

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

И. Л. РОЗЕНФЕЛЬД и член-корреспондент АН СССР Г. В. АКИМОВ

К ВОПРОСУ О МЕХАНИЗМЕ ЗАЩИТЫ ЖЕЛЕЗА
ОТ КОРРОЗИИ В ВОДЕ ХРОМАТАМИ

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК $K_2Cr_2O_7$ К ВОДЕ НА СКОРОСТЬ
ЭЛЕКТРОДНЫХ ПРОЦЕССОВ

В нашем сообщении, посвященном исследованию влияния добавок $K_2Cr_2O_7$ к воде на электродный потенциал железа (1), было высказано предположение о том, что при коррозии железа в нейтральных и слабощелочных растворах ($pH = 6,4 \div 10,45$) присутствующий в электролите в качестве замедлителя коррозии бихромат калия не восстанавливается на микрокатодах. Следовательно, мы не можем рассматривать бихромат в этих условиях как деполяризатор катодного процесса.

Представлялось интересным доказать это экспериментально непосредственным изучением кинетики электродных процессов. Решению этой задачи и посвящено настоящее исследование.

На рис. 1 и 2 представлены кривые катодной и анодной поляризации железа для разных концентраций бихромата калия в воде. Состав воды указан под рисунками.

Скорость катодного процесса, равно как и перенапряжение ионизации кислорода на железном катоде, оказываются в сильной зависимости от количества введенного в воду бихромата. Обычная кривая, характерная для катодного процесса с наличием области ионизации кислорода, области контроля процесса скоростью диффузии и области выделения водорода, наблюдается только для исходной воды.

Все остальные кривые с самого начала поднимаются круто вверх, что говорит о сильной катодной поляризации железа в присутствии бихромата. Такой ход кривых на первый взгляд является неожиданным. Скорее всего можно было предполагать, что хроматы как окислители будут способствовать деполяризации железного катода и расширению диффузионного порога на поляризационной диаграмме.

Перенапряжение ионизации кислорода на железе при малых плотностях тока оказывается в присутствии определенных количеств бихромата значительно выше, чем в чистой воде. При этом интересно отметить, что малые концентрации замедлителя (от 0,025 до 1,000 г/л) сильнее повышают перенапряжение ионизации кислорода, чем средние. Только при очень больших концентрациях бихромата (от 8,000 до 12,000 г/л) наблюдается некоторое понижение перенапряжения ионизации кислорода на железе.

При потенциалах выше обратимого водородного электрода в исследованных электролитах скорость катодного процесса оказывается в присутствии бихромата в несколько раз меньше, чем в чистой воде.

Не наблюдается и восстановление бихромата на железном катоде при потенциалах, которые следовало ожидать, исходя из расчетов окис-

лительного потенциала иона хромата с учетом некоторого перенапряжения.

Таким образом, ссылки на возможность усиленной коррозии железа в присутствии хроматов, происходящей якобы за счет их участия в процессе деполяризации катода для нейтральных и слабо щелочных растворов ($\text{pH} = 6,4 \div 10,45$), экспериментально ничем не подтверждаются.

