



На правах рукописи

Туголукова Елена Александровна

**ИНГИБИРОВАНИЕ АНОДНОГО РАСТВОРЕНИЯ СПЛАВОВ NiZn ,
НИКЕЛЯ И ЦИНКА
В СУЛЬФАТНЫХ И БОРАТНЫХ РАСТВОРАХ**

Специальность 02.00.05– электрохимия

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Ростов-на –Дону
2005

Работа выполнена в Ростовском государственном университете на кафедре
электрохимии

Научный руководитель:

доктор химических наук, профессор
Экилих Владимир Викторович

Официальный оппонент:

доктор химических наук, профессор
Кузнецов Юрий Игоревич
кандидат химических наук, доцент
Февралева Валентина Александровна

Ведущая организация:

Воронежский государственный университет

Защита состоится 10-го ноября 2005 г. в 14⁰⁰ часов на заседании
Диссертационного совета К 212.208.05 по химическим наукам при Ростовском
государственном университете по адресу: 344090 г. Ростов-на-Дону, ул. Зорге, 7,
Химический факультет, ауд. 217.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке РГУ по адресу:
г. Ростов-на-Дону, ул. Пушкинской, 148.

Автореферат разослан 23 сентября 2005 г.

Ученый секретарь

Диссертационного совета

доктор химических наук, профессор



Кузнецов В.В.

2006-4
16722

3 2185517

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ.

Актуальность темы. В электрохимии гомогенных интерметаллических фаз и твердых металлических растворов (сплавов) проблема анодного растворения (АР) является одной из наиболее значимых и интенсивно разрабатываемой в последние десятилетия рядом научных школ. Электрохимия интерметаллических фаз – это теоретическая база разработок многих технологических процессов получения скелетных катализаторов, анодов химических источников тока, электрохимической размерной обработки, электрорафинирования металлов. Кроме того, подавляющее число используемых в промышленности конструкционных материалов представляют собой сплавы. Повышение их стойкости представляет большой практический интерес.

Растворение сплавов является сложным электрохимическим процессом, включающим ряд последовательных и параллельных, обратимых и необратимых стадий, к которому не применим принцип независимого протекания электрохимических реакций, что усложняет проблему. Кинетика и механизм растворения компонентов сплава оказываются взаимосвязанными.

Регулирование суммарной скорости процесса и парциальных скоростей растворения компонентов может быть достигнуто путем введения в раствор поверхностно-активных веществ (ПАВ), действие которых специфично к природе раствора и характеру процесса. Следовательно, выяснение механизма торможения процессов и расширение ассортимента эффективных ингибиторов является актуальной научно-технической задачей.

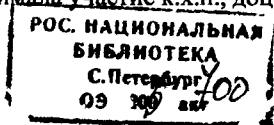
Диссертация является продолжением исследований, выполняемых на кафедре электрохимии Ростовского государственного университета в соответствии с координационным планом АН (№ гос. регистрации 80004926)*.

Цель работы состоит в выявлении закономерностей ингибирования и инициирования анодного растворения сплавов никель-цинк в широком интервале составов, а также для сравнения никеля и цинка в активном и пассивном состояниях.

При этом предполагалось решить следующие задачи:

1. Установить закономерности АР растворения сплавов NiZn в зависимости от их состава в сульфатном и боратном растворах, в условиях, когда один или оба компонента пассивируются, в сопоставлении с никелем и цинком.
2. Провести подбор ингибиторов и выяснить их влияние на отдельные последовательные стадии процесса растворения электроотрицательного компонента (А) в зависимости от состава сплавов, потенциала E , времени t , природы и концентрации добавок $C_{доб}$.
3. Сопоставить действие добавок на растворение чистых металлов и компонентов сплавов.
4. Определить возможность корреляционного анализа при оценке влияния природы добавок, $C_{доб}$, E и t на защитное действие в активном пассивном состоянии.

* В руководстве работы принимала участие к.х.н., доц. Бережная А.Г.



5. С использованием корреляционного анализа установить связь между эффективностью ингибиторов и их химической структурой, а также возможное ее изменение в зависимости от характера растворения и потенциала.
6. Сравнить между собой бинарные смеси, составленные из близких и различных по природе соединений при сходном и различном их влиянии на кинетику растворения.
7. Разработать принцип оценки взаимовлияния на характеристические потенциалы анодной кривой.

Научная новизна. В работе получены новые данные поведения сплавов никель-цинк различного фазового и химического состава, а также чистых никеля и цинка в сульфатном и боратном растворах, в которых они склонны к пассивации. Обнаружена экстремальная зависимость эффекта цинка, направленного на облегчение пассивации в сульфатном растворе, от состава сплава.

Установлена закономерность влияния ароматических альдегидов, перхлоратов замещенного пиридиния и хинолиния на кинетику и механизм АР, а также пассивацию, для чего детально проанализировано изменение во времени эффектов добавок с учетом стадийного растворения. Сопоставлено их действие на процесс АР и его отдельные стадии: перенос заряда, нестационарной и стационарной диффузии. Проанализирована связь между действием добавки на растворение и их сольватацией, оцененной константами гидрофобности. Изучено действие неорганических добавок и комбинированных смесей на активную и пассивную области растворения сплавов и чистых металлов. Разработан принцип оценки взаимовлияния компонентов смеси на характеристические потенциалы анодной кривой.

С использованием корреляционного анализа и спектральных характеристик растворов ингибиторов рассмотрены вопросы количественной связи "химическая структура добавок – защитный эффект". Выявлено влияние на величину защитного эффекта состава сплавов, E , τ , природы и $C_{доб}$.

Практическая значимость работы состоит в расширении представлений о кинетике и механизме стадийного растворения сплавов, в том числе в присутствии ПАВ, которые важны для понимания характера технологических и коррозионных процессов.

Количественная оценка влияния заместителей в органических молекулах и катионах с использованием корреляционных соотношений, связывающих логарифмы коэффициентов торможения рассматриваемой и стандартной реакционной серии между собой и с длинами волн наиболее длинноволновой полосы поглощения электродных спектров добавок, может служить основой для целенаправленного подбора ингибиторов АР и коррозии сплавов.

В результате проведенной работы найдены органические и неорганические соединения и их комбинации, инициирующие анодный процесс растворения или значительно повышающие устойчивость исследованных сплавов никель-цинк при анодном растворении в сульфатных и боратных растворах.

Установленная зависимость потенциала пассивации от содержания цинка способствует оптимизации состава устойчивого сплава.

На защиту выносятся:

1. Установление закономерности действия добавок на пассивацию и на стадии ионизации, жидкофазной и твердофазной диффузии при АР металлов и сплавов в зависимости от их состава в сульфатном и боратном растворах в сопоставлении с никелем и цинком. Обоснование зависимости эффекта ПАВ от т.
2. Корреляционное соотношение между эффективностью исследованных ПАВ, их С, Е и факторами учитывающими природу добавок.
3. Выявление эффекта взаимовлияния компонентов комбинированных добавок.
4. Сопоставление оценки действия добавок на чистые металлы и сплавы.

Апробация работы. Материалы работы были представлены на научной конференции аспирантов и соискателей (РГУ, 2000), на Международной школе-семинаре "Современные методы исследования и предупреждения коррозионных разрушений" (Ижевск, 2001), на I Всероссийской конференции "ФАГРАН-2002" (Воронеж, 2002), на XI научной конференции "Проблемы химии и химической технологии" (Тамбов, 2003).

По материалам диссертации опубликовано 8 статей и 5 тезисов и докладов.

Структура диссертации. Диссертация состоит из введения, трех глав выводов и списка цитированной литературы из 232 наименований. Диссертация изложена на 192 страницах машинописного текста, содержит 42 рисунка и 31 таблицу.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В первой главе представлен обзор литературы по вопросам:

- термодинамических и кинетических предпосылок селективного растворения бинарных сплавов с низким и высоким содержанием электроотрицательного компонента;
- кинетики селективного растворения в условиях пассивации сплавов;
- закономерностей анодного растворения сплавов NiZn и влияния ПАВ на анодное растворение сплавов,

из которого следует, что сплавы никель-цинк преимущественно исследовали в области активного растворения, что сведения об ингибиторах растворения сплавов NiZn в активном состоянии ограничены сплавами с низким и средним содержанием цинка и не относятся к анодной пассивации. Имеются достаточно полные сведения о влиянии галидов на активное и пассивное растворение никеля и легированных никелем сталей. Корреляционный анализ, использован лишь при оценке влияния потенциала и температуры на защитный эффект конкретного соединения на основе принципа полилинейности, который широко использовался при коррозии и растворении чистых металлов в кислых и нейтральных средах.

Сформулированы цель и задачи исследования.

Во второй главе описаны объекты и методы исследований. В работе использовали никель и цинк марки ЦВ. Основными объектами исследования данной работы служили сплавы NiZn с содержанием цинка $[Zn]_0$ 30, 45, 50, 55, 60, 80, 90 мас.% которые представляют собой, согласно диаграмме состояния, твердый раствор (с содержанием цинка 30%) и интерметаллиды (остальные), что подтверждено рентгенофазовым анализом.

Кинетику AP сплавов NiZn в чистом растворе и в присутствии добавок исследовали путем снятия поляризационных кривых, хроноамперограмм (ХАГ), хронопотенциограмм (ХПГ) и циклических хроновольтамперограмм (ЦВА). Измерения проводили в термостатированной трехэлектродной ячейке с разделенными шотом катодным и анодным пространствами на неподвижном электроде на установке ПИ-50-1.1 с программатором ПР-8 и комбинированным прибором В 7-35. Потенциалы приведены относительно нас. х.с.э.

