ХРОНИКА

К 100-ЛЕТИЮ ПЕРВЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ В РОССИИ ПО ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ЗАЩИТЕ МЕТАЛЛОВ ОТ МОРСКОЙ КОРРОЗИИ

(1856—1956)

Проблема защиты металлов от коррозии в морской воде привлекает внимание отечественных физико-химиков уже второе столетие. К сожалению, первоначальный период истории развития в России электрохимических методов защиты почти неизучен. В литературе [1,2] укоренилось представление, что ученые России в XIX в. будто бы стояли в стороне от решения этой практически важной электрохимической задачи. Попытаемся восстановить, хотя бы частично, одну из интересных, но забытых страниц истории электрохимии в нашей стране.

Возможность применения электрохимических методов защиты стала очевидной еще в первые десятилетия XIX в., вскоре после того, как был раскрыт электрохимический характер коррозионных процессов. В становлении электрохимической теории коррозии большую роль сыграли труды В. В. Петрова (1803), А. И. Шерера (1808), Ф. И. Гизе (1813) [3].

Прежде всего удалось найти причины контактной коррозии — большого зла кораблестроения. Характерно, что в одной из публичных лекций физико-химического курса академика Шерера (Петербург, 1823), в которой шла речь «об электричестве через прикосновение (Électricité par contact)», отмечалось, что «уже с давних времен известно явление, случающееся при обивке кораблей медью при посредстве железных гвоздей; причем необыкновенному повреждению от ржавчины подвергается железо, будучи в прикосновении с медью и окружающей влажностью; здесь происходит некоторый особенный процесс (procédé électrochimique)» [4].

Тогда же талантливый химик С. П. Власов (1789—1821) изучал вопрос о защите железа в условиях контакта с медью. Работа велась по поручению адмиралтейства, которое было заинтересовано в выяснении того, почему на группе кораблей, вернувшихся в Кронштадт из пятилетнего плавания, оказалось, что железные гвозди медной обивки, сверх всякого ожидания, остались невредимыми. Выполненный С. П. Власовым химический анализ, показал, «что эти гвозди с поверхности обуглены (carbonisé)». Затем он занялся «приготовлением особенных железных гвоздей». Это было достигнуто путем быстрого погружения накаленных докрасна гвоздей обычного состава в холодное конопляное масло. При такой обработке, по мнению С. П. Власова, «железо поверхностью своей удобно соединится с углеродом, в масле находящемся». Далее им было установлено, что полученное покрытие «действительно предохраняет металл от ржавчины и даже действия кислот. Желательно только, чтобы гвозди сии не лишались своей непроницаемой покрышки» (1820) [5].

Как мы видим, внимание С. П. Власова было сосредоточено на получении поверхностного слоя, коррозионностойкого не только в морской воде, но и в кислотах. Следует напомнить, что учителями С. П. Власова являлись академики В. В. Петров и А. И. Шерер. Положительная оценка исследований С. П. Власова была дана видным инженером В. В. Любарским (1785—1852), который и описал их (1821) в обзоре «О некоторых открытиях в науке» [5]*.

Очередной задачей электрохимии являлась защита меди от разрушения в морской воде, так как приходилось менять обшивку кораблей через каждые 3—4 года. Выполняя поручение адмиралтейства Англии, Г. Деви [6] удалось решить этот вопрос путем применения протекторов (1824). О сущности и дальнейшей судьбе открытия Деви петербургский «Морской сборник» писал [7]: «Один химик после многих опытов предложил так называемые «протекторы», состоящие из смеси железа и цинка, которые в виде толстых продолговатых, закругленных на концах пластин, прикреплялись в различ-

* Работы [4,5], ранее неизвестные историкам химии, обнаружены мною в редком издании эпохи декабристов. Указанный журнал являлся проводником идеологии декабристов. Освещение вопроса о сотрудничестве видных русских физико-химиков с декабристами далеко выходит за рамки настоящей статьи. Напомним только, что Н. А. Бестужев (1791—1855) также являлся знатоком морской техники и электрофизики.

