

鋼鉄在海水中阴极保护时鈣鎂 覆盖层的保护作用*

戴鍾道 季明堂 顧錦城

(中国科学院海洋研究所)

在自然环境(海水、淡水、土壤)中采用保护器或直流电源保护金属结构物时,在金属表面上常常会形成一层主要由氢氧化鎂和碳酸鈣等(有时有硅酸盐)组成的白色覆盖膜。这层覆盖膜具有相当好的防蚀作用^[10,11,13,16-18]。国外许多作者对于它的形成动力学和保护作用^[6,10,11,13,16-18],稳固性^[8],化学组成和结构^[15],以及如何评价它的保护作用^[19]等方面进行了研究。据报导,由于膜的存在可以大大地减小保护电流,仅需原来的十分之一;或者可以有一半时间切断外电源(间歇地切断外电源,在切断外电源期间借这层白色的鈣鎂覆盖膜而起保护作用)^[3,5,9,10]。我们的工作也得到了同样的结果。

因此,密切结合实际情况,研究含有鈣鎂的覆盖膜的保护效果,并阐明它的保护机理,不仅在理论上有意义,而且在生产实践上也颇有价值。

国外的许多有关作者,普遍地认为阴极保护时所生成的鈣鎂覆盖膜之所以能起保护作用,乃系它机械性地将金属和介质隔离开来,缩小了金属的裸露面积,从而减少了阴极保护所需的电流^[1-3,14,20]。但是我们认为:这种观点不能解释所有事实,而 Красноярский 则认为膜有保护后效(защитное последствие),其原因系阴极极化^[7],这仍沒有道出根本原因。

本文就鈣鎂覆盖膜的成分及其保护机制、效果以及对钢样品的极化性能的影响等进行了研究,此外,也研究了金属的表面状态以及海水流速对膜的形成影响。

一、鋼样品表面状态、膜的成分、介质条件等与极化和保护作用的关系

1. 实验步骤

试验样品为 16Mn 低合金钢¹⁾,按照实验要求做成三种规格(见下面)。联络导线处均用聚乙烯封严,样品表面均用金刚砂纸磨光(肉眼看不见擦伤痕迹)。

(1) 电流保护:所用样品为长方形(2 × 7 × 0.3 厘米),分别放在 1,000 毫升静止的天然海水及 3% NaCl 溶液中用恒电流作阴极保护。每三天换海水一次。实验完毕试样经酸洗干燥后称重,与试验前的重量相比求得失重。由被保护样品的失重与对照样品的失重求得保护度。其酸洗步骤为:在 20% HCl 和 1% 六次甲基四胺配成的酸洗液中用竹

* 中国科学院海洋研究所调查研究报告第 313 号;本文曾于 1964 年在全国第三次腐蚀和防护会议上宣读过,会后又作了补充和修改,并承中国科学院应用化学研究所华保定先生审阅全文,提出宝贵意见并对部分文字作了修改,本所纪明侯先生对本工作也给予很大的关怀和帮助,范守安同志参加了部分实验工作,作者等均此致深切谢意。

1) 本样品系北京钢铁研究院供给,谨此致谢。

刀擦洗 3 分钟,再在 5% Na_2CO_3 溶液中中和,然后用水洗净,再用 20% NaNO_2 钝化两分钟,再用蒸馏水洗净,干燥 24 小时后称重。对照样品与试样并行酸洗,用以校正误差。

(2) 间歇保护: 样品为圆柱形(直径 0.46 厘米,长 7.0 厘米),在静止的或搅动的 1,000 毫升天然海水中先通以 $40\mu\text{a}/\text{cm}^2$ 的阴极电流三天,待样品表面沉积上一层白色均匀的钙镁覆盖层,然后换上新鲜海水,改用小电流保护或用间歇电流(周期为 24 小时)保护。其酸洗步骤和保护度的求法与“电流保护”中的步骤和方法相同。

(3) 膜对极化性能的影响的研究: 样品面积 5cm^2 (双面),分别在天然海水或不同成分的人造海水中以不同的电流密度(其余条件同间歇保护的沉积条件)沉积上钙镁沉积膜后测量(顺测法)阴极极化曲线。电位每隔十分钟不超过 2mv 时取值。二次极化曲线各相应点之电位值相差不超过 10mv 时取平均值。

