рисунках 2, 3 и в табл. 1 приведены данные, относящиеся к тем растворам, в которых можно ожидать влияние pH

* Цифры дают количество железа, перешедшего в ионное состояние, — в раствор или в какой-либо гидрат — в мг/дм².

В квадратных скобках поставлено количество Fe, корродировавшее в среднем за один час.

„в чистом виде“, поскольку они не содержат анионов, специфически адсорбируемых металлами или, например, влияющих на анодную поляризацию металлов (например, Cl). Анионы же SO_4 и CO_3 , как это известно по электрокапиллярным явлениям, ничем заметным не отличаются друга от друга по отсутствию специфического действия на металлическую поверхность.

Кроме pH довольно существенным является влияние электропроводности. Это влияние видно уже из сопоставления скорости ржавления в 0,01 N и в 0,001 N Na_2SO_4 . (Кстати сказать, это различие совсем не выявляется в ходе потенциала в том и другом растворе.)

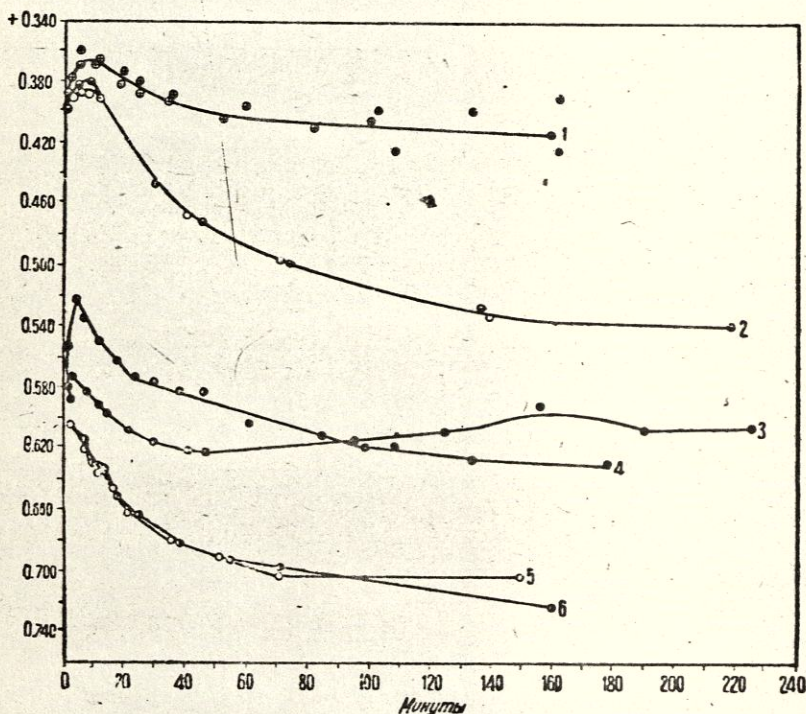


Рис. 3. Ход электрохимического потенциала железа в щелочных растворах в воздушной и азотной атмосфере. $t^\circ = 25^\circ \text{C}$. 1— NaOH 0,01 N + Na_2SO_4 0,01 N (pH 11,7); 2— KOH 0,1 N (pH 12,75) [азотная атмосфера]; 3—4— NaOH 0,01 N + Na_2SO_4 0,01 N (pH 11,7); 5—6 KOH 0,1 N (pH 12,75) [воздушная атмосфера].

Еще более заметно влияние электропроводности при сопоставлении скоростей ржавления (растворения железа) в Na_2SO_4 0,01 N и в насыщенном растворе CaSO_4 , а также в дистиллированной воде.

Кроме того, в то время как в растворах Na_2SO_4 скорость ржавления возрастает при продувании воздуха в 9—10 раз, в дистиллированной воде она возрастает всего лишь в 3—4 раза. Таким образом недостаток растворенного кислорода гораздо меньше сказывается на ходе ржавления в дистиллированной воде, что и понятно, так как в дистиллированной воде есть еще один лимитирующий фактор („Controlling factor“) — малая электропроводность. Еще меньше сказывается продувание воздуха на ржавление в 0,01 N соде, но тут уж дело не в электропроводности, а в значительной щелочности. Об этом см. дальше.

Влияние специфических анионов

2. Ход потенциала в растворах, содержащих анионы, специфически влияющие на коррозию, иллюстрируется рис. 4 (ход потенциала в растворе силиката, фосфата, ацетата и оксилата Na при pH около 9 при $t^{\circ} = 25^{\circ}\text{C}$ в воздушной среде).

