УДК 620.197.3

ПЕРХЛОРАТЫ ЗАМЕЩЕННОГО ПИРИДИНИЯ КАК РЕГУЛЯТОРЫ СКОРОСТЕЙ ЭЛЕКТРОДНЫХ РЕАКЦИЙ НА ЦИНКЕ И СПЛАВАХ НА ЕГО ОСНОВЕ

Бережная А.Г., Чернявина В.В.

ФГАОУ ВПО «Южный федеральный университет», Ростов-на-Дону, e-mail: ber@sfedu.ru

Исследованы электродные реакции на цинке и сплавах цинк-никель в кислых сульфатных средах без и в присутствии перхлоратов замещенного пиридиния. Показано, что добавки уменьшают скорость катодной и анодной реакции на цинке. Введение в цинк никеля приводит к снижению тормозящего действия перхлоратов замещенного пиридиния на катодное выделение водорода и анодное растворение сплавов. Установлено, что селективное растворение сплавов в чистых сульфатных средах, а также в присутствии перхлоратов замещенного пиридиния сопровождается фазовой перегруппировкой и развитием поверхности. Исследованные добавки способствуют развитию поверхности сплавов. Селективное растворение сплавов протекает в условиях смешанной кинетики, добавки в большинстве случаев преимущественно влияют на стационарную жидкофазную диффузию.

Ключевые слова: цинк, сплавы цинк-никель, перхлораты замещенного пиридиния, селективное растворение, ингибитор, фазовая перегруппировка

SUBSTITUTED PYRIDINIUM PERCHLORATES AS RATE REGULATORS OF ELECTRODE REACTIONS ON ZINC AND ITS ALLOYS

Berezhnaya A.G., Chernyavina B.B.

Southern Federal University, Rostov-on-Don, e-mail: ber@sfedu.ru

Electrode reactions on zinc and zinc-nickel alloys were investigated in acidic sulphate media with and without additive of substituted pyridinium perchlorates. It is shown that additives reduce the rate of cathodic and anodic reactions on zinc. Inclusion of nickel to zinc leads to reduction of an inhibitory effect of substituted pyridinium perchlorates on cathodic hydrogen evolution and anodic alloy dissolution. It is found that selective dissolution of alloys in a pure sulphate media, as well as in the presence of substituted pyridinium perchlorates is conducted with phase rearrangement and surface development. Studied additives contribute to surface development of alloys. Selective dissolution of alloys proceeds in a mixed kinetics, additives in most cases mainly affect stationary liquid-phase diffusion.

Keywords: zinc, zinc-nickel alloys, perchlorates of substituted pyridinium, selective dissolution, inhibitor, phase rearrangement

Ранее исследовано влияние перхлоратов замещенного пиридиния и некоторых неорганических катионов на анодное растворение цинка и сплавов ZnNi в боратном буфере. Показана целесообразность корреляции защитных эффектов соединений с характеристиками длинноволновой полосы поглощения ультрафиолетовой части электронного спектра их растворов [1]. Связь параметров селективного растворения сплавов с защитным эффектом органических соединений проанализирована в [2, 3]. Цель данной работы состояла в выяснении влияния перхлоратов замещенного пиридиния на электродные реакции, протекающие на цинке и сплавах ZnNi с высоким содержанием цинка в кислых сульфатных средах.

Материалы и методы исследования

Электрохимические измерения проводили при температуре 25 °C в трехэлектродной ячейке с разделенным катодным и анодным пространством с помощью потенциостата ПИ – 50-1.1. Рабочим электролитом служил насыщенный очищенным аргоном раствор 0,25M Na_2SO_4 + 0,005M H_2SO_4. В качестве электрода сравнения использовали насыщенный хлорсеребряный электрод ЭВП – 1М, противоэлектродом служила платина. Потенциалы приведены в работе относительно насыщенного хлорсеребряного электрода х.с.э.

Электроды из цинка (99,9 % Zn) и из сплавов ZnNi с содержанием цинка $[Zn]_0$ = 95 и 80 мас. % зачищали абразивной бумагой, полировали, обезжиривали этанолом и предварительно поляризовали в течение 1 мин при E = – 1,2 В. В качестве ингибиторов использовали перхлораты замещенного пиридиния, названия и молярные массы которых представлены в табл. 1.