以上所有实验均恒温为 25°C , 辅助电极为铂电极,参比电极为饱和甘汞电极(作图时均换算成标准氢电极)。电位差计为 UJ1 型。

人造海水按照 Brujwicz 配方配制^[4]。并根据实验需要将其有关成分钙镁变动如下:

- a. 钙镁全有 (pH = 7.7);
- b. 有镁无钙 (pH = 7.8);
- c. 有钙无镁 (pH = 8.0);
- d. 钙镁全无 (pH = 7.8)。

所缺成分以当量之 NaCl 代替之,其余成分不变。

II. 实验结果

由表 1 可以看到,在天然海水中当电流密度达 $25\mu\text{a}/\text{cm}^2$ 时,即已达到完全保护,而在 3% NaCl 溶液中则要 $35\mu\text{a}/\text{cm}^2$ 以上才能达到同样程度的保护。这是由于在海水中的样

表 1 16Mn 鋼样在海水及 3%NaCl 溶液中的阴极保护

保护电流密度 $\mu\text{a}/\text{cm}^2$	介质	腐蚀速度 $\text{g}/\text{天}\cdot\text{m}^2$	保护程度 %	电位变化(相对于氢电极)				备 注
				12小时	24小时	48小时	72小时	
0	海水	1.6710	0	-0.5178	-0.5193	-0.5233	-0.5201	表面有黄锈 表面有严重锈蚀
	NaCl 3%	3.2470	0	-0.4896	-0.4914	-0.4920	-0.4908	
10	海水	2.2860	29.61	-0.4737	-0.4695	-0.4524	-0.4557	局部有锈
	NaCl 3%	2.2856	82.92	-0.5783	-0.5597	-0.5805	-0.6060	
15	海水	1.7285	46.78	-0.4728	-0.4689	-0.4571	-0.4614	淡黄锈,不完整之薄膜 锈集中在边缘
	NaCl 3%	0.0956	94.30	-0.6096	-0.6212	-0.6618	-0.6909	
20	海水	1.0730	67.17	-0.4628	-0.4657	-0.4558	-0.4579	表面有不完整之灰白膜,微黄锈迹 边缘有锈
	NaCl 3%	0	100	-0.6390	-0.6390	-0.7189	-0.7518	
25	海水	0.5503	83.13	-0.5999	-0.6262	-0.5715	-0.4721	表面有完整之灰白膜,有白点 边缘絮状浓锈
	NaCl 3%	0	100	-0.6377	-0.6319	-0.5350	-0.4712	
30	海水	0.4044	87.56	-0.6377	-0.6319	-0.5350	-0.4712	表面有灰色坚硬之膜,无锈 表面呈紫黑色
	NaCl 3%	0.1235	92.63	-0.6903	-0.6882	-0.7340	-0.7646	
35	海水	0	100	-0.7496	-0.7262	-0.6893	-0.6863	表面有灰白色膜,无锈 失去原来光泽,有暗棕色斑点
	NaCl 3%	0	100	-0.7234	-0.7364	-0.7445	-0.7256	
40	海水	0	100	-0.7234	-0.7364	-0.7445	-0.7256	光亮无锈

品,表面会很快形成钙镁覆盖层,因此,所需保护电流较小。

如果在样品表面上预先用较大的电流生成一层钙镁膜以后再改用小电流保护,则达到上述同样程度的保护所需的电流密度仅为 $3.5\mu\text{a}/\text{cm}^2$ (表 2),仅为 3%NaCl 溶液中的十分之一。如果每通 24 小时电流便切断电流 24 小时(此时纯粹由钙镁膜起保护作用),则所需的保护电流密度也仅为 $15\text{--}20\mu\text{a}/\text{cm}^2$ 。这些结果除最小保护电流密度的数值以外,与文献所述大致相近^[3,5,9,19](但文献中仅有文字叙述,缺乏系统数据)。钙镁覆盖膜确实具有很好的保护效果。

