

УДК 620.197. 3: 669.5

НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ ИНГИБИРОВАНИЯ И СТИМУЛИРОВАНИЯ РАСТВОРЕНИЯ ЦИНКА В БОРАТНОМ БУФЕРЕ

© 2005 В.В. Экилик, В.В. Чернявина, Г.Н. Экилик, А.В. Овасапян

Ростовский государственный университет
Поступила в редакцию 06.06.05

При помощи поляризационных, потенциостатических и гальваностатических измерений исследовано влияние некоторых добавок на кинетику и механизм растворения цинка в боратном буфере. Установлено их действие в зависимости от концентрации на стадии активного растворения, ступени пассивации и пассивное растворение цинка.

ВВЕДЕНИЕ

Боратный буфер (ББ) весьма удобен при исследовании влияния добавок на коррозионно-электрохимическое поведение черных и цветных металлов в нейтральных средах [1,2]. Однако сведения по этому вопросу для цинка весьма ограничены [3,4]. Перспективными ингибиторами растворения цинка, алюминиевых сплавов и меди в слабощелочных фосфатных растворах и некоторых нейтральных средах показали себя бензимидазол (БИ) [5], бензотриазол (БТА) [1,2] и олеат калия (ОК) [1]. Поэтому целью данной работы являлось выяснение действия этих добавок на активное растворение, пассивацию и пассивное растворение цинка в ББ.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Электрохимические измерения проводили по обычным методикам в деаэрированном очищенном электролитическим водородом растворе ББ (рН 7,4) при 25°C в трехэлектродной ячейке с разделенными стеклянным фильтром анолитом и католитом. Потенциалы E приведены относительно нас. х.с.э. Цилиндрический электрод с рабочей поверхностью 0,3 см², армированный в отвержденную эпоксидную смолу, перед измерениями зачищали абразивной шкуркой GRIT №1000 и обезжиривали очищенным этанолом. Поляризационные измерения проводили при увеличении (прямой ход) и уменьшении E ступенчато через 20 или 50 мВ с выдержкой 30 с при каждом E или непрерывно со скоростью V от 5 до 500 мВ/с

(ЦВА). Эффективность добавок оценивали коэффициентом $K = i / i_1$, где i и i_1 – удельные скорости соответственно в чистом растворе и с добавкой. В некоторых случаях вместо i использовали другие характеристики.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Анодная кривая прямого хода (рис. 1) в чистом растворе имеет 3 пика при $E = -1,08$ В, $E = -1,00$ В, $E = 2,55$ В. Первые 2 пика активно-пассивного перехода по модели [6] связываются с анодным инициированием подвижных реакционных центров, которое должно подавляться при увеличении V . Поэтому на кривых ЦВА второй пик отсутствует. С ростом V пассивация затрудняется, на что указывает повышение E и i анодных пиков, которые представляют собой критические потенциалы E_i и плотности тока $i_{\text{пассивации}}$, а также значений E_i и i полной пассивации.

Одновременно увеличиваются $i_{\text{катодных пиков}}$ восстановления оксидной пленки при снижении $E_{\text{катодных пиков}}$. Первое является следствием роста $i_{\text{н,1}}$ и $i_{\text{н,2}}$, а второе указывает на нарастающее затруднение катодного процесса с повышением V .

Зависимости характеристических E и $\lg i$ от V линейны:

$$E = E^0 + \alpha V^{1/2} \quad (1)$$

$$i = \alpha(V^{1/2} - V_0^{1/2}) \quad (2)$$

Значения констант E^0 и α , где нижние индексы обозначают коррелируемую величину, приведены в таблице 1.