Действие соединений оценивали коэффициентом торможения $\gamma = i_0/i$, где i_0 и i – скорости процесса в чистом растворе и при наличии добавки соответственно. Концентрация добавок 0,1 ммоль/л.

Результаты исследования и их обсуждение

Цинк и сплав с его содержанием 95 % имеют одинаковые потенциалы коррозии ($E_{кор}$) и скорости растворения при электроотрицательных потенциалах (E), а при увеличении E на 60 мВ их скорости начинают различаться. Рост концентрации никеля в сплаве до 20 % приводит к смещению $E_{кор}$ в анодную область на 320-400 мВ.

Введение в раствор перхлоратов замещенного пиридиния меняет скорость электродных реакций и не приводит к изменению вида поляризационных

кривых. Значения коэффициентов торможения γ и их зависимость от потенциала и природы добавок представлены в табл. 2.

Таблица 1

Названия и молярные массы исследованных соединений

№ п/п	Название	M
1	Перхлорат 2,4,6 – триметил-N-(2`-аминофенил)пиридиния	312,5
2	Перхлорат 2,4,6 – триметил-N-(3`-амино фенил)пиридиния	312,5
3	Перхлорат 2,4,6 – триметил-N-(2`-бромфенил)пиридиния	376,5
4	Перхлорат 2,4,6 – трифенил-N-(3`-аминофенил)пиридиния	498,5
5	Перхлорат 2,4,6 – трифенил-N-(4` -аминофенил)пиридиния	498,5
6	Перхлорат 2,4,6 – трифенил-N-(2` -бромфенил)пиридиния	562,5

В случае чистого цинка перхлораты замещенного пиридиния уменьшают скорость обеих электродных реакций и являются ингибиторами смешанного типа. Величина защитного действия γ в большинстве случаев с ростом E уменьшается. Добавки различаются по влиянию на скорости катодной и анодной реакции в зависимости от состава сплава. Введение никеля в цинк приводит к снижению γ всех ингибиторов и обратной их зависимости от E по сравнению с чистым цинком. При увеличении концентрации никеля до 20% наблюдается более сильное снижение защитного действия добавок 1-3, причем при электроотрицательных E процесс ионизации сплава стимулируется. Остальные добавки ингибируют анодное растворение сплава 80Zn20Ni, но в меньшей степени, чем 95Zn5Ni.

Попытка провести корреляцию защитных эффектов соединений с характеристиками длинноволновой полосы поглощения ультрафиолетовой части электронного спектра их растворов не дала положительного результата. Возможна качественная оценка влияния природы заместителей в соединениях на их защитный эффект. Так, замена метильных радикалов на фенильные в положении 2, 4, 6 катиона пиридиния при прочих равных условиях приводит к уменьшению защитного действия на обе электродные реакции цинка и сплава 95Zn5Ni. В случае же сплава 80Zn20Ni большим защитным эффектом обладают ингибиторы с фенильными радикалами. Положение заместителя в фенильном радикале, связанном с атомом азота (аминогруппа в о- и м- положении, соединения 1 и 2) практически не влияет на защитный эффект добавок при растворении сплавов. В случае же катодного выделения водорода более предпочтительным для соединений 1, 2 и 6 является м- и п-положение соответственно.

Таблица 2

Зависимость g от природы добавки, потенциала и состава сплава

-E,B	Значения γ для добавок					
	1	2	3	4	5	6
Катодная область, цинк						
1,4	1,36	1,58	1,45	1,39	1,21	1,34
1,2	1,42	2,14	1,32	1,5	1,36	1,42
1,1	1,5	2,2	1,76	1,91	1,62	1,83
Анодная область						
0,90	5,76	5,76	5,75	3,02	5,51	4,35
0,85	3,62	3,62	3,31	1,92	4,46	3,79
0,80	2,89	2,94	3,01	1.66	3,98	4,18
Катодная область, сплав 95Zn5Ni						
1,4	2,8	1,64	0,7	1,51	0,99	1,07
1,2	2,7	1,81	1,15	3,12	1,0	0,81
1,1	2,6	1,33	0,90	2,21	1,0	0,67
Анодная область						
0,9	1,99	4,81	2,09	1,51	1,31	1,18
0,8	1,58	1,65	2,18	1,82	1,25	1,20
0,5	2,08	2,18	2,80	2,13	1,44	1,58
0,4	2,08	1,99	3,16	2,88	1,81	1,81
0,3	2,08	2,08	3,46	3,81	2,29	2,39
Катодная область, сплав 80Zn20Ni						
0,90	1,15	3,60	1,69	1,41	0,82	0,60
0,85	1,10	4,71	1,18	2,10	1,10	0,95
0,80	1,10	5,62	0,89	2,80	1,60	1,52
0,75	0,80	7,49	0,60	1,63	1,24	1,82
Анодная область						
0,60	0,43	1,05	1,0	2,29	1,25	3,10
0,50	0,83	0,95	1,0	2,88	1,15	1,26
0,40	0,85	1,0	0,91	3,31	1,05	1,15
0,30	1,14	0,76	1,24	3,46	0,96	1,0