表 2 16Mn 钢样在海水中生成钙镁覆盖膜以后之阴极保护情况

保护方法	保护电流密度 ($\mu\text{a}/\text{cm}^2$)	腐蚀速度 (克/24小时)	保护程度 (%)	电位变化(V)(相对于氢电极)								备注	
				第 1 天	第 2 天	第 3 天	第 4 天	第 5 天	第 6 天	第 7 天	第 8 天		
间歇电流保护 (周期为 24 小时)	10.0	0.2904	90.5	(断电)	(加电)	(断电)	(加电)	(断电)	(加电)	(断电)	(加电)		
	15.0	0.0675	97.8	-0.4606	-0.7593	-0.4290	-0.8162	-0.4525	-0.8666				
	20.0	0.0157	~100	-0.4383	-0.8632	-0.5001	-0.9094	-0.5204	-0.8502	-0.5098			未见锈迹可能为误差
连续小电流保护	2.5	1.8504	39.6	第 1 小时	第 5 小时	第 10 小时	第 24 小时	第 48 小时	第 72 小时	第 96 小时	第 120 小时		
				-0.3909		-0.4567	-0.4586	-0.4670	-0.5023				
	3.5	0	100				-0.6803	-0.7125	-0.7244				
	5.0	0.0701	97.7			-0.6587	-0.7937		-0.7301	-0.8389			未见锈迹可能为误差
10.0	0.0351	~100				-0.6514	-0.7810	-0.8081	-0.8730			未见锈迹可能为误差	
对照	0	3.0670	0				-0.5253	-0.5211					

根据光谱分析,天然海水阴极沉积物的主要成分是钙和镁,其他还有少量的铝,微量的钛、硅、硼等。为了研究主要成分镁和钙沉积后对钢样的极化作用的影响,我们还配制了人造海水,对沉积物进行极化测量。

天然海水及人造全海水沉积物的阴极极化曲线,除静止电位外,几乎完全重合(图 2)。而与测得的单独成分的钙膜或镁膜的极化曲线则相差很大。以达到极化电位 -0.6V 为标准,天然海水及人造全海水所成之膜均需 $3\mu\text{a}/\text{cm}^2$,平均极化效率为 $0.2\text{V}/\mu\text{a}\cdot\text{cm}^2$;只含钙的膜则需要 $26.5\mu\text{a}/\text{cm}^2$,平均极化效率为 $0.023\text{V}/\mu\text{a}\cdot\text{cm}^2$;只含镁的膜需要 $15\mu\text{a}/\text{cm}^2$,平均极化效率为 $0.04\text{V}/\mu\text{a}\cdot\text{cm}^2$;空白对照需 $30\mu\text{a}/\text{cm}^2$,平均极化效率为 $0.02\text{V}/\mu\text{a}\cdot\text{cm}^2$ 。钙镁混合膜较单成分的镁膜或钙膜极化效率增加了 5—8.8 倍。

成膜时的电流密度对膜的极化性能有很大的影响,成膜电流为 $46.6\mu\text{a}/\text{cm}^2$ 者显然较 $40\mu\text{a}/\text{cm}^2$ 者的极化性能高(图 3)。

带有较坚硬锈壳的样品成膜情况比较困难(图 4)。在静止海水中的沉积电流密度必须提高至 $70\mu\text{a}/\text{cm}^2$ 以上时才能形成比较完整的钙镁覆盖膜。

介质的搅动情况对覆盖膜的形成也发生很大的影响。如果将电流密度恒定在 $46.6\mu\text{a}/\text{cm}^2$,当将搅棒的转速换算为切线速度(假定相当于液体流速)为 80—90 米/小时的时候,覆盖膜的形成情况非常良好,甚至比在静止海水中更好,极化到 -0.6V 的极化电流密度只

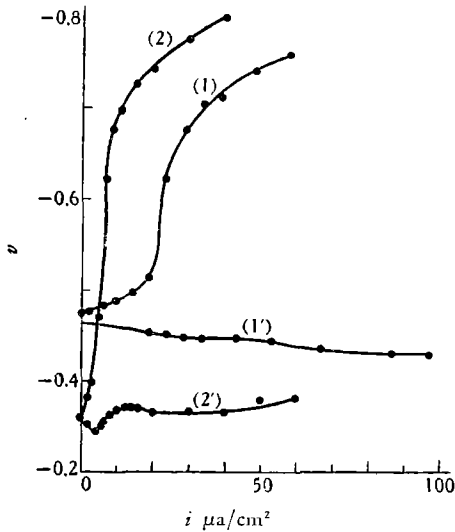


图1 钙镁膜对极化性能的影响

1. 没有钙镁膜的钢样品的阴极极化曲线;
- 1'. 没有钙镁膜的钢样品的阳极极化曲线;
2. 有钙镁膜的钢样品的阴极极化曲线;
- 2'. 有钙镁膜的钢样品的阳极极化曲线。

