

И. Л. РОЗЕНФЕЛЬД

## МЕХАНИЗМ ЗАЩИТЫ ЖЕЛЕЗНОЙ АППАРАТУРЫ ОТ КОРРОЗИИ С ПОМОЩЬЮ ЗАМЕДЛИТЕЛЕЙ И ПРОТЕКТОРОВ

(Представлено академиком А. Н. Фрумкинм 16 V 1951)

Нами разработан комбинированный метод защиты железной аппаратуры от коррозии с помощью замедлителей и протекторов. Механизм подобного вида защиты не может быть однозначно установлен на основе существующих теоретических представлений. При любом предложенном механизме возникает естественный вопрос: нельзя ли свести явление к обычной защите замедлителями или, наоборот, не встречаемся ли мы с нормальной протекторной защитой, не связанной с действием замедлителей? В последнем случае роль замедлителей может заключаться в увеличении электропроводности среды, облегчающем, как известно, электрохимическую защиту.

Длительные коррозионные испытания металлических конструкций в электролитах, обладающих примерно одинаковой электропроводностью, показывают, что цинковый протектор защищает надежно железо от коррозии только в тех случаях, когда в коррозионную среду вводятся замедлители коррозии. Следовательно, дело не в одном изменении электропроводности среды. Становится очевидным, что замедлители специфическим образом вмешиваются в процесс защиты.

Ниже мы приводим методику определения соотношения между омическим и поляризационным сопротивлением для различных участков плоской конструкции, раскрывающего механизм комбинированного способа защиты. С помощью системы микрометрических винтов и держателей электролитического ключа изучается распределение потенциалов на железной конструкции, частично покрытой цинком<sup>(1)</sup>. По экспериментальным поляризационным кривым для цинка и железа определяется распределение плотностей тока на конструкции. Строится коррозионная диаграмма для пары железо — цинк. По плотности тока определяется величина омического падения потенциала для участков железа, отстоящих на различном расстоянии от протектора, зная которое, можно рассчитать поляризационное сопротивление и каждый вид контроля процесса коррозии<sup>(2)</sup>.

На рис. 1 показано распределение электродных потенциалов и плотностей тока в различных электролитах на поверхности железной конструкции, частично покрытой цинком.

С введением в электролит замедлителей коррозии сближаются потенциалы между протектором и защищаемым катодом; кривые распределения потенциалов и плотностей тока становятся более пологими. В смеси таких замедлителей, как сернокислый цинк и азотнокислый кальций, потенциал железа приближается к потенциалу цинка. Из поляризационных кривых следует, что новое распределение потен-

циалов и плотностей тока не связано исключительно с увеличением электропроводности раствора, а объясняется в значительной мере резким увеличением катодного поляризационного сопротивления.

Рассматриваемые здесь замедлители относятся к классу катодных, сильно тормозящих реакцию восстановления кислорода на железе. Сильная катодная поляризация железа приближает его потенциал к потенциалу цинка, не подвергающегося в данных электролитах заметной анодной поляризации. Аналогичное торможение катодного процесса вызывает и бихромат калия.

Защитный эффект протектора определяется обычно плотностью тока на защищаемом катоде. Чем она выше, тем надежнее защита.

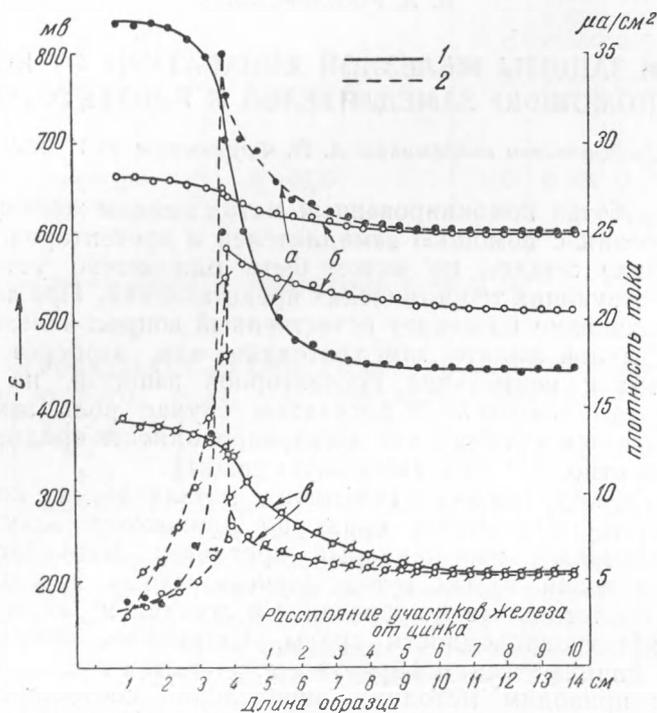


Рис. 1. Распределение потенциалов и плотностей тока на железной конструкции, частично покрытой цинком. Состав исходной воды:  $\text{NaCl}$  30 мг/л +  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  70 мг/л; а — исходная вода, б — исходная вода + 5 г/л  $\text{ZnSO}_4$  + 1 г/л  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ , в — исходная вода + 1 г/л  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ . 1 — потенциал, 2 — плотность тока

Кривые распределения плотностей тока показывают, что в исходной воде плотность тока на железе больше, чем во всех других электролитах — 25—30  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ . Несколько меньшие значения по сравнению с исходной водой устанавливаются на железе в растворах, содержащих сернокислый цинк и азотнокислый кальций, и совершенно незначительные — в электролитах, содержащих бихромат калия (5—7  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ).