ных частях подводной части, сверх медной обшивки; но это средство оказалось хуже самой болезни, потому что медная обшивка принимала гальваническое действие и как нельзя скорее покрывалась наростами, и потому «протекторы», введенные в употребление в 1826 г., в 1828 г. были совершенно уничтожены». Столь быстрый отказ от использования способа Дави обусловлен тем, что благодаря катодной защите прекращалось поступление в раствор ионов меди, обладающих токсическим действием. А ведь именно с целью защиты от морских организмов и была введена медная обшивка кораблей еще в середине XVIII в.

После того как в кораблестроении нашло применение листовое железо, вопрос о подводной коррозии, особенно на границе железо/медь, стал еще более серьезным. По этому поводу «Морской сборник» писал [7]: «медь всегда будет производить разрушительное действие на железо... ибо гальванический ток, хотя действует и медленно, но действие его всегда бывает верно. В этом заключается физический закон; соленая вода с железом в присутствии меди хотя не образует такой сильной разрушительной батареи как серная кислота и цинк, но является достаточно сильной, чтобы разрушить железо». Коррозионные разрушения были столь велики, что в 1847 г. английское адмиралтейство решило временно отказаться от строительства железных судов [8].

Итак, совершенно очевидно, что еще в первую четверть XIX в. электрохимия была вынуждена выйти из стен лабораторий на морские просторы. Объектом изучения стали не только вольтовы столбы и явления электролиза, но и гигантские многоэлектродные системы. Когда в 50—60-х годах прошлого века началось строительство броненосных кораблей и из-за огромных коррозионных разрушений решался вопрос быть или не быть новому, закованному в броню флоту, к исследованиям по защите металла от коррозии были привлечены виднейшие ученые мира — такие, как М. Фарадей—в Англии; А. С. Беккерель — во Франции; Э. Х. Ленц (1804—1865) и Б. С. Якоби (1801—1874) — в России. Научная и техническая периодика тех времен запестрела сообщениями о мерах борьбы с коррозией. Значительный интерес представляют публикации «Морского сборника», издававшегося с 1848 г. Морским ученым комитетом. В одном из цитированных выше отрывков (1863) мы впервые в русской технической литературе встречаем термин «протектор». Это не простая случайность. В середине XIX в. с большим вниманием относились к проблемам электрохимической защиты. Можно считать, что именно с этого времени начинается новый период истории учения о коррозии. Какие же исследования вели русские коррозионисты? Ответ на поставленный вопрос позволяют найти недавно опубликованные архивные документы [9].

Начало систематических исследований по электрохимической защите металлов в России связано с событиями Крымской войны 1853—1856 гг.

На Кронштадтском рейде под руководством академика Б. С. Якоби в 1854—1855 гг. были установлены сотни мин. Минные поля Балтики заставили отступить англо-французскую эскадру. Далее оказалось, что большинство мин сильно пострадало от гальванокоррозии: их медные корпусы («котлы») находились в контакте с железными стержнями. Об этом сообщалось в секретном донесении [10] адмирала Ф. П. Литке (21/XI—1855). В результате изысканий Б. С. Якоби и его сотрудников были предложены новые материалы для корпусов мин: луженое котельное железо (предложение И. Короткова) и железо с цинковыми протекторами. Б. С. Якоби писал 11/XI—1856: «полезно было бы приделать к железному котлу посредством припайки или другим способом куски цинка, так как он убедился из опытов, что в воде луженое и нелуженое железо, вследствие гальванического действия цинка предохраняется долгое время от ржавчины» [11].

Дальнейшие испытания велись Морским ученым комитетом, который решил [11]: «оба котла, то есть один луженого железа и другой точно такой нелуженого, с приделанными к нему кусками цинка, положить на полгода в ванну, наполненную соленою водою, подобно морской, переменяя эту воду один раз в месяц».

