где V — объем камеры, м^3; ΔC— изменение концентрации в камерах г/м^3; $K_Э$ — электрохимический эквивалент NH_4NO_3, г/А с; I — сила тока на электродиализаторе, А; τ — время опыта, с.

Показано, что при плотностях тока ниже предельной выход по току составляет 80−90%, а при i=1,5$i_{пр}$ — снижается до 58−60%.

Выводы

Взаимодействие анионообменных мембран МА−40 и МА−41 с растворами, содержащими ион аммония, приводит к некоторому снижению транспортных свойств этих мембран вследствие депротонирования части функциональных групп. При электродиализе имеет место транспорт продуктов диссоциации воды, происходящей по каталитическому механизму. На основании полученных результатов можно подобрать мембранную пару и режим электродиализа, позволяющие предотвращать изменение pH дилюата или концентрата.

Литература

1. *Заболоцкий В.И., Березина Н.П., Никоненко В.В., Шапошник В.А., Цхай А.А.* // Мембраны. Информационно-аналитический журнал. Серия. Критические технологии.− 1999.− № 4.− С. 4.

2. *Краснова Т. А. , Салдадзе К. М. , Кутергин В. Р. , Валов В. Г. , Федосеева Н. М.* Электродиализное концентрирование промышленных стоков//Химическая промышленность.— 1984. − №2.— С. 98−100.

3. *Медянцева Д. Г. , Шишкина С. В.* Ионный перенос в органических и неорганических мембранах //Тез. докл. Рос. конф. с междунар. участием.− Туапсе, 2006.− С. 117.

4. *Краснова Т. А. , Семенов А. Г.* // Электрохимия. −1990.− Т. 26, №5.— С. 643.

5. *Мешечков А. И. , Демина О. А. , Гнусин Н. П.* //Электрохимия.− 1987. −Т. 23, №12.— С. 1452.

6. *Нефедова Г. З. , Климова З. Г. , Сапожникова Г. С.* Ионитовые мембраны. Грануляты. Порошки: каталог /под ред. А.Б. Пашкова.− М.: НИИТЭХим, 1977.− 31 с.

7. *Лурье Ю. Ю.* Справочник по аналитической химии. −М.: Химия, 1979. −349 с.

8. *Шишкина С. В. , Печенкина Е. С. , Дюков А. В.* //Электрохимия. −2006.− Т. 42.− С. 1457.

9. *Демина О. А. , Березина Н. П. , Сата Т. , Демин А. В.* //Электрохимия.—2002.—Т. 38, №8.− С. 1002

10. *Заболоцкий В. И. , Гнусин Н. П. , Мешечков А. И. , Дворкина Г. А.* //Электрохимия.— 1985.— Т. 21.−С. 1044.

11. *Салдадзе К. М. , Копылова-Валова В. Д.* Комплексообразующие иониты (комплекситы).— М.: Химия, 1980.— 336 с.

12. *Заболоцкий В. И. , Никоненко В. В.* Перенос ионов в мембранах.− М.: Наука, 1996.− 392 с.

13. *Заболоцкий В. И. , Шельдешов Н. В. , Гнусин Н. П.* //Успехи химии.− 1988.− Т. 57.− С. 140

Вятский государственный университет, г. Киров ***5 июня 2008 г.***

УДК 541.135:621.357

ВЛИЯНИЕ ИНГИБИТОРОВ И СОСТАВА СРЕДЫ НА РАСТВОРЕНИЕ МАГНИЯ ПРИ АНОДНОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ

© 2008 г. Т.Н. Останина, А.Н. Овсянникова, В.М. Рудой, Д.В. Овсянников, В.Б. Малков

The corrosion behavior of magnesium anodes has been investigated in presence of benzotriazol (BTA) and sodium ethylendiaminetetraacetate (EDTA) inhibitors by electrochemical and electron-microscope methods. The influence of anion composition has been determined on inhibition efficiency of self-dissolution processes, which take place under electrochemical corrosion mechanism as well as under the mechanism of small alloy particles decomposition into solution. Optimum concentrations of inhibitors was 0,0075mol/l EDTA and 0,01mol/l BTA in solution 0,17 mol/l Na_2SO_4 + 0,017mol/l NaCl and 0,02−0,03 mol/l for both inhibitors in solution of 0,51mol/l NaCl. Depending on solution and nature of inhibitor the protective effect was from 47 to 58 %.

