

ДЕЙСТВИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ ДОБАВОК НА АНОДНОЕ ПОВЕДЕНИЕ СВИНЦА В РАСТВОРАХ СУЛЬФАТА НАТРИЯ

© 2012 В. В. Экилик, К.С. Тихомирова, А. Г. Бережная

Южный федеральный университет, ул. Зорге 7, 344090 Ростов-на-Дону, Россия

Поступила в редакцию: 17.03.2012 г.

Аннотация. При помощи поляризационных, потенциостатических и гальваностатических измерений исследовано анодное поведение свинца в 0,1 М и 1 М растворах Na_2SO_4 с добавками 9-аминоакридина, бензотриазола, 8-хинолинола, олеата и пальмитата калия. Установлена природа анодных и катодных пиков на поляризационных кривых, в том числе с органическими добавками. Получена информация о влиянии потенциала, характера растворения, концентрации сульфата и добавок на эффективность ингибирования. Сопоставлены результаты измерений в растворах добавок с сульфатом и без него.

Ключевые слова: анодное растворение, ингибирование, стимулирование, свинец, оксидная и солевая пассивация, депассивация, репассивация.

ВВЕДЕНИЕ

В зависимости от рН, анионного состава раствора и потенциала на поверхности свинца возможно образование пленок различного состава. Анодное растворение исследовано в условиях солевой пассивации в кислых [1—3] и близких к нейтральным [4—6] средах, а также при оксидно-гидроксидной пассивации в щелочных и боратных буферных растворах [7, 8]. В ряде случаев рассматривается совместное или последовательное образование оксидов и труднорастворимых солей [9—16]. Отмечается зависимость скорости от концентрации анионов при отсутствии ее от рН [3,4]. Доказано, что процесс обычно протекает с диффузионным контролем, который с увеличением поляризации может меняться на диффузионно-кинетический [2, 5, 6, 10, 12, 17]. В сульфатных средах рост слоя PbSO_4 происходит на его границе с $\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$ [17]. Представлялось целесообразным исследовать возможность участия в процессе других основных солей с учетом изменения рН в ходе эксперимента и привлечением диаграммы Пурбе [18]. Поскольку сведения о влиянии на пассивацию [19, 20] и локальную депассивацию [8, 21] свинца неорганических [8, 20, 21] и органических [19] добавок во всех средах весьма ограничены, рассмотрим эффекты некоторых органических соединений в менее и более концентрированном растворе Na_2SO_4 .

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Электрод с рабочей поверхностью в виде диска площадью $0,2 \text{ см}^2$, армированный в отвержденную эпоксидную смолу, обрабатывали венской известью, промывали дистиллированной водой, сушили и полировали на фильтровальной бумаге. Непосредственно перед измерениями электрод катодно активировали 15 мин плотностью тока $i_k = 100 \text{ А/м}^2$ в рабочем растворе при одновременном барботировании электролитического водорода.

Поляризационные, гальваностатические и потенциостатические измерения проводили при помощи потенциостата ПИ-50.1 в трехэлектродной термостатированной ($25 \pm 0,5 \text{ }^\circ\text{C}$) ячейке с разделенным стеклянным фильтром католизом и анолизом. Поляризационные кривые прямого хода в направлении увеличения потенциала E от -1 В до 0 В и обратного хода снимали при ступенчатом изменении E с шагом 20 мВ и выдержкой 1 мин . В качестве электрода сравнения использовали насыщенный хлоридсеребряный электрод ЭВЛ-1М, относительно которого приводили значения E . В приэлектродном слое рН определяли с помощью микросурьмяного электрода.

В качестве добавок использовали известные ингибиторы коррозии других металлов в нейтральных средах: 1,2,3-бензотриазол (БТА) и олеат калия (ОК); реактив на Pb^{2+} 8-хинолинол (Х) и хорошо зарекомендовавший себя в наших предыдущих

Таблица 1. Зависимость pH_p от природы равновесных пар и $C_{Na_2SO_4}$ (моль/л)

Равновесная пара	$C_{Na_2SO_4}$	pH_p	$C_{Na_2SO_4}$	pH_p
PbO / $3PbO \cdot PbSO_4 \cdot H_2O$	1	14,6	0,1	14,3
$3PbO \cdot PbSO_4 \cdot H_2O$ / PbO·PbSO ₄		11,4		11,1
PbO·PbSO ₄ / PbSO ₄		7,4		7,1

исследованиях 9-аминоакридин (АА). Концентрации добавок выбирали с учетом их растворимости и обеспечения наибольшего эффекта. Для выяснения роли двойной связи в олеат-анионе сопоставляли его эффект с пальмитатом калия (ПК). Действие добавок оценивали коэффициентом торможения $\gamma = i/i_d$ и изменением характеристических потенциалов $\Delta E = E_d - E$, где i — плотность тока, а индекс «д» означает наличие в растворе добавки.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Анодные кривые в отсутствие добавок (рис. 1) описывают смену процессов пассивации, депассивации и репассивации за счет преобразования пленок. Этому способствует увеличение pH_s приэлектродного слоя до 14 при предварительной катодной активации электрода и снятии катодной кривой, а также уменьшение pH при анодной поляризации. Информация о составе устойчивых фаз получена из диаграммы Пурбе $E - pH$ для свинца в растворе сульфата [18]. В этой же работе состав

фаз подтвержден лазерной спектроскопией Рамана и рентгенодифракционным анализом.