Скорость ржавления в этих растворах характеризуется следующими цифрами:

ТАБЛИЦА 2

Скорость ржавления железа в растворах NaCl, Na_2SiO_3 , CH_3COONa , Na-фосфата, при непрерывном продувании воздуха со скоростью 75 см³/мин при $t^{\circ} = 25^{\circ}\text{C}$

Раствор	pH	Растворившееся Fe в мг/дм ² в течение 4 час.	Раствор	pH	Растворившееся Fe в мг/дм ² в течение 4 час.
NaCl 0,01 N + несколько капель КОН 0,01 N	8,8	55	$\text{Na}_2\text{PO}_4 + \text{Na}_2\text{HPO}_4$ 0,01 N	8,9	5
То же	9,4	22	CH_3COONa 0,01 N + Na_2CO_3 0,001 N	8,9	0,0—0,1
Na_2SiO_3 0,001 N + Na_2SO_4 0,01 N	9,62	40	NaHCO_3 0,001 N + Na_2SO_4 0,01 N	8,9	43

В растворах, содержащих специфически влияющие анионы, видим совершенно ту же картину, что и в растворах Na_2SO_4 и соды:

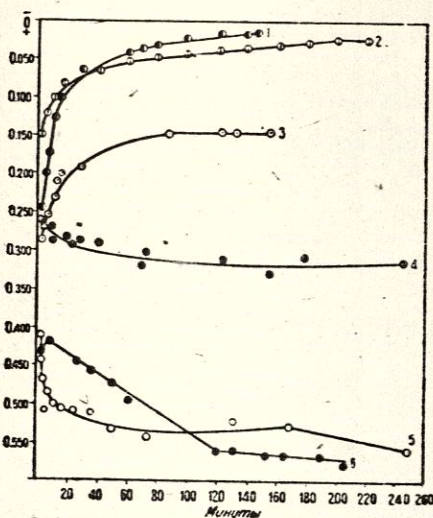


Рис. 4.

в тех растворах, в которых коррозия замедлена, стационарный электрохимический потенциал железа выделения водорода (лежит в области более положительных значений) и, главное, не обнаруживает тенденцию сдвигаться в водородную сторону; а при особенно сильном антикоррозионном действии раствора (например в CH_3COONa) — налицо характерный резкий сдвиг потенциала в кислородную (положительную) сторону, происходящий более или менее быстро после погружения электрода в соответствующий раствор.

Наоборот, в растворах, содержащих анионы, способствующие коррозии (Cl^- и в малых концентрациях — SiO_3^{2-}) электрохимический

потенциал, если и не достигает потенциала выделения водорода, то, во всяком случае, обнаруживает тотчас по погружении сдвиг в водородную сторону (т. е. к более отрицательным значениям).

Эта постоянная связь двух явлений: сдвиг потенциала в водородную сторону — заметная коррозия, сдвиг потенциала в кислородную сторону — прекращение коррозии, всегда наблюдается даже при индивидуальных отклонениях электродов от типичного поведения. Примером может служить, скажем, такое наблюдение: два одинаковых железных электрода погружены в раствор $0,01\text{ N CH}_3\text{COONa} + \text{Na}_2\text{CO}_3$, $0,01\text{ N}$ ($\text{pH} = 8,93$).

После погружения потенциалы того и другого электрода сдвигаются в кислородную сторону и через $2\frac{1}{2}$ часа после погружения получают близкие значения (около $+0,55\text{ V}$).

За все это время ни на том, ни на другом электроде не заметно никаких признаков коррозии.

Через 17 час. потенциал одного из электродов оказывается сдвигнувшимся в водородную сторону (стал $+0,050\text{ V}$), и как раз этот электрод заметно заржавел. Другой же электрод остался совершенно чистым, и его потенциал стал $+0,690\text{ V}$, т. е. даже немного сдвинулся в кислородную сторону.

Данные рис. 4 и табл. 2 интересны еще в том отношении, что дают картину наложения влияний pH и специфических анионов на коррозию.

Как видим, при наличии специфических анионов ход коррозии зависит не только от pH : растворы фосфата, ацетата и соды, имеющие одно и то же pH , дают различные скорости ржавления железа и соответственно с этим — весьма различные кривые изменений потенциала со временем. Растворы NaCl и Na_2SiO_3 , имеющие даже более щелочную реакцию, чем фосфаты и ацетаты, тем не менее обнаруживают значительно большую скорость коррозии.

3. Но все же pH является, по видимому, основным фактором для интенсивности коррозии (разумеется, при неизменности двух других весьма мощных факторов: содержание кислорода и температура). Влияние специфических анионов как ускорителей, так и замедлителей коррозии в весьма разбавленных растворах становится, видимо, бессильным за известными пределами pH .

Это положение может быть иллюстрировано сравнением скорости ржавления железа в растворах с различными концентрациями Na_2SiO_3 . pH тоже различно, но электропроводность меняется очень мало (табл. 3а).

Как видим, увеличение концентрации Na_2SiO_3 сначала (пока его концентрации очень малы) действует ускоряюще на коррозию, но как только увеличение концентрации силиката заметно повысит также и pH , коррозия сразу сходит на-нет.