Введение

Анодное растворение сплавов магния в водных растворах сопровождается выделением газообразного водорода. Увеличение объема водорода с ростом анодной плотности тока получило название отрицательного разностного эффекта (ОРЭ) [1]. Восстановление водорода на аноде возможно в результате того, что одновременно с ионизацией металла под действием внешнего тока по реакции

$$Mg^0 - 2e \rightarrow Mg^{2+}$$

на поверхности магния протекают процессы самопроизвольного растворения по механизму электрохимической коррозии, в которых вода выступает в качестве деполяризатора в нейтральных и щелочных средах:

$$Mg^0+2H_2O \rightarrow Mg(OH)_2+H_2.$$

Вследствие этого анодный выход по току при растворении сплавов магния составляет около 150%. Поскольку магний используют в качестве жертвенного анода при протекторном способе защиты стали от коррозии и анодного материала в химических источниках тока, явление ОРЭ приводит к непроизводительным потерям металла.

Кроме указанной в литературе [1], высказываются и другие причины усиления саморастворения магния с ростом анодного тока [2]. По-видимому, в той или иной степени все они имеют место при растворении магния.

Проведенные нами поляризационные и электронно-микроскопические исследования показали [2], что увеличение интенсивности саморастворения связано с развитием активной поверхности, на которой протекают коррозионные процессы. Причем площадь активной поверхности прямо пропорционально зависит от величины налагаемого анодного тока. Сравнительный анализ скоростей процессов, протекающих при анодной поляризации магния, показал [3], что наряду с электрохимическими процессами происходит выкрашивание (диспергирование) мелких частиц магния в раствор. Этот вывод подтвердили данные рентгенофазового анализа продуктов растворения магния.

Исследования, проведенные по методике, разработанной Назаровым и Юрасовой [4], показали, что в процессе саморастворения магния в растворе 0,17 моль/л сульфата натрия в качестве промежуточного соединения образуется гидрид магния [3]

$$Mg^0+2H_2O \rightarrow MgH_2+2OH^-,$$

который затем может окисляться на аноде, участвовать в коррозионном процессе либо подвергаться гидролизу:

$$MgH_2-2e \rightarrow Mg^{2+}+H_2,$$

$$MgH_2+2H_2O \xrightarrow{\pm 2e} Mg(OH)_2+2H_2,$$

$$MgH_2+2H_2O \rightarrow Mg(OH)_2+2H_2.$$

Установлено [3], что в зависимости от количества гидрида магния на поверхности образцов изменяются потери магния из-за выкрашивания и характер (равномерность) растворения.

Для того, чтобы снизить потери магниевых анодов вследствие саморастворения, необходимо уменьшить скорость коррозионного процесса и интенсивность выкрашивания. Одним из способов повышения коррозионной устойчивости металлов является введение ингибиторов в коррозионную среду. Для уменьшения скорости коррозии анодного материала, необходим ингибитор катодного типа, который тормозит реакцию деполяризации и не влияет на процесс ионизации металла. Увеличение сопротивления катодного процесса приведет к уменьшению количества водорода и снижению наводороживания, что, в свою очередь, должно способствовать более равномерному растворению и снижению интенсивности выкрашивания мелких частиц металла в раствор.

Известно, что скорость процессов саморастворения в значительной степени зависит от анионного состава раствора и величины pH.

В настоящей работе проведено исследования влияния ингибиторов бензотриазола (БТА) и этилендиаминтетраацетата натрия (ЭДТА) на процессы растворения магния при анодной поляризации в растворах, отличающихся по анионному составу и величине pH.