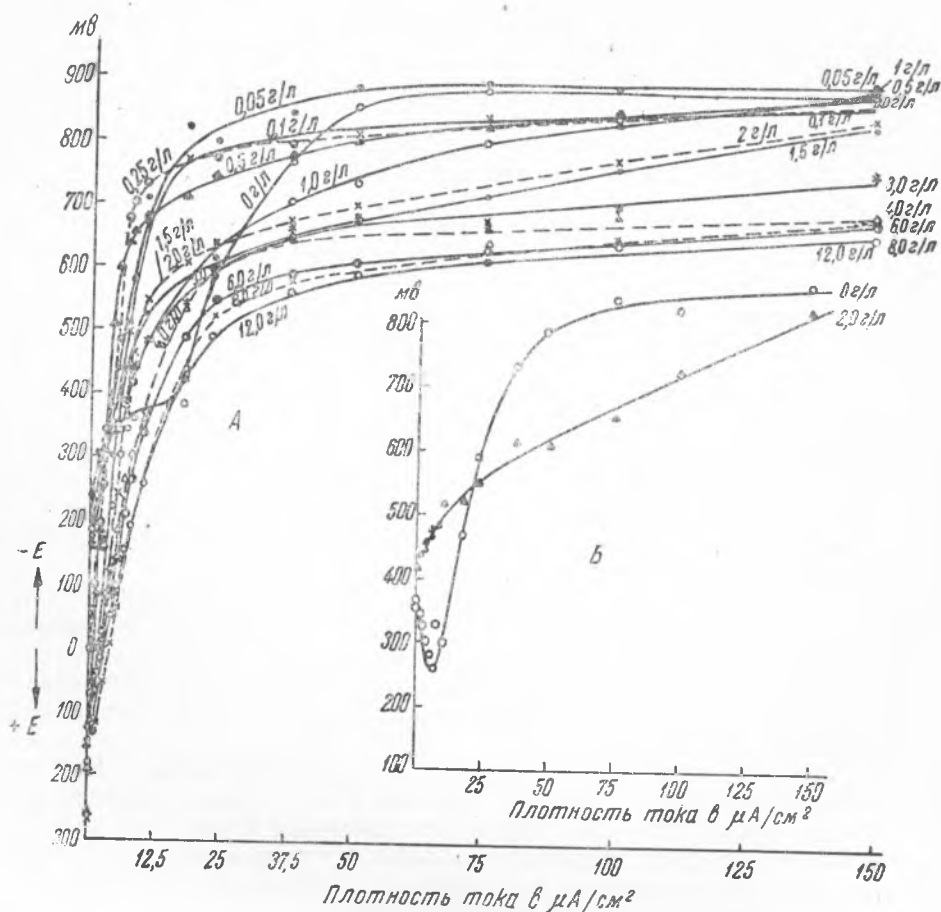


Рис. 1. Влияние добавок $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ к электролиту на катодную поляризацию железа. Потенциалы в милливольтгах по отношению к нормальному водородному электроду. Состав электролита: NaCl 25 мг/л, Na_2SO_4 57,5 мг/л, Na_2CO_3 530 мг/л, NaHCO_3 420 мг/л, $\text{pH} = 10,45$. А — прямой ход, Б — обратный ход

Бихромат не является катодным деполяризатором при потенциалах, характерных для корродирующего железа ($E_h = -0,2 - 0,3$ в), и поэтому ОН не может способствовать более эффективной работе железного катода.

Перенапряжение водорода на железном катоде при учете меняющихся значений pH растворов, в присутствии малых (0,050—0,500 г/л) и больших (6,000—12,000 г/л) концентраций $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, оказывается практически одинаковым. Средние концентрации бихромата калия (от 1,000 до 4,000 г/л) при плотности тока $D_h = 0,5$ mA/cm^2 сильно повышают перенапряжение водорода (эта часть диаграммы из-за экономии места здесь не приводится).

Обратный ход кривой катодной поляризации в присутствии бихромата также существенным образом отличается от кривой, характерной для чистой воды (см. рис. 1, Б).

В воде, а также в присутствии некоторых замедлителей (небольшие концентрации нитрита натрия) мы наблюдали весьма интересное явление, сводящееся к аномальному поведению железного катода при сня-

