

ХІМІЧНІ ТЕХНОЛОГІЇ

УДК 579.69.620.193.8

І.С. Погребова, Г.І. Приходько

Національний технічний університет України "КПІ", Київ, Україна

ІНГІБУВАННЯ КОРОЗІЇ ЦИНКУ В КОНЦЕНТРОВАНИХ ЛУЖНИХ ЕЛЕКТРОЛІТАХ КОМБІНАЦІЯМИ ОРГАНІЧНИХ І НЕОРГАНІЧНИХ СПОЛУК

Background. Zinc is widely used in chemical current sources (CCS) with alkaline electrolytes. One of the promising ways of self-discharge reduction and the service life improvement of the CCS is the use of zinc corrosion inhibitors. However, nowadays there is only a small number of known compounds that inhibit the corrosion of zinc alkaline, and the mechanism of the protective action of poorly understood.

Objective. The objective is to study the influence of nitrogen-, oxygen- and sulfur-containing organic compounds and their combinations with inorganic matter on corrosion of zinc in concentrated alkaline electrolyte, identifying the mechanism of their protective effect.

Methods. The research was carried out by mass-metrical, volum-metrical and electrochemical methods with sheet (brand U0) and powder zinc 10 M in KOH and in the same solution with inhibiting additives. Adsorption studies were performed by method of electro-capillary curve removal on a mercury electrode. Mixture state of organic and inorganic compounds was studied by NMR spectroscopy. Zinc surface state was studied by Auger spectroscopy coupled with ion etching after corrosion tests.

Results. Combinations of polyoxyethylenealkyl ethers (FC VIS-15, DS-10, OP-4) and benzotriazole with salts of calcium and magnesium show high protective properties during zinc corrosion in 10 M KOH. Protection degree of zinc electrode if any exists reaches 75 %. Inhibitors inhibit the process of hydrogen evolution in alkaline electrolytes but they do not affect significantly on anodic dissolution of zinc.

Conclusions. There is the improvement of protective effect of organic inhibitors if there is calcium and magnesium in alkaline solutions. The obtained results indicate the prospects of using studied corrosion inhibitors in chemical power sources with zinc anode and alkaline electrolyte.

Keywords: alkaline corrosion of zinc; combination of organic compounds and salts of calcium and magnesium; energy-blocking mechanism for inhibiting corrosion; electrochemical infiltration and formation of metal hydroxides.

Вступ

Цинк широко застосовується як анод хімічних джерел струму (ХДС) з водними електролітами [1, 2]. Сьогодні поряд із традиційними кислотними та сольовими електролітами все частіше використовуються ХДС з концентрованими лужними розчинами, які мають достатньо високі питомі електричні характеристики і широкий діапазон робочих температур застосування. Суттєвим недоліком таких електрохімічних систем є саморозряд цинкових анодів, який призводить до втрати ємності ХДС і зменшення строків їх експлуатації та зберігання. Одним із найбільш ефективних шляхів вирішення цієї проблеми є використання інгібіторів лужної корозії цинку [3–5].

Тривалий час з метою зменшення саморозряду ХДС з цинковими анодами у всіх країнах світу застосовували сполуки ртуті, які здатні значно знижувати швидкість корозії цинку в водних агресивних розчинах [4, 5]. Але сьогодні на сучасних підприємствах із виробництва ХДС замість токсичних сполук ртуті прагнуть використовувати більш екологічно чисті інгібітори корозії цинку. Незважаючи на ефективність і перспективність застосування методу ін-

гібіторного захисту металів, нині відома лише незначна кількість органічних та неорганічних сполук, які гальмують корозію цинку в лужних електролітах.