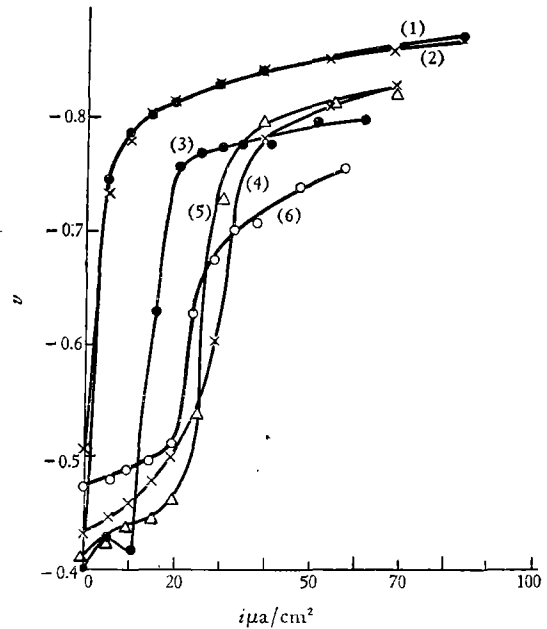


图2 16Mn 钢样在不同介质中成膜后之阴极极化曲线(成膜电流 $40\mu\text{A}/\text{cm}^2$, 成膜时间三天)成膜介质

1. 天然海水(●); 2. 人工海水钙镁全有(×);
3. 人工海水有镁缺钙(●); 4. 人工海水钙镁全缺(×);
5. 人工海水有钙缺镁(△); 6. 天然海水未成膜(对照)(○)。

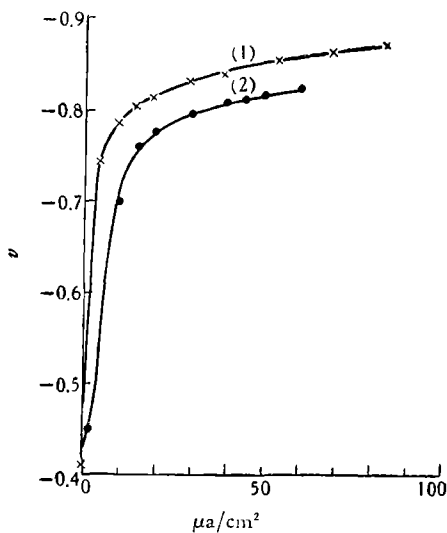


图3 用不同的成膜电流密度成膜后的阴极极化曲线(介质: 天然海水)

1. 成膜电流密度 $46.6\mu\text{A}/\text{cm}^2$, 3天;
2. 成膜电流密度 $40.0\mu\text{A}/\text{cm}^2$, 3天。

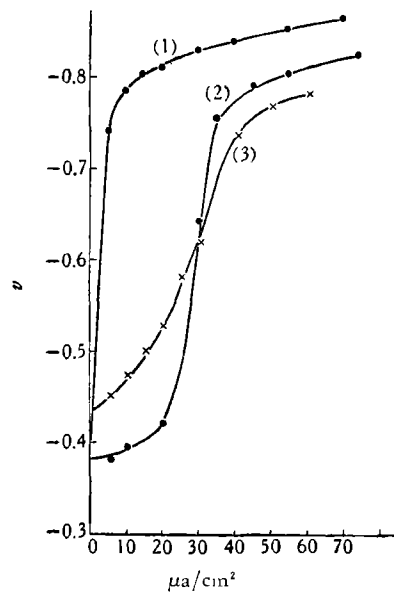


图4 不同表面状态成膜(条件同图2)后的阴极极化曲线(介质: 天然海水)

1. 表面光亮的16Mn 钢样成膜后之阴极极化曲线;
2. 表面带锈的16Mn 钢样成膜后之阴极极化曲线;
3. 表面带锈的16Mn 钢样未成膜之阴极极化曲线。

需 $2.5\mu\text{a}/\text{cm}^2$; 而在静止海水中所成之膜则需要 $3.0\mu\text{a}/\text{cm}^2$ 。这是因为缓慢的搅动, 改善了钙镁等离子的扩散条件。但是在搅动相当于流速 470—520 米/小时的时候, 同样的电流密度就不能形成很好的覆盖膜, 而且样品很快便锈了。这是因为样品周围的 pH 值由于搅动而不能很快升高, 同时加速了氧的去极化作用。但是, 如果将电流密度升高至 $70\mu\text{a}/\text{cm}^2$ 以上, 则又能形成良好的膜。