Методика эксперимента

Исследования коррозионного поведения сплава магния (содержание примесей, % (по массе): 0,45 — Ca и 0,01— Mn) проводили в растворах 0,17M Na_2SO_4 + 0,017M NaCl и 0,5M NaCl. Раствор 0,5M хлорида натрия (3%) является стандартным электролитом для проведения ускоренных коррозионных испытаний. Выбор в качестве среды раствора сульфата натрия обусловлен тем, что в состав активатора, в который помещают протектор, входят сульфаты металлов. Исследованные растворы отличаются по агрессивности, но имеют одинаковую ионную силу. Для изучения влияния кислотности среды на действие ингибиторов каждый раствор готовили при разных значениях pH — 8 и 10. В тексте статьи для обозначения растворов приняты сокращения, указанные в таблице. Содержание обоих ингибиторов варьировалось от 0,0025 до 0,05 моль/л.

Сокращенные обозначения исследованных растворов

Раствор	Обозначение
0,17M Na_2SO_4 + 0,017M NaCl, pH=8	А1
0,17M Na_2SO_4 + 0,017M NaCl, pH=10	А2
0,5M NaCl, pH=8	Б1
0,5M NaCl, pH=10	Б2

Поляризационные исследования проводили на потенциостате *IPC-Pro* в трехэлектродной ячейке в потенциодинамическом режиме при скорости изменения потенциала 1 мВ/с. Рабочий электрод представлял собой торец цилиндрического образца с площадью 0,28см^2. Вспомогательным электродом служил стержень графита. Измерения потенциала проводили относительно хлоридсеребряного электрода сравнения, а затем значения потенциалов пересчитывали относительно нормального водородного электрода. Перед проведением опытов рабочую поверхность подвергали механической обработке и обезжиривали в растворе соды.

Исследования коррозионного поведения магния в условиях анодной поляризации проводили в гальваностатических условиях при плотности

тока i_a=20 А/м^2 в течение 2 часов. Испытаниям подвергали цилиндрические образцы ($S_{раб}$=10 см^2) исследуемого сплава. По изменению массы образцов определяли общую убыль массы с единицы поверхности ($P_{общ}$, г/м^2). Количество металла, растворившегося под действием тока, рассчитывали по закону Фарадея (P_F, г/м^2). В ходе эксперимента измеряли объем выделяющегося водорода и находили скорость саморастворения (P_C, г/м^2). Массу металла, перешедшего в раствор в результате выкрашивания, находили по формуле

$$P_{выкр} = P_{общ} - (P_F + P_C).$$

По методике, разработанной Назаровым и Юрасовой [4], определяли количество гидрида магния, которое имелось на поверхности образцов после проведения испытаний при постоянном анодной токе. Для этого образец анодно поляризовали в растворе 1М NaOH при постоянном потенциале (E=−1,2 В н.в.э.). В ходе эксперимента фиксировали изменение тока и объем выделяющегося водорода. В этих условиях магний покрыт пассивной пленкой, а наблюдающийся анодный ток обусловлен ионизацией гидрида магния:

$$MgH_2 + 2OH^- - 2e \rightarrow Mg(OH)_2 + H_2; \quad (1)$$

$$MgH_2 + 4OH^- - 4e \rightarrow Mg(OH)_2 + 2H_2O. \quad (2)$$

Количество прошедшего электричества и объем выделившегося водорода позволяют оценить выход по току реакций (1) и (2) и рассчитать количество гидрида магния на поверхности образцов магния ($P_г$, г/м^2).