Аналіз літературних і отриманих нами експериментальних даних [4, 5] показує, що при лужній корозії цинку найбільшу ефективність проявляють комбінації органічних сполук і солей металів. Однак повний склад цих композицій та їх порівняльні характеристики зазвичай не наводяться, механізми захисної дії не встановлені. Багато таких інгібіторів корозії мають меншу захисну дію, ніж сполуки ртуті, негативно впливають на поведінку цинку як анода джерел струму. Підбір нових ефективних комбінованих інгібіторів корозії цинку та визначення механізму їх захисної дії може стати основою розробки нових технологічних, удосконалених за складом лужних електролітів для ХДС.

Постановка задачі

Метою роботи є вивчення впливу нітроген-, оксиген-, сірковмісних органічних сполук та їх комбінацій з неорганічними речовинами на корозію цинку в концентрованих лужних електролітах, виявлення механізму їх захисної

дії та визначення перспективності використання в ХДС.

Об'єкти і методи дослідження

Корозійні випробування проводили масо-метричним та об'ємним методами зі зразками з листового цинку марки Ц0 у 10 М КОН і в тому ж розчині з інгібуючими добавками. Як інгібітори лужної корозії цинку досліджували речовини, які належать до різних класів нітроген-, киснев- і сірковмісних органічних сполук, та їх суміші з солями кальцію і магнію. Вплив інгібіторів на корозію цинкового порошку, який зазвичай використовують як анод у ХДС, досліджували об'ємним методом у спеціальних корозиметрах без та за наявності інгібіторів.

Електрохімічні вимірювання виконували методом зняття поляризаційних кривих на потенціостаті П-5848-М у потенціодинамічному режимі зі швидкістю розгортки 0,2 мВ/с. Адсорбційні властивості органічних сполук вивчали методом зняття електрокапілярних кривих на ртутному електроді за відомою методикою. Фізико-хімічний стан сумішей органічних сполук із солями металів визначали методом ПМР-спектроскопії на спектрометрі BRUKER WP-200 з робочою частотою на протонах 200,13 мГц. Стан поверхні цинкових електродів після їх корозійних випробувань досліджували методом оже-спектроскопії в поєднанні з іонним травленням.

Результати експериментів і їх обговорення

Вплив органічних сполук на корозію цинку в 10 М КОН та механізм їх інгібуючої дії. Цинк як досить електронегативний метал активно розчиняється в концентрованих розчинах лугів, навіть за відсутності в них кисню чи інших окисників. Швидкість корозії цинку в лужних електролітах зростає зі збільшенням рН розчину і в 10 М КОН, як показали наші дослідження, становить $1,072 \cdot 10^{-5}$ А/см², стаціонарний потенціал цинку (E_c) дорівнює $-1,3$ В (H₂). Струмівий показник корозії цинку, розрахований за втратою маси зразків ($1,072 \cdot 10^{-5}$ А/см²), є досить близьким до визначеного за даними об'ємного методу ($1,01 \cdot 10^{-5}$ А/см²) і отриманого поляризаційними вимірюваннями ($1,20 \cdot 10^{-5}$ А/см²). Частка водневої депольаризації корозійного процесу, згідно з проведеними розрахунками, становить 89,2 %, що узгоджується з даними поляризаційних вимірювань.

Так, на катодних поляризаційних кривих цинку, знятих у 10 М КОН (рис. 1) за потенціалів, близьких до стаціонарного, спостерігаються невеликі ділянки граничного струму, що відповідають відновленню кисню або оксидної плівки цинку, а далі, за більш негативних потенціалів, спостерігається лінійна тафелева залежність, яка відповідає реакції виділення водню. Анодне розчинення цинку в широкому діапазоні густин струму відбувається в активній області, й пасивації цинкового анода в 10 М КОН не спостерігається.