При C (ммоль/л) БИ, ОК и БТА соответственно 2,10 и 5 анодные пики имеют место

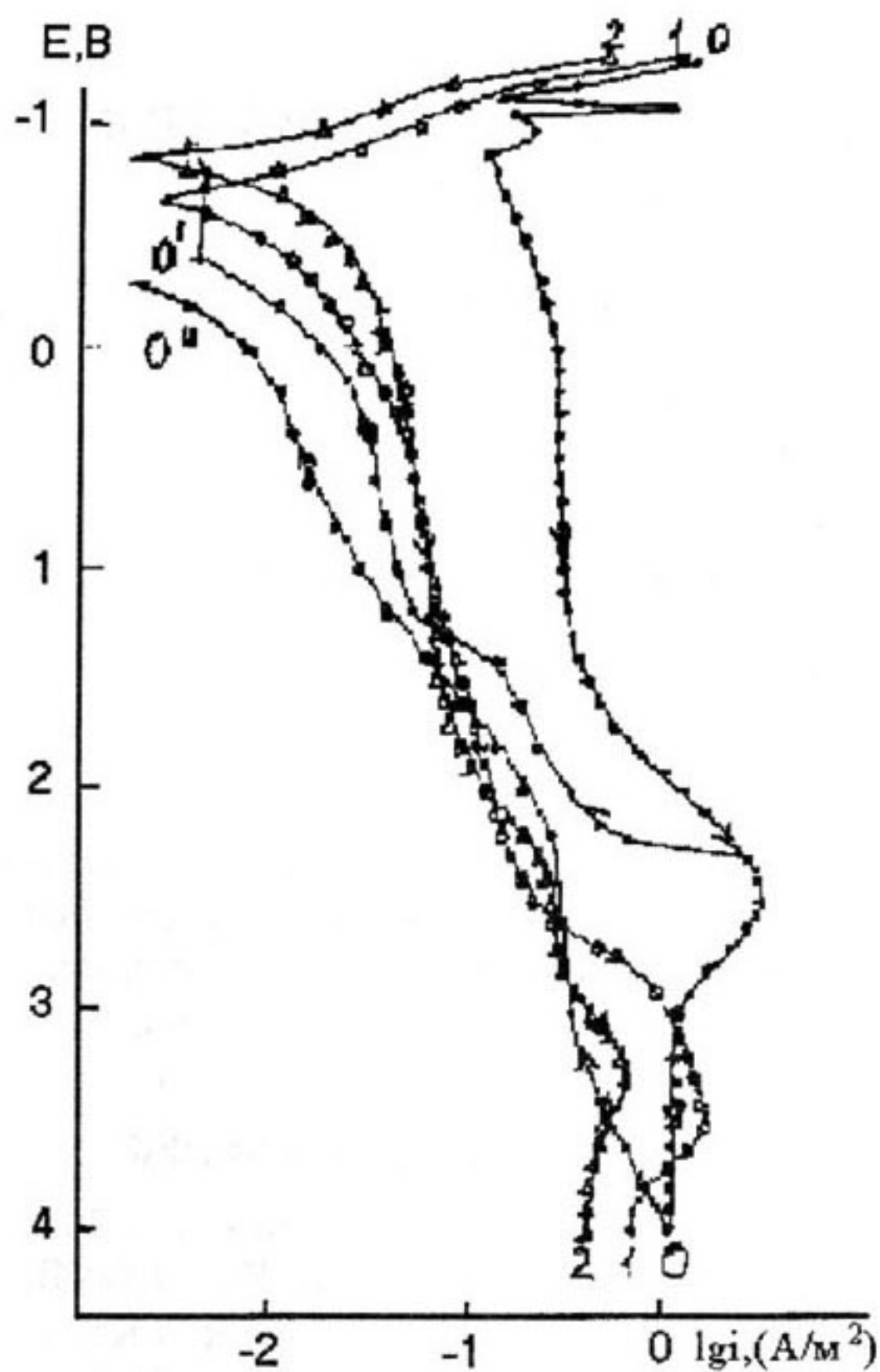


Рис.1. Поляризационные кривые прямого (0,1,2) и обратного (0', 0'') чистом растворе (0', 0'') и с добавками БИ (1) и БТА (2) при концентрации $C = 2$ ммоль/л.

только при $V \geq 100$ мВ/с, причем $i_{\text{ан}}$ несущественно ниже $i_{\text{кат}}$, а катодные отсутствуют при исследованных V . Третий анодный пик на всех кривых при $V \geq 5$ мВ/с отсутствует. Для $i_{\text{ан}}$ и $i_{\text{кат}}$ $V_0 = 0$, для $i_{\text{ан}}$ независимо от наличия и природы добавок $V_0 = 4,5 \pm 0,2$ мВ/с.

Поляризационные кривые обратного хода существенно отличаются от прямого (рис. 2). При E больше равновесного потенциала водородного электрода ($\sim -0,64$ В), когда скорость выделения водорода $i_{\text{H}_2} = 0$, реализуется анодный ток, уменьшающийся при снижении E , что указывает на сохранение пленки, образовавшейся при более положительных E . В интервале E от $-0,72$ В до $-0,97$ В за счет выделения водорода, лимитируемого диффузией H_3O^+ -ионов, наблюдается петля катодного тока. При пассивно-активном переходе вблизи $E_{\text{п},2}$ имеет место анодный пик, ток которого в 5 раз ниже, чем

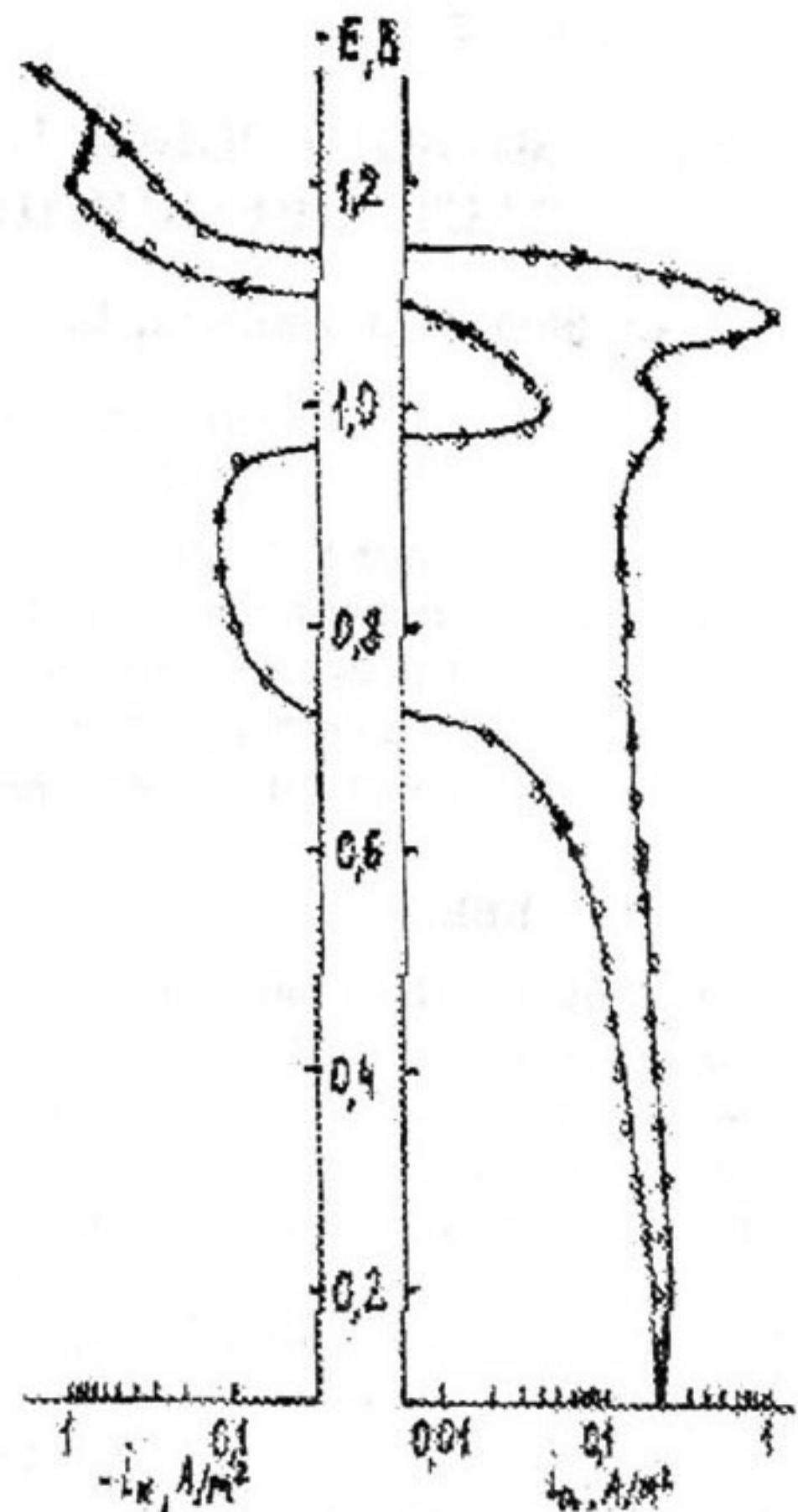


Рис.2. Поляризационные кривые прямого и обратного хода, снятые с шагом 20-50 мВ, в чистом растворе.