表 3 钢样在不同成分的介质中用恒电流密度($46.6\mu\text{a}/\text{cm}^2$)电沉积时电位随时间的变化

介 质	电位变化 V (相对于标准氢电极)			
	10小时	24小时	48小时	72小时
天然海水	-0.729	—	-0.863	-0.843
人造海水(全)	-0.759	-0.858	-0.859	—
缺钙的人造海水	-0.660	—	-0.782	-0.772
缺镁的人造海水	-0.760	-0.801	-0.858	-0.817
钙镁全缺的人造海水	-0.735	-0.730	-0.713	-0.709

二、钙镁覆盖膜的 OH^- 保护作用

I. 实验步骤

16Mn 圆柱形样品(直径 0.46cm, 长 7.0cm)在天然海水及人造海水(一升)中通以直流电($40\mu\text{a}/\text{cm}^2$, 3 天, 恒温 25°C)沉积上一层白色均匀的钙镁覆盖膜(厚约 0.1—0.3 毫米)以后, 沿轴线每隔 1 厘米距离用解剖刀挖一个小孔(直径 0.5—2mm 不等), 暴露出基金属, 然后再浸入新鲜海水中, 以观察腐蚀情况。

将样品用蒸馏水轻轻冲洗后, 取下上面的钙镁膜(同一份样品上锈与不锈地区的膜则分别取下并分别测定), 加入 5—10 毫升蒸馏水, 搅碎, 反复搅动, 半小时后测定上层清液的 pH 值。

II. 实验结果

在样品表面上的钙镁覆盖膜上挖孔的实验中, 8 次实验共 40 个孔中, 8 小时内只有 3 个孔出现蓝色或黄色锈迹, 样品的其余部分此时均未发生锈迹, 而且往后在较长时间内腐蚀只在原处发展, 其余的孔仍呈光亮的金属色。而刷过三遍清漆的对照样品在 10 次共 50 个孔中, 5 小时内出现蓝色或黄色锈迹的孔竟达 47 个之多。此外, 即使是钙镁膜, 使之成片剥去, 其面积占样品总面积 1/3 时, 在 2.5 小时内即已出现锈迹。因此, 单是用机械性隔离的观点是不能解释这一事实的。膜的保护后效的说法也很含糊, 没有阐明之所以会有保护后效的真正原因。

钙镁覆盖膜除具有机械性遮盖作用外, 还存在着其他性质的保护作用。

由于海水的电导性很好, 覆盖膜的地方及小孔处的电位没有显著差别(表 4)。但是有钙镁覆盖膜的样品其电位比覆盖着清漆

表 4 钢样表面覆盖膜处与小孔处的电位差别

覆盖膜类别	电位 V (相对于氢电极)	
	小孔处	有覆盖膜处
钙镁覆盖膜	(1) -0.478	-0.479
	(2) -0.487	-0.488
清 漆	-0.435	-0.436

膜的样品的电位稍负。

在进一步的实验中,我们发现膜的保护性能与成膜物质的浸出液的pH值有明显的关系(表5)。从表5中可以清楚地看到:镁膜比钙膜保护性能好,而天然海水及人造全海水所成之膜又比镁膜好。这一情况与上述不同成分的膜对极化性能的影响相一致。

膜的浸出液的pH值在10以上就有保护作用,钢样不出现蓝色或黄色锈迹;在9左右便无保护作用,样品表面积聚了大量黄色絮状锈蚀物。甚至在同一钢样上膜能维持pH值在10以上的地方不出现锈迹,在9左右的地方出现锈迹。天然海水与人造全海水所成的膜结构较紧密,能较长久地维持较高的pH值(10以上),故有保护作用;只含有镁的人造海水也有显著的保护作用,但稍差;而只含有钙的人造海水则不能维持较高的pH值(只在9左右),故没有保护作用。