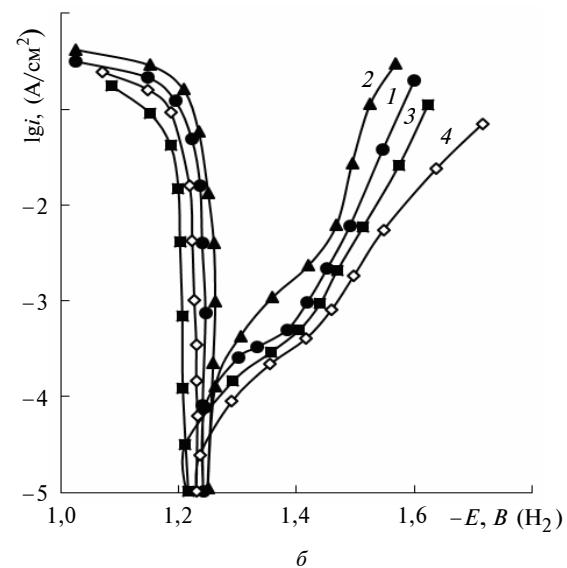
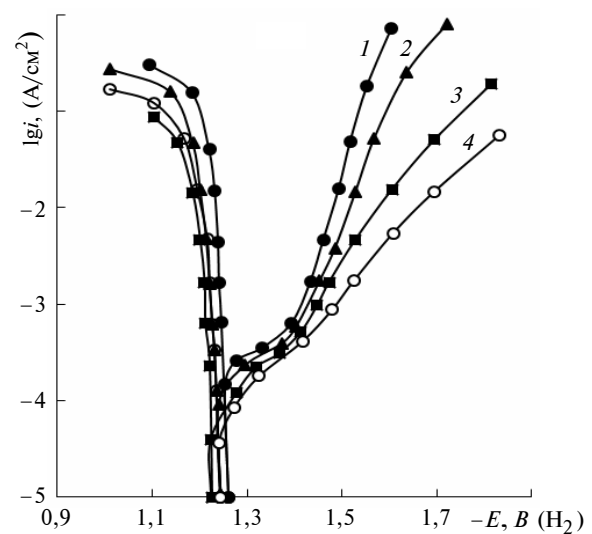


Рис. 1. Поляризаційні криві цинку в 10 М КОН (1) і за наявності 0,1 мас. % добавок: а – MgF₂ (2), ФК ВИС-15 (3), MgF₂ + ФК ВИС-15 (4); б – CaCl₂ (2), БТА (3), CaCl₂ + БТА (4)

Таким чином, основним катодним процесом корозії цинку в 10 М КОН є реакція виділення водню, яка зазвичай перебігає зі сповільненою стадією розряду [6]. Анодним процесом корозії у лужних електролітах є реакція розчинення цинку в активному стані, яка, згідно з [7, 8], протікає переважно при загальмованості стадії іонізації. Крім того, в умовах обмеження об'єму електроліту можливі вторинні процеси окиснення цинку, які супроводжуються утворенням важкорозчинних сполук: гідроксиду ($Zn(OH)_2$) та оксиду (ZnO) цинку.

Проведені в роботі корозійні випробування показали, що більшість із досліджених індивідуальних органічних сполук (спиртів, карбонових кислот, амідів, похідних піридину, сечовини та тіосечовини) істотно не впливають на лужну корозію цинку в 10 М КОН або навіть стимулюють її. Незначна ефективність цих речовин як інгібіторів корозії цинку пов'язана з їх низькою розчинністю в концентрованих лужних електролітах, поганою адсорбцією на поверхні металу, їх електрохімічною нестабільністю, деструкцією тощо.