Вопрос о составе электролита решал академик Э. Х. Ленц. Он предложил раствор поваренной соли с концентрацией около 4% (1 ф. 15 з. соли на ведро воды). Видимо, Э. Х. Ленц руководствовался данными о солености вод океана. Как известно, еще в самом начале своей научной деятельности (1823—1826) им были выполнены точные измерения солености тихоокеанских вод, и впервые установлен максимум содержания солей [12]. Тридцать лет спустя он вновь возвращается к этой проблеме. В статье «Содержание солей в морской воде» (1857) Э. Х. Ленц призывает ученых и офицеров русского флота к исследованию химического состава солевой массы океанов и морей [13]. В том же году он избирается чл.-корр. Морского ученого комитета и, как мы видим, участвует в проведении ответственных коррозионных испытаний. Концентрация электролита, избранная для проведения опыта, соответствует максимуму солености океанских вод. И теперь нередко при коррозионных исследованиях применяют вместо морской воды раствор хлористого натрия подобной концентрации. Таким образом, к числу многих заслуг Э. Х. Ленца перед наукой следует присоединить его роль в научной разработке методики коррозионных испытаний.

К августу 1857 г. подготовительные работы были закончены. В отчете о результате опытов, продолжавшихся с начала августа 1857 г. по февраль 1858 г., сообщается, что луженый корпус покрывался значительной ржавчиной, а железный, защищенный цинковыми протекторами, прокорродировал гораздо слабее, причем железо покрылось осадком, «образующимся, вероятно, от разложения цинка. Осадок этот отделялся

довольно легко и железо, под ним находящееся, почти чисто» [11]. Таким образом, испытания показали полную непригодность оловянных покрытий для службы в морской воде и, наоборот, подтвердили достоинства цинка как протектора. Но так как цинк не обеспечил полной защиты от ржавления, то рекомендовалось сравнить эффективность действия протекторов с поведением оцинкованного железа (предложение адмирала Ф. П. Врангеля).

Отчет об испытаниях был передан в Комитет о минах. Б. С. Якоби предписано (13/III—1858) немедленно осмотреть мины. Его мнение о результатах испытаний изложено в письме к адмиралу Ф. П. Литке (15/III—1858) [14].

Во-первых, Б. С. Якоби отмечает, что цинковый протектор превосходно сохранил железо, а незначительная ржавчина образовалась, как он «заранее предполагал, именно там, где оловянный припой расплылся и остался прилипшим», его следует удалять, а место спайки покрывать масляной краской.

Во-вторых, Б. С. Якоби указывает, что предлагая применить протекторы (1856), он «имел в виду воду Балтийского и Черного морей, содержащих в себе, первая 0,66% соли, а вторая — 2,16%, но не Атлантического и Тихого океанов или Полярных морей: тогда как при опыте... почли за нужное употреблять воду, в которой было растворено около 4% соли.

При таких обстоятельствах следовало бы, может быть, приделать куски цинка несколько больших размеров или в большем числе, но весьма вероятно, что даже медный котел не остался бы без повреждений в 4%-ном соленом растворе...»

Из замечаний Б. С. Якоби видно, что он являлся убежденным сторонником применения протекторной защиты. Его указания основаны на богатейшем личном опыте конструирования, исследования и расчета гальванических цепей (см. работы 1835—1850 гг.) [15]. Б. С. Якоби были учтены основные факторы, обеспечивающие нормальную работу протекторов: роль относительной величины поверхности и числа протекторов, необходимость хорошего контакта с конструкцией, влияние концентрации соли. Совершенно правильны его соображения о том, что в воде океанов коррозия протекает более интенсивно, чем в морской.

Обращает на себя внимание также тот факт, что Б. С. Якоби в своем предложении 1856 г. вел расчет протекторов, ориентируясь на воды Балтики (точнее, на Финский залив, как это видно из приведенной им величины солености) и Черного моря, т. е. тех районов где происходили основные события Крымской войны. В этом проявилась характерная черта его деятельности как инженера — тщательный учет конкретных условий.

Следует заметить, что, насколько позволяют судить документы, Б. С. Якоби в 1857—1858 гг. был лишен возможности руководить опытами, проводившимися Ученым комитетом при участии Э. Х. Ленца. В замечаниях Б. С. Якоби (1858) сквозит недовольство тем, что его рекомендации (1856) не были соблюдены. Здесь, в частности, интересно сопоставить различие мнений о составе электролита. В принципе, Э. Х. Ленц подошел к этому вопросу правильно. Однако Б. С. Якоби также прав в том отношении, что настаивал на приближении режима испытаний к реальным условиям. В дальнейшем ходе опытов точка зрения Б. С. Якоби восторжествовала *.

