

О СОВМЕСТНОМ ЗАЩИТНОМ ДЕЙСТВИИ НА ЖЕЛЕЗО КАТОДНОГО ТОКА И СЕРУСОДЕРЖАЩИХ ДОБАВОК В АЗОТНОЙ КИСЛОТЕ

Как известно [1], защита металлов в кислых средах совместно с катодной поляризацией и анионными добавками в случае их физической адсорбции неэффективна. Иная картина должна наблюдаться при хемосорбции анионов. Данная работа ставит своей целью выяснение зависимости скорости коррозии железа от катодной плотности тока в чистой 1 н HNO_3 и в присутствии серусодержащих добавок.

Исследование проводилось с железом Армко в 1 н HNO_3 , приготовленной из концентрированной HNO_3 марки "х.ч." Образцы представляли собой круглые пластинки, к которым припаивался медный проводник. Боковая поверхность, одна из сторон пластин, а также медный проводник покрывались многослойно бакелитовым лаком. Рабочая поверхность образцов всегда была постоянной - $3,14 \text{ см}^2$.

В шесть ячеек (стаканчиков) наливалось по 50 мл исследуемого раствора. Затем шесть предварительно взвешенных образцов закреплялись в крышу, единую для всех ячеек и последовательно подключались к поляризующей цепи (использовалась потенциостатическая установка с электронно-механическим регулирующим устройством при выключенном ЭПД; ток поддерживался вручную). Образцы обрабатывались по общепринятой методике [2], взвешивались на аналитических весах до и после опыта. По изменению массы рассчитывалась скорость коррозии. Относительная ошибка опытов не превышала 10%. Поляризационные кривые снимались на указанной выше потенциостатической установке в U-образной ячейке с электродами цилиндрической формы. Рабочей поверхностью служило основание электрода площадью $0,5 \text{ см}^2$.

Как показывают результаты эксперимента, скорость коррозии железа Армко в 1 н растворе азотной кислоты в условиях совместного действия тиомочевины, роданид-ионов или их смеси и катодного тока значительно снижается (табл. 1).

Однако подобный эффект наблюдается в том случае, если вместе с опусканием электрода в электролит включается катодный ток плотностью не ниже $1 \cdot 10^{-1}$ А/см² и затем в течение 15 - 30 с он снижается до заданного значения. Указанная плотность тока отвечает предельному катодному току ($i_{\text{ПК}}$) в чистой 1 н HNO₃ (рис. 1, кр.1).

Табл. 1. Катодная защита железа в 1 н HNO₃ при введении серусодержащих ингибиторов

Добавка	Концентрация, моль/л	$Z_{\text{инг}}$	Действие катодной защиты без ингибитора		$Z_{\text{инг}} + Z_{\text{к.э}}$	$Z_{\text{комб}}$	$Z_{\text{комб}}$
			плотность тока, А/см ²	$Z_{\text{к.э}}$			
CS(NH ₂) ₂	1,0	14,9	$1 \cdot 10^{-3}$	0	14,9	99,8	6,7
	0,5	14,5	$5 \cdot 10^{-4}$	0	14,5	11,8	0,8
KSCN	0,5	5,0	$1 \cdot 10^{-3}$	0	5,0	99,5	20,0
		5,0	$1 \cdot 10^{-4}$	0	5,0	99,5	20,1
	x	99,5	$1 \cdot 10^{-3}$	0	99,5	99,9	1,0

Примечание. $Z_{\text{инг}}$ - степень защиты, достигаемая при использовании ингибитора; $Z_{\text{к.э}}$ - степень защиты, обеспечиваемая при наложении катодного тока; $Z_{\text{комб}}$ - степень защиты, наблюдаемая при комбинировании двух методов защиты; x - после кратковременного (5 - 10 с) действия катодного тока плотностью $i_{\text{ПК}}$.

Уменьшение плотности катодного тока до $5 \cdot 10^{-4}$ А/см² при поляризации железного электрода в 1 н HNO₃, содержащей 1 ммоль/л CS(NH₂)₂, приводит к уменьшению эффекта комбинированной защиты по сравнению с суммарным защитным действием тиомочевины и катодного тока. В 1 н HNO₃, содер-

жашей 0,5 ммоль/л роданид-ионов, уменьшение плотности катодного тока даже до $1 \cdot 10^{-4}$ А/см² не вызывает существенно-го изменения степени комбинированной защиты железа.