В умовах лужної корозії стаціонарний потенціал цинкового електрода (E_c) дорівнює $-1,30$ В, значення нульової точки (E_N) становить $-0,50$ В, а його ϕ_c -потенціалу в шкалі Л.І. Антропова [6] – $\phi_c = E_c - E_N = -0,80$ В. Таким чином, у 10 М КОН поверхня цинку має вельми негативний заряд, і на ній повинні електростатично адсорбуватись переважно поверхнево-активні речовини (ПАР) катіонного чи молекулярного типу. Адсорбція аніонних ПАР буде на ньому ускладнюватися і проявляться лише за рахунок специфічної взаємодії з поверхнею металу. Тому відомі інгібітори кислотної корозії цинку аніонного типу (тіосечовина, КПП-2 та КПП-4) практично не впливають на його розчинення в 10 М КОН. Такі катіоно-активні інгібітори кислотної корозії, як ДПХ, КПП-1, здатні адсорбуватись при $\phi_c = -0,80$ В, також не впливають або прискорюють розчинення цинку в 10 М КОН, оскільки, згідно з рівнянням А.Н. Фрумкіна [6], знижують перенапругу виділення водню в лужних середовищах і можуть відновлюватися за вельми негативних потенціалів його корозії. Із досліджених органічних кислот (саліцилової, *n*-амінобензойної, лимонної, лінолевої) найбільший інгібувальний ефект при концентрації 1 кг/м^3 спостерігається для лимонної ($\gamma = 1,6$) та лінолевої ($\gamma = 2,16$) кислот. Серед амідів (формамід, диметил-

формамід, ацетамід, *n*-метилформамід, ацетамід, оксамід) найбільш ефективні – ацетамід ($\gamma = 2,16$) та оксамід ($\gamma = 1,85$).

Найбільш високу захисну дію в 10 М КОН проявляють ПАР молекулярного та слабо вираженого аніонного типу, які містять атоми кисню чи нітрогену та ненасичені π -зв'язки в бензолному циклі. Потенціали іонізації таких сполук є достатньо близькими до одного зі значень “резонансного потенціалу” (I_p), отриманого авторами роботи [9] для порошкового цинку, що вкритий його гідроксидами. До них належать поліоксиетиленалкілові й алкілфенолові ефіри: ФК ВИС-15 ($I_p = 9,30$ еВ), ОП-4 ($I_p = 9,20$ еВ), ДС-10 ($I_p = 9,40$ еВ) – ПАР неіоногенного типу, а також бензотриазол (БТА) ($I_p = 9,11$ еВ), який має у лужних розчинах слабо виражені аніонні властивості. Це дозволяє вважати, що інгібуюча дія досліджених сполук у 10 М КОН зумовлена їх специфічною адсорбцією на поверхні цинкового електрода, покритого його гідроксидами. Коефіцієнти гальмування корозії цинку такими сполуками при їх концентрації 1 кг/м^3 набувають значень $1,54$ – $2,35$, а ступені захисту від корозії – $35,0$ – $60,85$ %. Введення цих речовин у 10 М КОН призводить до підвищення перенапруги парціальних реакцій корозійного процесу та зсуву стаціонарного потенціалу електрода (ΔE_c) у більш негативному напрямку (див. рис. 1). Останнє свідчить про переважне інгібування катодної реакції корозійного процесу за енергетичним механізмом (унаслідок виникнення негативного $\Delta\psi_1$ -потенціалу).

Згідно з сучасними уявленнями [5, 10], дія органічних інгібіторів корозії у водних агресивних середовищах визначається проявом двох основних ефектів: енергетичного ($\gamma_{\Delta\psi_1}$) та блокувального (γ_θ), вклад яких у результативний коефіцієнт гальмування корозії (γ_p) можна оцінити із простих співвідношень: $\gamma_p = \gamma_{\Delta\psi_1} \cdot \gamma_\theta$;
 $\gamma_{\Delta\psi_1} = 10^{K_1 \cdot \Delta\psi_1}$; $\gamma_\theta = (1 - \theta)^{-1}$; $\Delta\psi_1 = K_2 \cdot \Delta E_c$;
 $\gamma_\theta = \frac{\gamma_p}{\gamma_{\Delta\psi_1}} = \frac{1}{(1 - \theta)}$, де $\Delta\psi_1$ – адсорбційний стрибок потенціалу за наявності інгібітора, θ – ступінь блокування ним поверхні електрода, K_1 , K_2 – константи, які можуть бути розраховані за даними поляризаційних вимірювань [11].

