

41. Физико-химические методы анализа / под ред. В.Б. Алесковского и К.Б. Яцимирского. Л.: Химия, 1971. 424 с.
42. Альберт А., Серженн Е. Константы ионизации кислот и оснований. Москва; Ленинград: Химия, 1964. 179 с.
43. Введенский А.В., Гуторов И.А., Морозова Н.Б. Кинетика катодного выделения водорода на переходных металлах // Конденсированные среды и межфазные границы. 2010. Т. 12. № 4. С. 288-300.
44. Бальбин Д.В. Влияние гуанидина и фенилбигуанидина на кинетику реакции выделения водорода на железе и его диффузию через стальную мембрану в этиленгликолевых растворах HCl: автореф. дис. ... канд. хим. наук. Тамбов, 2011. 20 с.
45. Введенский А.В. Кинетика реакции выделения водорода на ряде металлов IV и VIIIВ подгрупп периодической системы // Коррозия: материалы, защита. 2011. № 12. С. 23-29.
46. Кристаллик Л.И. Электродные реакции. Механизм элементарного акта. М.: Наука, 1979.
47. Кристаллик Л.И., Кузьменко Б.Б. Об адсорбции водорода на вольфраме в растворе щелочи // Электрохимия. 1973. Т. 9. № 5. С. 664-666.
48. Фрумкин А.Н., Долин П.И., Эршлер Б.В. Сравнение скоростей разряда  $H^+$ -ионов со скоростью суммарного процесса выделения водорода на Pt // Журн. физич. химии. 1940. Т. 14. № 7. С. 907-915.
49. Гохштейн А.Я. Обмен между двумя видами адсорбированного водорода // Электрохимия. 1971. Т. 7. № 4. С. 594.
50. Бальбин Д.В., Кузина О.Ю., Цыганкова Л.Е., Вигдорович В.И. Влияние м-нитрофенилбигуанидина на кинетику реакции выделе-

ния водорода на железе и его диффузию через стальную мембрану в кислых хлоридных средах // Вестник Тамбовского университета. Серия Естественные и технические науки. Тамбов, 2013. Т. 18. № 1. С. 375-380.

Поступила в редакцию 15 мая 2013 г.

Balybin D.V., Vigdorovich V.I., Tsygankova L.E., Kuzina O.Y. INFLUENCE OF PYRIDINE ON HYDROGEN EVOLUTION REACTION KINETICS ON IRON IN ACIDIC CHLORIDE SOLUTIONS

Kinetics of hydrogen evolution reaction (HER) on iron is studied in aqueous HCl solutions with constant ionic strength, equal to 1 in pyridine presence. Insertion of 0.5 mM  $C_5H_5N$  into background solution induces change of slow discharge by limiting surface diffusion which remains the rate-determining step (rds) at subsequent twofold increase of  $C_{pyridine}$ . With further increase of  $C_{pyridine}$  up to 5 mM the recombination step becomes rds, but presence of 10 mM additive again leads to the HER kinetic parameters corresponding to slow discharge. Rate of solid phase diffusion through the steel membrane (St3) does not depend of limiting step of HER.

*Key words:* iron; hydrogen ions; water; discharge; kinetics; slow step; pyridine; concentration; surface diffusion.

УДК 620.193.013:669.76

## ВЛИЯНИЕ НЕКОТОРЫХ КОМБИНИРОВАННЫХ ДОБАВОК НА КОРРОЗИЮ И АНОДНОЕ РАСТВОРЕНИЕ ЛЕГКОПЛАВКИХ СПЛАВОВ

© А.Г. Бережная, П.И. Огарев, В.В. Экилик, Л.М. Астахова

*Ключевые слова:* цинк; олово; эвтектические сплавы; бинарные смеси.

Сопоставлены закономерности анодного растворения олова, цинка и сплавов олово-цинк в присутствии иодидов калия и тетрабутиламмония, фосфата натрия и их бинарных смесей с бензотриазолом и олеатом натрия в боратном растворе. Оценено взаимное влияние компонентов в смесях и показана его зависимость от потенциала. Установлено, что индивидуальные добавки и их смеси меняют долю тока, идущую на формирование пассивирующей оксидно-гидроксидной пленки.