Представленное исследование никеля, цинка и их сплавов показало, что в сульфатном растворе Zn и сплавы с высоким $[Zn]_0$ не пассивируются, а в растворе боратного буфера (ББ) Ni и сплавы с низкой и средней $[Zn]_0$ пассивны уже при $E_{кор}$. Это определило необходимость использовать два типа растворов: сульфатный, в котором исследовали активную и пассивную области растворения никеля и сплавов с содержанием цинка до 55%, и ББ, в котором анодно пассивируются только цинк и сплавы с содержанием $[Zn]_0$ более 80%.

Применяли сульфатные растворы (0,005M H_2SO_4 + 0,25 M Na_2SO_4) и ББ (11,2 г/л H_3BO_3 + 1,91 г/л $Na_2B_4O_7 \cdot 10 H_2O$; pH 7.4). Раствор предварительно насыщали очищенным аргоном. Средние парциальные скорости при совместном растворении компонентов сплава находили петем анализа раствора на атомно-абсорбционном спектрометре Analyst - 300 Perkin Elmer. Электронные спектры поглощения снимали на приборе Specord UVVIS.

В качестве ингибиторов использовали перхлораты коллидиния: N-(2-аминофенил)-[1], N-(3-аминофенил)-[2], N-(2-бромфенил)-[3]; перхлорат 2,4,6-трифенилпиридиния: N-(3-аминофенил)-[4], N-(4-аминофенил)-[5], N-(2-бромфенил)-[6]; перхлорат 2,6-ди (4-хлорфенил)-N,4-дифенилпиридиния-[7], перхлораты изохинолиния: N-(2-аминофенил)-6,7-диметил-1-метил-[8], N-(2-аминофенил)-6,7-диметил-1-этил-[9], N-(2-аминофенил)-6,7-диметил-1-пропил-[10], N-(2-аминофенил)-6,7-диметил-1-пентил-[11]; ароматические альдегиды: бензальдегид (12), салициловый альдегид (13), α -бромкоричный альдегид (14), ванилин (15), вєратровый альдегид (16), иодид калия (17), сульфат натрия (18), перхлорат лития (19).

Эффективность ПАВ оценивали при помощи коэффициента торможения $\gamma = i/i_0$, показывающего во сколько раз отличаются скорости процесса на поляризационных кривых и ХАГ в чистом растворе i и с добавками i_0 .

Для решения вопроса о линейном соотношении между двумя наборами чисел, характеризующих изменение экспериментальных характеристик в определенном ряду, использовали метод наименьших квадратов. Статистическую обработку проводили для малых выборок с определением коэффициентов регрессивного уравнения, коэффициента корреляции r и теста экспериментатора S.

В третьей главе представлены результаты измерений и их обсуждение.

Анодные кривые (рис.1) указывают, что в сульфатном растворе никель и сплавы с $[Zn]_0 \leq 50\%$ анодно пассивируются, при $[Zn]_0 \geq 60\%$ имеет место предельный анодный ток, а на сплаве Ni55Zn наблюдаются нечетко выраженная двухпиковая зависимость, отвечающая активно-пассивному переходу, и предельный ток. Данные рис.1 и табл.1 свидетельствуют о существенной роли химического состава сплавов в кинетике растворения и об увеличении скорости с ростом $[Zn]_0$.

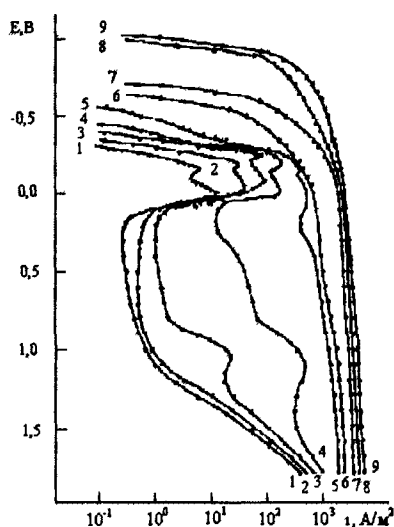


Рис. 1. Анодные поляризационные кривые при $[Zn]_0$, мас. % 0 (1), 30 (2), 45 (3), 50 (4), 55 (5), 60 (6), 80 (7), 90 (8) и 100 (9) в сульфатном растворе.

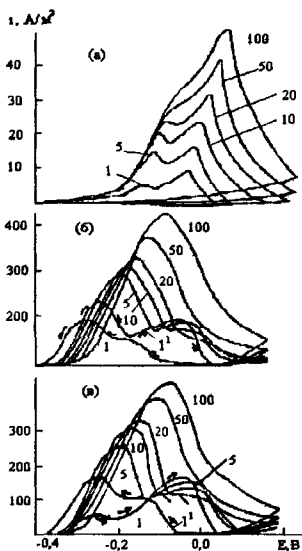


Рис. 2. Анодные участки ЦВА на никеле (а) и Ni50Zn (б,в) в сульфатном растворе с предварительной катодной поляризацией (а,б) и без нее (в). Циф-ры у линий – скорость V (мВ/с) увеличения (1-100) и уменьшения ($1'$) E

Таблица 1. Зависимость характеристик анодных кривых от $[Zn]_0$

Характеристика*	Значения характеристики при $[Zn]_0, \%$				
	0	30	45	50	55
$-E_{кор}$, В	0,32	0,38	0,42	0,46	0,60
$-E_{n,1}$, В	0,16	0,20	0,26	0,20	0,14
$-E_{n,2}$, В	0,00	0,04	0,08	0,05	0,00
E_{np} , В	0,20	0,20	0,16	0,08	0,18
$i_{n,1}$, A/m^2	7	32	89	199	370
$i_{n,2}$, A/m^2	13	40	89	178	502
$i_{n,1}/i_{n,2}$	0,54	0,80	1,00	1,12	0,74
$i_{np}(E=0,2 \text{ В}), A/m^2$	0,3	0,6	1,2	11,8	396

*Обозначения характеристик общепринятые.

Сплавы по сравнению с чистым никелем раньше пассивируются, но за счет большей активности никеля они имеют более высокие $i_{n,1}$, $i_{n,2}$ и i_{np} , монотонно растущие с $[Zn]_0$. Зависимости критических E от $[Zn]_0$ имеют минимум, приходящийся на $[Zn]_0 = 45\%$ в случае $E_{n,1}$ и $E_{n,2}$ и на $[Zn]_0 = 50\%$ для E_{np} . С ростом $[Zn]_0$ от 0 до 50% меняется соотношение между $i_{n,1}$ и $i_{n,2}$. Рост $i_{n,1}/i_{n,2}$ указывает на то, что активация поверхности сплавов уже на первой ступени протекает более интенсивно, чем у никеля и процесс интенсифицируется с повышением $[Zn]_0$. Это может быть следствием селективного растворения сплава, которое приводит к увеличению активности никеля, и постоянному генерированию активных центров, так что этот процесс преобладает над стравливанием.

Вид анодной кривой никеля в сульфатных растворах и, в частности, отношение $i_{n,1}$ и $i_{n,2}$ зависят от его подготовки и условий эксперимента. В согласии с этим кривые изменяются во времени τ (табл. 2). Характеристики анодных кривых в табл. 2 со временем сближаются. Изменение соотношения между $i_{n,1}$ и $i_{n,2}$ с ростом τ зависит от материала электрода. На никеле $i_{n,1}/i_{n,2}$ имеет тенденцию к увеличению во времени до 2 мин., на Ni50Zn - к спаду и на Ni30Zn зависимость $i_{n,1}/i_{n,2}$ от τ имеет достаточно четко выраженный максимум. Это свидетельствует о том, что во времени на никеле быстрее иницируются активные центры у вершин кристаллов, на Ni50Zn - на остальных кромках, а на Ni30Zn скорости активации соизмеримы и их соотношение зависит от τ . Соответственно процессы пассивации меняются противоположно. С данными хроноамперометрии согласуются результаты ЦВА (рис. 2).

Таблица 2. Характеристики анодных кривых, построенных по изохронным сечениям ХАГ.

Характеристики ки	Значения характеристик при τ, c							
	5	10	20	30	60	120	300	600
Никель								
$-E_{n,1}, B$	-	0,16	0,16	0,16	0,16	0,16	0,18	0,18
$i_{n,1}, A/M^2$	-	8,5	8,6	8,7	8,8	8,7	5,7	4,9
$i_{mn}, A/M^2$	-	8,5	6,7	6,3	5,0	4,3	3,3	2,5
$i_{n,2}, A/M^2$	17,6	14,7	12,3	9,2	8,8	4,8	4,3	3,0
$i_{mn}, A/M^2$	5,6	3,2	1,9	1,4	0,8	0,4	0,3	0,2
$i_{n,1}/i_{n,2}$	-	0,6	0,7	0,9	1,0	1,8	1,3	1,6
Ni30Zn								
$-E_{n,1}, B$	0,17	0,17	0,17	0,17	0,17	0,17	0,18	0,20
$i_{n,1}, A/M^2$	25	44	81	112	126	103	45	38
$i_{mn}, A/M^2$	16	20	25	27	32	40	42	32
$-E_{n,2}, B$	0	0	0	0	0	0,04	0,04	0,04
$i_{n,2}, A/M^2$	56	52	47	45	44	4,8	63	66
$i_{mn}, A/M^2$	9,2	6,0	3,3	2,4	1,8	1,6	1,4	1,5
$i_{n,1}/i_{n,2}$	0,4	0,8	1,7	2,5	2,8	2,2	0,7	0,6

	Ni50Zn							
$-E_{n,1}, \text{В}$	0,17	0,17	0,17	0,17	0,18	0,20	0,25	0,25
$i_{n,1}, \text{А/М}^2$	166	200	219	245	235	184	126	107
$i_{\text{min}}, \text{А/М}^2$	31	36	46	51	63	66	71	72
$i_{n,2}, \text{А/М}^2$	47	50	61	72	92	104	109	115
$i_{\text{пр}}, \text{А/М}^2$	58	44	23	19	18	14	17	20
$i_{n,1}/i_{n,2}$	3,3	4,0	3,6	3,4	2,6	1,8	1,2	0,9

Примечания: 1. На никеле при $\tau < 10$ с первый пик отсутствует

2. Независимо от τ потенциал минимума E_{min} , В между пиками для Ni, Ni30Zn и Ni50Zn составляет $-0,10$; $-0,10$ и $-0,14$, а $E_{n,2}$, В для Ni и Ni50Zn равен 0 и $-0,05$.