Таблиця. Вплив інгібіторів на корозію цинку в 10 М КОН

Сполука, концентрація (кг/м ³)	ΔE_c , мВ	$\gamma_{\text{досл}}$			$\gamma_{\text{розн}}$		
		$\gamma_{\text{орг}}$	$\gamma_{\text{неорг}}$	$\gamma_{\text{суміш}}$	$\gamma_{\Delta\psi_1}$	γ_{θ}	$K_c = \frac{\gamma_{\text{суміш}}}{\gamma_{\text{неорг}} \cdot \gamma_{\text{орг}}}$
БТА (1)	-14	2,55	—	—	2,10	1,21	—
ФК ВИС-15 (1)	-7	1,54	—	—	1,40	1,1	—
ОП-4 (3)	-9	2,35	—	—	1,63	1,44	—
ДС-10 (5)	-7	1,91	—	—	1,40	1,36	—
БТА (1) + CaCl ₂ (1)	9	2,55	2,0	5,95	1,63	3,65	1,16
ФК ВИС-15 (1) + MgF ₂ (1)	9	1,54	2,55	11,89	1,63	7,29	3,03
ОП-4 (3) + MgF ₂ (1)	21	2,35	2,55	6,41	3,10	2,20	1,07
ДС-10 (1) + MgF ₂ (1)	21	1,91	2,55	7,10	3,10	2,29	1,45

Примітка. Розрахунки величин $\gamma_{\Delta\psi_1}$ і $\Delta\psi_1$ ввели відповідно за співвідношеннями [11]: $\lg \gamma_{\Delta\psi_1} = \frac{b_k}{b_0(b_a + b_k)} \cdot \Delta\psi_1$;

$\Delta\psi_1 = \left[\frac{\Delta E_c}{1 - \frac{b_a \cdot b_k}{b_0(b_a + b_k)}} \right]$, де b_k і b_a – тафеліві нахили катодних і анодних поляризаційних кривих за наявності інгібіторів;

$b_0 = \frac{2,3RT}{F}$, температура 25 °С; K_c – коефіцієнт синергізму інгібування корозії.

Результати розрахунків, які наведені у таблиці, свідчать про те, що інгібування лужної корозії цинку дослідженими органічними сполуками відбувається за сумісним енергетично-блокувальним механізмом їх захисної дії за рахунок виникнення негативного адсорбційного стрибка потенціалу ($\Delta\psi_1$), який забезпечує підвищення перенапруги водню в лужних електролітах [10], і блокування поверхні електрода адсорбованими частинками (γ_{θ}).

Комбінації органічних сполук і солей магнію та кальцію як інгібітори лужної корозії цинку. Хлориди лужних металів (LiCl, NaCl), а також хлориди барію та стронцію (BaCl₂, SrCl₂) незначно впливають на лужну корозію цинку в 10 М КОН і за концентрації $c = 1$ кг/м³ забезпечують ступінь захисту його від корозії $Z = 14$ –29 %. Дещо більшу ефективність за концентрації 1 кг/м³ проявляють хлорид кальцію ($\gamma = 2,0$) і хлорид магнію ($\gamma = 3,1$), фторид кальцію ($\gamma = 1,63$) і фторид магнію ($\gamma = 2,55$). Ступінь захисту цинку за наявності цих добавок становить 38,50–67,80 %.