В продолжение работ [1–3] по установлению закономерностей электрохимического поведения цинка, олова и их сплава эвтектического состава в присутствии бензотриазола (БТА), олеата (ОЛН) и фосфата натрия (Ф), иодида тетрабутиламмония (Т), а также их бинарных смесей изучено влияние указанных соединений и смесей на до- и заэвтектические сплавы олово–цинк.

### ЭКСПЕРИМЕНТ

Сплав Sn-Zn с содержанием цинка  $[Zn]_0 = 5, 10, 50$  и 70 мас. % получали сплавлением металлов в вакуумированных стеклянных ампулах. Электроды армировали в отвержденную эпоксидную смолу и непосредственно перед измерениями поверхность зачищали, полировали, обезжиривали спиртом, промывали дистиллятом и сушили фильтровальной бумагой.

Поляризационные, потенцио- и гальваностатические измерения проводили с помощью потенциостата

ПИ-50-1.1 в трехэлектродной ячейке с разделенным катодными и анодным пространством. Поляризационные кривые металлов и сплавов снимали ступенчато через 50 мВ с выдержкой при заданном потенциале  $E$  в течение 1 мин. Ток регистрировали универсальным прибором В7-35. В качестве электрода сравнения использовали хлоридсеребряный электрод ЭВЛ-1М, противоэлектродом служила платина. Приведенные в работе  $E$  даны относительно х.с.э. Все измерения выполняли в деаэрированном электролитическим водородом боратном растворе (рН 7,4) при 25 °С. Влияние добавок и их смесей оценивали коэффициентом торможения  $\gamma = i_0/i_d$ , где  $i_0$  и  $i_d$  – скорость процесса в растворе без добавки и в ее присутствии. Действие добавок в смеси определяли коэффициентом взаимовлияния  $\sigma = \gamma_{см}/(\gamma_1 \cdot \gamma_2)$  [4], где  $\gamma_{см}$ ,  $\gamma_1$  и  $\gamma_2$  – коэффициенты торможения процесса в присутствии смеси и добавок 1 и 2 соответственно.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Рассматриваемые индивидуальные соединения в зависимости от концентрации  $C$  оказывают разное влияние на анодное растворение цинка и олова [1–3]. Это обеспечивает большое количество комбинаций взаимовлияния компонентов в бинарных смесях при анодном растворении сплавов. В свою очередь, сплавы отличаются размерами структурных составляющих, что сказывается на характере получаемых зависимостей.

Обобщенное влияние компонентов смесей в зависимости от  $E$  и состава сплавов приведено в табл. 1.

Преимущественно во всех смесях взаимовлияние компонентов при их действии на частные электродные реакции на доэвтектических системах ( $[Zn]_0 < 10\%$ ) такое же, как и на олове, а на заэвтектических – как на цинке [3]. Следует отметить, что взаимовлияние компонентов является функцией потенциала и в большинстве случаев при разном действии индивидуальных соединений и росте потенциала реализуется усиление ингибирующего и ослабление стимулирующего влияния. При одинаковом тормозящем или ускоряющем влиянии добавок наблюдается взаимное ослабление их действия, табл. 1.

Адсорбция каждой добавки на поверхности сплавов и образование собственной пленки или поверхностного комплекса протекает одновременно с формированием пассивирующего слоя, что ведет как к изменению доли оксидно-гидроксидной пассивации, так и коэффициента торможения процесса во времени. При использовании бинарной смеси указанные процессы усложняются.

Хроноамперограммы, снятые на чистых металлах и сплавах при  $E = 0,6$  В в присутствии смесей, частично представлены на рис. 1. Они характеризуются наличием нескольких линейных участков, которые описывают процессы, протекающие с диффузионным контролем по уравнению (1), диффузионным контролем с индукционным периодом (2) и со смешанным контролем (3).