при прямом ходе. Наиболее отрицательный бестоковый потенциал коррозии $E_{\text{кор}}$ кривой обратного хода больше, чем при прямом ходе и находится вблизи $E_{\text{п},1}$, а первый пик не наблюдается. Катодная кривая обратного хода, как и диаграммы ЦВА имеет пик восстановления пленки. Поскольку $E_{\text{кор}} > E_{\text{кат}}$, при $E_{\text{кор}} \approx E_{\text{п},1}$ цинк на кривой обратного хода пассивен и скорость его растворения практически равна сумме скоростей i_{H_2} и восстановления оксида. Следует отметить, что при $E < -1,1$ В значительную роль играет выделение водорода за счет восстановления H_2O .

Интервал потенциалов активного растворения цинка от $E_{\text{кор}}$ до $E_{\text{п},1}$ составляет всего 60 мВ. Анодные хроноамперограммы при поляризации 40 мВ меняют во времени τ полярность тока. На основании прямых $i - \tau^{-1/2}$ определена i_{H_2} , как ордина-

НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ ИНГИБИРОВАНИЯ И СТИМУЛИРОВАНИЯ РАСТВОРЕНИЯ ЦИНКА В БОРАТНОМ БУФЕРЕ

та при $\tau^{-1/2} = 0$, что позволило вычислить скорость растворения цинка i_{Zn} . Для анализа зависимости i_{Zn} от τ использовали критериальные координаты для диффузионно-кинетического контроля растворения согласно уравнению [7]:

$$i_{Zn}^{-1} = i_{и}^{-1} + i_{нд}^{-1} = i_{и}^{-1} + \gamma^{-1} \tau^{1/2}, \quad (3)$$

где $i_{и}$ и $i_{нд}$ — соответственно скорости стадий ионизации и нестационарной диффузии, γ — константа, зависящая от поверхностной концентрации частиц, переходящих в раствор, и их коэффициента диффузии. Как видно на рис. 3а, (кривая 0), сначала процесс протекает в диффузионно-кинетическом режиме и по прямой $i_{Zn}^{-1} - \tau^S$, не экстраполирующейся в начало координат, можно определить $i_{и}$ и γ . Поскольку $i_{и} \neq f(\tau)$, а $i_{нд}$ уменьшается во времени, спустя какое-то переходное время $\tau_{п}$ процесс переходит в диффузионный режим и прямые $i_{Zn}^{-1} - \tau^S$ экстраполируются в начало координат,

что указывает на условие $i_{и} \gg i_{нд}$. Одновременно γ снижается до γ_1 .

$$i_{Zn}^{-1} = \gamma_1^{-1} \tau^S. \quad (4)$$

Выражение для $\tau_{п}$ следует из (3) и (4):

$$\tau_{п} = [i_{и}(\gamma_1^{-1} - \gamma^{-1})]^2. \quad (5)$$

Через время $\tau_{п}$ нестационарное растворение переходит в стационарное со скоростью $i_{ср}$, лимитируемое диффузией, скорость которой $i_{сд}$ можно рассчитать с учетом уравнения типа (3) при подстановке $i_{сд}$ вместо $i_{нд}$.

$$i_{сд} = i_{ср} i_{и} (i_{и} - i_{ср})^{-1} \quad (6)$$

При $i_{и} \approx i_{сд}$ $i_{сд} \approx i_{ср}$. Тогда $\tau_{п}$ ориентировочно можно рассчитать по уравнению:

$$\tau_{п} \approx \frac{H^2}{i_{ср}^2} \left(\frac{\gamma}{i_{сд}} \right)^2 \approx \frac{H^2}{i_{ср}^2} \left(\frac{\gamma}{i_{ср}} \right)^2 \quad (7)$$

Увеличение анодной поляризации на 10 мВ, практически не меняя γ и γ_1 в чистом растворе, приводит к росту в 1,4 раза $i_{и}$ и $i_{ср}$, но в согласии с уравнениями (5) и (7) снижает в 2 раза $\tau_{п}$ и $\tau_{н}$.

При $E > E_{пп}$ анодная хроноамперограмма имеет более сложный вид. При $\tau < 10$ с прямая описывается уравнением (4), что может указывать на диффузионный контроль и несущественную роль пассивной пленки (рис. 3б). Затем в интервале τ от 10 с до 30 с зависимость i_{Zn} от τ описывается уравнением (8), то есть за счет формирования пленки скорость снижения i_{Zn} увеличивается.

$$i_{Zn}^{-1} = i_0^{-1} \tau, \quad (8)$$

где i_0 — константа.

В дальнейшем растворение стабилизируется и при $\tau > 2$ мин становится близким к стационарному.

При $E_{п,3}$ анодная хроноамперограмма также имеет несколько участков. До 20 с i^{-1} , $\tau^{1/2}$ - прямая описывается уравнением (3), в интервале от 25 с до 55 с уравнением (4), затем i резко снижается, при $\tau = 8 \dots 20$ мин снова справедливо уравнение (4) и затем наступает стационарное растворение. Можно полагать, что до $\tau = 55$ с пленка не играет существенной роли. Это позволяет рассчитать кинетические характеристики: $i_{и} = 91$ А/м², $\gamma = 340$ Ас^{1/2}м⁻² и $\gamma_1 = 190$ Ас^{1/2}м⁻². В интервале τ от 1 мин до 8 мин протекает пассивация, а при $\tau > 8$ мин формальное использование уравнения (4) дает существенно более низкое значение $\gamma_1 = 16$ Ас^{1/2}м⁻².