Несмотря на то, что плотность тока на защищаемом железном катоде в исходной воде выше, чем в электролитах, содержащих замедлители коррозии, железо в исходной воде цинковым протектором от коррозии не защищается. Оно легко защищается в присутствии замедлителей значительно меньшими плотностями тока. Следовательно, мы встречаемся не с обычной протекторной защитой: в ней принимают участие и замедлители коррозии.

На рис. 2 графически изображены результаты расчетов каждого вида контроля коррозионного процесса для различных участков железной конструкции.

Расчетные данные показывают, что в присутствии замедлителей коррозии резко возрастает доля катодного контроля, причем легко заметить, что этот рост не столько связан с уменьшением омического падения потенциала, сколько с возрастанием катодного поляризационного сопротивления. Работа железной конструкции, частично покрытой цинком, контролируется в присутствии замедлителей коррозии на 75—80% кинетикой катодного процесса. В исходной воде доля катодного контроля составляет 40—60%. Увеличение доли катодного контроля указывает на то, что железо в качестве катода работает при наличии замедлителей в растворе менее эффективно, чем в исходной воде.

Увеличение катодного поляризационного сопротивления в сильной степени облегчает явление протекторной защиты. Известно, что чем менее эффективно работает защищаемый катод, тем легче его защитить протектором. Если еще учесть, что замедлители коррозии подавляют работу собственных микропар на железе, то благоприятное влияние замедлителей, облегчающих протекторную защиту, становится еще более очевидным. Таким образом, мы приходим к выводу, что при комбинированном методе защиты железа от коррозии защита достигается благодаря действию как протекторов, так и замедлителей.

Особо необходимо остановиться на роли омического сопротивления. Из рис. 2 видно, что катодный контроль по мере удаления участков железа от протектора падает, устанавливаясь на некотором расстоянии на постоянном уровне. Анодный контроль с расстоянием меняется незначительно. Доля омического контроля увеличивается не пропорционально расстоянию; после резкого увеличения на участке ~5 см омический контроль стремится к некоторому постоянному значению.

Анализ работы пространственно-разделенных моделей приводит к выводу о сильном влиянии омического сопротивления. Омический контроль оказывается в прямой зависимости от расстояния между электродами. На основании этого в литературе приписывается обычно большое значение омическому сопротивлению как фактору коррозии в макросистемах.

Анализ работы плоских моделей указывает, однако, на значительно меньшую роль омического сопротивления и в коррозии макросистем. Омический контроль на плоской модели всегда ниже, чем на пространственно-разделенной, не так быстро увеличивается с расстоянием и для дальних участков катода устанавливается на постоянном уровне. Следовательно, в реальных конструкциях, которые по своему электро-

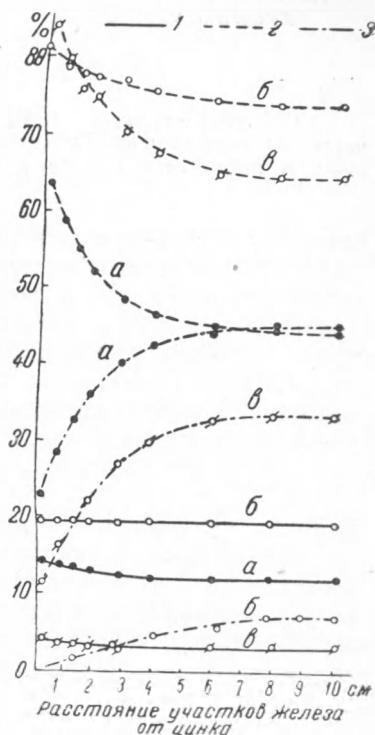


Рис. 2. Относительная доля различных видов контроля коррозионного процесса на железной конструкции, частично покрытой цинком. Состав исходной воды: NaCl 30 мг/л + Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 70 мг/л. 1 — анодный контроль, 2 — катодный контроль, 3 — омический контроль. а — исходная вода, б — исходная вода + 5 г/л ZnSO<sub>4</sub> + 1 г/л Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, в — исходная вода + 1 г/л K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.

химическому поведению гораздо ближе к плоским моделям, нежели к пространственно-разделенным, дальность действия протектора или положительного контакта будет значительно выше тех значений, которые мы обыкновенно получаем на основе анализа работы пространственно-разделенной модели. Учет влияния омического сопротивления на коррозию методом суммирования прямой омического падения потенциала с одной из кривых поляризации дает для таких систем повышенные значения для омического контроля.

Отдел коррозии металлов  
Институт физической химии  
Академии наук СССР

Поступило  
16 III 1951

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Г. В. Акимов и А. И. Голубев, Исследование в области электрохимического и коррозионного поведения металлов и сплавов, 258, 1950. <sup>2</sup> Н. Д. Томашов и М. А. Тимонова, ЖФХ, 23, № 2, 221 (1948).