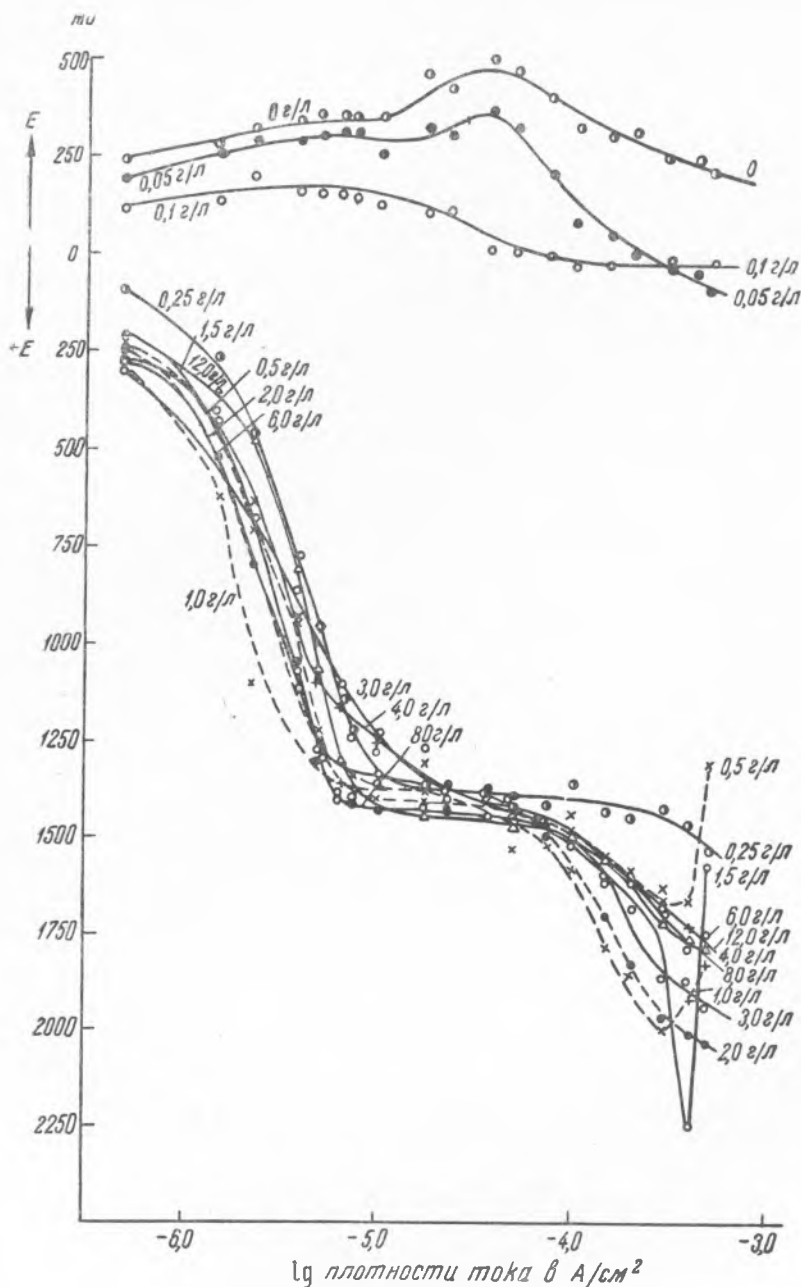


Рис. 2. Влияние добавок $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ к электролиту на анодную поляризацию железа (прямой ход). Потенциалы в милливольты по отношению к нормальному водородному электроду. Состав электролита: NaCl 25 мг/л, Na_2SO_4 57,5 мг/л, Na_2CO_3 530 мг/л, NaHCO_3 420 мг/л, $\text{pH} = 10,45$

тии обратного хода поляризационной кривой. Существуют определенные плотности тока, зависящие от концентрации замедлителя, при которых потенциал катода внезапно начинает разблагораживаться, несмотря на дальнейшее снижение плотности тока. При больших концентрациях замедлителя (NaNO_2) это явление совсем исчезает и электрод ведет себя

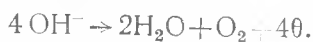
нормально. Объяснение этого явления будет разобрано подробно в другой нашей работе. Мы связываем его с наличием тока структурной коррозии. Здесь же отметим только, что в присутствии бихромата это аномальное поведение железного катода не наблюдается даже при малых концентрациях.

Процесс анодного растворения железа в исходной воде протекает без значительной поляризации.

Введение в воду 0,05 и 0,10 г/л $K_2Cr_2O_7$ мало изменяет ход поляризационной кривой. Однако, начиная с 0,250 г/л $K_2Cr_2O_7$, процесс анодного растворения железа происходит с заметной поляризацией.

Уже при очень малых плотностях тока скорость анодного процесса резко замедляется и потенциал анода достигает значений, достаточных для разряда ионов OH^- и выделения кислорода.

Кривая имеет три характерных участка: на первом участке, при плотностях тока, не превышающих $5 \cdot 10^{-6}$ А/см², происходит растворение железа: $Fe \rightarrow Fe^{++} + 2e$. Дальнейшее увеличение плотности тока приводит к резкому скачку потенциала, доходящему, в зависимости от концентрации бихромата, до 1,400—1,500 в. Начиная с этого момента, потенциал анода уже достаточен для разряда ионов OH^- и на аноде начинает выделяться кислород.



При этом, параллельно с процессом выделения кислорода на аноде, возможен переход железа в раствор в виде ионов высшей валентности.

Таким образом, проведенные эксперименты показывают, что механизм действия хроматов в качестве замедлителей коррозии сводится к торможению обоих электродных процессов, т. е. катодного и анодного, с преимущественным торможением последнего. Такой механизм действия следует, повидимому, связывать с существованием на железе адсорбированного слоя ионов хроматов, определенно ориентированных на поверхности металла.

Бихромат калия, присутствуя в нейтральной и слабо щелочной воде в количествах, недостаточных для полного прекращения процесса коррозии, не восстанавливается на железном катоде и поэтому не может рассматриваться в качестве деполяризатора катодного процесса.

В заключение считаем своим долгом выразить благодарность Е. И. Калининой за ценную помощь, оказанную при выполнении экспериментальной части работы.

Институт физической химии
Академии наук СССР

Поступило
7 VI 1949

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- 1 И. Л. Розенфельд и Г. В. Акимов, ДАН, 67, № 4 (1949).