В следующем примере концентрация специфических анионов (фосфаты) удерживается неизменной, но меняется pH (электропроводность постоянна, так как во всех растворах, кроме фосфатов, содержится Na_2SO_4 в концентрации, равной $0,1\text{ N}$).

Отлично заметно ускорение коррозии по мере уменьшения pH .

ТАБЛИЦА 3а

Продувание воздуха со скоростью $75\text{ см}^3/\text{мин}$ при $t^\circ = 25^\circ\text{C}$

Раствор	pH	Растворившееся Fe в $\text{мг}/\text{дм}^2$ в течение 4 час.
Na_2SiO_3 $0,001\text{ N} + \text{Na}_2\text{SO}_4$ $0,01\text{ N} +$ капля щелочи	9,62	22
Na_2SiO_3 $0,05\text{ N} + \text{Na}_2\text{SO}_4$ $0,01\text{ N}$	9,62	42
Na_2SiO_3 $0,01\text{ N}$	11,8	0,000

Интересно, что даже такие растворы фосфатов, которые имеют хоть и щелочную реакцию, но очень слабую (например $\text{pH} = 7,32$ или даже 8,0) при очень малой концентрации самого фосфата,

ТАБЛИЦА 3б

Продувание воздуха со скоростью
75 см³/мин при $t = 25^\circ \text{C}$

Раствор	Общая концентрация специфического аниона	pH	Растворившееся Fe в мг/дм ³ в течение 4 час.
$\text{Na}_2\text{PO}_4 + \text{Na}_2\text{HPO}_4$ 0,001 N	0,001 N	8,9	8,0
{ NaH_2PO_4 — 0,1 част. + } { $+\text{Na}_2\text{HPO}_4$ — 10 част. }	0,001 N	8,0	37
{ NaH_2PO_4 — 1,0 част. + } { $+\text{Na}_2\text{HPO}_4$ — 9,0 част. }	0,001 N	7,32	47
{ NaH_2PO_4 — 3,2 част. + } { $+\text{Na}_2\text{HPO}_4$ — 6,8 част. }	0,001 N	6,9	49

ускоряют (а не замедляют!) коррозию. В растворах индифферентного электролита (Na_2SO_4), приблизительно с такими же pH (7,8—8,1), коррозия идет значительно менее интенсивно, чем в вышеуказанных фосфатных. Это, очевидно, объясняется буферным действием фосфатных солей. Несмотря на свою ничтожную концентрацию, фосфаты все же препятствуют подщелочению прилегающих к металлу слоев раствора до pH больших, чем во всем объеме раствора, в то время как в растворах Na_2SO_4 , непосредственно у поверхности железа, подщелочение происходит, повидимому, беспрепятственно и приближается к pH, соответствующему произведению растворимости $\text{Fe}(\text{OH})_2$, т. е. $\sim 9,0$.

ТАБЛИЦА 3с

Скорость ржавления железа в слабокислых растворах, содержащих различные концентрации фосфатного аниона. pH = 5,3 при $t = 25^\circ \text{C}$. Продувание воздуха со скоростью 75 см³/мин

Концентрация фосфатов (суммарная)	Растворившееся Fe в мг/дм ³ , в течение				
	1 час	2 час.	4 час.	6 час.	24 час.
10^{-4}	20	42	—	82	270
10^{-3}	—	28	52	—	230
10^{-2}	4,0	9,0	25	—	120

Зато при повышении pH за известную границу фосфат резко снижает коррозию, даже будучи в очень небольшой концентрации (табл. 3б).

И наконец, при достаточной концентрации фосфатов их антикоррозионное действие можно заметить даже в области слабокислых растворов (хотя там можно говорить лишь об относительно-защитном влиянии, поскольку малая величина pH предопределяет общую достаточно большую интенсивность ржавления).

Так, например, в фосфатных растворах, содержащих Na_2HPO_4 и NaH_2PO_4 в таком отношении, что $\text{pH} = 5,3$, интенсивность коррозии менялась следующим образом, в зависимости от суммарной концентрации фосфатов (pH — одно и то же во всех растворах, электропроводность — тоже одна и та же, соответствующая электропроводности 0,01 N бинарного электролита):

Ясно видно, что коррозия тем медленнее, чем больше концентрация фосфата. Интересно, что разница особенно резко выражена в первые часы [возможно, что в дальнейшем самый слабый раствор фосфата не удерживает своего pH и несколько подщелачивается в слоях, непосредственно прилегающих к металлу (сравни ³)].

В полном соответствии с ходом коррозии в этих растворах находится и картина изменений электрохимического потенциала со временем. Вновь, как и в предыдущих примерах, видим тем более сильный сдвиг потенциала в водородную сторону, чем интенсивнее идет коррозия (рис. 5).

В. Коррозия в отсутствии кислорода

4. Такие соотношения между ходом потенциала и ходом коррозии всецело сохраняются и в том случае, если ржавление идет в отсутствие кислорода.