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

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

$$i^{-1} = i_0^{-1} + \alpha_3^{-1} \tau^{1/2}. \quad (3)$$

Интервалы реализации уравнений (1)–(3), а также их параметры представлены в табл. 2.

В области диффузионного контроля процесса участки кривых для смесей ОЛН-Т и фосфат-Т находятся между кривыми для компонентов, а значения параметров уравнений (1) и (2) близки к наблюдаемым в фосфате и ОЛН. В области смешанного контроля параметры уравнения (3) близки к полученным в растворе с Т. Таким образом, в начальные моменты в смесях преобладает действие ОЛН или фосфата, а затем – иодида тетрабутиламмония. Для смесей, как и Т, наблюдается

увеличение времени выхода на стационарное растворение  $\tau_c$  по сравнению с раствором без добавок.

Действие смесей ОЛН-Т и Ф-Т меняется во времени. На олове и доэвтектическом сплаве первые десять минут ингибирующее действие уменьшается, а затем растет. Для сплавов с  $[Zn]_0 = 10$  и 50 % ингибирующее действие смеси ОЛН-Т практически не зависит от времени, а смеси Ф-Т растет после 15 минуты. На цинке и сплаве с  $[Zn]_0 = 70\%$  во времени усиливается активация и торможение процесса смесями ОЛН-Т и Ф-Т соответственно, рис. 2, 3.

Таблица 1

Взаимовлияние компонентов в смеси в зависимости от состава сплавов

[Zn] <sub>0</sub> , %	Взаимовлияние компонентов в смесях		
	Т-ОЛН	Т-БТА	Т-Ф
	Катодная область		
5	$\gamma_T < 1, \gamma_{ОЛН} > 1, \sigma < 1$ $\gamma_T < 1, \gamma_{ОЛН} > 1, \sigma > 1$	$\gamma_T, \gamma_{БТА} < 1, \sigma > 1$	$\gamma_T < 1, \gamma_{Ф} > 1, \sigma > 1$
10	$\gamma_{ОЛН} < 1, \gamma > 1, \sigma > 1$	$\gamma_T, \gamma_{БТА} > 1, \sigma < 1$	$\gamma_T > 1, \gamma_{Ф} > 1, \sigma < 1$
50	$\gamma_T < 1, \gamma_0 > 1, \sigma > 1$	$\gamma_T < 1, \gamma_{БТА} > 1, \sigma > 1$	$\gamma_T, \gamma_{Ф} < 1, \sigma > 1$
70	$\gamma_T < 1, \gamma_{ОЛН} > 1, \sigma > 1$	$\gamma_T < 1, \gamma_{БТА} > 1, \sigma > 1$	$\gamma_T, \gamma_{Ф} < 1, \sigma > 1$
	Анодная область		
5	$E < -0,7$ В $\gamma_T, \gamma_{ОЛН} < 1, \sigma > 1$	$E < -0,7$ В $\gamma_T, \gamma_{БТА} < 1, \sigma > 1$	$E < -0,7$ В $\gamma_T < 1, \gamma_{Ф} > 1, \sigma > 1$
	$-0,7$ В $< E < 1,8$ В $\gamma_T, \gamma_{ОЛН} > 1, \sigma < 1$	$-0,7$ В $< E < 1,8$ В $\gamma_T, \gamma_{БТА} > 1, \sigma < 1$	$-0,7$ В $< E < 1,8$ В $\gamma_T, \gamma_{Ф} > 1, \sigma < 1$
10	$E < -0,4$ В $\gamma_T, \gamma_{ОЛН} < 1, \sigma > 1$	$E < -0,7$ В $\gamma_T < 1, \gamma_{БТА} < 1, \sigma > 1$	$E < -0,7$ В $\gamma_T < 1, \gamma_{Ф} > 1, \sigma > 1$
	$-0,4$ В $< E < 1,2$ В $\gamma_T < 1, \gamma_{ОЛН} > 1, \sigma > 1$	$-0,7$ В $< E < 1,5$ В $\gamma_T < 1, \gamma_{БТА} < 1, \sigma > 1$	$E > -0,7$ В $\gamma_T < 1, \gamma_{Ф} > 1, \sigma > 1$
50	$E < -0,5$ В $\gamma_T, \gamma_{ОЛН} < 1, \sigma > 1$	$E < -0,75$ В $\gamma_T < 1, \gamma_{БТА} > 1, \sigma < 1$	$E < -0,5$ В $\gamma_T < 1, \gamma_{Ф} < 1, \sigma < 1$
	$E > -0,5$ В $\gamma_T < 1, \gamma_{ОЛН} > 1, \sigma > 1$	$E > -0,75$ В $\gamma_T < 1, \gamma_{БТА} > 1, \sigma > 1$	$E > -0,5$ В $\gamma_T < 1, \gamma_{Ф} > 1, \sigma > 1$
70	$\gamma_T < 1, \gamma_{ОЛН} > 1, \sigma > 1$	$E < -0,75$ В $\gamma_T < 1, \gamma_{БТА} > 1, \sigma < 1$	$E < -0,5$ В $\gamma_T, \gamma_{Ф} < 1, \sigma < 1$
		$E > -0,75$ В $\gamma_T < 1, \gamma_{БТА} > 1, \sigma > 1$	$E > -0,5$ В $\gamma_T < 1, \gamma_{Ф} > 1, \sigma > 1$