Началась вторая серия опытов: сравнение эффективности цинка как протектора с защитным действием цинкового покрытия. Цинкование производилось Кронштадтской «гальванопластической и цинковальной мастерской», которая уже в 60-х годах получила всемирную известность благодаря замечательным открытиям ее руководителя И. М. Федоровского. По указаниям Б. С. Якоби конструктивные ошибки в монтаже протекторов были устранены. Было также решено провести испытания не в «искусственной соленой воде», а в морской [17]. Опыты велись летом 1858 г. в Ревеле (Таллине) под руководством военного инженера А. Н. Вансовича (1815—1892), видного специалиста по техническому применению электрохимии.

В его отчете записано: «Относительно отыскания способа предохранения металлического корпуса от разрушительного влияния морской воды — найдено, что цинковые напайки довольно удовлетворительно сохраняют железные части; также найдено, что окраска зеленым кроном очень хороша...» [18].

Тогда же в Балтийском море велись обширные исследования других конструкций мин. Благодаря сильным коррозионным разрушениям железа в местах контакта с медью, Комитет о минах предложил «железные крепления... снабдить цинковыми напайками или по всей поверхности оцинковать».

Таким образом в 1858 г. проводился целый комплекс коррозионных испытаний. Проверялось действие протекторов, металлических и лакокрасочных покрытий. Причем сочли полезным применить в некоторых случаях комбинированную защиту.

Благодаря тому, что результаты опытов с протекторами в искусственной соленой воде (1857—1858 гг.) оказались несходными с теми, которые получились при подобных

---

* Проведенный мною анализ содержания документов частично раскрывает одну из малоизученных сторон деятельности Б. С. Якоби как электрохимика-коррозиониста. В материалы для биографии Б. С. Якоби [16] необходимо внести соответствующие дополнения. В частности, указатель: «11 ноября 1856 г. предложение применить протекторную защиту мин (Рапорт адм. Ф. П. Врангелю за № 163)» [14].

же испытаниях в морской воде (1858), Комитет рекомендовал продолжить исследования непосредственно в море, в условиях эксплуатации, что и было осуществлено на Ревельском рейде (1859) [19].

Если проследить общий ход развития исследований, то перед нами раскрывается тщательно продуманная система. С замечательной последовательностью применяются различные методы коррозионных испытаний: 1) предварительные исследования образцов металла (Б. С. Якоби, 1856); 2) испытания металлических корпусов в искусственных условиях — в растворе соли (Э. Х. Ленц, 1857—1858 гг.) и в морской воде (А. Н. Вансович, 1858); 3) натурные испытания (1859).

Результаты исследований, выполненных коллективом выдающихся ученых, инженеров и их сотрудников, были использованы не только в минном деле, они нашли применение и во многих других случаях защиты от морской коррозии.

Чтобы в должной мере оценить описанные выше исследования, необходимо сделать некоторые сопоставления.

«Морской сборник» сообщал не только о работах русских специалистов, но и широко информировал об успехах зарубежной науки и техники своего времени. В нем встречаются сведения об исследованиях в области борьбы с коррозией виднейших электрохимиков Западной Европы — Г. Деви, М. Фарадея, А. С. Беккереля и др. Работы первого из них общеизвестны, но немногие знают, что М. Фарадей считался также крупнейшим авторитетом по защите от морской коррозии. По поручению Британского общества им велись в продолжение 25—30 лет испытания способов предохранения железа от гальванического действия меди. Известно, что М. Фарадей консультировал по вопросам гальванокоррозии строителей «Левиафана» (1853—1859) — крупнейшего корабля английского флота [20].