Был проведен ряд опытов в условиях, когда раствор, где корродирует железо, находился в равновесии не с воздухом, а с азотом. Содержание кислорода в азоте не превышало 0,1%. Часть опытов была проведена с азотом, очищенным от следов кислорода предварительным пропусканием его, в виде мельчайших пузырьков, через

ТАБЛИЦА 4

Коррозия железа в различных растворах в атмосфере азота, содержащего 0,1% кислорода при $t^{\circ} = 25^{\circ} \text{C}$

Раствор	pH	Растворившееся Fe в мг/дм ² , перешедшее в раствор в течение			
		13 час.	21 час.	49 час.	72 час.
Na ₂ SO ₄ 0,01 N	8,0	0,45	0,9	1,1	1,5
NaHCO ₃ 0,001 N + + Na ₂ SO ₄ 0,01 N	8,9	0,35	0,7	—	1,4
NaHCO ₃ 0,01 N	9,3	(0,25)	0,6	—	1,0
CaSO ₄ насыщ.	—	0,9	1,2	1,8	2,5
Вода бидистилли- рованная	—	(0,25)	0,6	1,0	1,2

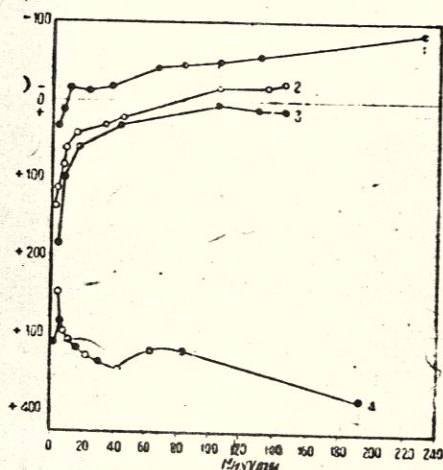


Рис. 5. Ход электрохимического потенциала железа в воздушной атмосфере (при продувании воздуха) в фосфатных растворах. $t^{\circ} = 25^{\circ} \text{C}$ 1 — фосфатная смесь 0,0001 N (pH 5,3); 2 — 3 — фосфатная смесь 0,001 N (pH 5,3); 4 — фосфатная смесь 0,01 N (pH 5,3).

столб щелочного раствора гидросульфита высотой в 1 м (продавливание через пористый стеклянный Шотт-фильтр).

Как известно, удаление кислорода (и даже просто снижение его концентрации в атмосфере) сильнейшим образом уменьшает коррозию. Табл. 4 дает количественную иллюстрацию этого снижения.

Явное замедление коррозии после первых суток объясняется падением концентрации кислорода в рас-

творе, так как ввиду продолжительности эксперимента в азотной среде здесь не производилось непрерывное пропускание газа (азот с остаю-

щимися в нем следами кислорода). Поэтому, вероятно, более отвечает действительности (при данном содержании кислорода) величина скорости коррозии за первые сутки.

По сравнению с коррозией в воздушно-равновесных растворах обращает на себя внимание, кроме общего резкого снижения коррозии, еще то обстоятельство, что даже столь слабое подщелочение среды, какое дает 0,001 N раствор соды ($\text{pH}=8,9$), уже ведет к заметному снижению коррозии по сравнению с раствором с $\text{pH}=8,0$ (особенно в первый период), в то время как в воздушных условиях даже повышение pH до 9,3 (0,01 N NaHCO_3) еще почти не замедляло коррозии.

Ход потенциала железа, корродирующего в бескислородных условиях, дан на рис. 6*.

Как видим стационарные потенциалы железа, ржавеющего в отсутствии кислорода, во всех растворах лежат гораздо дальше в об-

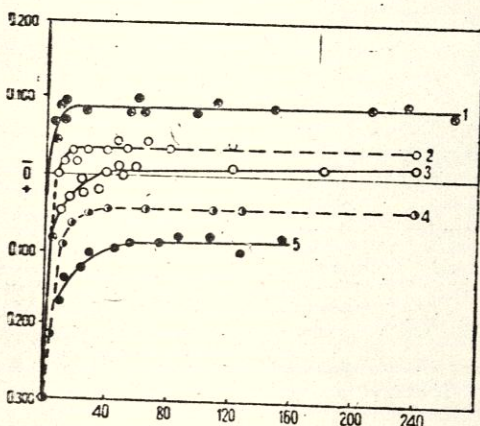


Рис. 6. Ход электрохимического потенциала железа в азотной атмосфере. $t=25^\circ\text{C}$; 1—2— Na_2SO_4 0,01 N (pH 8); 3—4— NaHCO_3 0,01 N (pH 9,25); 5— Na_2CO_3 0,01 N (pH 9,65).

ласти водородных значений по сравнению с потенциалами, наблюдаемыми в воздушных условиях. Тем не менее относительное расположение кривых „потенциал-время“ в зависимости от pH остается тем же, что и в воздушных условиях: более щелочному раствору, т. е. меньшей коррозии, соответствует потенциал менее сдвинутый в область отрицательных значений, чем в растворах с более интенсивной коррозией.