Таблица 2

Интервалы применимости  $\tau$  и параметры уравнений (1) – (3) в зависимости от  $[Zn]_0$ ,  $C_{доб} = 0,1$  ммоль/л

[Zn], %	Добавка	(1)		(2)			(3)		$i^{-1} \neq f(\tau)$	
		$\tau$ , с	$\alpha_1^{-1}$	$\tau_0^{1/2}$ , с <sup>1/2</sup>	$\tau$ , с	$\alpha_2^{-1}$	$\tau$ , с	$i^{-1}_0$ , м <sup>2</sup> /А	$\alpha_3^{-1}$	$\tau_c$ , с
0	ОЛН-Т	0–960	0,65				960–1800	3,12	0,55	>1800
	Ф-Т	0–510	0,60				510–1800	4,18	0,42	>1800
5	ОЛН-Т	0–840	0,65				840–1800	7,65	0,37	>1800
	Ф-Т	0–600	0,67				600–1800	7,26	0,37	>1800
10	ОЛН-Т	0–510	0,63				510–1620	10,23	0,18	>1620
	Ф-Т	0–360	0,63				360–1800	7,39	0,25	>1800
50	ОЛН-Т	0–330	0,50				330–1500	6,19	0,16	>1500
	Ф-Т	0–240	0,55				240–1800	5,36	0,20	>1800
70	ОЛН-Т			0,31	0–90	0,57	90–1380	4,20	0,10	>1380
	Ф-Т			1,08	0–95	0,65	95–1800	3,67	0,20	>1800
100	ОЛН-Т			0,88	0–75	0,49	75–1260	2,99	0,09	>1260
	Ф-Т			1,28	0–95	0,59	95–1800	3,37	0,16	>1800