pH值与铁的腐蚀之间的这种关系同某些著作上所述的结果相符合^[1,12]。

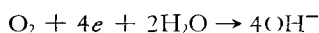
表5 钙镁覆盖膜的保护作用与pH值的关系

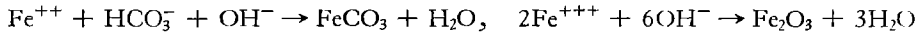
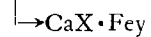
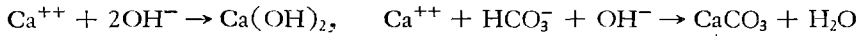
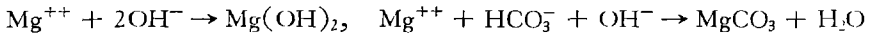
成膜介质	测定取样	pH值	挖孔腐蚀情况	注 解
天然海水	实验前海水本身	8.19	8次实验8小时内40个孔中只有3个孔出现黄锈,其余的孔仍呈光亮的金属色	断电后立即取膜测定
	实验后海水本身	8.13		
	膜的浸出液	10.20		
人造海水 (钙镁全有)	实验前海水本身	8.08	1次实验5个孔中8小时内未出现蓝锈或黄锈,仍呈光亮的金属色	断电后在天然海水中浸泡4天后取膜测定
	实验后海水本身 无锈处	—		
	膜的浸出液 有锈处	10.12 9.31		
人造海水 (只含镁)	实验前海水本身	8.24	4次实验20个孔中5小时内7个孔出现黄锈,其余的孔仍呈光亮的金属色	断电后在天然海水中浸泡5天后取膜测定
	实验后海水本身 无锈处	—		
	膜的浸出液 有锈处	10.12 9.16		
人造海水 (只含钙)	实验前海水本身	7.60	5小时内已大面积(达1/3以上)出现黄锈,膜无保护作用	断电后在天然海水中浸泡2天后取膜测定
	实验后海水本身	7.53		
	膜的浸出液	9.12		
蒸馏水	作对照测定	6.90		

为了进一步弄清这种膜维持pH的能力,主要是由于膜本身的解离作用,抑或是当阴极极化时所剩余在小孔中的过量的OH⁻,将上述之膜用5—10毫升蒸馏水充分洗涤三遍,或者在同样体积的蒸馏水(5毫升)中,加入不同分量的膜(膜的总重量在0.05—0.08克之间),发现对pH值没有显著影响,即不同成分的膜各自所维持的pH值几乎恒定:凡含有镁的膜的pH值恒定在10.2左右,而只含有钙的膜则恒定在9.1左右,这与文献所述它们各自开始沉积时的pH值相近^[3]。此外,原来虽然是钙镁混合膜,但在样品已经出现锈迹处的膜,其pH值亦恒定在9.1左右。

三、讨 论

1. 在通电时钢铁表面上一些可能的反应:



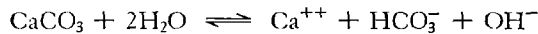
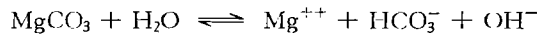


正是由于这些反应,使钢样表面覆盖上了一层沉积膜。

由图 1 可见上述钢铁表面上的阴极沉积物主要影响阴极过程及静止电位,在通电时正如文献所述它主要起着机械覆盖作用,阻碍了氧的扩散,缩小了阴极面积,因而极化效率增高,大大节约了保护电流(节约 9/10 的保护电流);对于阳极过程也稍有影响,由于膜的存在,阻碍了金属离子向外扩散。

钙镁混合膜较单成分的镁膜或钙膜极化效率高 5—8.8 倍,这可能是由于不同结构的沉淀交错在一起,组成了比单一结构的沉淀更紧密的形式(填充了彼此结构的空隙),因而极化效率便大大增加。

2. 但是,我们认为在断电时,这种钙镁覆盖膜除机械覆盖保护作用以外,还具有 OH⁻ 的保护作用。这种膜是多孔的,由于它的氢氧化物及碳酸盐在逐渐解离,在小孔中充满着 pH 值较高的溶液。



因此,即使在断电以后,这种覆盖膜由于本身的溶解,仍能释放出一些碱,使小孔内以及样品表面一薄层相对静止的溶液中维持着较高的 pH 值(接近于覆盖膜解离平衡时的 pH 值),甚至能在小孔处自动重新形成一薄层沉积物(实验中能够观察到这种现象,它可能是碳酸钙组成的),而使小孔内的金属得到保护。膜的自溶解首先自镁的氢氧化物开始,此时样品表面的 pH 值始终维持在 10 以上(当样品刚断电时,由于存在着过量的 OH⁻, pH 值应比解离平衡时的为高),对铁有保护作用。当全部或局部地区镁的氢氧化物溶解完以后,钙盐接着溶解,此时 pH 值降低至 9.1 左右,对铁没有保护作用,开始出现点蚀或较大面积的腐蚀。