Равновесные pH_p приведены в табл. 1. При $pH > pH_p$ в указанных парах устойчива левая фаза, а при $pH < pH_p$ — правая, что позволяет прогнозировать изменение состава пленки при снятии анодной кривой (рис. 1). Получение PbO или Pb(OH)₂ возможно только при катодной поляризации, когда pH_s достигает 14. После потенциала коррозии $E_{кор}$ (pH_s 13) наиболее вероятно образование $3PbO \cdot PbSO_4 \cdot H_2O$ до E_1 (pH_s 9), после которого резко снижается наклон кривой. Следующий участок отражает пассивное растворение свинца со скоростью $i_{пп}$ в условиях образования PbO·PbSO₄ до депассивации при $E_{дп}$ (pH_s 6). Затем происходит солевая репассивация с образованием PbSO₄, завершающаяся при $E_{рп}$. Между этими потенциалами реализуется анодный пик с координатами $E_{ап}$ и $i_{ап}$. Значения $i_{пп}$ в пассивном состоянии до $E_{ап}$ и после него почти не различаются, что согласуется с данными [18] о более высокой пассивирующей способности PbSO₄ по сравнению с PbO·PbSO₄. Увеличение $C_{Na_2SO_4}$ сопровождается снижением характеристических потенциалов и ростом характеристических плотностей тока (рис. 1). Это может свидетельствовать о совмещении активирующего и репассивирующего эффектов сульфат-анионов, соотношение между которыми зависит от E и pH_s .

В согласии с трехступенчатой схемой солевой пассивации свинца на поляризационной кривой обратного хода наблюдаются три катодных пика (рис. 1). Соответственно на катодных хронопотенциограммах, полученных после достижения конечных потенциалов $E_{пк}$, больших $E_{ап}$ или находящихся на поляризационных кривых обратного хода, реализуются три задержки потенциала (табл. 2). Поскольку наиболее отрицательный третий катодный пик и соответствующая задержка E наблюдается только при $E_{пк} > E_{ап}$, его можно отнести к восстановлению PbSO₄. Исходя из этого, с учетом диаграммы Пурбе можно полагать, что второй и первый катодный пик и соответствующие задерж-

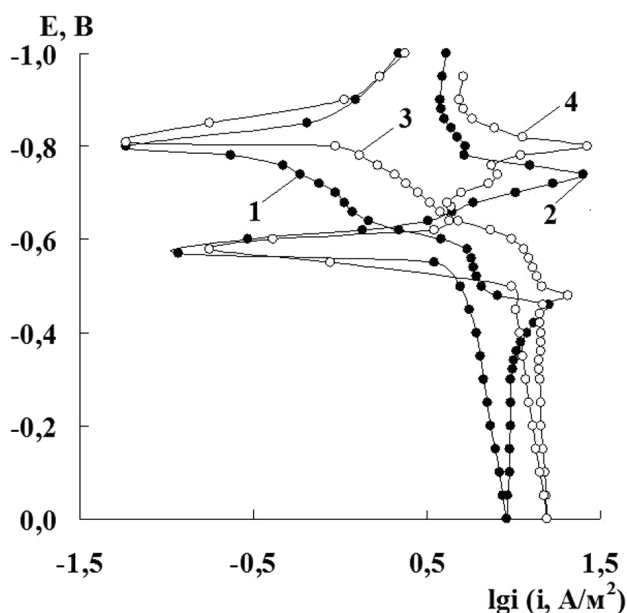


Рис. 1. Поляризационные кривые прямого (1,3) и обратного (2,4) хода в 0,1 М (1, 2) и 1 М (3,4) растворах Na_2SO_4

ки E , скорее всего, отвечают восстановлению $PbO \cdot PbSO_4$ и $3PbO \cdot PbSO_4 \cdot H_2O$. При переходе от кривой прямого хода к обратному почти не меняется количество $3PbO \cdot PbSO_4 \cdot H_2O$, но несколько увеличивается содержание $PbO \cdot PbSO_4$ и особенно $PbSO_4$ (табл. 2).

Значение бестокового потенциала $E_{i=0}$ на кривой обратного хода, равное $-0,57$ В, близко к равновесному потенциалу сульфатсвинцового электрода, который в 1 М и 0,1 М растворах Na_2SO_4 составляет соответственно $-0,56$ В и $-0,53$ В. Следовательно, в отличие от кривой прямого хода, где $E_{i=0}$ отвечает коррозии свинца, на кривой обратного хода, здесь он преимущественно характеризует равновесие между свинцом и его сульфатом. Это в большей степени относится к 1 М раствору, где сульфат преобладает в пленке (рис. 1).

Уменьшение $C_{Na_2SO_4}$, затрудняя депассивацию и в большей степени репассивацию, изменяет соот-

ношение между содержанием в пленке нормальной к основной соли (рис. 1). Ранее подобное было обнаружено при коррозии с ростом температуры [18].

На анодной поляризационной кривой прямого хода в 1 М растворе сульфата со всеми исследованными добавками пропадает деление на первый и второй участки до $E_{ан}$, но сохраняется основной анодный пик (рис. 2). Добавки уменьшают $E_{ан}$, увеличивают $E_{рп}$ и делают основной анодный пик более четко выраженным. Это указывает, что добавки несколько снижают стойкость пассивного свинца к депассивации и способность к репассивации. Однако они существенно тормозят растворение при всех анодных потенциалах, в том числе при инверсии поляризации (табл. 3).