Тот факт, что в азотной атмосфере потенциалы железа во всех растворах имеют более отрицательные величины, чем в воздушной атмосфере, вполне понятен. Этим лишним раз демонстрируется, что при влаж-

ной коррозии железа роль кислорода состоит, главным образом, в уходе водорода, выделяющегося на катодных полюсах местных элементов. Если кислорода в растворе мало, деполяризация катодных участков корродирующей поверхности замедлена, потенциалы этих участков довольно быстро доходят до величин потенциала на анодных (растворяющихся) точках поверхности железа (обозначим его φ_A) и в результате, с одной стороны, крайне уменьшается скорость коррозии (так как сходится почти на-нет разность потенциалов на полюсах местных элементов), с другой — видимый потенциал всей железной поверхности сдвигается далеко в водородную сторону.

5. Конечно, это может иметь место лишь в том случае, если перенапряжение на поляризуемых (не активных) участках корродирую-

* На рис. 6 приведены две кривые для растворов Na_2SO_4 и две для 0,001 N NaHCO_3 .

Так сделано потому что при ржавлении железа в азотной атмосфере в нейтральных и слабощелочных растворах, наряду с потенциалами, обозначенными кривой 1, часто появляются и такие стационарные потенциалы, которые сдвинуты в кислородную сторону соответственно кривым 2.

щей поверхности достаточно велико, чтобы „удержать“ потенциал, близкий к φ_d . Такое „навязывание“ неактивным участком более отрицательного потенциала, чем их собственный „потенциал покоя“ (Ruhepotential) и роль перенапряжения при этом хорошо демонстрируется электрическими явлениями, имеющими место при растворении железа в среде, содержащей ионы меди, и в среде, содержащей ионы платины.

Были поставлены эксперименты, в которых прослеживалось, какой потенциал принимает железо, опущенное в раствор, содержащий Cu^{++} -ионы.

Концентрации Cu^{++} -ионов брались самые различные: от 0,1 М, до той ничтожной концентрации Cu^{++} -ионов, которая имеет место в присутствии CO_3 -анионов (раствор соды). Весьма сильно варьировалась и концентрация H^+ -ионов: от $\text{pH}=3,2$ до $\text{pH}=9,25$.

Во всех растворах происходило выделение металлической меди на поверхности железного электрода: быстрое и обильное в растворах с большой концентрацией Cu^{++} и не сразу заметное в растворах с малой концентрацией Cu^{++} .

Во всех без исключения опытах, даже и тогда, когда поверхность железа видимо сплошь покрывалась медью, стационарный потенциал железного электрода устанавливался на величине, много более отрицательной, чем потенциал медного электрода в этом же растворе. (В каждом опыте одновременно с измерениями потенциала Fe-электрода измерялся потенциал введенного в тот же раствор медного электрода из медной фольги — Kahlbaum.)

Все эксперименты проводились при перемешивании раствора путем продувания азота, содержащего 0,5% кислорода. Обращает на себя внимание резкое влияние перемешивания на потенциал в кислых растворах: в скобках — величины потенциала без перемешивания.

В отдельно поставленном эксперименте измерялся потенциал железного электрода при осаждении на нем платины. В растворе $\text{H}_2\text{SO}_4 \sim 0,001 \text{ N}$ ($\text{pH}=3,25$; $\varphi_{\text{H}}=-0,192 \text{ V}$) погружался железный электрод; довольно быстро устанавливался стационарный потенциал $\varphi_{\text{H}}=-0,220 \text{ V}$ (перемешивание продуванием азота с 0,5% O_2 со скоростью 100 $\text{см}^3/\text{мин.}$).

Затем в потенциометрический сосудик, где находится электрод, прилит насыщенный раствор K_2PtCl_6 с таким расчетом, чтобы получился раствор концентрацией 0,001 моль по отношению к K_2PtCl_6 .

Потенциал Fe-электрода тотчас начал меняться следующим образом (при непрерывном продувании азота):

Время от момента прибавления K_2PtCl_6	φ_{H}
1 мин.	0,110 V
2 „	0,105 „
5 „	0,100 „
15 „	0,095 „
40 „	0,095 „

Уже через 1 2 мин. на поверхности железа ясно заметно выделение черного осадка платины.

Как видим, высаживание на железе металлической платины ведет к гораздо более сильному уменьшению отрицательной величины ($\text{с}-0,220 \text{ V}$ до 0,100 V), чем высаживание меди в совершенно тех

же условиях (с $-0,230$ V до $-0,190$ V). Несомненно, что такое различие объясняется гораздо меньшей величиной водородного перенапряжения на Pt по сравнению с Cu и с самим Fe.