3. Красноярский 认为钙镁覆盖膜有“保护后效”,但是这不能解释为什么在 NaCl 溶

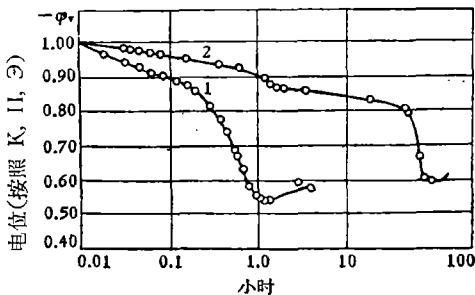


图 5 钢样在溶液中预先用电流密度 25μa/平方分米极化 48 小时,切断电流后电位随着时间的变化曲线: 1. 30 克/升 NaCl; 2. 3.74 克/升 MgSO₄, 2.76 克/升 MgCl₂ 和 1.5 克/升 CaCl₂(据 Красноярский)。

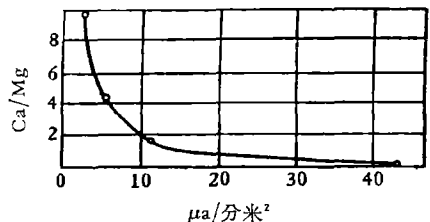


图 6 膜中钙与镁的相对关系随着电流密度的变化(据 Красноярский)

液中沒有形成钙镁覆盖膜的情况下仍然出现“保护后效”作用(图5)^[7]。我们认为,这是由于通电的结果,在电极周围产生一层 OH^- 浓度较高的碱化层,从而在断电后即使在沒有形成钙镁覆盖膜的情况下,在一定的时间内仍能维持保护作用。

同时,我们认为 Красноярский 关于钙镁覆盖膜的保护后效,其原因系阴极极化的说法只涉及了表现现象。更全面的解释应该是:由于在钙镁覆盖膜中含有较多的 OH^- (过剩的及解离的),因而使金属维持在较高的负电位。由于 OH^- 浓度随着时间逐渐流失降低,并且也由于氧渗过膜而到达金属表面,电位便随着逐渐变正,最后样品便失去保护作用。

4. 为了实用的目的,希望膜中镁的含量比较大。钙化合物与镁化合物的对比关系取决于电流密度,提高电流密度,镁化合物的相对含量就增加(图6)^[7]。

四、結 語

钢铁在海水中阴极保护时表面所形成的钙镁覆盖膜,具有显著的保护效果。能节省 9/10 的保护电流或缩短保护时间 1/2 以上。钙镁混合膜较单成分的钙膜或镁膜的结构更紧密,极化效率更高,而镁膜又比钙膜极化效率高。

国外许多作者认为,这种膜仅起机械覆盖保护作用;本文作者认为这种说法不全面,正确的解释应该是:在通电时,它主要起机械覆盖的保护作用,而在停电后它还具有 OH^- 的保护作用。当膜的 pH 值维持在 10 以上[相当于 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 解离平衡时的 pH 值],电位相应地维持在较负的数值,铁不锈蚀;当膜的 pH 值降低至 9 左右[相当于 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 解离平衡时的 pH 值],电位相应地变正,铁便出现锈蚀。膜的 OH^- 保护作用主要由 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的解离提供,钙膜沒有 OH^- 的保护作用。