Обсуждение результатов

Потенциометрические измерения показали, что на стационарный потенциал магния анионный состав раствора практически не влияет. Изменение pH раствора сульфата натрия от 8 до 10 привело к увеличению стационарного потенциала, тогда как изменение pH раствора хлорида натрия, практически не влияло на величину бестокового потенциала. Введение ингибиторов во все растворы приводило к уменьшению потенциала. Причем, чем больше концентрация вводимой добавки, тем больше смещение стационарного потенциала в отрицательную область (рис. 1). Поскольку на поверхности магния имеются пассивные пленки, то уменьшение стационарного потенциала может означать, что в присутствии ингибиторов увеличивается доля активной поверхности и уменьшается вероятность питтингообразования. Действительно, как показано ниже, в присутствии ингибиторов наблюдается более равномерный характер растворения магния.

Анализ катодных поляризационных кривых показал, что присутствие в растворах БТА в количестве 0,005 и 0,01 моль/л приводило к увеличению перенапряжения выделения водорода (рис. 1 *а*). Однако уже при концентрации 0,05 моль/л перенапряжение катодной реакции становилось меньше, чем в растворе без ингибитора. Аналогичное влияние ЭДТА на перенапряжение катодной реакции наблюдалось только в растворах сульфата натрия. В хлориде натрия данный ингибитор не оказывал влияния на перенапряжение водорода, а при концентрации 0,05 моль/л оказывал деполяризующее действие.

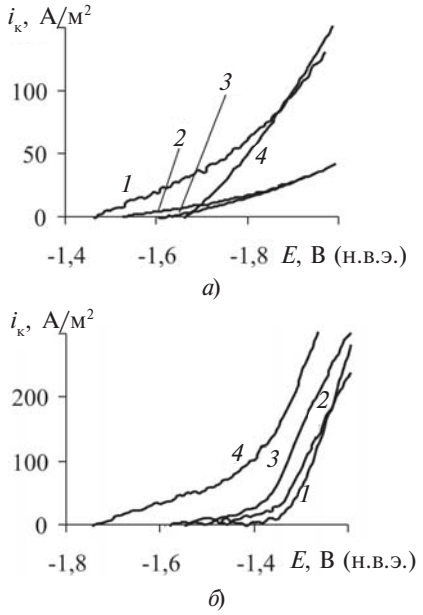

Рис. 1. Катодные (*а*) и анодные (*б*) поляризационные кривые на магнии в растворе А1 в присутствии БТА, моль/л: *1* — нет; *2* − 0,005; *3* − 0,01; *4* − 0,05

Величина pH раствора оказывала влияние на процесс восстановления водорода только в растворе сульфата натрия (рис. 2 *а*). В растворах типа А перенапряжение катодного процесса было выше, чем в растворах типа Б.

Анодные поляризационные кривые во всех растворах имели два участка: начальный участок характеризовался большим сопротивлением анодной реакции, второй— резким подъемом тока и малым сопротивлением. Такой ход анодных кривых свидетельствует о неравномерном характере растворения магния, покрытого пассивными пленками. На перенапряжение анодного процесса ингибиторы не оказывали заметного влияния (см. рис. 1 *б*) вплоть до определенной концентрации. При содержании добавок 0,05 моль/л перенапряжение на первом участке анодной кривой резко уменьшалось: по-видимому, это связано с увеличением доли активной поверхности и снижением сопротивления анодного процесса, о чем свидетельствует и наиболее отрицательный стационарный потенциал в этих растворах.

Как и следовало ожидать, сопротивление процесса ионизации магния меньше в растворах

хлорида натрия по сравнению с растворами сульфата натрия (рис. 2 *б*). Увеличение pH раствора сульфата натрия способствовало торможению анодной реакции, несмотря на присутствие небольшого количества ионов хлора.