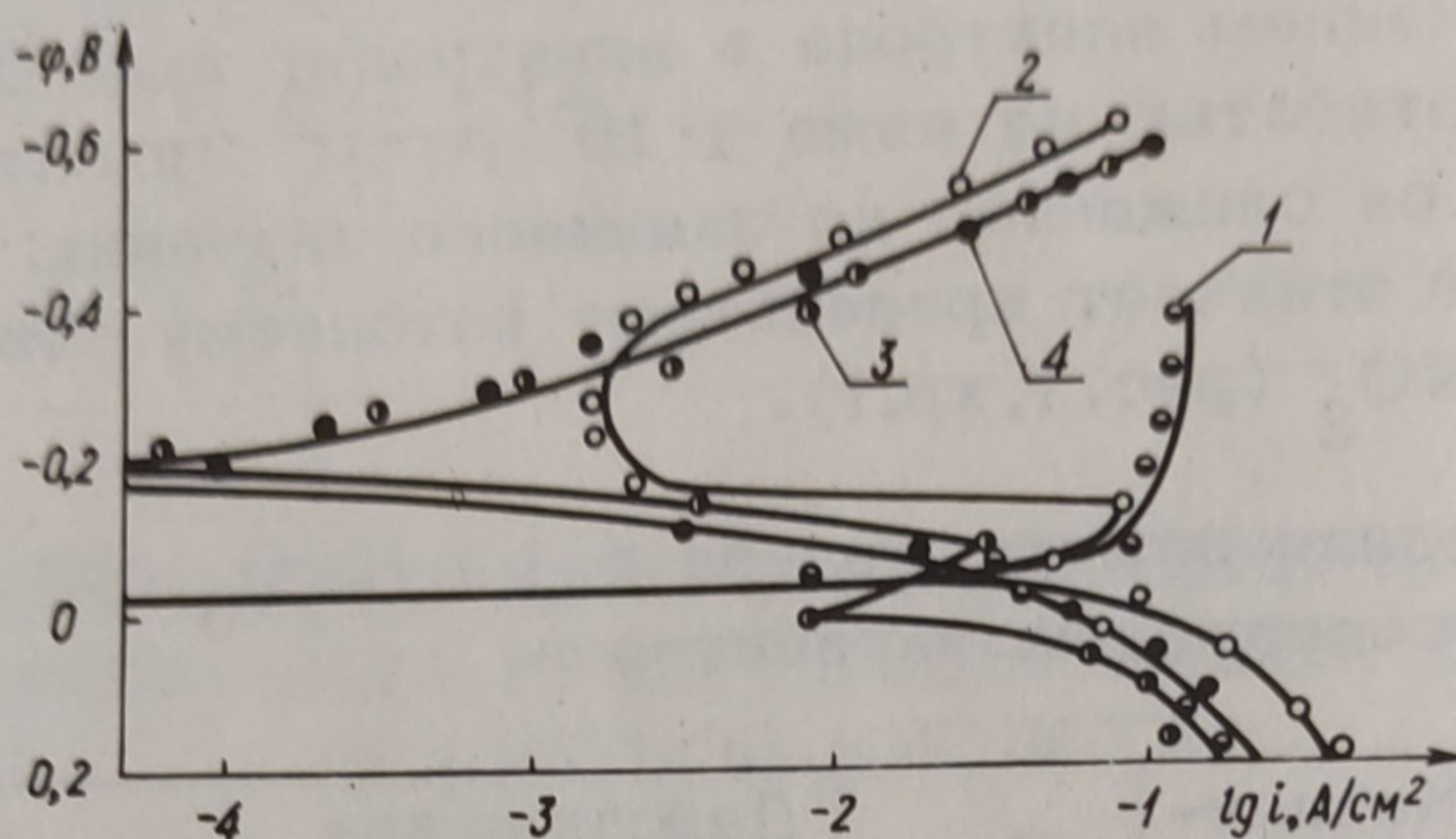


Рис. 1. Кривые катодной и анодной поляризации железа: в 1 н HNO₃ без добавки (1); с добавками: 1 ммоль/л CS(NH₂)₂ (2); 0,5 KSCN (3); 1CS(NH₂)₂ + 0,5 ммоль/л KSCN (4).

Из данных табл. 1 видно, что действие катодной защиты без ингибитора в 1 н HNO₃ при заданных плотностях поляризующего тока не наблюдается. Это подтверждают и результаты экспериментов, представленные в табл. 2, и ход катодной кривой (рис. 1, кр. 1).