Кривые обратного хода (рис.1), ЦВА и хроноамперограмма не позволяют выяс-

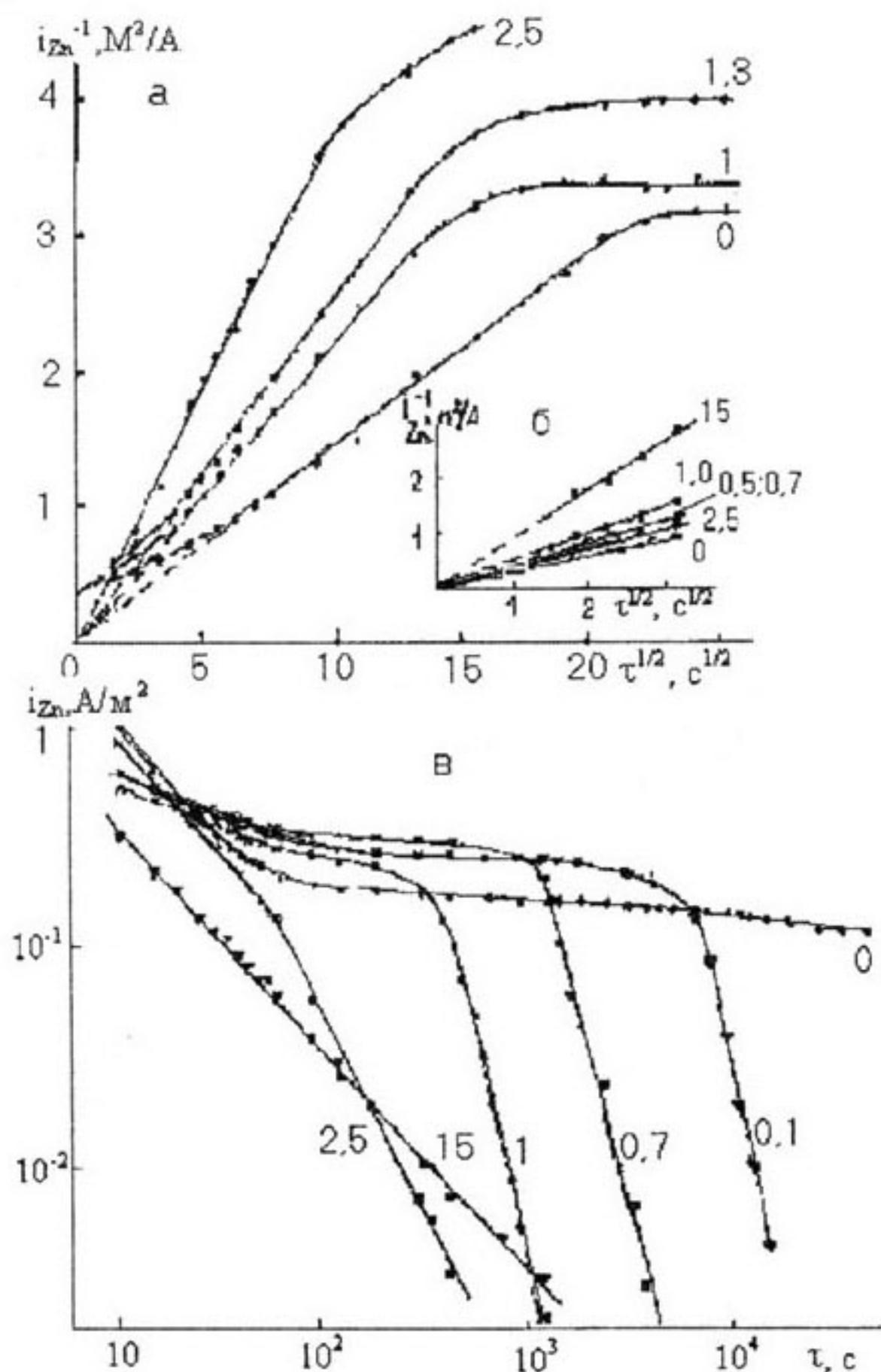


Рис.3. Анодные хроноамперограммы при E , В: -1,1(а) и -0,4(б,в). Цифры у линий — $C_{БИ}$, ммоль/л.

нить природу третьего пика. Можно лишь полагать, что он не обусловлен наличием локальной депассивации-репассивации, возможно, при сохранении природы пассивирующего слоя. На второе указывает отношение между прибылью массы электрода после хроноамперограммы и убылью ее после удаления пленки, которое равно 0,5, что в первом приближении соответствует $Zn(OH)_2$. Однако ниже будет показано, что наряду с образованием пленки идет растворение цинка, что позволяет предположить более высокую концентрацию кислорода в пленке.

По литературным данным рост i при $E > 1$ В обусловлен увеличением скоростей растворения металла и выделения кислорода. Параллелизм в кинетике этих реакций на пассивных металлах отмечался неоднократно [8,9]. Следует также отметить, что интервал E вблизи $E_{n,3}$ в чистом растворе совпадает с так называемой „областью скачка потенциала“, в которой прекращается ускорение выделения кислорода из воды с ростом анодной поляризации [9]. На платине в этой области реализуется предельный анодный ток [10]. На цинке, по-видимому, имеет место преобладающее торможение после $E_{n,3}$, а предельный ток наблюдается при малых C добавок, о чем будет сказано ниже.

Катодная хронопотенциограмма ($i_k = 1 \text{ A/m}^2$), снятая после анодной хроноамперограммы ($E = -0,4 \text{ В}$ и $\tau = 20 \text{ мин}$), имеет задержку потенциала при $E = -1,12 \text{ В}$ в течение $\tau_3 = 40 \text{ с}$, которая отвечает пленке толщиной $\delta = 3 \text{ нм}$. Столь малые величины δ и заряда $q = 40 \text{ Кл/м}^2$ согласуются с отсутствием так называемых фазовых токов образования пленок [11] при анодной поляризации вблизи $E_{n,1}$. Сопоставление этого q с зарядом $q_1 = 250 \text{ Кл/м}^2$ при снятии анодной хроноамперограммы ориентировочно дает долю q на образование пассивной пленки, которая составляет 16 %. Можно полагать, что остальной ток идет на растворение цинка. Естественно, эта доля в значительной степени должна зависеть от времени, величины и режима анодной поляризации. В частности, величину q/q_1 в первом приближении можно также определить как

отношение площадей под катодным и анодным пиками ЦВА. Эта величина для чистого раствора при анодной поляризации до $E = 0,5 \text{ В}$ оказалось существенно больше и составила при V (мВ/с): 5,10,20,50,100 соответственно 0,42;0,48;0,57;0,60 и 0,63.