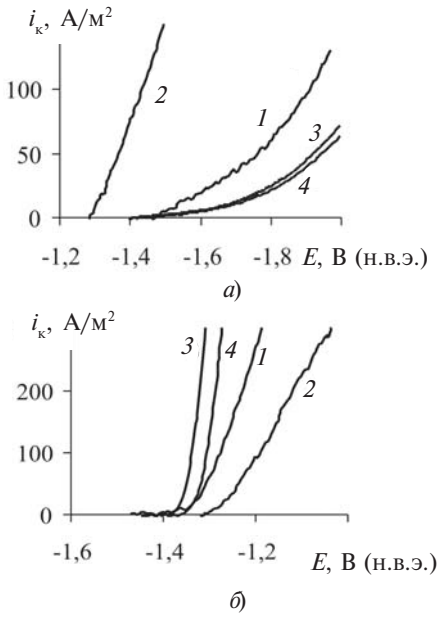

Рис. 2. Катодные (*а*) и анодные (*б*) поляризационные кривые, снятые в растворах без ингибиторов: *1* — А1; *2* — А2, *3* — Б1; *4* — Б2

Таким образом, по данным поляризационных исследований БТА и ЭДТА проявляют свойства ингибиторов катодного типа в ограниченной области концентраций, а также приводят к уменьшению стационарного потенциала магния в исследуемых растворах.

В ходе испытаний сплавов магния при анодной поляризации постоянным током, была проведена оценка влияния ингибиторов на убыль массы магния, обусловленной протеканием коррозионных процессов (как по электрохимическому механизму, так и за счет диспергирования).

В отсутствие ингибиторов показатели общей убыли массы образцов, саморастворения по коррозионному механизму и за счет выкрашивания были значительно выше в растворах хлорида натрия (Б1 и Б2), что объясняется сильным депассивирующим действием аниона хлора (рис. 3, 4 и 5). В отсутствие ингибиторов в растворе, увеличение pH не оказывало заметного влияния на скорость саморастворения магния, но приводило к более интенсивному выкрашиванию мелких частиц, особенно в растворе хлорида натрия (рис. 5).

С увеличением концентрации ингибиторов в растворе, общая убыль массы образцов и интенсивность саморастворения по механизму коррозии изменялись по кривой с минимумом. При этом в растворах сульфата натрия (А1 и А2) область концентраций ингибиторов, при которых снижалась интенсивность саморастворения была меньше (0,005−0,0125 моль/л), чем в растворах хлорида натрия (0,0025−0,03 моль/л). Максимальный защитный эффект в растворах А1 и А2 составил 46−50% в присутствии 0,01моль/л БТА и 47% в присутствии 0,0075моль/л ЭДТА, а в растворах Б1 и Б2 при содержании обоих ингибиторов 0,02−0,03 моль/л достигал значений 56−58% (для БТА) и 47−52% (для ЭДТА). При дальнейшем увеличении концентрации ингибиторов в растворах скорость самопроизвольного растворения (рис. 3, 4) возрастала, а затем превышала интенсивность саморастворения в отсутствие ингибиторов.

Увеличение pH способствовало расширению диапазона эффективного действия ингибиторов, но более заметно это проявлялось в растворе хлорида натрия.

Ход кривых на рис. 3 и 4 несколько различается, особенно в области высоких концентраций ингибиторов. Это связано с тем, что исследованные ингибиторы оказывают влияние на процесс дезинтеграции. Максимальное выкрашивание магния наблюдали при анодной поляризации образцов в растворах без ингибиторов. С ростом концентрации ингибиторов, количество диспергированного металла уменьшалось практически до нуля (рис. 6, кривые *3*, *4*). Одновременно с этим снижалось содержание гидрида магния на поверхности (рис. 6, кривые *1*, *2*).

Интересным представляется тот факт, что показатель выкрашивания и количество гидрида магния на поверхности становились близкими к нулю при поляризации образцов в растворах с содержанием ингибиторов, обеспечивавших максимальный защитный эффект.

Аналогичные закономерности наблюдали во всех растворах. Однако интенсивность процессов выкрашивания и количество гидрида на поверхности образцов зависели от состава раствора. В отсутствие ингибиторов выкрашивание происходило более интенсивно в растворах хлорида натрия (Б1 и Б2) (рис. 5). С увеличением концентрации ингибиторов это различие уменьшалось. Увеличение pH раствора не оказывало заметного влияния на процесс механического выкрашивания магния в растворах сульфата натрия, но усиливало разрушение магния в растворах хлорида натрия.