В этом же растворе, но с добавкой тиомочевины или роданид-ионов скорость коррозии железа резко снижается лишь по достижении определенного значения плотности поляризующего тока ($1 \cdot 10^{-3}$ и $5 \cdot 10^{-4}$ А/см²). В условиях саморастворения железа в 1 н HNO₃ роданид-ионы и тиомочевины в указанных концентрациях не влияют на скорость коррозии. В то же время катодные кривые 2 и 3 (см. рис. 1) свидетельствуют о значительном торможении катодного процесса, а их наклон ($b_k = 0,126$) указывает на водородную деполяризацию.

Как известно, при растворении электроотрицательных металлов в HNO₃ относительно низких концентраций (< 20%) разрядка ионов OH₃⁺ происходит лишь в начальный момент. Затем по мере накопления HNO₂, образующейся в результате реакции

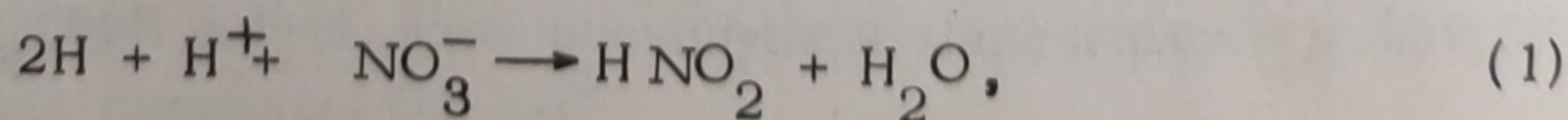
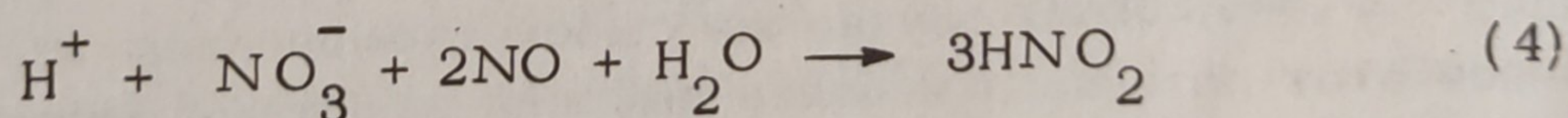
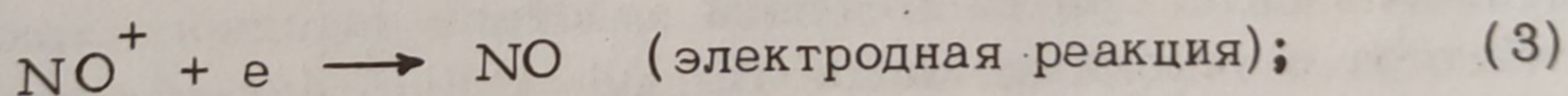
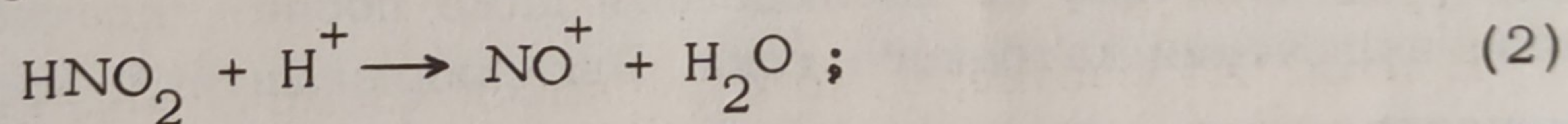


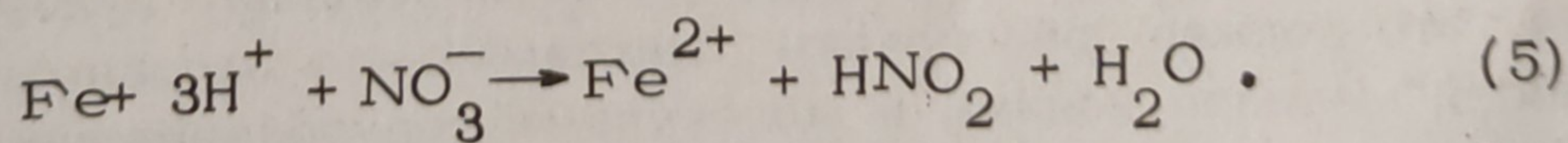
Табл. 2. Скорость коррозии железа в 1 н HNO₃ и с добавкой серосодержащих веществ при катодной поляризации

Плотность внешнего тока, А/см ²	Скорость коррозии, г/м ² ·ч			
	без добавки	с добавкой, ммоль/л		
		1,0 CS(NH ₂) ₂	0,5 KSCN	1,0 CS(NH ₂) ₂ + 0,5 KSCN
0	1160	1000	1100	2,0
1·10 ⁻⁵	1100	930	9,5	1,4
5·10 ⁻⁵	1080	980	6,0	1,5
1·10 ⁻⁴	1000	950	5,0	1,3
5·10 ⁻⁴	1100	1000	0,6	0
1·10 ⁻³	1140	0,6	0,6	0
1·10 ⁻²	1140	3,0	2,0	0,80

в катодном процессе происходит преимущественно восстановление HNO₃ по следующему механизму:



или суммарно, в случае растворения железа:



Ионы Fe²⁺ с избытком NO образуют комплекс [Fe(NO)]²⁺.