Введення в розчини, що містять бензотриазол та досліджені високомолекулярні органічні сполуки, солей кальцію та магнію призводить до істотного збільшення ефективності захисної дії добавок. Ступінь захисту листового цинку в 10 М КОН за їх наявності досягає 75–80 %. Дослідні величини коефіцієнтів гальму-

вання ($\gamma_{\text{сум}}$) для деяких з них (наприклад, для сумішей БТА, ФК ВИС-15 із солями кальцію та магнію) є значно більшими, ніж добуток часткових коефіцієнтів гальмування, зумовлених дією індивідуальних органічних ($\gamma_{\text{орг}}$) та неорганічних ($\gamma_{\text{неорг}}$) компонентів (див. таблицю). Це свідчить про взаємне підсилення захисної дії інгібіторів корозії (синергізм інгібування корозії цинку). Вони значно більше, ніж індивідуальні органічні сполуки, гальмують перенапругу виділення водню на цинку та незначно зменшують швидкість його анодного розчинення. Комбінації цих добавок у 160–400 разів зменшують корозію цинкового порошку в 10 М КОН. Ступені захисту цинку за наявності таких добавок сумірні з дією оксиду ртуті (за його концентрації 0,3–2 кг/м³).

Підвищення захисної дії органічних інгібіторів корозії при введенні хлоридів кальцію та магнію може бути пов'язане як з модифікацією поверхні цинкового електрода за їх наявності, так і зі зміною стану органічних речовин за рахунок утворення між ними та катіонами металів комплексних сполук із більшою поверхневою активністю. Так, на катодних поляризаційних кривих, знятих прямим та зворотним ходом у фоновому та інгібованих розчинах, спостерігаються петлі гістерезису, які особливо виражені при потенціалах -1,6 і -1,8 В (рис. 2, 3). Зі збільшенням часу витримки електродів за цих

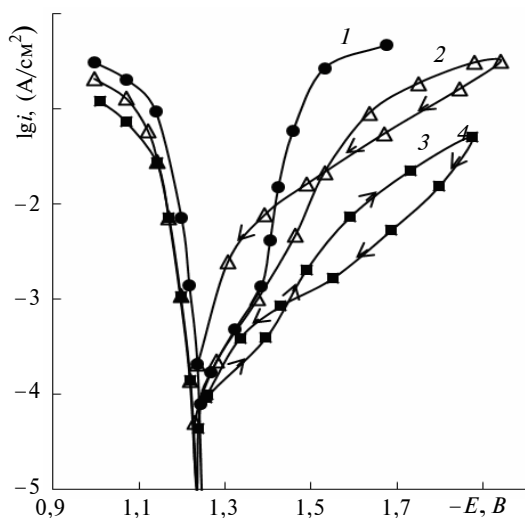


Рис. 2. Поляризаційні криві цинку в 10 М КОН (1) і за наявності 0,1 мас. % добавок: MgF_2 + ФК ВИС-15 (2), БТА + $CaCl_2$ (3) (прямий та зворотній хід)

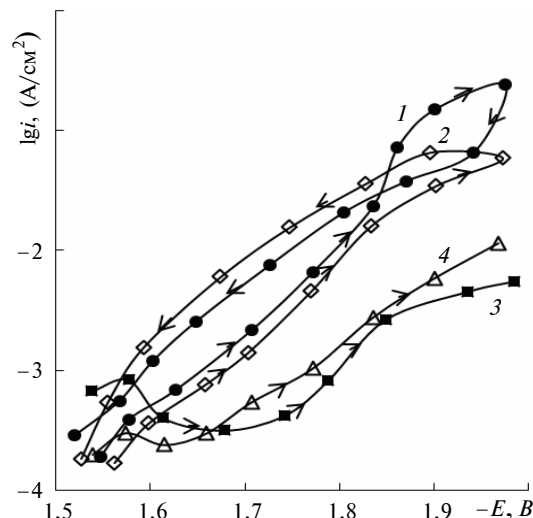


Рис. 3. Катодні поляризаційні криві цинку в 10 М КОН (1, 3) і за наявності 0,25 мас. % $MgCl_2$ (2, 4), криві 1, 2 зняті прямим та зворотнім ходом на свіжопідготовлених зразках, а 3, 4 – після проведення дослідів 1 і 2