Таким образом, при анодной поляризации магния ингибиторы БТА и ЭДТА тормозят процесс коррозионного растворения и существенно влияют на характер растворения, способствуя уменьшению наводораживания и выкрашивания мелких частиц магния в раствор.

При введении в растворы ингибиторов визуально наблюдали изменение характера растворения образцов, об этом же свидетельствуют микрофотографии поверхности образцов, полученные на растровом электронном микроскопе «*JEOL JSM— 5900 LV*» (рис. 7).

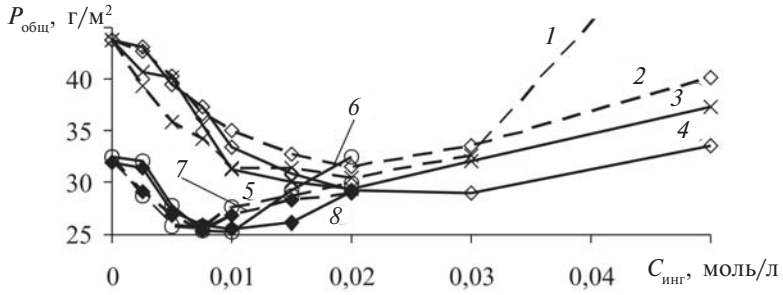

Рис. 3. Зависимость показателя растворения магния ($P_{общ}$) от концентрации ингибиторов в растворе. Время электролиза — 2 часа.
Сплошные линии — растворы с БТА, пунктирные — с ЭДТА.
Кривые *1–4* – 0,5М NaCl; *5–8* – 0,17М Na_2SO_4 + 0, 017М NaCl.
Кривые *1*, *3*, *5*, *6* — pH=8; *2*, *4*, *7*, *8* — pH=10

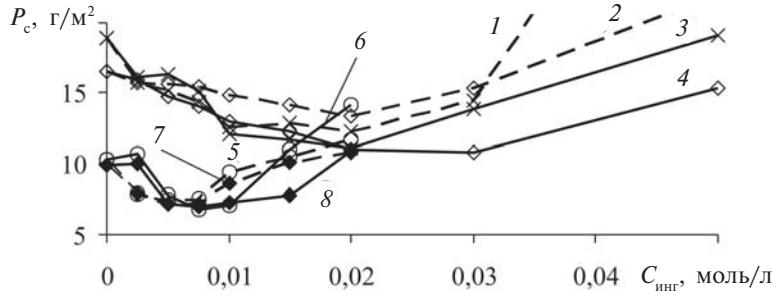

Рис. 4. Влияние ингибиторов на самопроизвольное растворение магния по механизму электрохимической коррозии (P_C). Сплошные линии— растворы с БТА, пунктирные— с ЭДТА. Кривые *1–4* – 0,5М NaCl; *5–8* – 0,17М Na_2SO_4 + 0,017М NaCl.
Кривые *1*, *2*, *5*, *6* — pH=8; *3*, *4*, *7*, *8*— pH=10