Действие добавок зависит от их природы. При этом может меняться не только величина эффекта, но и вид поляризационной кривой по сравнению с чистым раствором (рис. 2а). Наименьшее измене-

Таблица 2. Основные характеристики катодных хронопотенциограмм, снятых после анодных поляризационных кривых до $E = E_{пк}$ в 1 М растворе Na_2SO_4

$E_{пк}$	$-E_{з,1}$	$-q_1$	$-E_{з,2}$	$-q_2$	$-E_{з,3}$	$-q_3$
$-0,52$	0,64	0,14	0,90	0,21	—	—
0,0	0,58	1,48	0,92	0,94	1,03	15,7
$-0,3^*$	0,62	1,65	0,92	1,02	1,03	25,0
$E_{кор}^*$	0,62	1,40	0,90	1,10	1,00	34,2

Примечания: q — удельный заряд, отвечающий потенциалу задержки E_3 . Здесь и далее значения E даны в В, q — в $кКл/м^2$, со звездочкой приведены E на кривой обратного хода.

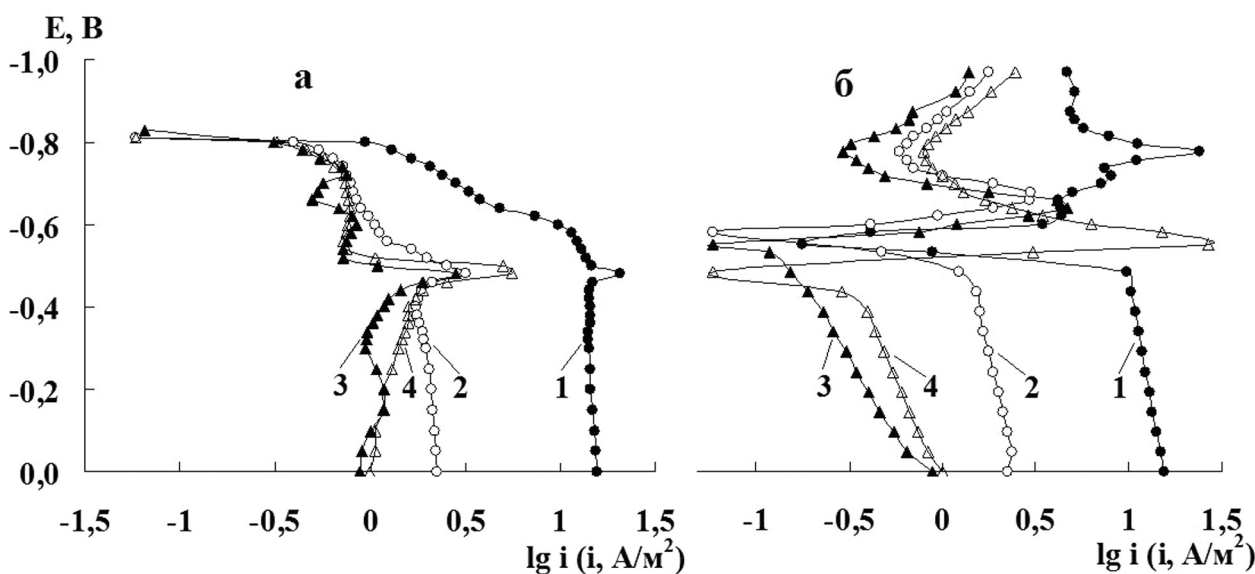


Рис. 2. Анодные поляризационные кривые прямого (а) и обратного (б) хода. Здесь и на рис. 3, 4 кривые относятся к чистым 1 М растворам Na_2SO_4 (1) и с добавками АА (0,6 ммоль/л) (2), ОК (20 ммоль/л) (3) и БТА (10 ммоль/л) (4)

Таблица 3. Действие добавок на поляризационную кривую в 1 М растворе Na₂SO₄

Добавка	$\gamma (E=-0,7)$	$\gamma (E=-0,56)$	$\Delta E_{\text{дп}}$	$\Delta E_{\text{рп}}$	$\gamma_{\text{ан}}$	$\gamma (E=0)$	$\gamma (E^*=-0,3)$
АА	3,1	9,9	-0,06	0,02	6,0	6,3	6,9
БТА	3,2	17,0	-0,04	0,04	3,4	15,6	24,1
ОК	3,1	16,2	-0,02	0,04	6,8	17,7	38,1

Примечания: здесь и далее индексы у γ и i совпадают. Добавки практически не изменяют $E_{\text{кор}}$ и $E_{\text{ан}}$. Концентрации добавок здесь и табл. 4—7 указаны в подписи к рис. 2.

ние наблюдается в растворе с 9-аминокридином, где γ мало зависит от потенциала, и не возникают дополнительные анодные пики. Введение в раствор бензотриазола приводит к появлению дополнительного размытого пика с $E_{\text{ан}} = -0,63$ В и существенному увеличению γ с ростом E , которое имеет место и при $E > E_{\text{рп}}$. В растворах олеата число пиков увеличивается до четырех. Это может быть связано с изменением состава пленок, тем более что растворимость олеата свинца существенно меньше, чем сульфата. Более детально этот вопрос рассмотрен ниже.

Катодные поляризационные кривые обратного хода (рис. 2б) имеют только один четко выраженный пик вблизи потенциала восстановления $3\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, что может свидетельствовать о существенном уменьшении в пленке содержания PbSO_4 за счет торможения растворения при репассивации. Дополнительные сведения получены при помощи катодных хронопотенциограмм, снятых после анодных поляризационных кривых до $E_{\text{нк}}$. В отличие от поляризационных кривых обратного хода, где третий пик практически не обнаруживается, на хронопотенциограммах при $E_{\text{нк}} > E_{\text{ан}}$ ре-

лизуются две задержки потенциала (рис. 3). При $E_{\text{нк}} < E_{\text{ан}}$ все добавки уменьшают количество $3\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ на поверхности, а при $E_{\text{нк}} > E_{\text{ан}}$ и на кривой обратного хода это действие сохраняет только олеат. Однако при $E_{\text{нк}} > E_{\text{ан}}$ добавки эффективно сокращают третью задержку E , т. е. количество PbSO_4 . Поскольку $\gamma_{\text{q},3} \gg \gamma_{\text{q},1}$, соотношение между содержанием $3\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и PbSO_4 меняется на обратное (табл. 4).