Действие добавки БИ существенно меняется с концентрацией и реализуются поляризационные кривые нескольких типов (рис. 4). При $C_{\text{БИ}} d \leq 1 \text{ ммоль/л}$ катодная кривая характеризует выделение H_2 за счет восстановления H_3O^+ и H_2O при смешанном диффузионно-кинетическом контроле и БИ слабо тормозит процесс. Анодная кривая сохраняет вид для анодно пассивирующегося металла, а БИ примерно в той же степени влияет на активное растворение. Поэтому $E_{\text{кор}}$ практически не меняется. Адсорбция БИ на цинке, не меняя $E_{n,1}$, $E_{n,2}$ и E_{np} , уменьшает $i_{n,1}$, но при $C_{\text{БИ}} d \approx 0,5 \text{ ммоль/л}$ увеличивает $i_{n,2}$ и i_{np} , то есть препятствует пассивации и ослабляет пассивное состояние. При $0,5 < C_{\text{БИ}} d < 1,0 \text{ ммоль/л}$ добавка формирует собственную пленку, поэтому i_{np} снижается. На катодных хронопотенциограммах, снятых после анодных хроноамперограмм при $E = -0,4 \text{ В}$, τ_3 при $C_{\text{БИ}} = 0,5 \text{ ммоль/л}$ сокращается до 18 с, а при всех $C_{\text{БИ}} \leq 0,7 \text{ ммоль/л}$ в согласии с вышесказанным полка предварительной задержки E отсутствует.

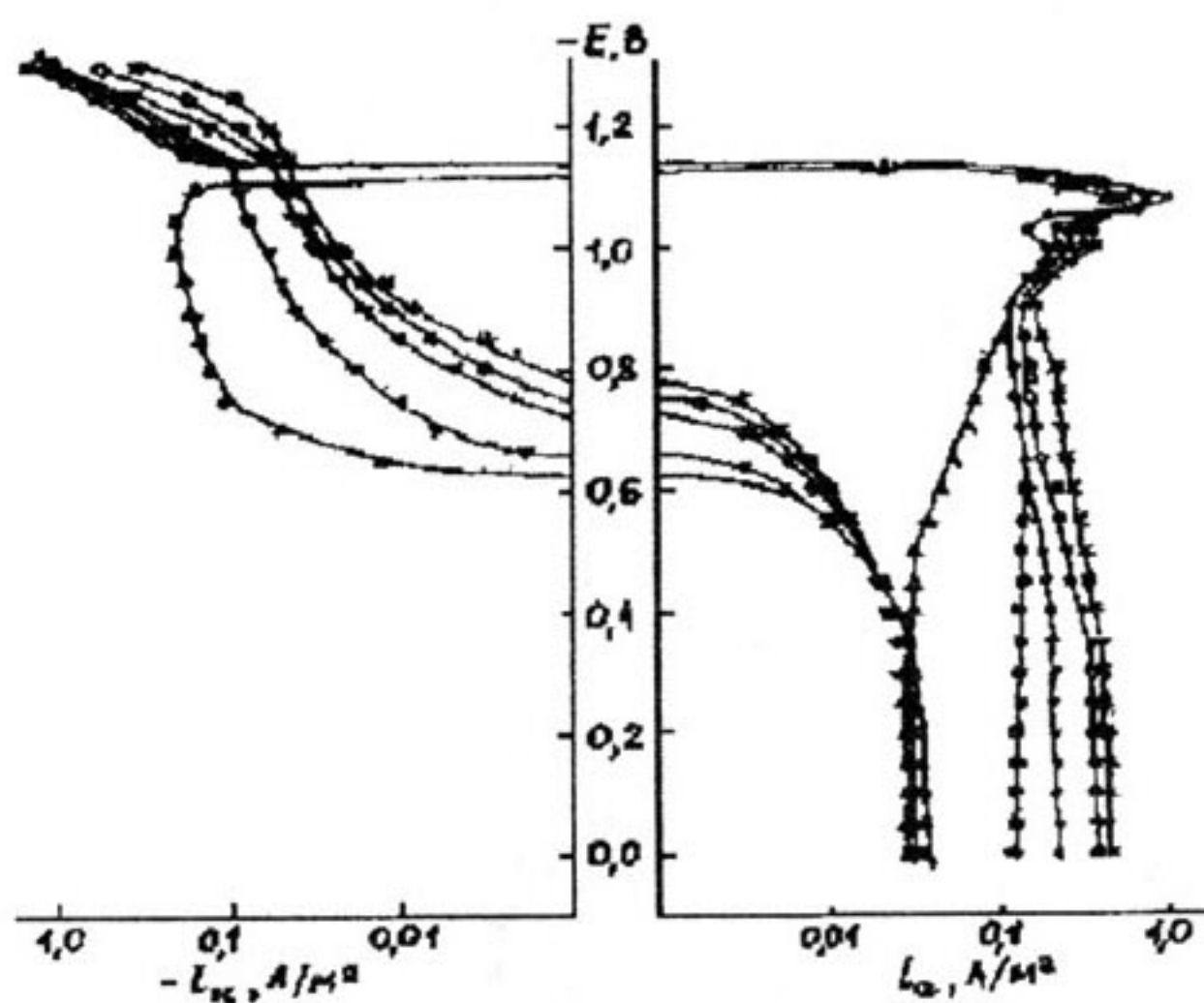


Рис.4. Поляризационные кривые прямого хода при $C_{\text{БИ}}$, ммоль/л: 0; 0,3; 0,5; 0,7; 1,0; 1,3; 1,7-2,0; 3,0; 10 и 15.

НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ ИНГИБИРОВАНИЯ И СТИМУЛИРОВАНИЯ РАСТВОРЕНИЯ ЦИНКА В БОРАТНОМ БУФЕРЕ

При $C_{\text{БИ}} \leq 1,7$ ммоль/л $E_{\text{кор}}$ резко увеличивается, анодная кривая приобретает вид, характерный для пассивного уже при $E_{\text{кор}}$ металла, а на катодной кривой появляется участок предельного диффузионного тока $i_d^{\text{H}_3\text{O}^+}$. Защитное действие БИ в пассивной области почти не зависит от $C_{\text{БИ}}$ ($K_{\text{БИ}} \approx 6,3 \pm 0,5$). БИ, как и БТА электрохимически устойчив в широком интервале E анодной поляризации, о чем говорит вид поляризационных кривых на рис.1, и эффективно взаимодействует с металлом электрода. Известен электрохимический синтез металлокомплексов с участием БИ, БТА и других азолов, причем показано, что образующиеся на электроде соединения ингибируют анодную реакцию [12]. Можно полагать, что в этих условиях оксидная пленка практически полностью замещается БИ и его комплексом с цинком. Этому отвечают и результаты ЦВА (таблица 1). При $C_{\text{БИ}} = 2$ ммоль/л анодные пики имеют место только при $V \geq 100$ мВ/с, а катодные отсутствуют при всех исследованных V . При $C_{\text{БИ}} = 0,5 - 1,0$ ммоль/л отношение площадей под катодным и анодным пиками уменьшается по сравнению с чистым раствором на 20-25 %.