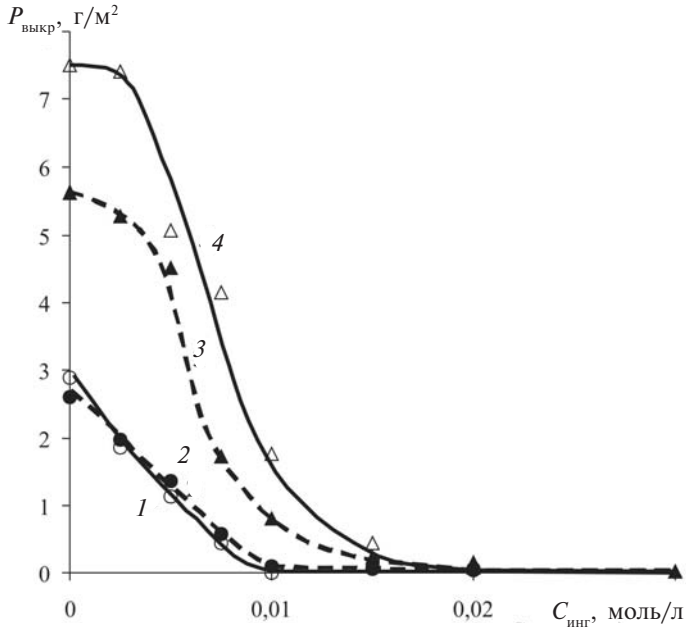

Рис. 5. Уменьшение массы магния, в результате дезинтеграции ($P_{выкр}$) от концентрации БТА. Анодная поляризация (i_a=20 А/м^2; t=2 часа) в растворах: *1* — А1; *2* — А2; *3* — Б1; *4* — Б2

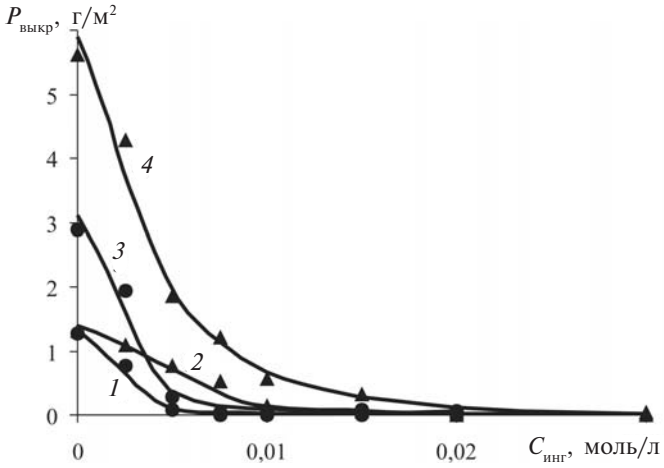

Рис. 6. Соотношение между количеством гидрида магния (*1*, *2*) и убылью массы магния за счет дезинтеграции (*3*, *4*) в зависимости от концентрации ЭДТА. Анодная поляризация (i_a=20 А/м^2; t=2 часа) в растворах А1 (*1*, *3*) и Б1 (*2*, *4*)