Исследованные сплавы склонны к селективному растворению с фазовой перегруппировкой в поверхностном слое, поскольку равновесные потенциалы их компонентов существенно различаются. Об этом также свидетельствуют литературные данные, полученные при изучении закономерностей растворения сплавов ZnNi с высоким с средним содержанием цинка [4-7].

Хроноамперограммы сплавов характеризуются спадом тока во времени τ до некоторого минимального значения (i_{min} при $\tau_{рп}$), затем наступает незначительная его стабилизация, после чего наблюдается рост, вызванный фазовой перегруппировкой и развитием поверхности электрода. В некоторых случаях ток достигает предельной величины (i_{max}) при значениях τ_{max}.

Установлено, что растворение сплавов протекает в условиях смешанной кинетики. Количественные характеристики растворения сплавов получены из i,τ – кривых, перестроенных в соответствии с уравнением (1) [3], в координатах $i\text{-}\tau^{1/2}$:

$$i = P - Q\sqrt{\tau} \qquad (1)$$

Значения параметров P, Q, i_{min}, $\tau_{рп}$, i_{max}, τ_{max}, а также эффективные коэффициенты твердофазной диффузии ($D_{Zn} = 4P^4/\pi(2F[Zn]_0Q)^2$), определенные на линейных участках в начальные промежутки времени приведены в табл. 3.

Коэффициент диффузии D, параметры P и Q растут при увеличении потенциала и содержания цинка в сплаве. Производные пиридиния изменяют критериальные характеристики на хроноамперограммах. Снижая скорость процесса, они в большинстве случаев сокращают время развития поверхности и способствуют развитию поверхности, табл. 4.

Таблица 3

Значения параметров растворения сплавов

Параметр*	Значения параметров при -E,B				
	0,98	0,96	0,90	0,60	0,56
	сплав 95Zn5Ni			Zn80Ni20	
$P\times10^3$, мА/см^2 (0)	0,26	0,52	2,02	1,4	2,05
$P\times10^3$,мА/см^2 (2)	0,34	0,64	2,39	1,36	2,2/2,37
$P\times10^3$, мА/см^2 (4)	0,31	0,25	1,50	1,33	2,37
$Q\times10^5$, мА/см^{2}с$^{1/2}$ (0)	1,10	3,82	0,51	0,96	0,7
$Q\times10^5$, мА/см^{2}с$^{1/2}$ (2)	0,80	1,40	1,12	0,58	2,53
$Q\times10^5$, мА/см^{2}с$^{1/2}$(4)	0,52	0,10	0,60	1,33	1,82
$D\times10^{11}$, см2/с (0)	0,005	0,007	0,91	7,64	184
$D\times10^{11}$,см^2/с (2)	0,025	0,37	0,37	58,6	21,1/100**
$D\times10^{11}$,см^2/с (4)	0,047	0,48	19,4	3,24	17,29

П р и м е ч а н и я . * Цифры в скобках – номера добавок. ** Два значения параметра обусловлены наличием двух линейных участков на кривых.

Таблица 4

Значения характеристических параметров при растворении сплава 80Zn20Ni

№ добавки	Значения параметров при потенциалах -E, B								
	0.60			0.56			0.54		
	$\tau_{рп}$ / $i_{рп}$	τ_{min} / i_{min}	τ_{max} / i_{max}	$\tau_{рп}$ / $i_{рп}$	τ_{min} / i_{min}	τ_{max} / i_{max}	$\tau_{рп}$ / $i_{рп}$	τ_{min} / i_{min}	τ_{max} / i_{max}
0	32/1,13	34/1,13	43/1,20	28/2,46	30/2,45	43/2,51	33/4,15	35/4,12	42/4,25
2	27/1,13	30/1,13	43/1,22	25/2,02	30/1,99	43/2,11	28/3,21	30/3,17	38/3,37
4	7/1,85	8/1,82	18/1,94	7/2,35	10/2,32	25/2,41	11/3,72	18/3,65	30/3,82

П р и м е ч а н и е . Токи даны в мА/см^2, время – в секундах.