3. i_{min} – плотность тока в минимуме.

4. Значения $i_{\text{пр}}$ даны при $E=0,5$ В.

С увеличением V пассивация и активация затрудняются: растут все характеристики анодных кривых прямого хода, а на кривых обратного хода пики реализуются только на сплаве при $V=1\text{мВ/с}$. В остальных случаях электрод пассивен до $E_{\text{кор}}$. С ростом V до 50мВ/с на кривых прямого хода пропадают менее интенсивные пики. На никеле увеличение V от 5 мВ/с до 20 мВ/с сопровождается снижением $i_{n,1}/i_{n,2}$ с $0,85$ до $0,69$, а затем исчезает первый пик (рис. 2а). На Ni50Zn в интервале роста V от 1мВ/с до 10мВ/с $i_{n,1}/i_{n,2}$ увеличивается с $1,46$ до $2,94$, а затем пропадает второй пик (рис.26). В согласии с этим на анодных кривых, посторенных по изохронным сечениям ХАГ (табл. 2), $i_{n,1}/i_{n,2}$ изменяется с τ симбатно для никеля и антибатно для сплава, причем на никеле при малых τ пропадает первый пик. Таким образом, соотношение процессов активации стравливания активных центров и пассивации у вершин кристаллов и на остальных краях неодинаково на никеле и на сплаве. Поэтому при больших V никель не успевает пассивироваться, а сплав активироваться после первого пика. Исчезновение первого пика на анодной кривой никеля и второго пика в случае сплава, приводит к тому, что по сравнению с двухпиковой зависимостью при малых V на однопиковой зависимости при $V>50\text{ мВ/с}$ критический потенциал пассивации сплава оказывается меньше, чем никеля дополнительно на 160 мВ .

Рассмотренные закономерности проявляются в изменении i с τ . Типичные ХАГ схематично приведены в табл. 3.

Таблица 3. Схематичное изображение анодных ХАГ в координатах $\lg i - \lg \tau$ в течение 10 мин.

E	Схемы ХАГ		
	Ni	Ni30Zn	Ni50Zn
$E_1 < E_{n,1}$			
$E_1 < E_2 < E_{n,1}$			
$E_{n,1}$			
E_{min}			
$E_{n,2}$			
$E_{n,2} < E_3 < E_{\text{пр}}$			
$E_{\text{пр}}$			
$E_{\text{пр}} < E_4$			

На никеле реализуется три типа ХАГ. При $E \leq E_{n,1}$ начальный спад i во времени может быть обусловлен нестационарностью массопереноса, а последующий рост i активацией поверхности при возможном участии токов фазообразования. Снижение i на последнем участке связано с образованием визуально наблюдаемой пленки продуктов растворения. С ростом E время, отвечающее минимуму и максимуму на кривой, снижается. Для последнего участка ХАГ при всех исследованных E характерно наличие прямой $i\tau^{-1/2}$, экстраполирующейся в начало координат и отражающей спад i за счет формирования пленки.

На сплавах непрерывный спад тока во времени наблюдается только при $E > E_{n,2}$ и вблизи $E_{кор}$. При остальных E имеет место конкуренция ускорения и торможения процесса с ростом τ при преобладании первого, которое доминирует на начальном этапе. Это можно понять при учете повышенной активности поверхности сплава по сравнению с чистым никелем и ее морфологической неустойчивости.

Разделение парциальных скоростей растворения никеля и цинка из сплавов проводили путем графического анализа анодных ХАГ в предположении независимости от τ скоростей выделения водорода и растворения никеля i_{Ni} . Последнее было показано для анализируемого интервала τ на основании спектрофотометрических измерений. При $[Zn]_0 \geq 55\%$ продукты растворения никеля в растворе не обнаружены. Анодные ХАГ (рис. 3,4) имеют несколько линейных участков в характеристических координатах. При малых τ реализуются прямые $i\tau^{-1/2}$ в соответствии с уравнением (1) для смешанного диффузионно-кинетического контроля растворения, которое позволяет рассчитать скорости ионизации i_e и нестационарной твердофазной i_t или жидкофазной $i_{ж}$ диффузии.

$$i = i_e - Q\tau^{1/2} = i_e [1 - 2 i_e (\pi i_{ж})^{-1}] \quad (1)$$

$$\text{где} \quad Q = 2 i_t^2 (\pi \alpha_{ж})^{-1} \neq f(\tau) \quad (2)$$

$$i_{ж} = 2F (C_s - C_0) \sqrt{D_{ж} / \pi \tau} = \alpha_{ж} \tau^{-1/2} \quad (3)$$

C_s и C_0 — соответственно поверхностная и объемная концентрации ионов металла, $D_{ж}$ — коэффициент жидкофазной диффузии. Уравнения (1)–(3) описывают растворение чистых никеля и цинка, а также цинка из сплавов с $[Zn]_0 \geq 55\%$. При более низких $[Zn]_0$ соизмеримы i_e и i_t , а уравнения аналогичны (1) и (2) с использованием вместо $i_{ж}$ величины i_t .

$$i_t = 2F [Zn]_0 \sqrt{D_t / \pi \tau} = \alpha_t \tau^{-1/2} \quad (4)$$

Другой вариант разделения i_e и $i_{ж}$ или i_t основан на уравнении (6), которое получено из уравнений (3) или (4) и приближенного соотношения (5).

$$i^{-1} = i_{ж}^{-1} + i_e^{-1} \quad \text{или} \quad i^{-1} = i_t^{-1} + i_e^{-1} \quad (5)$$

$$i^{-1} = i_e^{-1} + \alpha_{ж}^{-1} \tau^{1/2} \quad \text{или} \quad i^{-1} = i_e^{-1} + \alpha_t^{-1} \tau^{1/2} \quad (6)$$

По мере торможения во времени нестационарной диффузии смешанной контроль на втором участке переходит в диффузионный и реализуются во времени прямые $i\tau^{-1/2}$ или $i^{-1}\tau^{1/2}$, в соответствии с уравнениями (3) и (4) экстраполирующиеся в начало координат. На третьем участке при достижении

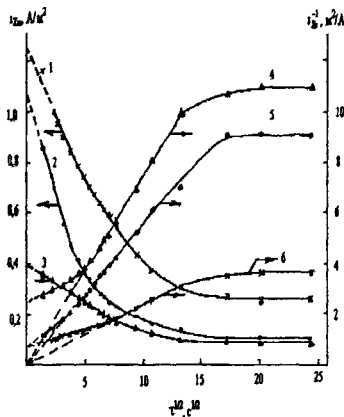


Рис. 3. Анодные ХАГ растворения цинка из сплава Ni30Zn в сульфатном растворе (1,6) и с добавкой №4 (2-5) при $E, В \sim -0,35$ (1,3, 4, 6) и $-0,30$ (2, 5).

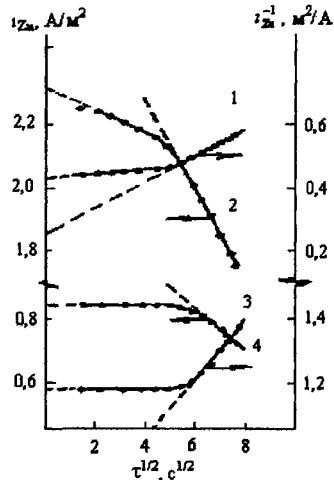


Рис. 4. Анодные ХАГ растворения цинка из сплава Ni55Zn в сульфатном растворе (1,2) и с добавкой №4 (3, 4) при $E = -0,55 В$.

через τ_c стационарного тока $i_{ст}$, который в случае сплавов отвечает неселективному растворению, скорость стационарной диффузии $i_{сд}$ можно вычислить при помощи соотношения (5) в предположении, что при переходе к третьему участку i_c не меняется. Такую последовательность режимов растворения иллюстрирует рис. 3. Рассчитанные по уравнениям (1)-(6) на основании графиков $i-\tau^{1/2}$ и $i^{-1}-\tau^{1/2}$ характеристики представлены в табл. 4, которые свидетельствуют о решающей роли массопереноса в твердой фазе при $[Zn]_0 \leq 50\%$ и в растворе при $[Zn]_0 > 50\%$.

Действие перхлоратов хинолина на анодное растворение никеля, цинка и сплавов в сульфатных растворах достаточно специфично. Оно зависит от $[Zn]_0$, E , участка поляризационной кривой и длины радикала R . Для анодно пассивирующихся никеля и сплавов при $[Zn]_0 < 50\%$ добавки ингибируют растворение при $E < E_{n,1}$, но, препятствуя хемосорбции кислорода, увеличивают $i_{пп}$. На сплавах при $[Zn]_0 \geq 60\%$ они ускоряют растворение, причем эффект растет с потенциалом на Ni60Zn и Ni80Zn, но падает на Ni90Zn. На чистом цинке при $E < -0,9 В$ добавки являются ингибиторами, а при менее отрицательных E — стимуляторами.