Добавки влияют также на вид хроноамперограмм при $E=0$ (рис. 4). В чистом растворе сульфата согласно модели [22] наряду с токами растворения, описываемыми уравнением (1), которое характерно для нестационарной диффузии и пассивации [22—25], наблюдаются токи фазообразования $i_{\text{ф}}$. Их зависимость от времени τ имеет вид кривой с максимумом [16]. С добавками $i_{\text{ф}}$ не обнаружены, а прямые с коэффициентами корреляции $R=0,998—0,999$ описываются уравнением (2), которое является аналогом (1) со смещенной на индукционный период τ_0 начальной точкой. Значение τ_0 для АА составляет около 5 с, а для БТА и ОК $\tau_0 < 1$ с, т. е. их зависимость $i_{\text{а}}$ от τ практически описывается уравнением (1).

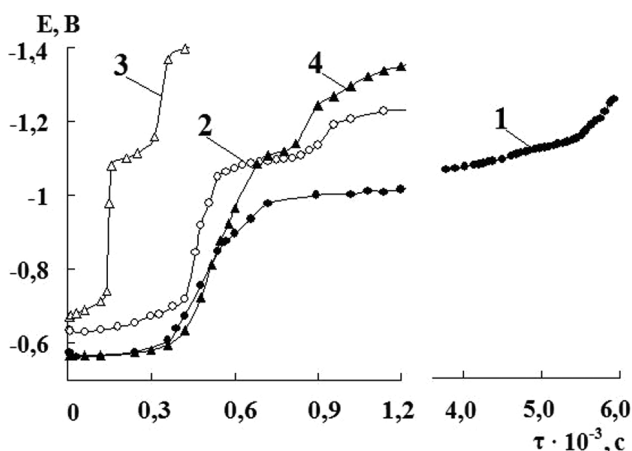


Рис. 3. Катодные хронопотенциограммы, снятые при $i_{\text{к}} = 3,3 \text{ A/m}^2$ после анодных поляризационных кривых до $E_{\text{нк}} = 0 \text{ В}$

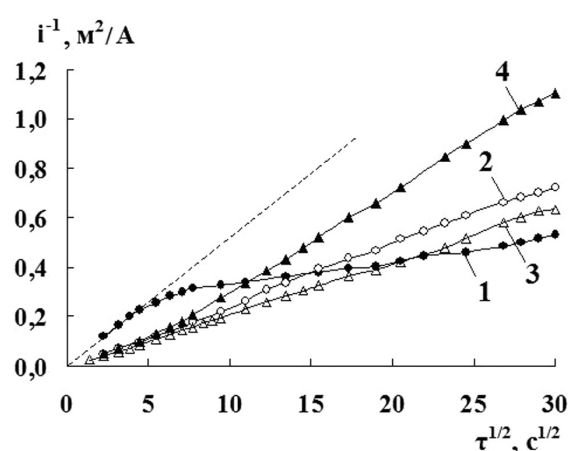


Рис. 4. Анодные хроноамперограммы при $E=0 \text{ В}$

$$i_a^{-1} = \alpha_1^{-1} \tau^{1/2} \quad (1)$$

$$i_a^{-1} = \alpha_2^{-1} (\tau^{1/2} - \tau_0^{1/2}), \quad (2)$$

где α_1 и α_2 — коэффициенты, зависящие, в частности, от E и эффективного коэффициента диффузии, не меняющегося во времени.

Катодные хронопотенциограммы, снятые после анодных хроноамперограмм в растворах с добавками, также обнаруживают наличие первого и третьего E_3 (табл. 5).

Сопоставление табл. 3 и рис. 2, 4 свидетельствует о существенном влиянии режима на действие добавок. При поляризационных измерениях, когда процессы пассивации, депассивации и репассивации протекают последовательно во времени, добавки тормозят процесс, хотя и препятствуют формированию солевой пленки. Поэтому значения γ при $E_{ан}$ несколько снижаются. В согласии с этим при потенциостатических измерениях на первом

этапе добавки ускоряют растворение, а затем тормозят. Судя по удельным зарядам $q_{хар}$ за время снятия хроноамперограмм, которые в чистом растворе и с БТА, ОК и АА равны соответственно 2,4; 2,0; 2,7 и 2,4 кКл/м², добавки практически не меняют средней скорости растворения. Поэтому они почти перестают действовать на массу пленок, то есть на Σq , и на долю тока, пошедшего на образование пленки $\Sigma q/q_{хар}$ (табл. 5). Последнее утверждение основано на том, что катодные поляризационные кривые прямого и обратного хода в растворах с добавками при $E < -0,9$ В практически совпадают и, следовательно, пленки при катодной поляризации восстанавливаются полностью.