金属的表面状态,海水流速,电流密度等因子对膜的沉积及保护作用具有很大的影响。

参 考 文 献

- [1] 托马晓夫, Н. Д., 1959. 金属腐蚀及其保护理论。华保定等译,中国工业出版社 1964 年出版,206—211 页。
- [2] 阿基莫夫, Г. В., 1945. 金属腐蚀理论及其研究方法。余柏年等译,科学出版社 1958 年出版,128—296 页。
- [3] 罗申费尔德, И. Л. 等合编,金属腐蚀及防护报告汇编。科学技术委员会机械组金属腐蚀及防护协调分组译。机械工业出版社 1959 年出版,124—131 页。
- [4] 斯费德鲁普等, 1946. 海洋。毛汉礼译,科学出版社,1958 年出版,卷 1,第 157 页。
- [5] Григорьев, В. П., 1961. Зависимость величин защитных таков от условий формирования известкового осадка. *Журнал Прикладной Химии*, **34**: 182—6.
- [6] Красноярский, В. В., 1958. Электрохимический метод защиты от морской коррозии и свойства “солевого” осадка. Сб. «Защита морских судов от коррозии». Изд. «Морской транспорт», М., 75—78.
- [7] Красноярский, В. В., 1961. Электрохимический метод защита металлов от коррозии. стр. 45—61.
- [8] Улановский, И. Б., 1956. Процессы образования и разрушения пленок при катодной защите стальных поверхностей в морской воде. *Журнал Прикладной Химии*, **29(7)**:1056—1062.
- [9] Фархадов, А. А., 1962. Катодная защита от коррозии стальных сооружений в морской воде, стр. 156—160.
- [10] Atkin, G. R., 1954. Soft water corrosion and calcium carbonate saturation. *S. African Ind. Chemist.* **8**:104—111.
- [11] Denison, I. A., 1952. Corrosion of galvanized steel in soils. *J. Research NBS*, **49**:299—306.
- [12] Dvoroczek, L. M., 1964. Effect of pH on anodic behavior of carbon steel in sodium chloride solutions containing ammonia. *Corrosion*, **10**:303—306.
- [13] Evans, U. R., 1937. *Metallic Corrosion Passivity and Protection*. Butler and Tanner, Ltd., London,

England, 720 pp.

- [14] Evans, U. R., 1960. The corrosion and oxidation of metals: scientific principles and practical applications 160—162, 165.
- [15] Humble, R. A., 1948. Cathodic protection of steel in sea water with Mg anodes. *Corrosion*, 4(7): 358—370.
- [16] Logan, K. H., 1933. The protection of pipes against soil action. *Trans. Electrochem. Soc.*, 64:137—149.
- [17] Pearson, J. M., 1948. Fundamentals of cathodic protection, p. 933 in Ullig, N. H., *Corrosion Handbook*. By John Wiley & Sons, Inc., New York, 1192 pp.
- [18] Speller, F. N., 1926. *Corrosion, Causes and Prevention*. McGraw-Hill Book Co. Inc., New York, 621 pp.
- [19] Schwerdtfeger, W. J. and R. J. Manuels, 1961. Coatings formed on steel by cathodic protection and their evaluation by polarization measurements. *J. Research Natl. Bur. Standards*, 65C: 171—181.
- [20] Uhlig, H. H., 1963. *Corrosion and Corrosion Control* 102—105.

ЗНАЧЕНИЕ ЗАЩИТЫ ПОКРЫВАЮЩЕЙ КАЛЦЕ-МАГНИЕВОЙ ПЛЁНКИ ПРИ КАТОДНОЙ ЗАЩИТЕ В МОРСКОЙ ВОДЕ

Дай Чжун-дао Цзн Мин-тан Гу Цзинь-чэн

(Институт Океанологии АН Китая)

Резюме

Покрывающая калце-магниева плёнка, образующаяся на поверхности стали при катодной защите в морской воде, имеет явно защитное свойство, за счёт которой можно экономить 9/10 защитного тока или сократить более 1/2 защитного срока. Строение смещенной калце-магниевои плёнки более плотное и эффективность поляризации её при включении тока также выше односоставной плёнки кальция или магния.

Калце-магниева плёнка имеет защитное значение механического покрытия, чего придерживаются многие авторы. А на наш взгляд, этого недостаточно, и точное толкование должно быть: она действует при включении тока как механическое покрытие; а при выключении плёнка имеет и защитное значение OH^- . Когда величина рН плёнки сохраняется выше 10 (соответственно величине рН в момент равновесия диссоциации $\text{Mg}(\text{OH})_2$), значение потенциала соответственно отрицательно, коррозия стали не наблюдается, и коррозия наблюдается в случае снижения рН примерно до 9 (соответственно рН в момент равновесия диссоциации $\text{Ca}(\text{OH})_2$), и тогда потенциал положительный. Защита OH^- для плёнки осуществляется главным образом диссоциацией $\text{Mg}(\text{OH})_2$, и плёнка кальция не имеет защитное значение OH^- .

Поверхностное положение металла, скорость течения морской воды, плотность тока и другие оказывают большое влияние на отложение плёнки и защитное свойство.