Закономерное изменение ингибирования и стимулирования в ряду перхлоратов хинолина с ростом длины углеводородного R в соответствии с принципом линейности свободных энергий создает предпосылку к использованию констант R ; наилучшие результаты с $r = 0,993-0,999$ дают π -константы гидрофобности:

$$\lg \gamma = \lg \gamma_0 + \rho \pi \quad (7).$$

Таблица 4. Зависимость кинетических характеристик от $[Zn]_0$ и E .

$[Zn]_0$, %	$\Delta E_{кор}$, В	$-E$, В	i_{Ni} , А/м ²	$i_{Zn,0}$, А/м ²	$\tau_1 - \tau_2$, с	$i_{a,1}$, А/м ²	$\alpha_{ж}$, Ас ^{1/2} /м ²	$\tau_3 - \tau_4$, с	$i_{a,2}$, А/м ²	$\alpha_{т}$, Ас ^{1/2} /м ²	$\tau_5 - \tau_6$, с	$\alpha_{д}$, Ас ^{1/2} /м ²	τ_c , с	$i_{ср}$, А/м ²
0	30	0,29	-	-	2-180	0,4/0,4	6,3/5,8	-	-	-	300-1200	3,2	1200	0,15
30	250	0,35	0,71	0,27	-	-	-	2-50	1,3/1,3	8,4/8,9	60-180	4,5	420	0,34
30	-	0,30	1,81	0,71	-	-	-	2-7	3,6/3,4	14,7/15,1	10-45	6,0	300	0,89
45	360	0,39	0,48	0,34	-	-	-	2-40	1,7/1,5	9,0/7,2	50-300	5,5	350	0,42
50	230	0,42	0,24	0,21	-	-	-	2-60	1,1/1,1	6,8/7,0	90-200	4,4	300	0,24
50	-	0,37	0,30	0,27	-	-	-	2-10	2,5/1,8	6,9/7,6	20-120	3,3	300	0,29
55	170	0,55	0	-	2-20	2,3/2,3	120/110	30-60	3,7/2,9	27/33	> 90	10	-	-
60	140	0,63	0	-	2-10	1,1/1,1	85/96	-	-	-	-	-	-	-
80	130	0,66	0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
90	120	0,95	0	-	2-50	15,7/15,6	105/114	-	-	-	-	-	-	-
100	10	0,97	-	-	2-40	15,2/13,1	94/106	-	-	-	50-120	46	420	3,2

- Примечания к табл. 4**
1. $i_{Zn,0}$ - парциальная скорость растворения цинка при неселективном растворении сплава.
 2. $\tau_1 - \tau_2$ - интервал при смешанном контроле растворения и нестационарной жидкофазной диффузии.
 3. $\tau_3 - \tau_4$ - то же при нестационарной твердофазной диффузии.
 4. $\tau_5 - \tau_6$ - интервал τ при диффузионном контроле и нестационарном массопереносе в жидкой фазе для цинка и никеля и в твердой фазе для сплавов.
 5. При смешанном контроле значения i_a и α в числителе определяли по графикам $i_{Zn}^{-1} - \tau^{-1/2}$ в соответствии с уравнением (6), а в знаменателе по прямым $i_{Zn} - \tau^{1/2}$ с использованием уравнений (2) - (4).
 6. Прочерк означает отсутствие определяемой величины или соответствующего участка ХАГ.
 7. Для цинка и никеля $i_{ср}$ равен соответственно 2,5 А/м² и 0,11 А/м², для сплавов $i_{ср} = i_{Zn,0}$

где γ -коэффициент торможения, γ_0 - стандартное значение γ при $\pi=0$, ρ - константа реакционного ряда, характеризующая чувствительность γ к изменению π .

При ингибирующей адсорбции, которая имеет место при $E < E_{\pi,2}$ и $[Zn]_0 \leq 50\%$, а также на цинке при $E \leq -0,95$ В, γ увеличивается по мере роста гидрофобности R, то есть эффекта высаливания, и $\rho > 0$. В остальных случаях γ обычно меньше 1, а $\rho > 0$ при $[Zn]_0 \leq 50\%$, что указывает на конкуренцию ослабления пассивации и усиления ингибирующей адсорбции с ростом π или $\rho < 0$ в других случаях, по-видимому, за счет облегчения процесса с ростом π по механизму комплексообразования.

Оценку влияния солей хинолина на стадии растворения проводили на примере наиболее эффективной добавки №1 по данным потенциостатических измерений при тех же E, что и в чистых растворах (табл.5).

Таблица 5. Зависимость γ добавки №1 от $[Zn]_0$ и E.

$[Zn]_0$, %	-E, В	$\gamma_{Ni} = \gamma_{Zn,0}$	$\gamma_{e,1}$	$\gamma_{ж}$	$\gamma_{e,2}$	$\gamma_{т}$	$\gamma_{д}$	$\gamma_{са}$
0	0,29	-	1,0/1,0	1,5/1,4	-	-	1,2	-
30	0,35	3,0	-	-	3,2/3,2	2,1/2,4	3,1	2,9
30	0,30	6,4	-	-	2,8/3,1	5,3/3,6	3,4	3,9
45	0,39	3,4	-	-	8,5/7,5	2,2/2,1	1,7	2,5
50	0,42	3,0	-	-	2,8/3,6	3,1/2,8	3,4	2,3
50	0,37	1,4	-	-	1,2/1,1	1,2/1,4	1,0	1,3
55	0,55	-	2,6/2,9	-	2,5/2,3	2,2/2,4	1,7	-
90	0,95	-	0,5/0,5	0,4/0,4	-	-	-	-
100	0,97	-	3,6/3,3	7,5/10	-	-	1,7	2,1

За некоторым исключением добавка достаточно универсальна, то есть величины γ_{Ni} , γ_e и γ_d различаются несущественно. Коэффициент торможения анодного растворения γ , γ_e и γ_d связаны между собой:

$$\gamma = \gamma_d (1 + \alpha_e) / (1 + \alpha) = \gamma_e (1 + 1/\alpha_e) / (1 + 1/\alpha), \quad (8)$$

где $\alpha = i_d/i_e$, $\alpha_e = i_{d,e}/i_{e,e}$, $\alpha_e/\alpha = \gamma_e/\gamma_d$.

Поскольку перечисленные в табл. 5 γ не зависят от τ , величина ингибирующего действия γ на анодное растворение не должна меняться во времени. С учетом того, что при нестационарной диффузии степень контроля по этой стадии в условиях смешанной кинетики увеличивается, значения γ будут расти во времени, если $\gamma_d > \gamma_e$, и падать при $\gamma_d < \gamma_e$.

Действие аниона на пассивацию и пассивное растворение никеля, а также сплава Ni50Zn рассмотрено на примере влияния иодида. Установлено, что при значительном сходстве анодного растворения никеля и его сплавов со средним содержанием цинка и влияния КЛ на процессы имеются существенные отличия, проявляющиеся в действии на первичную и вторичную пассивацию цинка, активное и пассивное растворение, а также на количественные показатели концентрационной зависимости эффекта КЛ.

Иодид калия существенно подавляет активное растворение сплавов и уже при $C=1$ ммоль/л делает сплав Ni50Zn значительно более устойчивым, чем никель в чистом растворе. Это объяснено с использованием модели, основанной на сопряжении пространственно разделенных процессов растворения металла и хемосорбции кислорода и анионов. Согласно этой модели, растворение гидрофильных металлов происходит на подвижных активных центрах (кинках) и сопровождается параллельным образованием хемосорбированных $O_{адс}$ и $J_{адс}^-$ на нерастворяющихся в этот момент участках поверхности и встречами кинков с их ловушками: $O_{адс}$ и $J_{адс}^-$. При низких $C_{КЛ}$ вероятностью адсорбции Γ в кинках и их непосредственным участием в процессе можно пренебречь. Поскольку хемосорбция анионов протекает намного быстрее, чем кислорода, значения коэффициентов торможения γ с ростом C существенно возрастают.

За счет более высокой активности никеля в сплаве и соответственно повышенной концентрации кинков значения i и γ при растворении сплава в активной области больше, чем в случае чистого никеля. При повышенных $C_{КЛ}$ стимулирование растворения анионами обусловлено количественным различием проявления единого эффекта сопряжения процессов и их способностью к образованию источников кинков и ступеней на неактивных участках. Кроме того, анионы Γ , по-видимому, в этих условиях могут адсорбироваться в кинках и стимулировать растворение. В результате конкуренции эффектов ингибирования и стимулирования кривая $\lg \gamma_N - \lg C$ имеет максимум, хотя $\gamma > 1$, а на цинке при $C > 3 \cdot 10^{-5}$ моль/л $\gamma < 1$ и изменяется антибатно с C . На сплаве это проявляется в уменьшении углового коэффициента прямых $\lg \gamma - \lg C$ при $C > 1$ ммоль/л, когда исчезает первый пик на анодной кривой.

Повышение поверхностной концентрации $J_{адс}^-$ идет за счет снижения адсорбции кислорода, что препятствует вторичной пассивации и увеличивает скорость растворения в пассивном состоянии. Поэтому при $E = 0,3$ В $\gamma < 1$ и падают с ростом C , а γ сплава меньше γ никеля.