В 60-х годах XIX в. видный инженер Грентам, говоря о достижениях Англии в решении проблемы обшивки железных судов медью, вместе с тем отметил их основной недостаток — легкую пробиваемость. По признанию Грентама: «из большого числа железных судов, сопровождавших английский флот в Балтийское море во время войны с Россией, лишь немногие обошлись без пробоин в подводной части» [20].

Петербургский Морской ученый комитет чрезвычайно внимательно следил за ходом зарубежных коррозионных изысканий. В качестве интересного примера можно привести решение Комитета (1864) о необходимости рассмотрения мемуара французского академика А. С. Беккереля о предохранении от ржавчины броненосных судов [21]. Помимо использования литературных источников, Комитет получал информацию от русских специалистов, аккредитованных в различных странах. Так, например, военно-морским представителем в Англии и Франции в 60-х годах был адмирал Г. И. Бутаков (1820—1882). В одном из сообщений (1863) об очередных неудачах новых составов для защиты от ржавления, он приходит к такому заключению: «Все это доказывает, что весь вопрос еще в детстве» [22].

Большие надежды возлагались на цинк, который давно уже применялся в технике защитных покрытий (1742, Мелуен). Роль цинка как анода стала понятной еще на заре развития электрохимии. Оценивая перспективы использования цинка в кораблестроении, «Морской сборник» в 1851 г. указывал, что этому металлу «вскоре... отдадут преимущество перед медью, свинцом, жестью» [23]. Однако многие авторы доказывали, что цинковые покрытия неразумно употреблять в морской воде. Идея Г. Деви об использовании цинка в качестве протектора для защиты меди была дискредитирована на долгие годы, благодаря известным обстоятельствам. Хотя в 30—40-х годах XIX в. и появился ряд важных публикаций об анодном поведении цинка, но среди них нам не удалось найти исследования системы цинк (морская вода) железо. Здесь я имею в виду цинковый протектор в собственном смысле слова.

Из всего сказанного следует, что исследование, предпринятое в 1856 г. по почину Б. С. Якоби, явилось новым словом в науке о коррозии. Бесспорным подтверждением этого положения служит и сам ход развития опытов (1856—1859), в проведении которых участвовали крупнейшие знатоки моря, техники и электрохимии. Новаторский характер их работы проявился также в последовательной смене методических исканий и дискуссии по ряду вопросов (ср., например, мнения Э. Х. Ленца и Б. С. Якоби о составе коррозионной среды). Исследования по защите мин от коррозионных разрушений позволили накопить ценный опыт для решения еще более сложных задач, вскоре возникших перед отечественными электрохимиками в связи с началом строительства в 60-х годах броненосных кораблей русского флота. Насущные потребности прогрессивного развития русской техники явились главной движущей силой творчества электрохимиков-коррозионистов. Однако многие их замечательные начинания часто не только не получали должной поддержки, но и сознательно глушились сверху.

Рассмотренные нами работы ряда электрохимиков представляют не только исторический интерес. Прежде всего следует заметить, что и в наши дни продолжают существовать противоречивые мнения о целесообразности применения цинковых покрытий и протекторов в тех или иных конкретных случаях. В современной литературе встречаются взаимно исключающие рекомендации. Так, например, по вопросу о рациональности использования цинковых покрытий в условиях моря одни авторы [1] рекомендуют их, а другие [24] — нет. Очевидно, что задача всестороннего изучения теории и практики методов защиты попрежнему стоит перед электрохимией, которая нередко не в состоянии предусмотреть все особенности поведения разнообразных гете-

рогенных систем в изменчивых и сложных условиях действительности. В этом отношении может оказаться полезным использование фактического материала, накопленного за столетие. Одним из таких ценных источников является «Морской сборник». Как справедливо отмечает одна из военных энциклопедий [25] (1888), «Морским сборником» интересовались не одни только моряки, но и все образованное русское общество различных профессий...» Приходится сожалеть, что редакция библиографического указателя [26] не заметила этого важного источника по истории техники. Из числа советских электрохимиков впервые обратил внимание на значение работ по коррозии, опубликованных в сборнике, Н. А. Изгарышев [27].