Впрочем, как видно из нижеприведенной табл. 5, при больших концентрациях Cu^{++} -ионов (0,01 моль и больше) и, значит, при высаживании на поверхности Fe-электрода больших количеств металличе-

ТАБЛИЦА 5
Потенциалы Fe-электродов в растворах, содержащих Cu^{++} -ионы

Состав раствора	pH	Потенциал Cu-электрода в данном растворе по отношению к нормальному водородному электроду	Стабионарный потенциал покрываемого медью железа по отношению к медному электроду	Потенциал железа по отношению к потенциалу выделения водорода при данном pH
$\text{CuSO}_4 \frac{\text{моль}}{100} +$ $+ \text{NaHCO}_3 \frac{N}{100}$ *	9,25	+ 0,165	- 0,665	+ 0,045 + 0,040
$\text{CuSO}_4 \frac{\text{моль}}{1000} +$ $+ \text{Na}_2\text{SO}_4 \frac{N}{100}$	8,0	+ 0,250	- 0,700	- 0,010 - 0,025
$\text{CuSO}_4 \frac{\text{моль}}{1000} +$ $+ \text{H}_2\text{SO}_4 \frac{N}{1000}$	3,1	—	(- 0,655) - 0,618	(- 0,255) - 0,190
$\text{CuSO}_4 \frac{\text{моль}}{100} +$ $+ \text{H}_2\text{SO}_4 \frac{N}{1000}$	3,1	$\pm 0,263$	(- 0,635) - 0,590	(- 0,220) - 0,150
$\text{CuSO}_4 \frac{\text{моль}}{10} +$ $+ \text{H}_2\text{SO}_4 \frac{N}{1000}$	3,1	+ 0,302	- 0,400 - 0,410 (- 0,615)	- 0,090 (- 0,175)
$\text{H}_2\text{SO}_4 \frac{N}{1000}$	3,1	—	—	- 0,235 (- 0,260)

ской меди эффективный потенциал Fe-электрода тоже испытывает довольно значительный сдвиг в кислородную сторону. Вероятно, дело здесь в том, что при достаточно развитом слое медного осадка на железе, суммарная поверхность меди оказывается столь большой, что эффективная плотность поляризующего тока в локаль-элементах падает. К тому же на омедненных участках, не подвергшихся ка-

* Основная масса меди в этом растворе находится, разумеется, в осадке — в виде тонкой суспензии гидрата и различных карбонатов меди.

тодной поляризации (далеких от анодных полюсов локаль-элементов), может установиться резко положительный потенциал — соответствующий нернстовскому потенциалу $\text{Cu} - \text{Cu}^{++}$ в данной концентрации, это еще более сдвинет эффективный потенциал всего электрода в положительную сторону.

Что касается самого железа, то водородное перенапряжение на нем выражается следующими (табл. 6) цифрами.

Как видим, величины водородного перенапряжения на железе в условиях, в которых проводились определения его электрохимического потенциала (см. § 1—3), вполне допускают рост φ_{H} на неактивных участках до 0,100 V и выше.

Обсуждение результатов. Некоторые выводы, непосредственно вытекающие из экспериментальных данных, были изложены выше. Перейдем теперь к моментам, не освещенным в предыдущем изложении.

6. Уже давно известно, что коррозия железа при комнатной температуре резко уменьшается при возрастании pH выше приблизительно 9,0—10,0⁵.

Это значение $\text{pH} = 9,0$ связывалось различными авторами с тем фактором, что именно это pH соответствует произведению растворимости для $\text{Fe}(\text{OH})_2$ (по новым данным — 9,2⁴) и, следовательно, с превышением этого pH резко падает растворимость $\text{Fe}(\text{OH})_2$ и, значит, облегчается образование на поверхности железа защитной пленки. Ниже $\text{pH} = 9,0$, по данным известной работы Уитмана и Русселя⁵, простирается область, где интенсивность коррозии почти не

зависит от pH, вплоть до явно кислых растворов — с pH около 5,0. Необходимо подчеркнуть большую относительность такого разграничения. Вышеприведенные данные показывают, что коррозия заметно зависит от изменений pH, даже когда эти изменения не переходят за пределы 5,0—9,0. Далее, „переломное“ значение pH, при превышении которого коррозия замедляется, сильно зависит от присутствия тех или иных анионов. Это pH заметно больше 9,0, если в растворе присутствуют, например, хлораты, и меньше в присутствии фосфатных анионов. Последние оказывают несомненное защитное действие даже в явно кислых ($\text{pH} 5,3$) растворах, особенно, если концентрации фосфата не ниже 0,01 N—0,02 N.

7. Совершенно неожиданным оказалось ускоряющее коррозию действие SiO_3^{2-} , когда он присутствует в минимальных концентрациях. SiO_3 считается одним из лучших замедлителей коррозии^{6,7} и действительно является таковым в растворах с концентрацией не менее 0,02 N SiO_3^{2-} . Единичные намеки на ускоряющее коррозию действие минимальных концентраций SiO_3^{2-} содержатся уже в цифровых данных Эванса⁷, у которого концентрации начинаются, правда, с довольно больших величин: с 50 частей Na-силиката на 100 000 ч. воды, т. е. в переводе на нормальные концентрации (считая на Na_2SiO_3) около 0,008 N. Вопрос о влиянии минимальных концентраций SiO_3^{2-} подлежит еще дальнейшей проверке.