В чистом 0,1 М растворе сульфата натрия по сравнению с 1 М уменьшаются характеристические токи, но увеличиваются потенциалы (рис. 1), а добавки более существенно влияют на первые, часто не меняя вида анодной кривой (рис. 5, 6). Как и в

Таблица 4. Основные характеристики катодных хронопотенциограмм, снятых после анодных поляризационных кривых до $E = E_{пк}$ в 1 М растворе Na₂SO₄

$-E_{пк}$	Добавка	$-E_{3,1}$	$-q_1$	$\gamma_{q,1}$	$-E_{3,3}$	$-q_3$	$\gamma_{q,3}$
0,52	АА	0,64	0,04	3,5	—	—	—
То же	БТА	0,70	0,01	14	—	—	—
«	ОК	0,66	0,08	1,7	—	—	—
0	АА	0,64	1,44	1,0	1,10	1,00	15,7
То же	БТА	0,57	1,40	1,0	1,10	0,40	39,2
«	ОК	0,65	0,47	3,1	1,10	0,43	36,5
-0,30*	АА	0,60	1,65	1,0	0,85	1,70	14,7
То же	БТА	0,55	1,70	1,0	0,85	0,59	42,4
«	ОК	0,64	0,83	2,0	1,00	0,56	44,6

Примечание: γ_q — аналог коэффициента торможения, который показывает, во сколько раз добавка уменьшает q .

Таблица 5. Основные характеристики катодных хронопотенциограмм, снятых после анодных хроноамперограмм при $E = 0$ В в 1 М растворе Na₂SO₄

Добавка	$-E_{3,1}$	$-q_1$	$-E_{3,2}$	$-q_2$	$-E_{3,3}$	$-q_3$	$-\Sigma q$	$\Sigma q/q_{хар}$
Без добавки	0,58	0,59	0,68	0,46	0,88	0,35	1,40	0,41
АА	0,60	0,67	—	—	0,86	0,50	1,17	0,53
БТА	0,58	0,89	—	—	0,88	0,52	1,41	0,53
ОК	0,64	0,55	—	—	0,88	0,57	1,12	0,48

1 М растворах, наиболее простую концентрационную зависимость защитного эффекта дает 9-аминоакридин, для которого значения γ обычно увеличиваются с концентрацией и практически выходят на предел, что характерно для адсорбционных ингибиторов. Однако на анодных кривых прямого (табл. 6) и обратного (табл. 7) хода происходит скачкообразное изменение γ в интервале C от 0,05 до 0,1 ммоль/л, особенно существенное при $E > E_{ан}$. С учетом решающей роли в пассивации, а точнее в репассивации образующейся соли можно полагать, что действие аминоакридина как поверхностно-активного вещества преимущественно проявляется

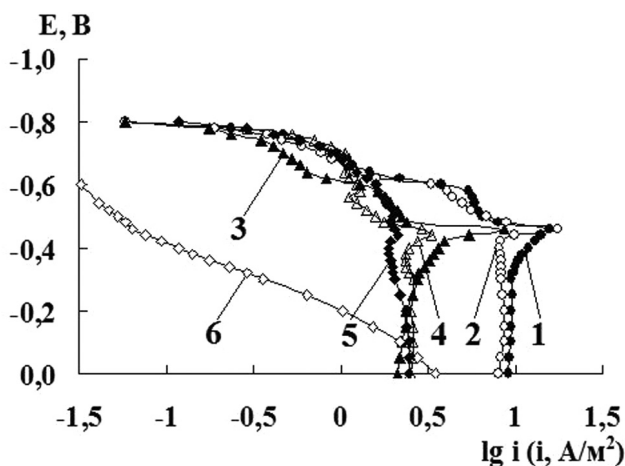


Рис 5. Анодные поляризационные кривые прямого хода в чистых 0,1 М растворах Na_2SO_4 (1) и с добавкой 9-аминоакридина при C_d , ммоль/л: 0,05 (2); 0,1 (3); 0,2 (4); 0,5 (5), а также при $C_d=0,5$ ммоль/л в растворе без Na_2SO_4 (6)

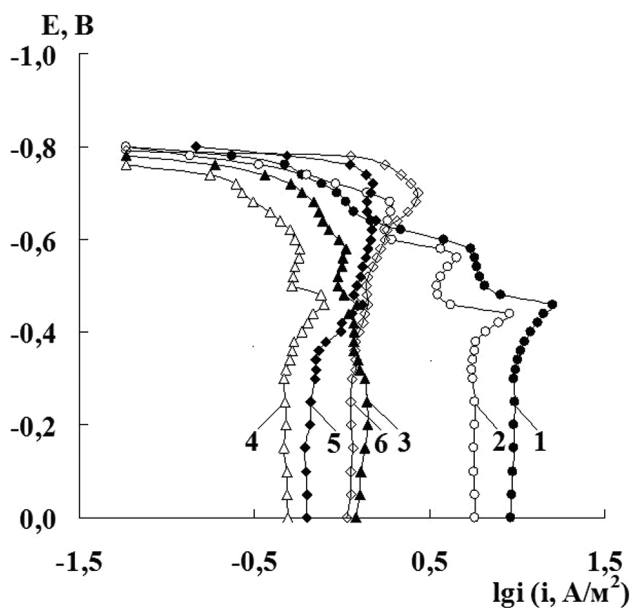


Рис 6. Анодные поляризационные кривые прямого хода в чистых 0,1 М растворах Na_2SO_4 (1) и с добавкой олеата калия при C_d , ммоль/л: 0,3 (2); 1 (3); 3 (4); 10 (5) и 20 (6)

ся в изменении структуры и соответственно защитных свойств пленки. Поскольку 9-аминоакридин является комплексообразователем, он способен при некоторых концентрациях и потенциалах до пассивации несколько стимулировать растворение (рис. 5). Судя по виду анодных кривых, эти же факторы в значительной степени определяют защитное действие бензотриазола и 8-хинолинола. Однако у второго по сравнению с аминоакридином более четко выражены экстремальные зависимости γ от C_d (табл. 6).