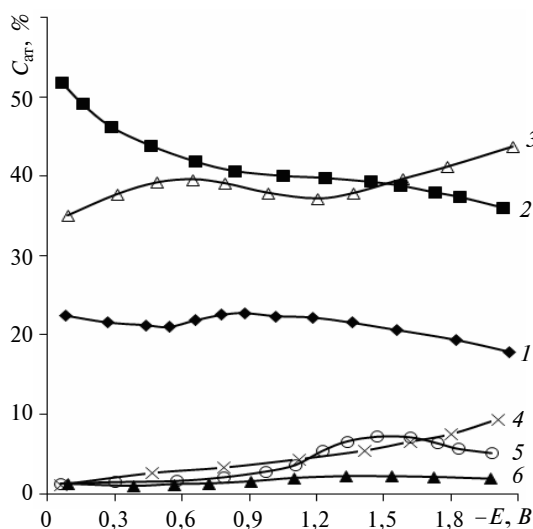


Рис. 4. Залежності атомних концентрацій елементів на поверхні цинку після витримки його в 10 М розчині КОН, що містить досліджені комбіновані добавки, від величини катодної поляризації: 1 – О; 2 – С; 3 – Zn; 4 – К; 5 – Mg; 6 – Ca

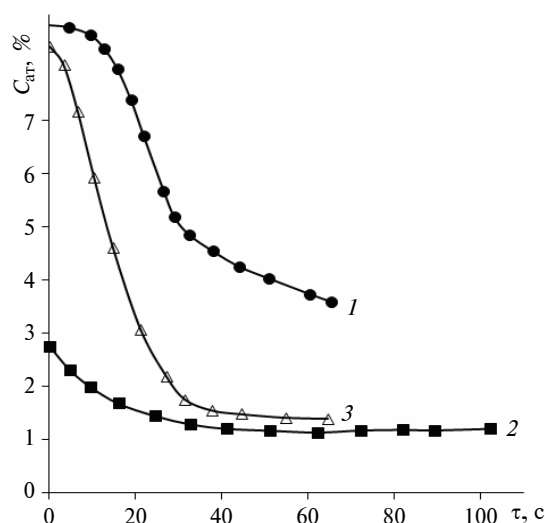


Рис. 5. Залежності атомних концентрацій елементів на поверхні цинку після витримки його в 10 М розчині КОН, що містить досліджені комбіновані добавки, від часу іонного травлення: 1 – Mg; 2 – Ca; 3 – К

потенціалів катодна поляризація електродів зростає, петлі гістерезису розширюються, а значення констант b_k рівняння Тафеля збільшується з 0,11 до 0,18 В. Отримані дані свідчать про модифікацію поверхні цинкових електродів у досліджених розчинах, яка, згідно з [8, 12–14], може відбуватись як за рахунок електрохімічного проникнення відповідних металів (К, Са, Mg) у цинковий електрод, так і за рахунок подальшого утворення на його поверхні важкорозчинних гідроксидів магнію та кальцію [10].

Ці висновки підтверджуються дослідженнями цинкових зразків, витриманих у фонових та інгібованих розчинах, методом оже-спектроскопії (рис. 4, 5).

Так, в оже-спектрах зразків, витриманих у досліджених сумішах (БТА+ $CaCl_2$ ФК ВИС-15 + MgF_2), спостерігаються піки, що відповідають елементам Zn, О, К (фоновий розчин), а також Са, Mg і С (інгібовані розчини). Висота піків калію і, відповідно, його відсотковий вміст залежать від потенціалу електрода і три-

валості його катодної поляризації. Відсотковий вміст калію зростає з 3 до 9 ат. % при зміні потенціалу електрода від $-1,3$ до $-1,9$ В та від 3 до 8,7 ат. % при збільшенні тривалості катодної поляризації від 1 до 60 хв (див. рис. 4). За рахунок іонного травлення відсотковий вміст калію зменшується з 9 до 2 ат. % при знятті поверхневих шарів товщиною 60–100 Å. Вміст кальцію та магнію змінюється в межах 1,3–3,9 і 3,0–8,9 ат. % відповідно та меншою мірою залежить від зміни потенціалу і тривалості катодної поляризації електродів.