При анодном растворении цинка и сплавов с $[Zn]_0 \geq 60$ % в ББ (поляризационные кривые приведены на рис.5) спектрофотометрический анализ раствора с диметилглиоксимом показал отсутствие Ni^{2+} в растворе при $E < -0,5$ В. Параллельное растворение никеля при $E > -0,5$ В практически не меняет $i_{пп}$ сплавов. Хотя Ni90Zn раньше переходит в пассивное состояние и его i_p меньше, чем у цинка, $i_{пп}$, напротив, несколько больше. Это связывается с тем, что никель, накапливающийся на поверхности сплава при его селективном растворении в процессе снятия поляризационной кривой, препятствует формированию оксидно-гидроксидной пленки цинка. Катодные ХПГ, снятые после 10 – минутной выдержки при $E = -0,5$ В, только на цинковом электроде имеют задержку потенциала, которой отвечает количество электричества 162 Кл/м^2 , что соответствует толщине пленки около 12 нм.

Анодные ХАГ Zn и Ni90Zn при $E = -1,04$ В (рис.6) имеют два участка. В интервале времени t от 30 с до 7 мин i , $t^{-1/2}$ – прямые экстраполируются в

начало координат в соответствии с уравнением (1), что указывают на лимитирующую стадию нестационарной диффузии.

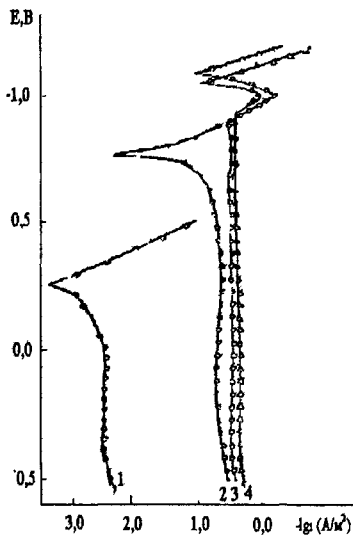


Рис. 5. Поляризационные кривые на Ni (1), Ni80Zn (2), Zn (3) и Ni90Zn (4) в ББ.

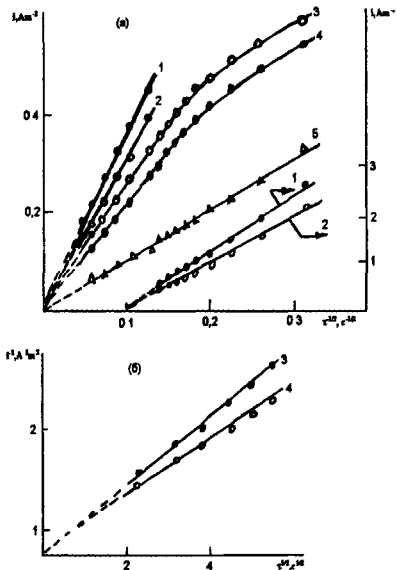


Рис. 6. Анодные ХАГ на Zn (2, 3), Ni90Zn (1, 4) и Ni80Zn (5) в ББ при $E, В: -0,5$ (1,2,5) и $-1,04$ (3, 4).

Аналогия зависимостей i от τ и близкие значения i цинка и сплава позволяют полагать решающую роль диффузии в жидкой фазе. Это не отрицает твердофазного массопереноса в сплаве, который растворяется селективно и скорость процесса несколько меньше, чем у цинка. При $\tau < 30$ с кривая $i - \tau^{-1/2}$ указывает на диффузионно-кинетический режим растворения. Разделение скоростей последовательных стадий проводили на основании соотношения (5). Значение $i_e = 1,3 \text{ A/m}^2$ практически одинаково для цинка и сплава, а α равны соответственно 3,3 и 2,8. При $\tau > 30$ с коэффициенты α прямых $i, \tau^{-1/2}$ (рис. 6 а) меньше на 30% у цинка и на 26% у сплава. Это может быть обусловлено дополнительным снижением i на первом участке согласно модели сопряжения пространственно разделенных процессов растворения металла и хемосорбции кислорода тем более что процесс протекает близко к критическому потенциалу пассивации E_p .

Вид анодных ХАГ в пассивной области при $E = -0,5 \text{ В}$ зависит от материала электрода (рис. 6 а). На сплаве Ni80Zn, как и на некоторых металлах, получена $i, \tau^{-1/2}$ — прямая, экстраполирующаяся в 0, что указывает на однотипный процесс для всего интервала τ . На цинке и сплаве Ni90Zn в этой

же системе координат ХАГ имеет два прямолинейных участка, причем только второй экстраполируется в начало координат. Это может быть обусловлено двухстадийной пассивацией. Возможно и другое объяснение. На первом участке при $\tau < 60$ с, как показали расчеты, выполненные на основании анодной ХПГ и последующей катодной ХАГ цинкового электрода, доля тока, идущего на растворение металла, выше средней и составляет почти 35%. Это приводит к тому, что к спаду i за счет пассивации добавляется снижение i нестационарной диффузии и $i, \tau^{-1/2}$ - прямая экстраполируется в точку, лежащую на оси времени. В дальнейшем существенно увеличивается доля тока образования оксида и $i, \tau^{-1/2}$ - прямая, как и в других случаях экстраполируется в 0. Учитывая аналогию графиков для Zn и Ni90Zn, сходное объяснение возможно и в случае сплава, хотя в этом случае по сравнению с цинком меняется соотношение между количеством оксида и его пассивирующей способностью. На сплаве Ni80Zn, где пассивация происходит более эффективно и быстро нестационарная диффузия за пределами пленки подавлена и излом на $i, \tau^{-1/2}$ - прямой отсутствует.

Для выяснения природы нестационарных процессов в пассивном состоянии наряду с ХАГ использовали ЦВА (рис. 7). Согласно теории при обратимом процессе разность потенциалов анодного $E_{АП}$ и катодного $E_{КП}$ пиков не должна превышать $58/n$ мВ (n - число электронов в реакции), а зависимости соответствующих $i_{АП}$ и $i_{КП}$ от скорости развертки потенциала $V^{1/2}$ должны описываться прямыми, проходящими через 0. На цинке и сплаве Ni90Zn выполняется только второе условие, а разность $E_{АП}$ и $E_{КП}$ существенно превышает 29 мВ и растет со V .

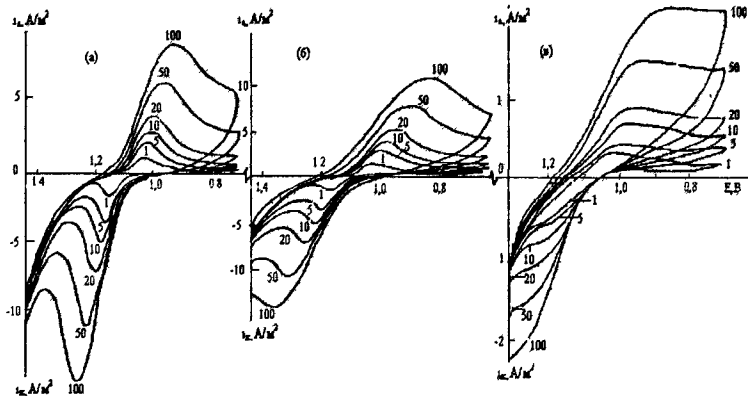


Рис. 7. ЦВА Zn (а), Ni90Zn (б) и Ni80Zn (в) в ББ растворе Цифры у линий - скорость развертки потенциала V , мВ/с

Нужно учитывать специфику пика, отвечающего активно-пассивному переходу, когда $E_{АП} = E_p$ и $i_{АП} = i_p$, по сравнению с классическими пиками ЦВА. На сплаве Ni80Zn в соответствии с поляризационной кривой и ЦВА

отсутствует анодный пик, хотя зависимость $i_{\text{пн}}$ от V описывается прямой $i_{\text{пн}} = 0,22 V^{1/2}$ (А/м²). Эти данные иллюстрируют существенную роль массопереноса в пассивации и при пассивном растворении. С ростом V эта роль снижается, что приводит к увеличению $E_{\text{п}}$ и $i_{\text{п}}$. На сплаве Ni90Zn по сравнению с цинком несколько преобладает рост $i_{\text{п}}$ и значительно снижено увеличение $E_{\text{п}}$. ЦВА позволяет выяснить, где более замедлен массоперенос: в оксиде или в сплаве. Поскольку $i_{\text{АП}}(\text{Ni90Zn}) \approx i_{\text{АП}}(\text{Zn})$ (Грушевская С.Н., Введенский А.В.), причем первая величина даже несколько выше и это свидетельствует в пользу более замедленной диффузии в оксиде. Соответственно $\Delta E_{\text{АП}} \approx 0$ только при $V = 0$, а при $V > 0$ $\Delta E_{\text{АП}} < 0$ и убывает с ростом V . Такая аномалия может быть обусловлена отмеченной выше разницей в толщине оксидной пленки на цинке и сплаве. На более быструю диффузию в сплаве указывает также данные многоциклической вольтамперометрии, поскольку ЦВА при 5-кратном снятии практически не менялись.

Исходя из вышеизложенного, ингибиторы анодного растворения сплавов и цинка должны влиять на массоперенос. Исследованные добавки, не меняя $E_{\text{п}}$ и потенциала полной пассивации $E_{\text{пп}}$, тормозят растворение цинка и сплава Ni90Zn на всех участках поляризационной кривой.

Величины γ существенно снижаются в пассивной области растворения по сравнению с активной, причем степень уменьшения γ зависит от природы добавки. В рассматриваемых условиях кроме цинка при $E = -0,5$ В, сохраняется торможение процесса, но меняется на противоположную последовательность расположения добавок в ряду растущих γ . Это объясняется следующим образом: чем лучше адсорбируется добавка, показателем чего является торможение растворения, тем в большей степени она препятствует хемосорбции пассивирующего кислорода с последующем ростом оксидной пленки. С другой стороны, ингибиторы могут обеспечивать адсорбционное торможение процесса в пассивной области. Соли пиридиния, увеличивая перенапряжение восстановления оксида, уменьшают время задержки E на катодных ХПГ тем в большей степени, чем выше γ в активной области. При этом на цинке, образующем по сравнению со сплавом Ni90Zn более толстую пленку оксида, обращение указанного ряда добавок происходит при более отрицательном E . Следует учитывать также обратную связь, а именно адсорбционное вытеснение ингибиторов кислородом и, следовательно, уменьшение их влияния на $i_{\text{пп}}$, что в итоге сказывается на величинах γ , которые оценивают суммарный эффект. Это же относится и к действию солей пиридиния на потенциостатическое растворение сплавов и цинка.