Поляризационные кривые вследствие существенного увеличения $E_{\text{кор}}$ не дают информации о действии БИ при $C > 2$ ммоль/л на пик активно-пассивного перехода. В отличие от них ЦВА – диаграммы при $V > 10$ мВ/с почти не меняют бестокового потенциала, но демонстрируют отсутствие анодного пика при $V = 10-50$ мВ/с или очень слабое отличие $i_{\text{н},1}$ от $i_{\text{пп}}$ при $V \gg 100$ мВ/с. По данным ЦВА добавка БИ способствует пассивации, уменьшая $E_{\text{н},1}$ и $E_{\text{пп}}$, особенно при высоких V (таблица 1).

Как и следовало ожидать, между кривыми для анодно пассивирующегося ($C_{\text{БИ}} \leq 1$ ммоль/л) и пассивного ($C_{\text{БИ}} \geq 1,7$ ммоль/л) цинка при $C_{\text{БИ}} = 1,3$ ммоль/л реализуется поляризационная кривая с петлями анодного и катодного тока (рис.4). Обычно такие зависимости имеют место при увеличении скорости катодной реакции в присутствии недостаточной C окислителя. В рассматриваемых условиях это вызвано пре-

имущественным торможением БИ анодной реакции. На такой кривой реализуются 3 бестоковых потенциала, более отрицательный отвечает $E_{\text{кор}}$ при $C_{\text{БИ}} \leq 1$ ммоль/л, а более положительный – при $C_{\text{БИ}} \geq 1,7$ ммоль/л и примерно равен равновесному потенциалу водородного электрода. Таким образом, при $0,5 \leq C_{\text{БИ}} \leq 1$ ммоль/л увеличение C добавки в большей степени тормозит пассивное растворение, чем водородную депольаризацию, а при $C > 1$ ммоль/л при практически неизменной $i_{\text{пп}}$ с ростом C тормозится диффузия H_3O^+ и $E_{\text{кор}}$ уменьшается.

Такое же резкое изменение $E_{\text{кор}}$ и вида анодных кривых при критической $C_{\text{кр}}$ добавки будет показано ниже в случае БТА и ОК, а ранее было установлено для БИ и его производных в аэрированных щелочных фосфатных растворах [13]. Анализ поляризационных кривых показывает, что для этого необходимо соблюдение ряда условий.

1. Металл в чистом растворе обычно анодно пассивируется, но это возможно и для металла, пассивного уже при $E_{\text{кор}}$.

2. Катодная реакция протекает при i_d^{Ox} , хотя при $E_{\text{кор}}$ в чистом растворе возможен смешанный контроль за счет параллельного восстановления другого, более слабого окислителя.

3. Ингибитор преимущественно влияет на анодную реакцию, уменьшая $i_{\text{н}}$ и $i_{\text{пп}}$.

4. При $C_{\text{кр}}$ ингибитора $i_{\text{пп}}$ или $i_{\text{н}}$ (если остается пик тока) должна быть меньше i_d^{Ox} ; $E_{\text{кор}}$ приближается к равновесному потенциалу Ox,Red – системы, а катодный контроль коррозии сменяется анодным. Перед этим реализуется кривая с петлями катодного и анодного токов, когда $i_{\text{н}} > i_d^{\text{Ox}} > i_{\text{пп}}$.

Таким образом, резкое увеличение $E_{\text{кор}}$ обусловлено большой крутизной поляризационных кривых в областях i_d^{Ox} и $i_{\text{пп}}$ при соизмеримых $i_{\text{н}}$ и i_d^{Ox} .

До $E_{\text{н}}$ добавка БИ по поляризационным измерениям ведет себя как адсорбционный ингибитор блокировочного типа на однородной поверхности, что подтверждается типичной концентрационной зависимостью K (9) [14], где $\beta = 1,06$ ммоль⁻¹ при $E = -1,1$ В и $C_{\text{БИ}} \leq 1$ ммоль/л.

$$K-1 = \beta C \quad (9)$$

Согласно потенциостатическим измерениям при $E < E_n$ и $C_{БИ} \leq 1,3$ ммоль/л вид анодных хроноамперограмм не меняется, а при $C_{БИ} = 2,5$ ммоль/л отсутствует участок с диффузионно-кинетическим контролем растворения (рис. 3а). Рассчитанные по данным таблицы 2 значения соответствующих K приведены в таблице 3, из которых следует, что БИ, не влияя на ионизацию, тормозит диффузию.

Поскольку $i_n \gg i_{cd}$, $K_{cp} \approx K_{cd}$ и $K\tau_n \approx (K_{нд,2} / K_{cp})^2$. Коэффициент торможения растворения K , равный $K_{нд,2} = \gamma_1 / \gamma_1^{БИ}$ и $K_{cp} \approx K_{cd}$, не зависит от τ . На остальных участках хроноамперограммы $K = f(\tau)$.

В пассивной области при $E = -0,4$ В, как и в чистом растворе, хроноамперограммы имеют несколько характерных участков. В начальные моменты времени, как и в активной области, зависимость K от C описывается уравнением (9) и при $\tau = 2$ с $v = 1,25$ ммоль⁻¹, что может свидетельствовать о решающей роли адсорбции БИ. Затем зависимости i_{zn} от $C_{БИ}$ и τ меняются, начинает работать уравнение (4) и связь между K и $C_{БИ}$, по-видимому, за счет эффекта комплексообразования нарушается, хотя добавка остается ингибитором при всех C (рис. 3б). В дальнейшем из-за существенного изменения i_{zn} и τ хроноамперограмма представлена в логарифмических координатах и иллюстрирует следующие 3 характерных участка (рис. 3в). Третий и пятый, как впрочем и второй, где $\lambda = 0,5$, описываются уравнением:

$$i_{zn} / i_0 = (\tau / \tau_0)^\lambda, \quad (9)$$

где i_0 , τ_0 и λ – константы. При $C_{БИ} 1$ ммоль/л между третьим и пятым участками стационарный ток выше, чем в чистом растворе. Это может быть обусловлено как эффектом комплексообразования, так и препятствием в формировании пассивного состояния. На пятом участке i_{zn} резко падает. С ростом $C_{БИ}$ участок 4 сокращается и при $C_{БИ} = 2,5$ ммоль/л пропадает, а при $C_{БИ} = 15$ ммоль/л исчезает различие между участками 3 и 5. Таким образом, пассивация цинка при наличии БИ носит более глубокий многостадийный характер, что проявляется в ее кинетике.

