

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

И. Л. РОЗЕНФЕЛЬД

**МЕХАНИЗМ ЗАЩИТЫ ЖЕЛЕЗА ОТ КОРРОЗИИ
НИТРИТОМ НАТРИЯ**

(Представлено академиком А. Н. Фрумкин^{ым} 23 III 1951)

Катодный процесс. Нитрит натрия, будучи весьма эффективным замедлителем коррозии, обладает способностью увеличивать скорость коррозии в тех случаях, когда процесс полностью не подавлен. Обычно принятая теория объясняет это явление способностью нитрита натрия восстанавливаться на железном катоде и служить деполяризатором катодного процесса (¹⁻⁴).

Исследование кинетики катодных процессов на железе указывает на ошибочность подобной точки зрения. На рис. 1 показано влияние добавок нитрита натрия к электролиту на скорость катодного процесса. Восстановление нитрита натрия на железном катоде должно было привести к значительному увеличению предельного диффузионного тока. Однако предельный диффузионный ток, несмотря на смещение кривых в область более положительных потенциалов, остается для всех электролитов, в том числе не содержащих нитрита натрия, практически одним и тем же. Экспериментально доказывается, что нижние перегибы на поляризационных кривых соответствуют процессу восстановления кислорода на железном катоде. Проведенные нами анализы электролитов на продукты восстановления нитрита натрия исключают возможность восстановления нитрита натрия на железном катоде из нейтральных растворов при потенциалах ниже обратимого водородного электрода в этих средах.

Нитрит натрия начинает восстанавливаться на железном катоде при потенциалах, соответствующих вторым перегибам на кривых ($E = -500$, -600 мв), т. е. при таких значениях, которые при коррозии железа в нейтральных электролитах, содержащих нитрит натрия, никогда не достигаются. Следовательно, несмотря на сильные окислительные свойства, нитрит натрия не действует в качестве деполяризатора катодного процесса, и не с этим явлением следует связывать увеличение коррозии неполностью защищенных систем.

Ускоряющее действие малых концентраций нитрита натрия связано не с собственным восстановлением анионов нитрита, облегчающим деполяризацию катода, а с совершенно иным явлением, установленным впервые в данной работе и заключающимся в способности нитрита натрия увеличивать скорость электрохимической реакции восстановления кислорода на железном катоде, за счет которой и совершается процесс коррозии железа в нейтральных электролитах. Потенциал восстановления кислорода на железном катоде смещается в присутствии нитрита натрия в область более положительных потенциалов. Перенапряжение восстановления кислорода уменьшается при этом на 150—200 мв. Отри-

цательное действие нитрита натрия, связанное с его свойствами смещать потенциал восстановления кислорода в положительную сторону, ослабляется в некоторой степени его способностью увеличивать поляризуемость железа в качестве катода, что выражается в более быстром росте потенциала с плотностью тока (см. рис. 1).