Исследования Г.Шмида [5] показали, что возможной причиной наблюдаемых предельных токов является торможение либо реакции (2), либо десорбции образующейся NO, а в случае растворения железа – комплексного иона [Fe(NO)]²⁺. Следовательно, независимость скорости коррозии от плотности ка-

тодного тока (см. табл. 1, 2 и рис. 1, кр. 1) обусловлена тем, что коррозионный процесс протекает в диффузионной области.

Как было показано в работе [2], роданид-ионы и тиомочевина тормозят коррозию железа в 1 н HNO_3 лишь по достижении определенной концентрации добавок. Последнюю мы назвали критической — $C_{кр}$. Только при концентрациях серусодержащих добавок, больших или равных $C_{кр}$, вследствие хемосорбции их поверхностью металла может, по-видимому, произойти перестройка двойного электрического слоя с приобретением отрицательного поверхностного заряда. В результате концентрации ионов NO_3^- в приэлектродном слое заметно понизятся и преобладающей в катодном процессе станет реакция разрядки ионов OH_3^+ . Факт выделения водорода при растворении железа в растворах HNO_3 с добавкой серусодержащих веществ обсуждался в работе [3]. Кратковременное включение катодного тока плотностью, большей или равной $i_{пк}$, приводит к резкому увеличению доли водородной деполяризации и снижению скорости коррозии. В этих условиях SCN^- -ионы успевают хемосорбироваться и вызвать указанную перестройку двойного электрического слоя при концентрациях несколько ниже $C_{кр}$. Такой факт имеет место в случае добавки 0,5 ммоль/л KSCN .

Если же концентрация серусодержащей добавки заметно ниже $C_{кр}$ (как в случае добавки 1 ммоль/л тиомочевины), то защитное действие не наблюдается даже после кратковременного включения катодного тока. Высокий защитный эффект отмечается лишь при совместном действии катодного тока и ингибитора в условиях, когда $i_{пк} \geq 1 \cdot 10^{-3} \text{ А/см}^2$, что отвечает $\varphi = -0,25 \text{ В}$. В случае же смеси тиомочевины и роданид-ионов этот потенциал и более высокий защитный эффект наблюдаются при меньшей плотности поляризующего тока. Возможно, данный потенциал близок или равен потенциалу нулевого заряда, что должно обеспечить максимальное заполнение поверхности металла ионами и молекулами серусодержащих веществ. Последнее согласуется с результатами измерения емкости железного электрода [4].

В ы в о д

Таким образом, в чистой 1 н HNO_3 катодная поляризация железного электрода током, меньшим или равным 10^{-2} А/см^2 , практически не влияет на скорость коррозии. В присутствии же

тиомочевины, роданид-ионов и особенно их смеси степень комбинированной защиты значительно превышает суммарную защиту отдельно ингибиторами и катодной поляризацией.

Л и т е р а т у р а

1. Григорьев В.П. Комбинированная защита железа от кислотной коррозии при повышенных температурах. - "Тр. Новочеркасск. политехн. ин-та", 1958, 47/61, с.259-271;
2. Эзау Я.Я., Парфенов Г.С. О пассивирующем действии роданид-ионов на железо в растворах азотной кислоты. - "Уч.зап. Омского Гос. пед. ин-та им. А.М. Горького", вып. 26, с. 182-191.
3. Парфенов Г.С., Эзау Я.Я., Абросимова Г.П. О влиянии смесей серусодержащих веществ с хлоридом олова на наводороживание железа и углеродистой стали в растворах азотной кислоты. - ФХММ, 1968, 4, №3, с.352-356.
4. Эзау Я.Я. Исследование адсорбции серусодержащих веществ путем измерения емкости железного электрода в индифферентном растворе. - В сб.: Химия и химическая технология, вып. 10. Минск, 1976, с. 79-84.
5. Schmid G., Krichel G. Die omtokatalytische Natur der kathodischen Reduktion von salpetersaure zu salpetriger saure. - "Ber. Bunsengesellschaft", 1964, 68, N 7, s. 677-688.

4221