На цинке соли пиридиния на 20-35 % сокращают время задержки E и на 10-25 % увеличивают заряд при снятии анодной ХАГ при $E = -0,5$ В. В результате этого доля тока, идущего на образование оксида сокращается с 85% в чистом растворе до 62% и 41% в присутствии добавок №1 и №7 соответственно. Это приводит к тому, что при $\tau < 40$ с, когда преобладает адсорбционное торможение процесса, соли пиридиния являются ингибиторами, а в дальнейшем увеличивают i , по-видимому, за счет

замедления образования пассивной пленки. Ускорение процесса добавками при $E = -0,5$ В установлено и по данным поляризационных измерений.

В отличие от цинка на сплаве Ni90Zn значения γ , хотя и уменьшаются во времени, но остаются больше 1, а при $\tau > 60$ с $\gamma \neq f(\tau)$. На сплаве Ni80Zn как в чистом растворе, так и с добавками $\gamma \neq f(\tau)$ для всего исследованного интервала τ .

Закономерное изменение γ , γ_d и γ_e в ряду исследованных добавок независимо от их роста или снижения создало предпосылку к использованию корреляционного анализа и принципа линейности свободных энергий. Корреляцию проводили с использованием некоторых характеристик электронных спектров поглощения растворов ингибиторов: длины волны λ наиболее длинноволновой полосы ультрафиолетовой части, характеризующую энергию возбуждения π – электронов; силы осциллятора f , оценивающей вероятность электронного перехода и произведение дипольной силы перехода D_{Π} на степень возможного вырождения верхнего и нижнего состояний G :

$$GD_{\Pi} = 0,124 \cdot 10^{-10} \text{ фл (моль}^{-1} \text{ м}^{-1}) \quad (9)$$

Величины λ по сравнению с γ оказались существенно менее чувствительными к природе заместителя в органическом катионе, поэтому для корреляции использовали комплексную характеристику GD_{Π} , оценивающую поляризацию электронного перехода. Соответствующее соотношение имеет вид:

$$\lg \gamma = \lg \gamma_{0,x} + \rho_x X, \quad (10)$$

где $\gamma_{0,x}$ и ρ_x – константы реакционного ряда; $X = \lambda$, f или GD_{Π} .

Применимость корреляционного соотношения (7) в качестве примера иллюстрируют данные рис. 8, а в табл. 6 приведены значения констант реакционных рядов и g на примере цинка.

Таблица 6. Константы реакционной серии перхлоратов замещенного пиридиния и коэффициенты корреляции g .

$-E, \text{ В}$	$\gamma_{e\lambda}$	γ_{ef}	γ_{eGD}	$\rho_{\lambda} \cdot 10^2$	$\rho_f \cdot 10^{-2}$	$\rho_{GD} \cdot 10^{-20}$	r_{λ}	r_f	r_{GD}
1.06	1.8	1.6	1.6	0.6	5.4	1.8	0.726	0.985	0.989
1.02	1.6	1.5	1.5	0.6	5.1	1.8	0.768	0.983	0.993
0.96	1.7	1.6	1.6	0.4	3.4	1.2	0.789	0.967	0.984
0.90	1.5	1.5	1.5	-0.2	-2.1	-0.7	0.554	0.899	0.876
0.60	1.4	0.7	1.5	-0.2	-1.5	-0.5	0.797	0.884	0.917
0.20	0.9	0.9	0.9	-0.5	-4.5	-1.6	0.744	0.940	0.926
0.00	0.7	0.8	0.8	-0.8	-6.9	-2.4	0.726	0.934	0.945

В согласии с отмеченным выше изменением величины γ при переходе от активного к пассивному растворению цинка изменяется на противоположный и знак констант ρ . При этом же переходе отмечается снижение значений r , что может быть вызвано действием неучтенных корреляцией факторов. Так добавки начала ряда (№№ 1-3) как метилзамещенные могут легче попадать в формирующуюся оксидную пленку по сравнению с остальными фенилзамещенными. Указанному переходу примерно соответствует

изменение знака заряда поверхности ($E_{q=0}^{zn} = -0,82$ В) с отрицательного на положительный, что способствует π – электронному взаимодействию и может менять поверхностную ориентацию частиц.

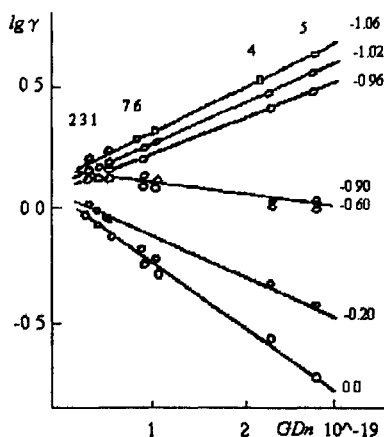


Рис. 8. Зависимость $\lg \gamma$ от GD_{Π} для цинка в ББ. Цифры у линий – E (В), цифры у точек – номера добавок. $C_{доб.} = 10^{-4}$ моль $\cdot$ л $^{-1}$.

Действие добавок существенно зависит от концентрации, что показано на примере соединения №2, $KClO_4$ и их смеси. При более отрицательных E добавка №2 действует как адсорбционный ингибитор, для которого получены характерные прямые $\lg \gamma - \lg C$, угловые коэффициенты которых изменяются симбатно с γ . $KClO_4$ ведет себя аналогично до $C = 0,5$ ммоль $\cdot$ л $^{-1}$, после чего γ снижается. Возможно, это связано с тем, что для анионов характерны U -образные зависимости скорости растворения металла от C . По достижении $E \approx -0,7$ В наблюдается анодно-анионная активация, которая особенно четко проявляется при $C > 3$ ммоль $\cdot$ л $^{-1}$. После существенного роста значений i в интервале E от $-0,35$ В до $-0,50$ В устанавливается практически предельный анодный ток.

Сопоставление γ смесей и $KClO_4$ в зависимости от C_{KClO_4} показало, что изменение γ смеси обусловлено преимущественным действием $KClO_4$. Определенную роль, кроме K^+ , здесь играет и ClO_4^- . Опыты, проведенные с $LiClO_4$ показали, что его значения γ в активной области равны 1, а при пассивации практически не отличаются от полученных в присутствии $KClO_4$. Таким образом при пассивации существенную роль играют ClO_4^- -ионы, а в торможении активного растворения – ионы K^+ . Поэтому действие смеси в первом приближении можно рассматривать с позиций совместной адсорбции катионов калия и пиридиния. Их взаимовлияние оценивали коэффициентом взаимовлияния компонентов смеси:

$$\delta = \gamma_{№2 + KClO_4} (\gamma_{№2} \cdot \gamma_{KClO_4})^{-1}, \quad (11)$$

где нижние индексы означают использованные добавки. Если $\delta > 1$ при $\gamma > 1$, имеет место взаимоусиление эффектов ингибиторов. В рассматриваемых условиях, хотя добавки принадлежат к разным типам соединений, они конкурируют и взаимно ослабляют действие друг друга, так как $\delta < 1$. Наименьшие значения δ отвечают смеси, где $C_{\text{м2}} = C_{\text{КСЮ}_4} = 5 \cdot 10^{-4}$ моль $\cdot$ л $^{-1}$. На эту же $C_{\text{КСЮ}_4}$ приходится экстремальные величины γ перхлората калия и смеси, причем в согласии с отмеченной выше конкуренцией адсорбции ПАВ и пассивации зависимости γ смеси от ее состава имеют противоположный вид в активной области и при пассивации. Этот переход сопровождается ослаблением конкурентного действия добавок.

В ряду однотипных веществ эффективность ингибиторов определяется свойствами заместителей и, следовательно, меняя состав и структуру заместителей, можно существенно изменить эффективность ингибитора. С этой точки зрения интересны соединения замещенных бензальдегидов, их влияние на анодное растворение и пассивацию металлов и сплавов. Значения γ связаны с изменением гидрофобности, которая оценивается π -константами Ханша. В сумму π -констант не включены значения общих для всех добавок фрагментов: $-\text{CHO}$ и $-\text{C}_6\text{H}_5$. По этой характеристике альдегиды можно разделить на три группы:

1. α -Бромкоричный альдегид, содержащий наиболее гидрофобный фрагмент ($\Sigma\pi = 1,72$)¹ и соответственно имеющий наименьшую растворимость (около 10^{-4} моль/л), является ингибитором.

2. Ванилин ($\Sigma\pi = 0,54$), вератровый альдегид ($\Sigma\pi = -0,04$) и бензальдегид ($\pi = 0$) со средней растворимостью (около 1 ммоль/л) в пределах погрешности эксперимента ($\pm 5\%$) не меняют анодную кривую.

3. Салициловый альдегид (СА), содержащий гидрофильный фрагмент ($\pi = -0,52$) и обладающий наиболее высокой растворимостью (около 10^{-2} моль/л) преимущественно стимулирует растворение.