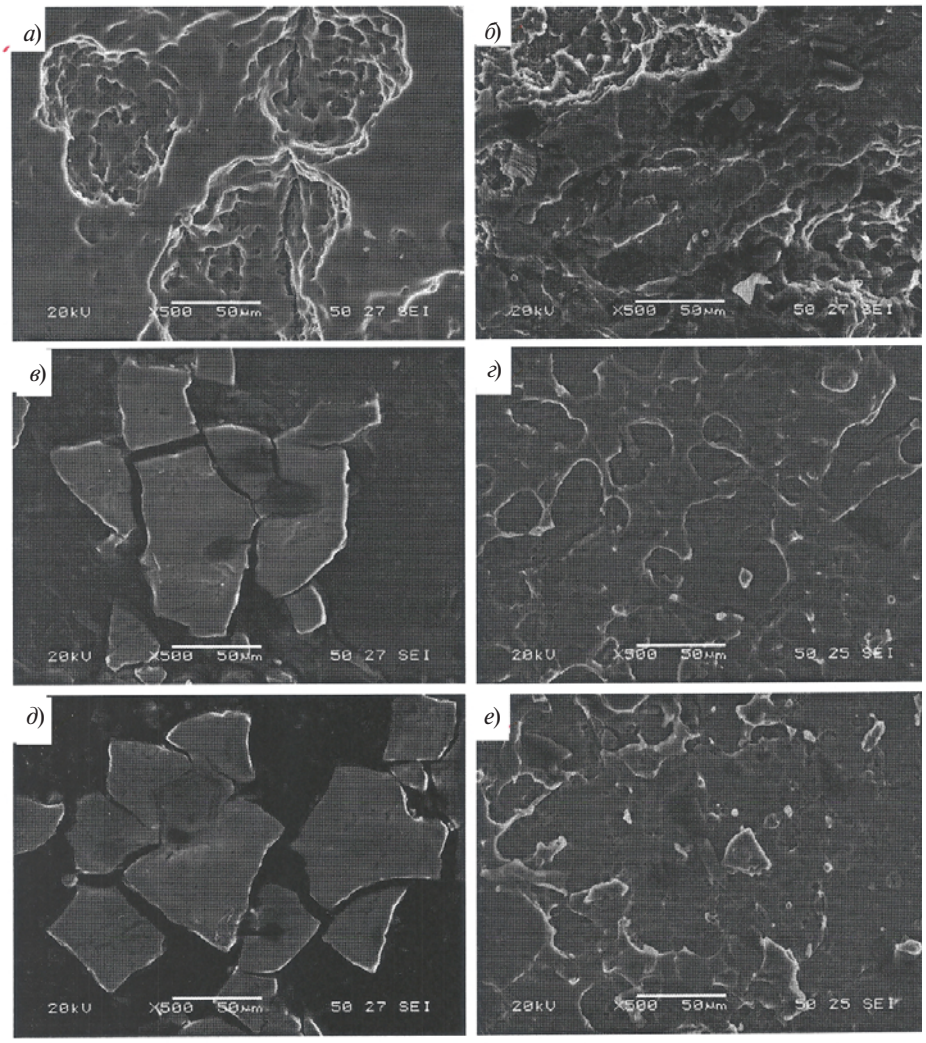

Рис. 7. Микрофотографии поверхности образцов сплава магния, полученные после 2-часового анодного растворения (i_a=20 А/м^2) в растворах А1 (*а*, *в*, *д*) и Б1 (*б*, *г*, *е*). Содержание ингибиторов, моль/л: *а*, *б* — нет; *в*, *г* — 0,0075 и 0,02 БТА; *д*, *е* — 0,01М и 0,02М ЭДТА

В отсутствие ингибиторов при анодной поляризации образцов в растворах сульфата натрия на поверхности образуются неглубокие ямки, равномерно распределенные по всей поверхности (см. рис. 7 *а*), тогда как в растворах хлорида натрия характер рельефа поверхности более сложный, очаги растворения глубже и протяженнее (см. рис. 7 *б*).

При введении БТА (рис. 7 *в*, *г*) и ЭДТА (рис. 7 *д*, *е*) микрорельеф поверхности выглаживался, растворение становилось более равномерным как в растворе сульфата натрия (рис. 7 *в*, *д*), так и в растворе хлорида натрия (рис. 7 *г*, *е*).

Выводы

1. Поляризационные исследования показали, что ингибиторы бензотриазол и этилендиаминтетраацетат натрия при их содержании в растворе 0,005 и 0,01 моль/л являются катодными ингибиторами процесса коррозии магния.

2. При анодной поляризации магния исследованные ингибиторы способствуют уменьшению наводороживания и снижению интенсивности выкрашивания.

3. Электронно-микроскопические исследования свидетельствует о равномерном характере растворения магния в присутствие ингибиторов.

Литература

1. *Колотыркин Я. М. , Флорианович Г. М.* Аномальные явления при растворении металлов //Итоги науки. Электрохимия. −М.: ВИНИТИ, 1971.− Т. 7.− С. 5.

2. *Козлова А. Н. , Останина Т. Н. , Рудой В. М.* и др. // Защита металлов.− 2008.− Т. 44, № 6.

3. *Останина Т. Н. , Овсянникова А. Н. Рудой В. М.* //Актуальные проблемы электрохимической технологии: сб. ст. молодых ученых.− Саратов, 2008.− С. 147.

4. *Назаров А. П. , Юрасова Т. А. , Губин В. В.* и др. // Защита металлов.− 1993.− Т. 29, № 3.− С. 381.

Уральский государственный технический университет— УПИ;
Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН,
г. Екатеринбург

5 июня 2008 г.