Дополнительная информация об устойчивости пассивного состояния при наличии БИ (2,5 ммоль/л) получена путем повторного снятия поляризационных кривых прямого и обратного хода в том же и в чистом растворе. Как и ожидалось, на повторном цикле в растворе с БИ i_{zn} снизилось примерно в 3 раза, а в чистом увеличилось. Во втором случае по сравнению с кривой без БИ (рис. 2) отмечено уменьшение $i_{n,1}$ в 4 раза, а остальные характеристики при прямом ходе почти не изменились. На кривой обратного хода токи ниже в 1,4-2,0 раза по сравнению с прямым, но отсутствует петля катодного тока, а $i_{кп}$ в 4 раза меньше по отношению к эксперименту без БИ. Следовательно, остаточный БИ не предотвращает оксидной пассивации, хотя и уменьшает толщину пленки.

Анодные поляризационные кривые в растворах с добавками ОК и БТА (рис. 5) имеют сходство с рассмотренными выше для БИ (рис. 4). Общим является существенное увеличение $E_{кор}$, изменение вида кривых с ростом C и применимость уравнения (9) с $\beta_{ОК} = 0,56$ ммоль⁻¹ и $\beta_{БТА} = 37$ ммоль⁻¹

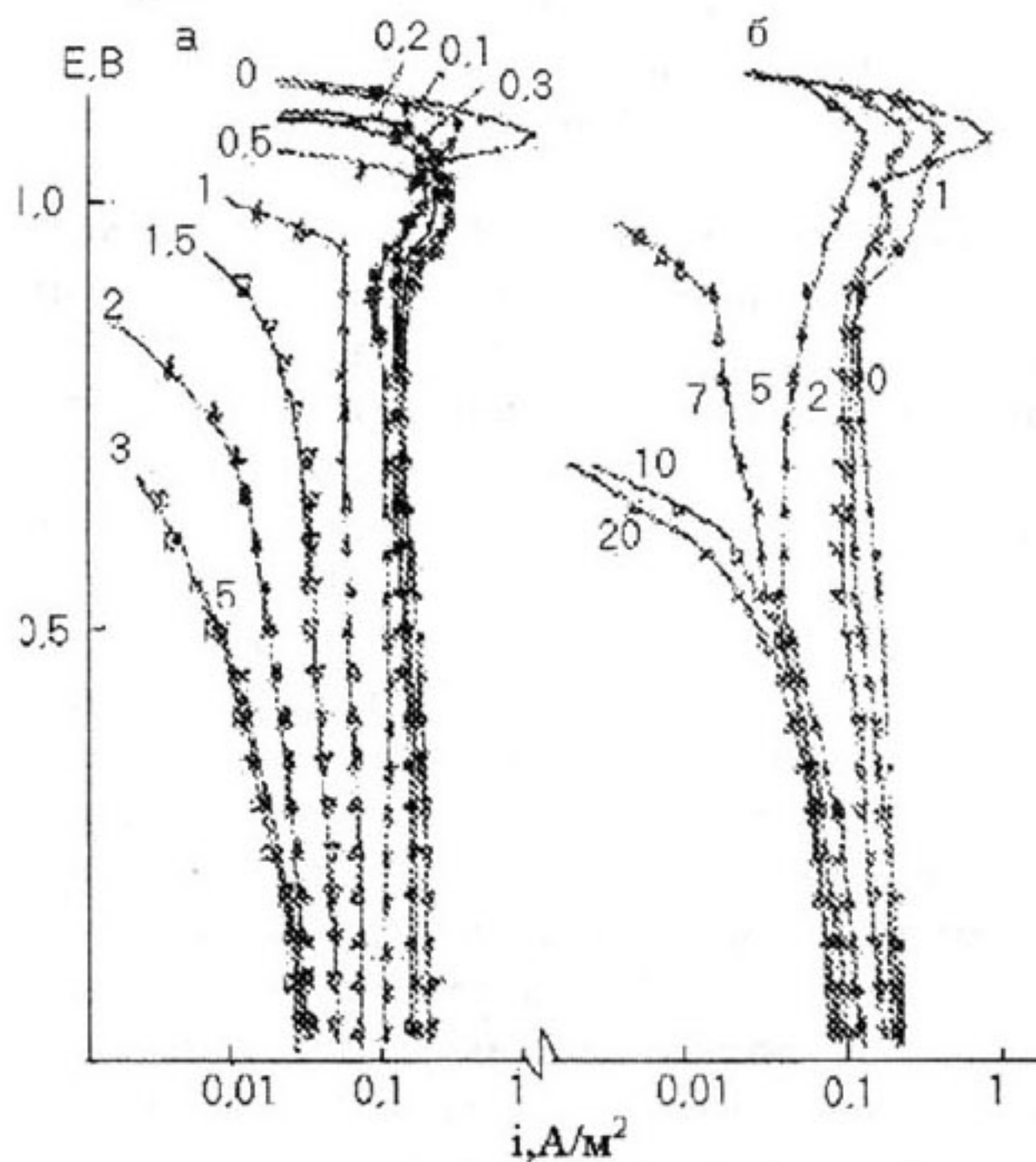


Рис.5. Анодные поляризационные кривые прямого хода с добавками БТА (а) и ОК (б). Цифры у линий - C , ммоль/л.

НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ ИНГИБИРОВАНИЯ И СТИМУЛИРОВАНИЯ РАСТВОРЕНИЯ ЦИНКА В БОРАТНОМ БУФЕРЕ

ВЫВОДЫ

при $E = -1,1$ В. Однако имеется и ряд отличий. В присутствии БТА нет увеличения $i_{\text{пп}}$ при малых C , скачок $E_{\text{кор}}$ вблизи $C_{\text{кр}}$ меньше, а до $C_{\text{кр}}$ больше и более четко выражена зависимость $i_{\text{пп}}$ от C . Кривые с добавками ОК и БИ имеют большее сходство, а именно до $C_{\text{кр}}$ $E_{\text{кор}} \neq f(C)$, вблизи $C_{\text{кр}}$ скачок $E_{\text{кор}}$ выражен четко, но пассивация замедлена. Отличие от БИ заключается в том, что ОК при малых C только замедляет пассивацию, но снижает $i_{\text{пп}}$. Судя по защитному действию добавок на разных участках кривой с учетом $K, C, C_{\text{кр}}$ и β можно составить ряд с растущей эффективностью: ОК < БИ < БТА.