Такую зависимость можно связать с эффектами высаливания и всаливания, за счет которых неспецифическая адсорбция гидрофобных веществ в водных растворах при прочих равных условиях превышает адсорбцию гидрофильных. По Я.М. Колотыркину, при ингибирующей адсорбции добавка настолько прочно связана с металлом, что практически полностью теряет связь с раствором. К этой группе относится хемосорбирующийся гидрофобный БКА. При стимулировании частица, входящая в поверхностный комплекс, сохраняет прочную связь с раствором, то есть гидрофильна (СА). В условиях конкуренции соизмеримых эффектов хемосорбции и гидратации действие на процесс растворения минимально. Это относится к остальным добавкам. Для корреляции значений γ с π -константами необходимо использовать эквимольные растворы альдегидов. Это невозможно, так как БКА имеет ограниченную растворимость, а СА в концентрации $C = 10^{-4}$ моль/л теряет активирующую способность. Для

остальных добавок в исследованном интервале C значения γ близки к 1. Поэтому в дальнейшем рассматриваются данные при существенном различии C салицилового и α -бромкоричного альдегидов. Характер их действия не зависит или мало зависит от C , а значения γ закономерно меняются с C . Концентрационная зависимость γ в большинстве случаев дает прямую в логарифмических координатах в соответствии с уравнением (12):

$$\gamma = \gamma_0 (C/C_0)^\varepsilon, \quad (12)$$

где γ_0 и ε — константы, C_0 — стандартная C .

Из уравнения (12) следует условие $\gamma C^{-\varepsilon} = \gamma_0 C_0^{-\varepsilon} \neq f(C)$. Следовательно, критерием применимости уравнения (12) являются горизонтальные прямые $\gamma C^{-\varepsilon} - C$. Как и ожидалось, константы ε для этих добавок имеют противоположенные знаки, но, как и γ_0 , уменьшаются при переходе из активной области в пассивную. Уравнение (12) описывает также концентрационную зависимость $\gamma_{i_{n,2}}$, которая является менее строгой по сравнению с $\gamma_{i_{n,1}}$, поскольку добавки, хотя и незначительно, меняют $\gamma_{i_{n,2}}$.

Для выяснения степени стационарности растворения и природы нестационарных процессов использовали анодные ХАГ и ЦВА. Добавки не меняют вида кривых. Двухпиковая зависимость на поляризационных кривых переходит в однопиковую на ЦВА. Аналогичное явление описано выше на никеле и сплаве NiZn. Зависимости i_{kp} и i_{ap} от $V^{1/2}$ указывают на существенную роль массопереноса в кинетике пассивации и пассивного растворения. С ростом V пассивация затрудняется, о чем свидетельствует увеличение E_n , E_{np} , i_n и i_{np} .

Сульфат натрия, как и БКА, снижает i_n , i_{np} , E_n и E_{np} . Однако в отличие от альдегидов, действие которых при $E > E_{np}$ мало зависит от E , сульфат натрия вызывает локальную депассивацию.

Исследованы смеси в условиях растущей C одного компонента и уменьшающейся C другого. Действие бинарной смеси определяли δ (табл. 7).

Таблица 7. Влияние состава смеси α -бромкоричного (1) и салицилового (2) альдегидов на растворение цинка и взаимовлияние добавок

C_1 , ммоль/л	0,033	0,050	0,067
C_2 , ммоль/л	6,7	5	3,3
C_1/C_2	1:200	1:100	1:50
1	2	3	4
$i_{n,1}$, А/м ²	0,71	0,57	0,44
$-E_{min}$, В	1,08	1,04	1,06
$i_{np,1}$, А/м ²	0,69	0,37	0,26
$-E_{n,2}$, В	1,00	1,00	0,98
$i_{n,2}$, А/м ²	0,85	0,44	0,35
$-E_{np,2}$, В	0,88	0,86	0,82
$i_{np,2}$, А/м ² ($E = -0,8$ В)	0,39	0,21	0,16
γ_i ($E = -1,12$ В)	1,46	1,67	1,78
$\gamma_{i_{n,1}}$	0,89	1,10	1,43
$\gamma_{i_{np,1}}$	0,41	0,76	1,08

$\gamma_{n,2}$	0,34	0,66	0,81
γ_{nn}	0,46	0,84	1,12
$\delta_i (E = -1,12 \text{ В})$	0,83	0,64	0,58
$\delta_{n,1}$	0,84	0,64	0,52
δ_{nnn}	0,58	0,71	0,54
$\delta_{n,2}$	0,78	0,95	0,69
δ_{nn}	1,09	1,17	0,87

В активной области ($E = -1,12 \text{ В}$) наблюдается взаимоослабление ингибирования, увеличивающееся с ростом γ_1 и γ_2 , причем $\gamma_1 > \gamma_{1+2} > \gamma_2$. При $E_{n,1}$ значения $\delta_{n,1}$ и γ_1 по сравнению с активным растворением почти не меняются, но γ_2 и γ_{1+2} снижаются, причем в некоторых случаях до стимулирования. Поэтому взаимоослабление ингибирования наблюдается только для смеси 1:50. В остальных случаях наблюдается либо ослабление ингибирующей адсорбции, либо усиление стимулирующей, но всегда $\gamma_1 > \gamma_{1+2} > \gamma_2$.

Влияние на процесс и взаимное влияние добавок 1 и 2 оценено также путем сопоставления характеристических E . В этом случае вместо δ целесообразно использовать ΔE с учетом знаков ΔE :

$$\Delta \Delta E = \Delta E_{1+2} - (\Delta E_1 + \Delta E_2) \quad (13)$$

где $\Delta E_1 = E_1 - E$, $\Delta E_2 = E_2 - E$, $\Delta E_{1+2} = E_{1+2} - E$, E – потенциал в чистом растворе, остальные в присутствии индивидуальных добавок или их смеси. При этом возможны следующие варианты:

1. $\Delta E_1 < 0$, $\Delta E_2 < 0$ и $\Delta \Delta E < 0$ происходит взаимоусиление облегчения пассивации,
2. $\Delta E_1 > 0$, $\Delta E_2 > 0$ и $\Delta \Delta E > 0$ – взаимоусиление затруднения процесса,
3. $\Delta E_1 < 0$, $\Delta E_2 > 0$ и $\Delta \Delta E < 0$ преобладает рост облегчения или снижение затруднения
4. $\Delta E_1 < 0$, $\Delta E_2 > 0$ и $\Delta \Delta E > 0$ преобладает рост затруднения или снижение облегчения.

За небольшим исключением альдегиды и их смеси не влияют на $E_{n,1}$, облегчают активацию после первичной пассивации ($\Delta E_{nnn} < 0$), вторичную пассивацию ($\Delta E_{n,2} < 0$) и полную пассивацию ($\Delta E_{nn} < 0$). Как правило, эффекты добавок и смеси невелики и соизмеримы, поэтому имеет место их взаимнезависимость или взаимоослабление ($\Delta \Delta E > 0$ или реже $\Delta \Delta E = 0$) (табл. 8). Аналогичным образом рассмотрена комбинация добавок БКА и сульфата натрия. Для смеси БКА и Na_2SO_4 последовательность γ при всех E имеет вид: $\gamma_{1+2} > \gamma_1 > \gamma_2$.

Таблица 8. Зависимость ΔE и $\Delta \Delta E$ (мВ) альдегидов и их смеси от C .

α-Бромкоричный альдегид (ΔE_1)				
C_1 , моль/л	0,033	0,050	0,067	0,100
$-\Delta E_{nnn}$	30	40	40	60
$-\Delta E_{n,2}$	0	0	20	20
$-\Delta E_{nn}$	0	0	20	60

Салициловый альдегид (ΔE_2)				
C_2 , моль/л	3,3	5,0	6,7	10
$-\Delta E_{\text{пнп}}$	40	30	20	40
$-\Delta E_{\text{п,2}}$	20	20	20	40
$-\Delta E_{\text{пп}}$	40	40	40	40
Смесь альдегидов (ΔE_{1+2} и ΔE_{1+2})				
C_1/C_2	1:200	1:100	1:50	
$-\Delta E_{\text{пнп}}$	60	20	40	
$-\Delta E_{\text{п,2}}$	20	20	0	
$-\Delta E_{\text{пп}}$	-40	-20	20	
$\Delta \Delta E_{\text{пнп}}$	10	50	20	
$\Delta \Delta E_{\text{п,2}}$	0	0	40	
$\Delta \Delta E_{\text{пп}}$	20	20	80	

Сульфат натрия по сравнению с СА существенно в большей степени разблагораживает $E_{\text{пнп}}$, а его смесь с БКА чаще облагораживает $E_{\text{пп}}$. Поэтому $\Delta \Delta E_{\text{пп}}$ достаточно велики, указывая на преобладание роста затруднения полной пассивации. Провести аналогичный анализ для $E_{\text{по}}$ невозможно, так как в чистом растворе и с добавкой БКА нет локальной депассивации. Сопоставление $E_{\text{по}}$ показывает, что введение БКА в раствор, содержащий Na_2SO_4 , увеличивает $E_{\text{по}}$ на 10-30 мВ. Кроме того, из сравнения величин γ при $E=0,3$ В следует, что при $C_{\text{Na}_2\text{SO}_4} < 0,2$ ммоль/л БКА при $C > 0,05$ ммоль/л тормозит питтинговое растворение в 1,2 – 2,2 раза. Органические и неорганические добавки, не меняя зоны лимитирующей диффузии, меняют основные характеристики ЦВА. Эффект добавок оценивали γ или $\Delta E = E - E_d = \Delta E_0 - \Delta \beta V^{1/2}$. БКА и сульфат натрия в исследованных С обладают соизмеримым эффектом. Они тормозят катодный процесс, в большей степени снижают $i_{\text{п}}$, чем $i_{\text{пп}}$, но увеличивают $E_{\text{п}}$ и $E_{\text{пп}}$ за счет адсорбционного действия, замедляя формирование пассивного состояния.