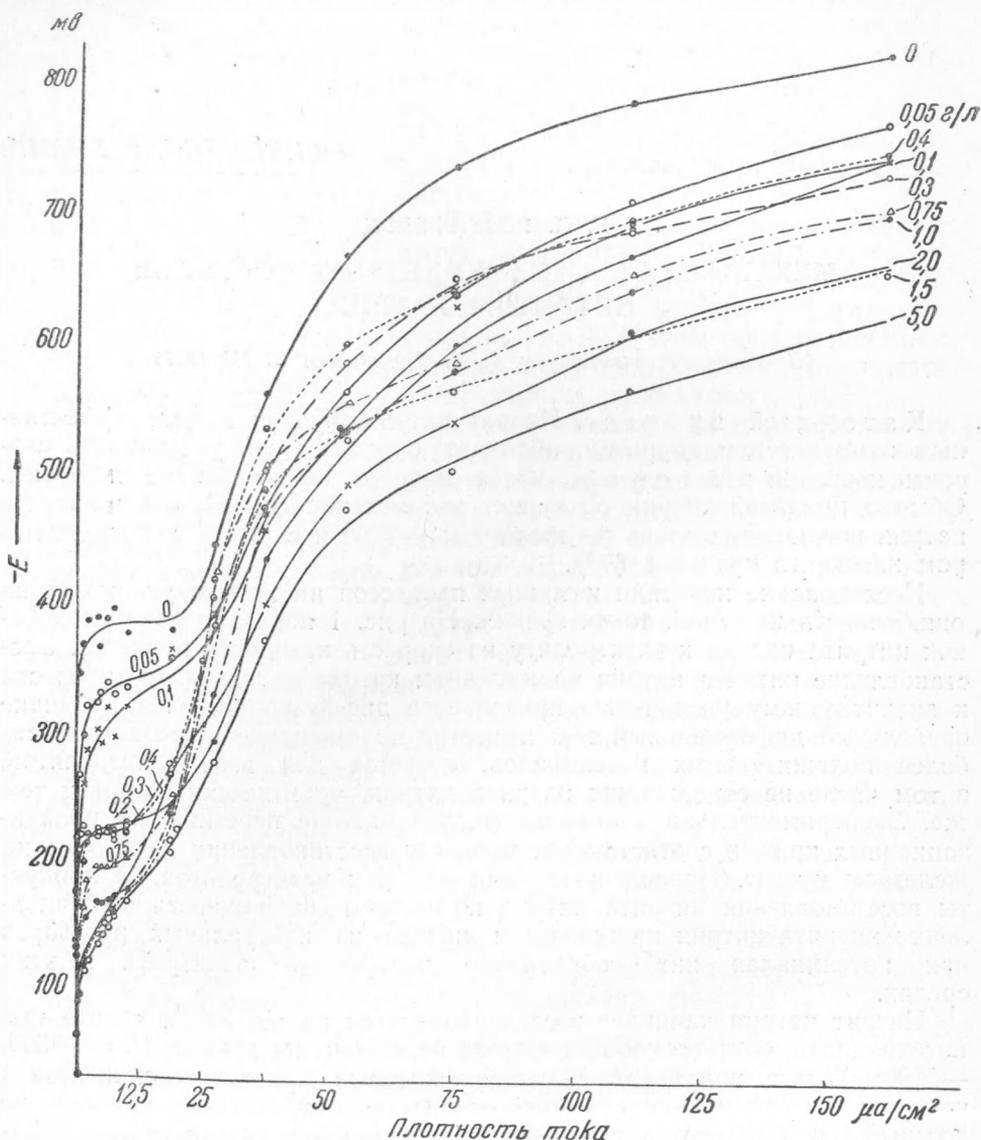


Рис. 1. Влияние добавок нитрита натрия к электролиту на катодную поляризацию железа (прямой ход). Состав электролита: $\text{NaCl} - 0,1 \text{ N}$, $\text{Na}_2\text{CO}_3 - 0,005 \text{ M}$, $\text{NaHCO}_3 - 0,005 \text{ M}$, $\text{pH} 9$ (потенциалы в милливольтгах по отношению к нормальному водородному электроду)

Последняя ветвь поляризационной кривой связана с двумя электрохимическими процессами, протекающими на катоде одновременно, — восстановление ионов водорода и анионов нитрита. Зависимость перенапряжения от плотности тока характеризуется на данном участке кривой уравнением $\eta = a + b \log I$ при $b = 0,195 - 0,200$.

Одновременное протекание двух электрохимических процессов приво-

дит к тому, что видимое выделение водорода на катоде начинается в присутствии нитрита натрия при плотностях тока, в 13—15 раз превышающих аналогичные, необходимые для выделения водорода из электролитов, не содержащих нитрита натрия (2—3 ма/см² вместо 0,15—0,2 ма/см²).

Восстановление анионов нитрита натрия на железном катоде идет с большим перенапряжением и начинается при потенциалах, значительно более отрицательных, чем теоретически рассчитанные (потенциал восстановления нитрита натрия при рН 7 равен +0,2 в).