Добавки с поверхностно-активным анионом: ОК и ПК — по характеру действия несколько отличаются от N-гетероциклических соединений. Олеат существенно эффективнее пальмитата практически при всех E (табл. 6). Это обусловлено его большей поверхностной активностью за счет наличия двойной связи и существенно меньшей растворимостью соли свинца [26]. Поэтому рассмотрим полученные закономерности на примере олеата калия. При потенциалах до первичной пассивации его защитное действие проходит через максимум при $C \approx 3$ ммоль/л и сменяется стимулированием (рис. 6). Обычно это связывается с тем, что данный анион до некоторой критической концентрации вытесняет анион-активатор сульфат и ингибирует процесс, а затем сам принимает непосредственное участие в растворении по механизму комплексообразования [27]. Аналогичный переход наблюдается и для пальмитата (табл. 6). При высоких концентрациях олеата вслед за участком ускоренного растворения следует анодный пик, связанный, по-видимому, с образованием пленки соли органической кислоты вместо основного сульфата, более четко выраженный у ОК. Олеат по сравнению с пальмитатом более существенно подавляет основной анодный пик, связанный с сульфатной депассивацией-репассивацией. Этот пик, как и следовало ожидать, отсутствует в чистых 0,01 М растворах ОК и ПК, не содержащих сульфата натрия, но реализуются два пика при меньших потенциалах (рис. 7). При этом скорость растворения больше в растворе ОК при $E < -0,55$ В и в растворе ПК при $E > -0,45$ В. Введение сульфата более существенно ускоряет растворение в случае ПК, а по отношению к ОК при $E > -0,40$ В сульфат является слабым ингибитором. В растворах АА без сульфата (рис. 5, кривая 6) анодные пики отсутствуют, а на поверхности после опыта в отличие от ОК и ПК наблюдаются точечные поражения поверхности. Можно полагать, что в этом случае свинец пассивен уже при $E_{кор}$ за счет об-

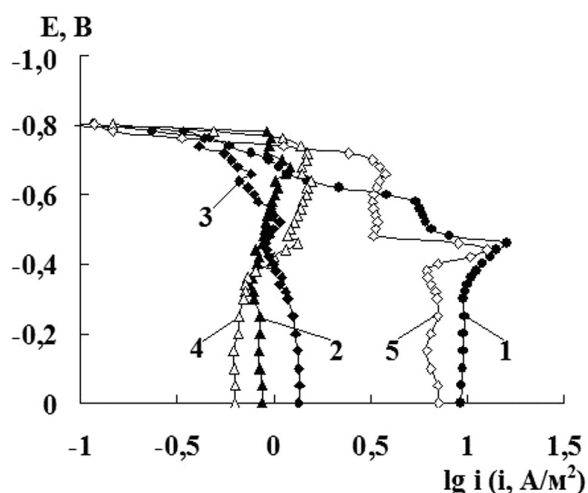


Рис. 7. Анодные поляризационные кривые прямого хода в растворах при $C_{\text{Na}_2\text{SO}_4}=0,1$ моль/л (1), $C_{\text{OK}}=0,01$ моль/л (2), $C_{\text{ПК}}=0,01$ моль/л (3) и при наличии двух солей при тех же C : сульфата и олеата (4), сульфата и пальмитата (5)

разования пленки оксида, а АА является активатором, Поскольку он не образует нерастворимого соединения с катионом свинца, репассивация не имеет места.

Как и в 1 М растворах сульфата, с добавками в ряде случаев наряду с основным анодным пиком вблизи $E=-0,46$ В реализуются дополнительные пики, как правило, менее выраженные по сравнению с основным (рис. 2, 5, 6). Можно полагать, что при благоприятных условиях за счет изменения структуры, состава и, следовательно, защитных свойств наблюдается более четкое выделение анодных пиков, отвечающих трехэтапной схеме пассивации. Первый дополнительный пик, соответствует интервалу потенциалов, где предположительно образуются $3\text{PbO}\cdot\text{PbSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$. Второй пик отвечает формированию пленки $\text{PbO}\cdot\text{PbSO}_4$, основной третий пик — солевой депассивации-

Таблица 6. Влияние добавок при концентрации C_d на основные характеристики анодной поляризационной кривой прямого хода в 0,1 М растворе Na_2SO_4

Добавка	C_d	$\Delta E_{\text{кор}}$	ΔE_1	γ_1	$\gamma_{\text{пп}}$	$\Delta E_{\text{дп}}$	$\Delta E_{\text{ап}}$	$\gamma_{\text{ап}}$	$\Delta E_{\text{рп}}$	$\gamma (E=0)$
АА	0,05	0	0	1,2	1,0	0	0	1,0	-0,06	1,1
	0,1	0	0	2,5	2,8	0	0	1,8	-0,06	3,6
	0,2	0	0	1,4	3,7	0	0,02	4,7	-0,04	3,7
	0,5	0	0	1,3	3,5	0	0,02	6,6	-0,04	3,7
БТА	10	0	—	—	5,5	0	0	4,5	0,02	8,3
Х	0,1	0,02	0,02	1,0	1,3	0	0	1,1	-0,04	1,8
	1,0	0,06	0,04	5	7,9	-0,02	0	3,4	-0,02	7,1
	2,0	0,04	0,06	3	4,8	-0,02	0	3,2	-0,02	7,1
	3,0	0,04	0,02	2,3	4,5	-0,04	0,02	3,8	-0,04	8,4
	5,0	0	0,02	1,2	4,1	0	-0,02	3,8	-0,02	5,1
ОК	0,3	0	0,04	0,8	1,7	0	0,02	1,7	-0,02	1,6
	1,0	0,01	0	1,9	10	-0,01	0	13	0	7,7
	3,0	0,04	—	—	13	-0,02	-0,02	20	0	18
	10	0	—	—	5,5	—	—	—	—	15
	20	0,01	—	—	4,9	—	—	—	—	8,4
ПК	0,3	0	0,02	1,4	1,3	0	0	1,2	0,02	1,1
	3,0	0,02	0,02	0,5	2,0	0	0	1,3	0,02	1,2
	10	0	0,04	0,4	2,3	0	0	1,3	0,02	1,3

репассивации, а четвертый дополнительный пик по литературным данным [7] можно связать с образованием Pb_3O_4 .