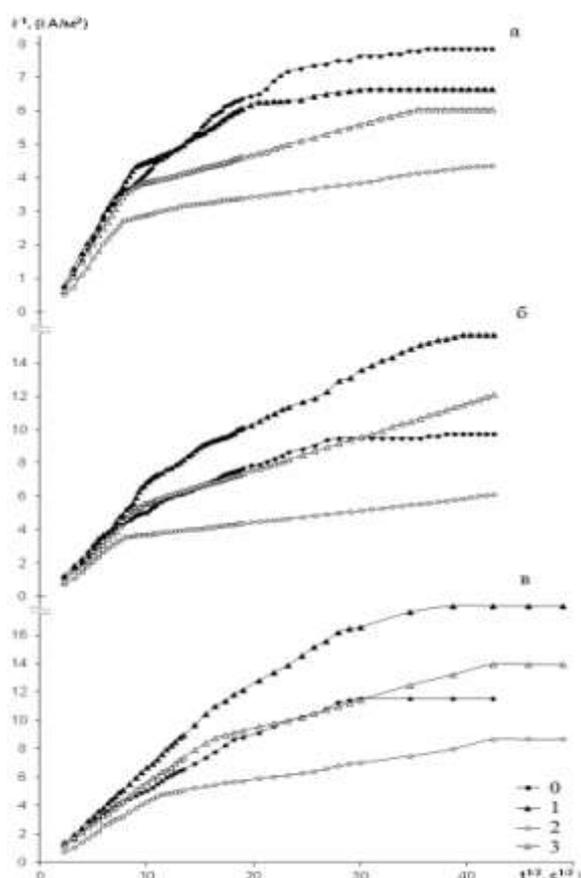


Рис. 1. Хроноамперограммы цинка (а) и сплавов с  $[Zn]_0 = 70$  (б) и 50 % (в) в чистом боратном буфере (0) и в присутствии ОЛН (1), Т (2) и их смеси (3).  $C_{олн} = C_T = 0,1$  ммоль/л,  $E = 0,6$  В

Количество электричества  $Q_1$ , прошедшего через системы в ходе снятия хроноамперограмм в растворах со смесями, согласуется с характером их действия и отличается от количества электричества  $Q_2$ , затраченного на восстановление анодных продуктов при снятии хронопотенциограмм (табл. 3).

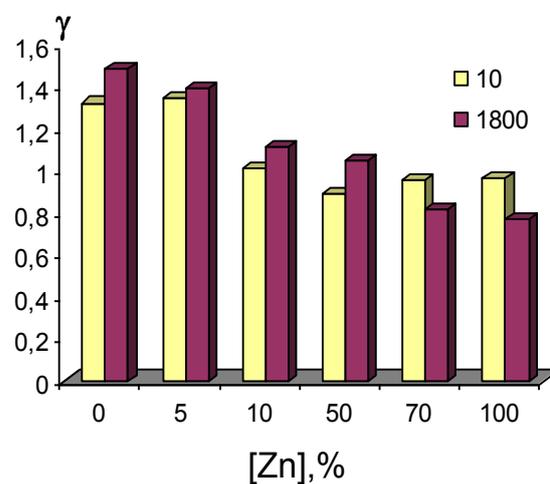


Рис. 2. Зависимость  $\gamma$  для смеси ОЛН-Т от состава сплавов и времени (10, 1800 с),  $E = 0,6$  В

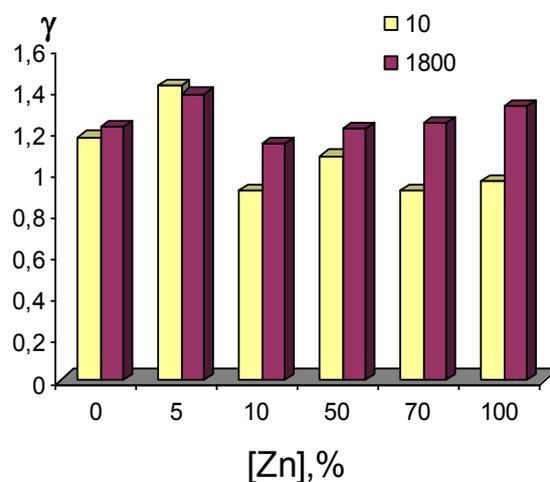


Рис. 3. Зависимость  $\gamma$  для смеси Ф-Т от состава сплавов и времени (10, 1800 с),  $E = 0,6$  В

Таблица 3

Зависимость  $Q_1$  и  $Q_2$  от содержания цинка в сплаве и состава смеси.