Основные результаты и выводы

1. В сульфатном растворе активное растворение никеля, цинка и их сплавов в начальное время протекает с диффузионно-кинетическим контролем для сплавов с $[\text{Zn}]_0 \geq 55\%$ при нестационарной жидкофазной диффузии, а для $[\text{Zn}]_0 \leq 55\%$ при твердофазной диффузии, причем во втором случае, процесс во времени переходит в диффузионный режим и при совместном растворении компонентов становится стационарным, а в первом, процесс со временем ускоряется, за счет развития поверхности и фазовых перегруппировок.
2. В боратном буферном растворе сплав Ni80Zn, как и никель, пассивен при потенциале свободной коррозии, а сплав Ni90Zn, как и цинк, анодно пассивируется. В активной области растворение в начальные моменты времени протекает в диффузионно-кинетическом режиме, который сменяется диффузионным. В пассивном состоянии процесс лимитируется массопереносом в оксиде.

3. Двухпиковая зависимость i от E в сульфатном растворе в области активно-пассивного перехода чувствительна к $[Zn]_0$, режиму подготовки электрода и снятия поляризационных кривых и меняется во времени, что объясняется в рамках модели активирования и стравливания субмикроскопических ступеней и выступов на поверхности электрода.
4. При переходе от никеля к сплавам в сульфатном растворе облегчение пассивации по сравнению с никелем наиболее существенно на сплавах с содержанием цинка 45-50%. При снятии анодных кривых со скоростью более 50 мВ/с за счет перехода двухпиковой зависимости в однопиковую критический потенциал пассивации при $[Zn]_0 = 50\%$ дополнительно уменьшается на 160 мВ.
5. При количественной оценке влияния природы алкильного заместителя в катионе хинолиния на его эффективность при растворении никеля, цинка так и их сплавов в сульфатной среде целесообразно использовать π -константы гидрофобности. Если $[Zn]_0 \leq 50\%$, защитное действие добавок в активной области растет с гидрофобностью, а в пассивной области в этом направлении снижается стимулирование процесса. При $[Zn]_0 \geq 60\%$ добавки являются стимуляторами и их эффект обычно растет при увеличении π . Перхлораты замещенного хинолиния при $[Zn]_0 < 50\%$ в соизмеримой степени тормозит активное растворение обоих компонентов сплава, а также стадии стационарной, нестационарной диффузии и ионизации. Поэтому его защитное действие в условиях изменения природы замедленной стадии не зависит от времени.
6. В сульфатном растворе во влиянии КJ на анодное растворение никеля и его сплавов со средним содержанием цинка имеются существенные отличия, проявляющиеся в действии на первичную и вторичную пассивацию, активное и пассивное растворение, а также на количественные показатели концентрационной зависимости эффекта КJ. Иодид калия существенно подавляет активное растворение сплавов и уже при $C = 1$ ммоль/л делает сплав Ni45Zn значительно более устойчивым, чем никель в чистом сульфатном растворе.
7. В ББ перхлораты замещенного пиридиния тормозят анодное растворение цинка и его сплавов до потенциала питтингообразования, а после него инициируют. Целесообразна корреляция их эффектов с характеристиками длинноволновой полосы поглощения ультрафиолетовой части электронного спектра растворов добавок. Последовательность солей пиридиния по растущему ингибиторному действию изменяется на противоположную при переходе цинка из активного в пассивное состояние, что связывается с конкуренцией процессов хемосорбции добавок и пассивации кислородом. Соответственно в корреляционном соотношении для реакционного ряда изменяется знак коэффициента, характеризующего чувствительность защитного эффекта к спектральным характеристикам растворов добавок. Перхлораты пиридиния – достаточно универсальные ингибиторы, примерно в равной степени тормозящие

- стадии ионизации и диффузии. Их защитное действие мало зависит от времени, в течение которого изменяется соотношение между скоростями последовательных стадий активного растворения.
8. Смеси перхлоратов калия и замещенного пиридиния по сравнению с чистыми компонентами дают более низкие значения коэффициента торможения при активном растворении цинка и более высокие при пассивации и в пассивном состоянии. Независимо от характера процесса смеси характеризуются взаимоослаблением эффектов входящих в нее соединений, наибольшим для состава 1:1.
 9. По данным циклической хроновольтамперометрии ингибирующее и стимулирующее действие альдегидов на пассивацию и пассивное растворение цинка не зависит от скорости поляризации и связано с изменением скорости диффузионной стадии. Сульфат натрия является слабым ингибитором активного и пассивного растворения цинка, но вызывает локальную депассивацию, которая частично подавляется α -бромкоричным альдегидом. Добавки преимущественно тормозят стадию переноса заряда. α -Бромкоричный альдегид является ингибитором нестационарной диффузии, салициловый альдегид ускоряет ее, а сульфат натрия не влияет. При переходе к стационарному растворению эффекты ингибирования и стимулирования возрастают. У комбинированной добавки, состоящей из двух альдегидов, один из которых является ингибитором, а второй преимущественно стимулятором, эффект занимает промежуточное положение между эффектами индивидуальных веществ и обычно имеет место ослабление ингибирующей адсорбции или усиление стимулирующей. Действие смеси хуже ожидаемого, исходя из принципа независимости эффектов добавок. Коэффициент торможения растет в ряду: сульфат натрия < α -бромкоричный альдегид < смесь α -бромкоричного альдегида и сульфата натрия. Взаимоослабление эффектов меньше, чем у смеси 2-х альдегидов и возможно усиление.
 10. Переход цинка и его сплава с никелем в пассивное состояние в ББ существенно замедляется при увеличении скорости поляризации электрода, которая не влияет на действие ингибиторов и стимуляторов процесса. Введение гидрофобных фрагментов в молекулу ароматического альдегида способствует торможению растворения, а гидрофильных – стимулированию.

Основное содержание диссертации отражено в следующих работах:

1. Экилик В.В., Бережная А.Г., Туголукова Е.А. Анодное растворение сплава Ni50Zn в присутствии смесей органических добавок с хлоридом натрия. Журнал прикладной химии. 2002. Т. 75. Вып. 10. С. 1655-1658.
2. Экилик В.В., Бережная А.Г., Туголукова Е.А., Скворцова И.Ю. Анодное поведение Ni и сплавов системы Ni-Zn в сульфатном растворе с

- добавкой KJ. Конденсированные среды и межфазные границы. 2003. Т 5. №1. С.66-71.
3. Экилик В.В., Бережная А.Г., Туголукова Е.А. Влияние некоторых органических и неорганических солей на растворение Zn. Журнал прикладной химии. 2003. Т 76. Вып. 11. С. 1802-1808.
4. Экилик В.В., Бережная А.Г., Туголукова Е.А. Растворение сплавов системы NiZn в сульфатном растворе. Защита металлов. 2005. Т 41. №4. С.208-217.
5. Экилик В.В., Бережная А.Г., Туголукова Е.А. Действие производных перхлората пиридиния на NiZn аноды в боратном буфере. Защита металлов. 2004. Т 40. №2. С. 149-155.
6. Экилик В.В., Бережная А.Г., Туголукова Е.А. Ингибирование анодного растворения никеля в сульфатном растворе производными перхлората хинолиния. Коррозия: материалы, защита. 2004. №1. С. 16-22.
7. Экилик В.В., Бережная А.Г., Туголукова Е.А. Оценка действия добавок на поведение цинка и сплавов NiZn в боратном буферном растворе по данным ЦВА. Коррозия: материалы, защита. 2004. №5. С. 32-35.
8. Экилик В.В., Бережная А.Г., Туголукова Е.А. Ароматические альдегиды, сульфат натрия и их смеси как регуляторы анодного растворения Zn в растворе боратного буфера. Известие вузов. Северо-Кавказский регион. Тех. науки. 2004. Спецвыпуск. С.21-28.
9. Туголукова Е.А. Влияние состава сплава на анодное растворение сплавов NiZn в перхлоратных средах. Тез. докл. науч. конф. аспирантов и соискателей. Ростов н/Дону: Изд-во РГУ, 2000. С. 13.
10. Туголукова Е.А., Экилик В.В., Бережная А.Г. Влияние некоторых добавок на электрохимическое поведение сплава NiZn. Тез. докл. 3-й Междунар. школы-семинара "Современные методы исследования и предупреждения коррозионных разрушений". Ижевск, 2001. С. 60-62.
11. Экилик В.В., Туголукова Е.А., Бережная А.Г. Анодное поведение Ni и сплавов системы Ni-Zn в сульфатном растворе с добавкой KJ. Материалы I Всероссийской конф. "Физ-хим. процессы в конденсированном состоянии и на межфазных границах "ФАГРАН-2002". Воронеж, 2002. С. 165.
12. Экилик В.В., Бережная А.Г., Туголукова Е.А. Влияние некоторых перхлоратов бензопиридиния на анодное растворение Ni, Zn и их сплавов в сульфатной среде Материалы докл. X Межрегиональной науч.-техн. конф. "Проблемы химии и хим. технологии". Тамбов, 2003. С. 148-151.
13. Туголукова Е.А. Поведение сплавов NiZn в сульфатном растворе. Материалы юбилейной Междунар. научно-практич. конф. "Строительство-2004". Ростов н/Дону: РГСУ, 2004 г. С. 137-138.

Печать цифровая. Бумага офсетная. Гарнитура «Таймс».

Формат 60х84/16. Объем 1,0 уч.-изд.-л.

Заказ № 612. Тираж 100 экз.

Отпечатано в КМЦ «КОПИЦЕНТР»

344006, г. Ростов-на-Дону, ул. Суворова, 19, тел. 247-34-88

№ 17488

РНБ Русский фонд

2006-4
16722