ТАБЛИЦА 6

Водородное перенапряжение на железе в растворе Na_2SO_4 $\frac{N}{100}$ ($\text{pH} = 7,8$) при $t = 25^\circ \text{C}$

(Раствор предварительно продукт азотом)

Плотность тока в mA/cm^2	Перенапряжение (потенциал железа по отношению к водородному электроду при $\text{pH} = 7,8$) (в V)
0,03	— 0,146
0,10	— 0,198
0,17	— 0,238
0,27	— 0,298
0,84	— 0,415
1,18	— 0,440

8. Обращает на себя внимание факт резко выраженного защитного действия ацетат- и оксалат-аниона. Интересно, что по данным Бодфорса¹ равновесный потенциал железа в растворах, содержащих ацетат- или оксалат-ионы, даже в кислой области явно сдвинут в положительную сторону по сравнению с потенциалом в Na_2SO_4 и NaCl ; сдвиг же потенциала в положительную сторону всегда говорит о каких-то пассивирующих влияниях.

Кроме того, один из новейших патентов по защите железа и стали от коррозии предлагает обработку железа раствором, содержащим как главную составную часть щавелевую кислоту (А. Р. 1895569 от 9/V1932 г., Ch. Ztbl., 1933, 1; 2607, а также Can. P. 295278 от 12/IV 1929 г.).

9. Все специфические анионы оказывают действие с самых первых часов коррозии.

Вообще первые часы коррозии оказываются очень характерными для течения процесса. По количеству железа, корродировавшего за первые 2—3 часа, или, еще отчетливее, по ходу потенциала в течение этих часов (даже лишь одного часа) уже вполне можно составить качественное суждение о дальнейшей интенсивности коррозии.

Не лишен интереса тот факт, что в отсутствие специфических анионов коррозия идет в первые часы с той же скоростью, как и к концу суток*. Таким образом не замечается спадения скорости коррозии после первых часов корродирования, хотя этого можно было бы ожидать из тех соображений, что вначале должны растворяться особенно активные (с повышенной электролитической упругостью растворения) участки на поверхности железа, и поверхность железа должна, таким образом, отчасти сгладиться. Если такое явление и имеет место, то оно, очевидно, успевает пройти за срок более короткий, чем 1—2 часа; да к тому же очень вероятно, что активные в отношении коррозии места железной поверхности непрерывно исчезают и вновь появляются в течение всего процесса ржавления в связи с изменением конфигураций трещин в оксидной пленке. В сильно кислых растворах наличие таких пленок мало вероятно; поэтому там возможно вышеупомянутое „сглаживание“ металлической поверхности путем растворения активных мест, как, повидимому, это имело место в опытах Эрбахера⁸. Нами ставились эксперименты с образцами железа, уже ржавевшими предварительно в течение 1—2 суток (образцы были вынуты из раствора $\text{Na}_2\text{SO}_4 \sim 0,01 \text{ N}$, где они ржавели, обмывались дистиллированной водой и вносились в экспериментальный сосудик). Никакой заметной разницы с обычными (т. е. предварительно очищенными от ржавчины) образцами они не обнаруживали; единственно лишь значения электрохимического потенциала оказывались в первые минуты несколько менее положительными, чем обычно.

Известно, что скорость коррозии железа в нейтральных растворах остается постоянной не только в первые сутки, но и гораздо дольше (30 дней и более), если только концентрация кислорода в водной среде не испытывает за это время заметного уменьшения⁹.

10. Уже давно высказывались мнения, что в щелочных растворах коррозия железа идет вначале столь же быстро, как и в растворах, близких к нейтральности¹⁰.

* Если только не происходит убыли кислорода в растворе. Когда ржавление идет без продувания воздуха, в первые часы заметна несколько большая скорость коррозии, но это как раз объясняется постепенной убылью кислорода в водной среде.

Данные, относящиеся к растворам Na_2CO_3 (табл. 1), подтверждают, что в первые часы коррозия в этих растворах действительно идет быстрее, нежели в дальнейшем, но все же и в эти первые часы далеко не достигает той интенсивности, какая характерна для нейтральных растворов. (Вновь подчеркиваем, что защитное действие щелочей или специфических анионов уже полностью выявляется в течение первых двух часов.)