Даже в тех случаях, когда на анодных кривых прямого хода в 0,1 М растворах сульфата регистрируется несколько анодных пиков, на катодных кривых обратного хода пик восстановления основной соли чаще всего маскирует остальные. Для ориентировочной оценки влияния добавок на третий пик восстановления сульфата с учетом того, что они почти не меняют $\Delta E_{кп,3}$ (табл. 7), использовали значения $\gamma_{кп,3}^1$, представляющие собой отношение катодных токов в чистом растворе и с добавкой при $\Delta E_{кп,3}$. Добавки уменьшают количество солей ($\gamma_{кп,2} > 1$ и $\gamma_{кп,3}^1 > 1$) (табл. 7) и делают пленку более защитной ($\gamma_{пп} > 1$ и $\gamma_{ап} > 1$) (табл. 6). Поэтому

значения $\gamma_{ап}$ и $\gamma_{кп,3}$ ($\gamma_{кп,3}^1$), а также $\gamma_{пп}$ и $\gamma_{кп,2}$ в зависимости от природы и концентрации добавок обычно меняются однотипно. По данным корреляционного анализа уравнения прямых, связывающих эти величины, имеют вид (3) и (4). Между ними отсутствует прямая пропорциональная связь, поскольку снижение тока катодного пика начинается раньше торможения анодного растворения.

$$\gamma_{кп,2} = 0,8\gamma_{пп} + 2,3; R = 0,82 \quad (3)$$

$$\gamma_{кп,3} (\gamma_{кп,3}^1) = 0,7\gamma_{ап} + 2,0; R = 0,80. \quad (4)$$

Значения R указывают на качественный характер зависимостей. Уравнения (3) и (4) не применимы к растворам олеата, особенно при больших концентрациях, возможно, за счет некоторого изменения состава пленки.

Таблица 7. Влияние добавок на поляризационные кривые обратного хода в 0,1 М растворе Na_2SO_4

Добавка	C_d	γ ($E = -0,3^*$)	$\Delta E_{кп,2}$	$\gamma_{кп,2}$	$\Delta E_{кп,3}$	$\gamma_{кп,3}$	$\gamma_{кп,3}^1$
АА	0,05	1,2	0,02	2,3	—	—	1,5
	0,1	3,4	0,06	3,6	—	—	4,4
	0,2	3,8	0,08	6,0	—	—	4,7
	0,5	3,6	0,04	6,0	—	—	4,6
БТА	10	10,5	0,12	2,7	—	—	6,7
Х	0,1	1,3	0,06	1,8	—	—	1,6
	1,0	6,7	0,06	6,2	-0,02	5,0	—
	2,0	7,0	0,06	6,2	—	—	5,2
	3,0	8,6	0,06	6,2	-0,02	5,1	—
	5,0	4,4	0,02	6,3	—	—	15
ОК	0,3	1,3	0,04	5,0	—	—	2,3
	1,0	11	0,04	18	0	3,6	—
	3,0	28	0	84	0	4,0	—
	10	17	0,02	72	0	2,9	—
	20	9,5	0,04	18	—	—	2,6
ПК	0,3	1,5	-0,08	3,2	—	—	2,6
	3,0	1,1	-0,10	3,4	—	—	3,0
	10	1,0	-0,08	3,7	—	—	3,0

Примечания: первого катодного пика нет. Прочерки означают, что третий пик не обнаружен.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анодная пассивация свинца в растворах сульфата натрия протекает в три этапа с промежуточной депассивацией и образованием пленок основных солей и нормальной соли, которые последовательно восстанавливаются при катодной поляризации. Изменение $C_{Na_2SO_4}$ практически не влияя на количество $3PbO \cdot PbSO_4 \cdot H_2O$, меняет соотношение между $PbO \cdot PbSO_4$ и $PbSO_4$ на противоположное. В чистых растворах реализуется только один анодный пик, отвечающий сульфатной депассивации-репассивации в условиях перехода от образования $PbO \cdot PbSO_4$ к $PbSO_4$. В остальных случаях на анодной кривой наблюдаются ступени.