Таблица 5

Зависимость γ от природы ПАВ, состава сплава и E

№ добавки	Значения γ для сплава 80Zn20Ni при потенциалах -E, B					
	0.56		0.54		0.40	
	$\gamma_ж$	$\gamma_т$	$\gamma_ж$	$\gamma_т$	$\gamma_ж$	$\gamma_т$
2	1,2	2,93	1,25	3,48	1,0	2,90
4	1,02	4,76	1,10	2,58	0,77	0,34
	Сплав 95Zn5Ni при -E,B					
	0,98		0,96		0,90	
2	0,78	0,42	0,81	0,13	0,84	1,57
4	0,85	0,30	2,10	0,12	1,34	2,17

Поскольку растворение сплавов протекает в условиях смешанной кинетики, то можно разделить влияние добавок на стадии процесса: жидкофазную и твердофазную диффузию. В согласии с [3], рассчитаны коэффициенты влияния добавок на жидкофазную ($\gamma_ж = P/P_и$) и твердофазную диффузию ($\gamma_т = \sqrt{D / D_и}$), табл. 5.

При более электроотрицательных Е добавки преимущественно влияют на жидкофазную диффузию, а при увеличении анодной поляризации – на твердофазную диффузию.

Выводы

1. Исследованные замещенные перхлораты пиридиния являются ингибиторами смешанного типа для обеих электродных реакций, протекающих на цинке. Введение никеля и увеличение его концентрации ведет к снижению тормозящего действия добавок на скорость катодного выделения водорода. Добавки 1-3 стимулируют анодное растворения сплава 80Zn20Ni.

2. Селективное растворение сплавов сопровождается фазовой перегруппировкой в поверхностном слое. Исследованные добавки не подавляют фазовой перегруппировки, а лишь по-разному влияют на конкурирующие факторы: снижение скорости процесса из-за селективного растворения и ее рост из-за фазовых превращений и развития поверхности.

3. Селективное растворение сплавов протекает в условиях смешанной кинетики, добавки в большинстве случаев преимущественно влияют на стационарную жидкофазную диффузию.

Список литературы

1. Экилик В.В., Туголукова Е.А. Бережная А.Г. Действие производных перхлората пиридиния на Ni-Zn аноды в боратном буфере // Защита металлов. – 2004. – Т. 40. № 2 – С. 149–155.

2. Бережная А.Г. Регулирование скорости анодного растворения гомо- и гетерогенных бинарных сплавов // Вестник Тамбовского университета. Серия: Естественные и технические науки – 2013. – Т. 18. в. 5. – С. 2188–2191.

3. Экилик В.В., Святая М.Н., Бережная А.Г. Ингибирование стадий растворения b -латуни производными акридина в хлоридных средах // Защита металлов. – 2004. – Т. 40. № 2. – С. 156–166.

4. Экилик В.В., Туголукова Е.А. Бережная А.Г. Действие производных перхлората пиридиния на Ni-Zn аноды в боратном буфере // Защита металлов. – 2004. – Т. 40, № 2. – С. 149–155.

5. Бережная А.Г., Экилик В.В., Туголукова Е.А. Анодное растворение сплава NiZn в присутствии смесей органических добавок с хлоридом натрия // Журнал прикладной химии. – 2002. – Т. 75. В. 10. – С. 1655–1658.

6. Экилик В.В., Туголукова Е.А., Бережная А.Г. Влияние некоторых органических и неорганических солей на растворение цинка // Журнал прикладной химии. – 2003. Т. 76. В. 11. – С. 1802–1808.

7. Экилик В.В., Бережная А.Г., Туголукова Е.А. Влияние некоторых перхлоратов бензопиридиния на анодное растворение Ni, Zn и их сплавов в сульфатной среде // Проблемы химии и химической технологии: матер. X межрег. науч.-техн. конф. (Тамбов, 15–17 окт. 2003) – Тамбов, 2003. – С. 148–152.