$$E = 0,6 \text{ В}, i_k = -0,43 \text{ А/м}^2$$

$[\text{Zn}]_0$ , %	Добавка	$Q_1$ , Кл/м <sup>2</sup>	$Q_2$ , Кл/м <sup>2</sup>	$Q_2/Q_1$ , %
0	Без добавки	150	148	99
	ОЛН-Т	125	15	12
	Ф-Т	140	131	93
5	Без добавки	153	140	92
	ОЛН-Т	128	15	12
	Ф-Т	128	125	98
10	Без добавки	150	41	27
	ОЛН-Т	145	4	3
	Ф-Т	149	43	29
50	Без добавки	196	80	40
	ОЛН-Т	199	6	3
	Ф-Т	184	82	44
70	Без добавки	223	86	39
	ОЛН-Т	271	9	3
	Ф-Т	216	88	41
100	Без добавки	277	126	45
	ОЛН-Т	358	13	4
	Ф-Т	251	130	52

Значение  $Q_1$  в присутствии смеси ОЛН-Т по сравнению с раствором без добавок уменьшается на олове и сплавах с  $[\text{Zn}]_0 \leq 10$  %, не меняется на сплаве с  $[\text{Zn}]_0 = 50$  % и увеличивается на цинке и сплаве с  $[\text{Zn}]_0 = 70$  %. При наличии смеси фосфат-Т наблюдается уменьшение  $Q_1$  для всех образцов. Доля тока, идущая на формирование оксидно-гидроксидной пленки, уменьшается, причем более существенно при наличии в смеси олеата натрия.

На хронопотенциограммах, полученных в растворе со смесью ОЛН-Т, меняется потенциал задержки  $E_3$  и сокращается время его задержки и, соответственно, количество оксида/гидроксида в пленке. В присутствии смеси Ф-Т уменьшается  $Q_2$  на олове и доэвтектическом сплаве, практически не меняется на цинке и заэвтектических сплавах.

## ВЫВОДЫ

1. При разном действии исследованных индивидуальных соединений на частные электродные реакции цинка, олова и их сплавов в бинарных смесях реализуется усиление ингибирующего и ослабление стимулирующего влияния. При одинаковом тормозящем или ускоряющем влиянии добавок наблюдается взаимное ослабление их действия.

2. В присутствии смесей в боратном растворе на цинке, олове и их сплавах меняется соотношение долей пассивации, обусловленных образованием оксидно-гидроксидных, собственно олеатных, фосфатных и адсорбционных пленок.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Бережная А.Г., Огарев П.И., Экилик В.В., Чернова Е.А. Анодное поведение цинка, олова и сплавов цинк-олово в боратном буфере в присутствии бензотриазола // Коррозия: материалы, защита. М., 2012. № 10. С. 34-37.
2. Бережная А.Г., Огарев П.И., Экилик В.В. Электрохимическое поведение цинка, олова и сплавов олово-цинк в присутствии олеата натрия и бензотриазола // Коррозия: материалы, защита. М., 2012. № 2. С. 16-21.
3. Бережная А.Г., Огарев П.И., Экилик В.В., Левинская Е.А. Электрохимическое поведение цинка, олова и сплава цинк-олово в боратном буфере в присутствии неорганических и органических добавок и их смесей // Коррозия: материалы, защита. М., 2012. № 3. С. 7-12.
4. Погребова И.С. Механизм действия комбинированных ингибиторов коррозии на основе органических соединений и ионов металлов // Укр. хим. журн. 1982. Т. 48. № 12. С. 1275-1280.

Поступила в редакцию 15 мая 2013 г.

Berezhnaya A.G., Ogarev P.I., Ekilik V.V., Astakhova L.M. COMBINED INFLUENCE OF SOME ADDITIVES ON CORROSION AND ANODIC DISSOLUTION OF FUSIBLE ALLOYS

Regularities of anodic dissolution of tin, zinc and tin-zinc alloys in the presence of potassium iodide and tetrabutylammonium, sodium phosphate and their binary mixtures with benzotriazole and sodium oleate in a borate solution are compared. Mutual influence of components in mixes is estimated and its dependence on potential is shown. It is established that individual additives and their mixes change the share of current going on formation of the passivating oxide-hydroxide film.

*Key words:* anodic dissolution; zinc; tin; eutectic alloys; inhibitors; binary mixtures.