По данным вольтамперометрии органические добавки преимущественно тормозят растворение свинца в пассивном состоянии, но могут понижать его устойчивость к депассивации и способность к репассивации. При благоприятных условиях они способствуют реализации анодных пиков трехэтапной пассивации, хотя препятствуют образованию $PbO \cdot PbSO_4$ в 1 М растворе сульфата и $3PbO \cdot PbSO_4 \cdot H_2O$ в 0,1 растворах. В условиях потенциостатической поляризации для $E=0$ В стимулирование растворения в начальные промежутки времени сменяется ингибированием, так что средний коэффициент торможения за время измерений оказывается близким к единице. Добавки типа N-гетероциклов и солей органических кислот несколько различаются по закономерностям действия, и в зависимости от концентрации и потенциала могут, как ингибировать, так и стимулировать анодное растворение. Последнее обычно имеет место в области потенциалов до образования $PbO \cdot PbSO_4$. Концентрационная зависимость защитного эффекта органических солей при пассивации и репассивации имеет вид кривой с максимумом. В зависимости от потенциала олеат и сульфат могут способствовать или препятствовать пассивирующему действию друг друга. Введение сульфата в раствор аминокридина ускоряет растворение, однако препятствует точечному поражению поверхности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Varela F. E., Vela M. E., Vilche J. R., et al. // *Electrochim. Acta*. 1993. V. 38. № 11. P. 1513.
2. Yongland Guo // *J. Electrochem. Soc.* 1995. V. 142. № 11. P. 3643.
3. Глянцев, Н. И., Котов В. В., Стекольников Ю. А. // *Изв. вузов. Химия и химтехнология*. 2006. Т. 49. № 9. С. 99.
4. Алтухов В. К., Воронцов Е. С., Клепшина Т. Н. / Сб.: Физико-химические процессы и свойства твердых тел. Воронеж, 1977. С. 6.
5. Алтухов В. К., Фомин Л. Л. // Рукопись деп. в ОНИИТЭхим г. Черкассы, 19 марта 1984 г. № 202 хп. 84. Воронежск. политехн. ин-т. Воронеж, 1984. 13 с.
6. Abd El-Halim, A. M., Fawzy M. H., Saty A. // *J. Electroanal. Chem.* 1991. V. 316. № 1—2. P. 275. *J. Chem. Technol. and Biotechnol.* 1992. V. 54. № 3. P. 237.
7. Нгуен Дык Ким, Сухотин А. В. // *Защита металлов*. 1988. Т. 24. № 5. С. 822. *ЖПХ*. 1990. Т. 63. № 8. С. 1821.
8. Рылкина М. В., Кузнецов Ю. И. // *Коррозия: материалы, защита*. 2008. № 5. С. 1.
9. Клепшина Т. Н., Алтухов В.К., Воронцов Е.С. / Сб. трудов кафедры физ. и общей химии Воронежск. политехн. ин-та, 1973. Вып. 1. С. 182.
10. Azim A. A., Abdul. Anwar M. M. // *Corros. Sci.* 1969. V. 9. № 4. P. 245.
11. Azzam A. M., Abd ElRehim S. S., Voctor W. H. // *Acta chim. acad. Sci. hung.* 1977—1978. V. 95. № 4. P. 367.
12. Codaro E. N., Vilche J. R. // *Electrochim. acta*. 1997. V. 42. № 4. P. 549.
13. Laitinen T., Monahov B., Salmi K., et al. // *Electrochim. acta*. 1991. V. 36. № 5—6. P. 953.
14. Yongland G. // *J. Electrochem. Soc.* 1995. V. 142. № 10. P. 3378.
15. Varela F. E., Codaro E. N., Vilche J. R. // *Electrochim. acta*. 1995. V. 40. № 9. P. 1183.
16. Экилик В. В., Тихомирова К.С., Бережная А.Г. // *Физико-химия поверхности и защита металлов*. 2011. Т. 47. № 3. С. 302.
17. Abd El-Rehim S. S., Ali L. I. Amin N. H., Mohamed N. F. // *Monatsh. Chem.* 1997. V. 128. № 3. P. 245.
18. McMahan J. J., Puther W., Melandres C. A. // *J. Electrochem. Soc.* 1988. V. 135. № 3. P. 557.
19. Лукин Е. Г. // *Материалы 2-й научн. конф. молодых ученых АН Каз. ССР. Алма-Ата, 1970. С. 248.*
20. Branzoi V., Apateany L., Sternberg S. // *Werkst. und Korros.* 1994. V. 45. № 1. P. 19.
21. Abd El-Aal E. E. // *Corrosion*. 1992. V. 48. № 6. P. 482.
22. Грушевская С. Н., Кузнецова Т. А., Введенский А. В. // *Защита металлов*. 2001. Т. 37. № 6. С. 613.
23. Маршаков И. К., Введенский А. В., Кондрашин В. Ю. и др. Анодное растворение и селективная коррозия сплавов. Воронеж: Изд-во ВГУ, 1988. 208 с.
24. Лилин С. А., Балмасов А. В., Шмуклер М. В. и др. // *Защита металлов*. 1996. Т. 32. № 4. С. 432.
25. Экилик В. В., Святая М. Н., Бережная А. Г. // *Защита металлов*. 2004. Т. 40. № 2. С. 156.
26. Справочник химика. Л.-М: Химия, 1964. Т. 2. 1168 с.
27. Колотыркин Я. М. // *Успехи химии*. 1962. Т. 31. № 2. С. 322.

Экилик Владимир Викторович — д.х.н., профессор, Южный федеральный университет; тел.: (8632) 975149

Бережная Александра Григорьевна — д.х.н., доцент, зав. кафедрой электрохимии, Южный федеральный университет; тел.: (8632) 975151, e-mail: ber.@sfedu.ru

Тихомирова Карина Сергеевна — аспирант, Южный федеральный университет; тел.: (8632) 368806, e-mail: karinochka_chem@mail.ru

Ekilik Vladimir — grand PhD (chemical science), professor, Southern Federal University; tel.: (8632) 975149975149

Berezhnaia Alexandra G. — grand PhD (chemical science), associate professor, chief of chair of electrochemistry, Southern Federal University; tel.: (8632) 975151, e-mail: ber.@sfedu.ru

Tikhomirova Karina S. — post graduate student, Southern Federal University; tel.: (8632) 368806, e-mail: karinochka_chem@mail.ru