Если сопоставить данные о скорости коррозии в растворе Na_2CO 0,01 N с изменениями потенциала железа в этом растворе, то снова напрашивается предположение, что резкое замедление коррозии происходит одновременно со сдвигом потенциала в кислородную сторону (в данном растворе примерно после первых двух часов). Если это так, то вполне вероятно, что даже в сильно щелочных растворах (0,01 N щелочь) в начальный период коррозия идет с заметной скоростью. Только этот начальный период продолжается не более двух-трех минут (см. кривые потенциала в 0,01 N щелочах с их сдвигами в водородную сторону в течение первых минут).

11. Итак, в первую минуту после соприкосновения железа с раствором всегда имеется сдвиг потенциала в водородную сторону, который в последующие минуты или развивается в „водородном“ же направлении (в растворах с интенсивным ржавлением) или сменяется на сдвиг в кислородную сторону (в растворах, где ржавление замедлено). Такой ход потенциала делает весьма вероятной следующую картину поведения железа, погруженного в водную среду.

Как только железо войдет в соприкосновение с водным раствором, на его поверхности начинаются два процесса:

1. Действие местных элементов: растворение железа на участках с большей электролитической упругостью растворения и сопряженное с этим высаживание H^+ -ионов на окружающих частях железной поверхности. Этот процесс сопровождается изменением потенциала всего металлического куска в „водородную“ сторону.

2. Действие содержащегося в растворе кислорода на поверхность железа — „пассивирование“. Этот процесс ведет к сдвигу потенциала „в кислородную“ область, причем резко ускоряется в присутствии OH^- -ионов.

Соотношение скоростей того и другого процесса в основном и определяет в каждый данный момент и скорость корродирования и величину электрохимического потенциала.

Более подробный анализ процессов, идущих при корродировании железа, в той мере, в какой он может быть сделан на основании приведенных здесь экспериментальных данных, имеется в виду сделать в следующей статье.

Резюме

1. Изучен ход изменений электрохимического потенциала железа в водных растворах Na_2SO_4 , NaHCO_3 , Na_2CO_3 , фосфатов, NaCl , CH_3COONa и $(\text{COO})_2\text{Na}_2$ в воздушно-равновесных растворах и в азотной атмосфере.

2. Установлена связь между изменениями электрохимического потенциала и изменениями скорости коррозии.

3. Детально прослежена зависимость хода потенциала и скорости коррозии от pH и от анионов, специфически влияющих на коррозию (фосфаты, хлораты).

Нашупаны, например, минимальные концентрации фосфатов, при которых они, при различных рН, начинают заметно уменьшать коррозию.

4. Показано, что в отсутствии кислорода требуется меньшее подщелочение водной среды (по сравнению с воздушно-равновесными условиями) для заметного снижения относительной скорости коррозии.

5. Экспериментально продемонстрировано значение величин водородного перенапряжения для резкости изменений общего потенциала корродирующего куска металла.

Пользуемся случаем выразить искреннюю благодарность научному руководителю Физико-технической лаборатории — проф. А. С. Предводителю за внимательное отношение к этой работе и ценные советы.

Москва,

Всесоюзный теплотехнический институт им. Дзержинского,
Физико-техническая лаборатория.

Поступило в редакцию
26 октября 1933 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. S. Bodförss, Z. physikal. Chem. (A) 160, 141, 1932; E. Müller u. J. Janitzky, Z. physikal. Chem. (A) 160, 245, 1932; E. Liebreich, Z. Physikal. Chem. (A), 161, 97, 1932; Kwanji Murata, Journ. Soc. Chem. Ind. Japan (Suppl) 35, 96, B. 523, B, 1932; Nikozô Endo u. Schigenori Kanazawa, Sc. Rep. Tôhoku Imp. Univ 20, 124, 1931; U. R. Evans, L. G. Bannister a. S. C. Britton, Proc. Roy. Soc. A 131, 355, 1931; Th. Richards u. G. E. Behr, Z. physikal. Chem. 58, 301, 1907; F. Foerster, Abhandl. Dtsch. Bunsen Ges. № 2, S. 25; Th. W. Richards a. W. Richards, Journ. Am. Chem. Soc. 46, 96, 1924 и др.
2. G. D. Bengough, Journ. Soc. Chem. Ind. 52, 195, 1933.
3. J. W. Shipley, I. R. Mc Haffie a. N. D. Clare, Industr. a. Eng. Chemistry 17, 381, 1925.
4. Kwanji Murata, Journ. Soc. Chem. Ind. Japan 35, 523 B, 1932.
5. W. G. Whitman, R. P. Russel a. W. Y. Altieri, Ind. Eng. Chem. 16, 665, 1924.
6. J. G. Vail, Journ. Soc. Chem. Ind. 44, 19, 215, 1925.
7. U. R. Evans, Journ. Soc. Chem. Ind. 44, 163, 1925.
8. O. Erbacher, Z. physikal. Chem. (A) 163, 196, 1933.
9. G. D. Bengough, A. R. Lie. a. F. Wormwell, Proc. Roy. Soc. A 134, 8, 1931.
10. E. N. Speller, Corrosion. Causes and Prevention, New York 1926.