Нас отделяет столетие от того времени, когда были проложены первые тропы к решению проблемы морской коррозии. Славный труд русских ученых и инженеров — пионеров борьбы с электрохимической коррозией, посвященный интересам обороны Родины, не будет забыт советскими электрохимиками.

ЛИТЕРАТУРА

1. «Проблемы морской коррозии»,сб. статей под ред. Г. В. Акимова, Изд-во АН СССР, М., 1951.
2. «Коррозия металлов», Электрохимическая защита подземных и морских сооружений от коррозии, сб. статей под ред. Г. В. Акимова, И. Л. Розенфельда, ИИЛ, М., 1953.
3. Н. В. Мартинец, Журн. физ. химии, 29, 2261, 1955.
4. А. И. Шерер, Лекции физико-химического курса, в журн. «Соревнователь просвещения», СПБ, часть 25, стр. 321, 1824.
5. В. Любарский, Некоторые из открытий Власова, Соревнователь просвещения», часть 16, стр. 236—237, 1821.
6. H. Davy, Phil. Trans. Roy. Soc., 114, 151, 1824.
7. «Морской сборник», Изд. Морского ученого комитета, СПБ, № 6, заграничная морск. хроника, стр. 38, 1863 (при дальнейших ссылках: «Морск. сб.»).
8. «Морск. сб.», № 4, неофициальный отд., стр. 43, 1867.
9. Развитие минного оружия в русском флоте, Документы, под ред. А. А. Самарова и Ф. А. Петрова, М., 1951 (при дальнейших ссылках: «Разв. мин., 1951»).
10. М. И. Радовский, Борис Семенович Якоби, ГЭИ, Л.—М., 1953, стр. 179.
11. «Разв. мин., 1951», документ № 52, стр. 131—132.
12. Э. Х. Ленц, Избранные труды, Изд-во АН СССР, 1950.
13. «Морск. сб.», № 1, неофиц. отд., стр. 74—109, 1857.
14. «Разв. мин., 1951», Документ № 53, стр. 133.
15. А. Н. Фрумкин, А. Д. Обручева, Электричество, № 2, 71, 1953.
16. Комиссия по истории физ.-мат. наук АН СССР, Борис Семенович Якоби, Библиографич. указатель, Изд-во АН СССР, М.— Л., 1953, стр. 245.
17. «Разв. мин., 1951», документ № 54, стр. 133—134.
18. «Разв. мин., 1951», документ № 55, стр. 134—139.
19. «Морск. сб.», № 3, офиц. отд., стр. 146—147, 1860.
20. «Морск. сб., № 7, неофиц. отд., стр. 220—221, 198, 1869.
21. «Морск. сб.», № 7, офиц. отд., стр. 30, 1865.
22. «Морск. сб.», № 8, офиц. отд., стр. 244, 1864.
23. «Морск. сб., № 4, смесь, стр. 347, 1851.
24. «Коррозия металлов», сб. статей под ред. В. В. Скорчелетти, т. II, ГХИ, 1952, стр. 857.
25. Энциклопедия военных и морских наук, т. III, СПБ, 1888, стр. 254.
26. Ю. А. Меженко, Русская техническая периодика (1800—1916), библиограф. указатель, Изд-во АН СССР, 1955.
27. Н. А. Изгарышев, Болезни металлов и средства их сохранения, ГИЗ, 1922, стр. 99.

Н. В. Мартинец

АПРЕЛЬСКОЕ ОБЩЕМОСКОВСКОЕ СОБРАНИЕ ХИМИКОВ

12 апреля 1956 г. открылось Второе общемосковское собрание химиков, созванное Московским отделением Всесоюзного химического общества им. Менделеева.

А. П. Милованов (первый заместитель министра химической промышленности) выступил с докладом о задачах химической промышленности в шестой пятилетке.

Докладчик кратко остановился на успехах, достигнутых химической промышленностью в пятой пятилетке, указав при этом, что достигнутый уровень производства недостаточен для полного удовлетворения потребностей как самой химической промышленности, так и других отраслей народного хозяйства.

В соответствии с директивами XX съезда КПСС в шестой пятилетке предусматривается ускорение темпов развития химии и химической промышленности. Увеличение