По данным рис. 1 азолы существенно влияют на третий пик анодной кривой, увеличивая $E_{\text{п,3}}$ и уменьшая $i_{\text{п,3}}$. Это действие зависит от C . Например, для БТА при $C=0,5$ ммоль/л, хотя i снижается, пик не наблюдается, а имеет место предельный анодный ток плотностью $1,2$ А/м². В ряду C 1,2,3 ммоль/л соответственно $E_{\text{п,3}}$ (В) равен 3,0; 3,3; 3,4, а $i_{\text{п,3}}$ (А/м²) составляет 0,50; 0,63 и 2,5. Следовательно, наибольшее торможение процесса отвечает $C_{\text{БТА}} = 1$ ммоль/л, где $Ki_{\text{п,3}} = 5,6$, хотя при более отрицательных E значения K монотонно растут с $C_{\text{БТА}}$.

В заключение отметим, что в пассивной области уравнение (9) не применимо во всех случаях, что указывает на изменение механизма действия добавок и, возможно, характера неоднородности поверхности.

1. С ростом концентрации добавок поляризационные кривые анодно пассивирующегося цинка сменяются кривыми пассивного металла, $E_{\text{кор}}$ существенно увеличивается и приближается к равновесному E водородного электрода, а катодный контроль коррозии меняется на анодный.

2. В активной области и в начальные моменты времени при $E > E_{\text{пп}}$ добавки ведут себя как адсорбционные ингибиторы блокировочного типа на однородной поверхности.

3. При высокой C добавок в пассивации доминирует их хемосорбция. Хемосорбционный слой обладает эффектом последствия в чистом растворе, но не предотвращает оксидной пассивации.

4. Бензимидазол при диффузионно-кинетическом и следующем за ним во времени диффузионным контролем активного растворения тормозит только стадию массопереноса, а при $C > 2$ ммоль/л меняет смешанный контроль на диффузионный при всех τ .

5. По данным потенциостатических измерений пассивация цинка является многоступенчатой с продолжительным индукционным периодом, который сокращается с ростом $C_{\text{БИ}}$ и практически отсутствует при $C_{\text{БИ}} > 2$ ммоль/л.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы фундаментальных исследований отделения химии и наук о материалах РАН „Новые подходы к повышению коррозионной и радиационной стойкости ма-

Таблица 1

Зависимость констант уравнений (1) и (2) от концентрации C и природы добавок

добавка	$C, \text{ммоль/л}$	$-E_{\text{п,1}}^0$	$\alpha_{E_{\text{п,1}}}$	$\alpha_{i_{\text{п,1}}}$	$-E_{\text{пп}}^0$	$\alpha_{E_{\text{пп}}}$	$\alpha_{i_{\text{пп}}}$	$-E_{\text{кп}}^0$	$-\alpha_{E_{\text{кп}}}$	$-\alpha_{i_{\text{кп}}}$
без добавок		1020	29	1,1	1040	102	0,8	1020	58	2,2
БИ	0,5	1030	27	0,8	1060	110	0,3	1020	58	1,6
БИ	1	1030	19	0,7	1060	116	0,3	1040	57	1,1
БИ	2	850	-0	-	780	20	0,1	-	-	-
ОК	5	1010	16	0,4	-	-	0,7	1150	-0	0,4
ОК	10	-	-	-	-	-	0,7	-	-	-
БТА	5	-	-	-	-	-	0,06	-	-	-

Примечание: Константы имеют следующие размерности: E^0 (мВ), α_E (мВ^{1/2} с^{1/2}), α_i (АмВ^{1/2} с^{1/2} м²).

териалов”, проект „Исследование кинетики и механизма растворения и пассивации металлов и сплавов в растворах с добавками органических и неорганических соединений в целях повышения их коррозионной стойкости.”

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кузнецов Ю.И. // Итоги науки и техники. Коррозия и защита от коррозии. М.: ВИНТИ. 1978. Т. 7. С. 159.
2. Kuznetsov Yu.I. Organic Inhibitors of Corrosion of Metals. N.Y.: Plenum Press. 1996. 283 p.
3. Экилик В.В., Туголукова Е.А., Бережная А.Г. // Защита металлов. 2004. Т. 40. № 2. С. 149.
4. Экилик В.В., Бережная А.Г., Туголукова Е.А. // Известия вузов. Сев-Кавказ. регион. Тех. науки. 2004. Спецвып. С. 21.
5. Кузнецов Ю.И., Подгорнова Л.П., Казанский Л.П. // Защита металлов. 2004. Т. 40. № 2. С. 142.
6. Новаковский В.М., Трусев Г.Н., Фандеева М.Ф. // Защита металлов. 1969. Т. 5. № 5. С. 503.
7. Экилик В.В., Святая М.Н., Бережная А.Г. // Защита металлов. 2004. Т. 40. № 2. С. 156.
8. Новаковский В.М. // Итоги науки и техники. Коррозия и защита от коррозии. М.: ВИНТИ. 1973. Т. 2. С. 5.
9. Колотыркин Я.М., Лосев В.В., Чемоданов А.Н. // Итоги науки и техники. Коррозия и защита от коррозии. М.: ВИНТИ. 1986. Т. 12. С. 3
10. Ащеулова И.И., Чемоданов А.Н., Колотыркин Я.М. // Защита металлов. 1987. Т. 23. № 1. С. 3.
11. Грушевская С.Н., Кузнецова Т.А., Введенский А.В. // Защита металлов. 2001. Т. 37. № 6. С. 613.
12. Богдашов Н.Н. Новый электрохимический метод синтеза N- и O-металлзамещенных азольного ряда. Дисс... канд.хим.-наук. Ростов-на-Дону: РГУ. 1974. 116 с.
13. Кузнецов Ю.И., Подгорнова Л.П. // Защита металлов. 1985. Т. 21. № 3. С. 487.
14. Маркович Л.А., Жук Н.П. // Сб.: Коррозия и защита конструкционных материалов. М.: Машгиз. 1961. С. 93.