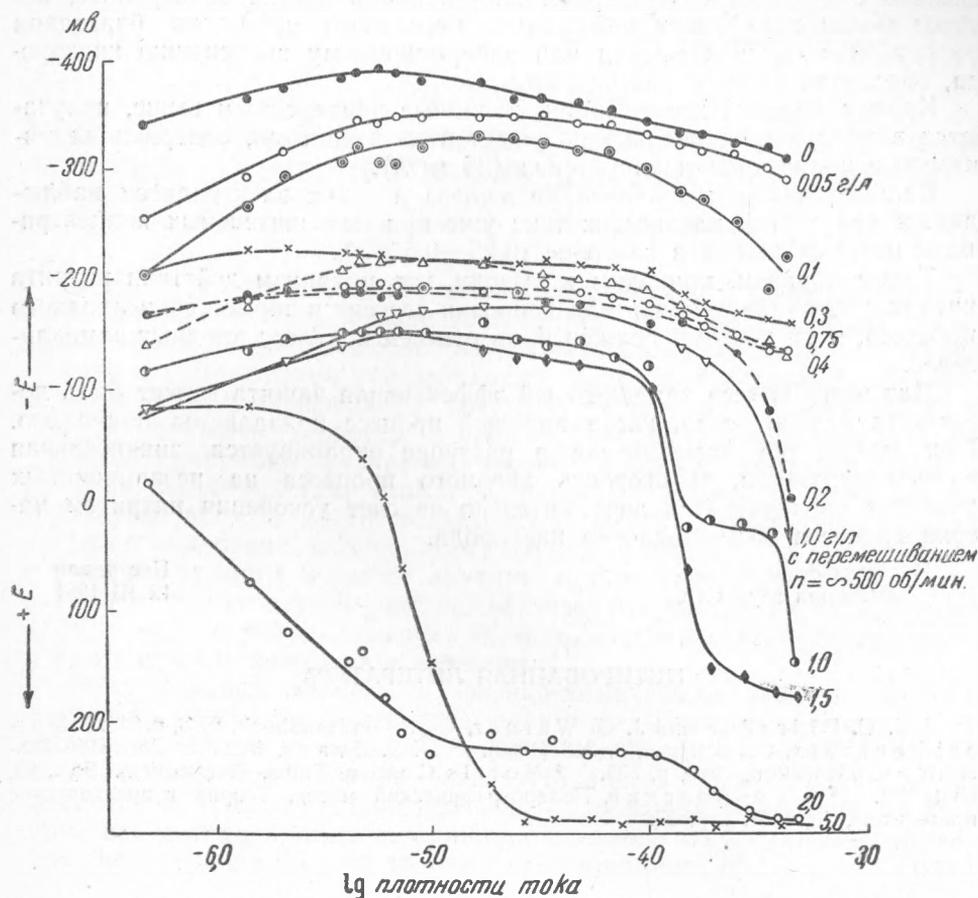


Рис. 2. Влияние добавок нитрита натрия на анодную поляризацию железа. Состав электролита см. в подписи к рис. 1

Основная причина столь высокого перенапряжения кроется в строении самого аниона, отличающегося прочной электронной структурой, затрудняющей подход и деформацию аниона в электрическом поле (5).

Анодный процесс. Нитрит натрия способен при определенных концентрациях сильно тормозить анодный процесс и приводить железо в пассивное состояние. На рис. 2 показано влияние добавок нитрита натрия к электролиту на анодную поляризацию железа. При малых плотностях тока и малых концентрациях замедлителя наблюдается anomальное поведение железного анода, связанное, очевидно, с исходным окисленным состоянием электрода и с последующей его активацией в электролите.

Введение нитрита натрия в раствор сдвигает потенциал анодного растворения железа в положительную сторону и, кроме того, способ-

ствуется увеличению анодной поляризации. При концентрации нитрита натрия, равной 2 г/л, сильная анодная поляризация железа, достигающая 400 мв, отмечается уже при весьма низких плотностях тока (10—15 $\mu\text{a}/\text{cm}^2$).

Характерно, что усиленная анодная поляризация железа в присутствии нитрита натрия наблюдается только до определенной плотности тока, по достижении которой железный анод совершенно перестает поляризоваться. Последнее явление, очевидно, объясняется пробоем пассивирующей пленки, наступающем при определенном потенциале. Оно не связано с высоким содержанием хлор-ионов в нашем электролите, которое могло привести к нарушению пассивного состояния благодаря разрушению окисной пленки или адсорбционному вытеснению кислорода, обуславливающего пассивность.

Кривые анодной поляризации, подобные приведенным выше, получаются в присутствии нитрита натрия и в электролитах, содержащих ничтожные концентрации хлор-ионов (25 мг/л).

Сильная анодная поляризация железа в таких электролитах наблюдается при малых плотностях тока уже при незначительных концентрациях нитрита натрия в растворе (0,25—0,5 г/л).

Таким образом, приходим к выводу, что механизм действия нитрита натрия в качестве замедлителя коррозии состоит в торможении анодного процесса, и он поэтому должен быть отнесен к классу анодных замедлителей.

Для этого класса замедлителей эффективная защита может быть достигнута только тогда, когда анодный процесс подавляется полностью. При недостатке замедлителя в растворе экранируется значительная часть поверхности, и скорость анодного процесса на незащищенных участках увеличивается дополнительно за счет ускорения нитритом натрия процесса восстановления кислорода.

Институт физической химии
Академии наук СССР

Поступило
12 III 1951

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ G. G. Eldredge and J. G. Warner, Corrosion Handbook, 1948, p. 914. ² Marcel Pourbaix, Corrosion, 6, 9, 313 (1950). ³ U. R. Evans, Metallic Corrosion Passivity and Protection, 1946, p. 534. ⁴ Morris Cohen, Trans. Electrochem. Soc., 93, 63 (1948). ⁵ Я. Гейровский, Полярографический метод, Теория и практическое применение, Л., 1937, стр. 57.