Модифікація цинкового електрода за рахунок застосування лужних, лужно-земельних металів та утворення їх металідів, згідно з [12], може призводити як до підвищення перенапруги виділення водню, так і до зміни нульової точки металу, зміщення його ϕ_c -потенціалу в більш позитивний бік та підвищення адсорбційної здатності відносно органічних сполук та їх комплексів, можливість утворення яких підтверджується в роботі даними ПМР-спектрометричних вимірювань. Так, дані таких вимірювань свідчать про можливість утворення комплексних сполук між бензотриазолом та катіонами кальцію, в яких кальцій координує з його молекулою за всіма п'ятьма атомами триазольного кільця, катіонами кальцію та добавкою ОП-4 [15]. При цьому найбільш вірогідно, що до складу таких інгібуючих композицій входять також важкорозчинні гідроксиди кальцію та магнію, які здатні підвищувати захисну дію інгібаторів [10]. Такі комбінації впливають на швидкість катодних і анодних реакцій корозійного процесу більшою мірою, ніж індивідуальні органічні сполуки, та зміщують стаціонарний потенціал корозії цинку в позитивному напрямку (див. рис. 1, 2). Роль блокувального ефекту (γ_θ) при інгібуванні корозії за їх наявності підвищується (див. таблицю), що зумовлено утворенням більш щільних захисних шарів з високими ступенями блокування поверхні (θ).

Список літератури

1. Багоцкий В.С., Скундин А.М. Химические источники тока. – М.: Энергоиздат, 1981. – 350 с.
2. Варьяев В.Н., Дасоян М.А., Никольский В.А. Химические источники тока. – М.: Высшая школа, 1990. – 240 с.
3. Коровин Н. В. Электрохимическая энергетика – М.: Энергоатомиздат, 1991. – 212 с.
4. Мамонтова Ю.Е., Стекольников Ю.А. Коррозия и щелочные химические источники тока // Вестник ТГТУ. – 2010. – 16, № 2. – С. 348–359.
5. Погребова І.С. Інгібітори корозії металів. – К.: Хай-Тек Прес, 2012. – 296 с.
6. Антропов Л.І. Теоретична електрохімія. – К.: Либідь, 1993. – 554 с.

Таким чином, комбіновані інгібітори корозії на основі сумішей БТА, ФК ВИС-15, ОП-4, ДС-10 із солями кальцію та магнію виявляють високу інгібуючу дію при корозії листового цинку в 10 М КОН та ефективно гальмують розчинення цинкового порошку в лужних електролітах. Досліджені комбінації збільшують поляризацію парціальних реакцій корозійних процесів, не викликаючи пасивації цинкового електрода, що вказує на перспективність їх використання як інгібіторів корозії цинкових анодів ХДС.

Висновки

При корозії цинку в концентрованих лужних електролітах найбільшу ефективність проявляють композиції на основі поліоксietiленалкілових, алкілфенолових ефірів (ФК ВИС-15, ДС-10, ОП-4) чи нітрогенвмісних гетероциклічних сполук із солями кальцію і магнію. Захисні ефекти, що спостерігаються за наявності таких композицій, пов'язані з адсорбційною здатністю на поверхні цинку органічної складової інгібітору та гальмуванням за їх наявності парціальних реакцій корозійного процесу.

Комбінації таких інгібіторів забезпечують ступінь захисту від корозії цинку в 10 М КОН, що досягає 75–80 %, гальмують у 200–400 разів швидкість виділення водню на поверхні порошкового цинкового електрода, не викликають пасивації цинкового електрода. Отримані дані свідчать про перспективність використання досліджених композицій як інгібіторів корозії цинкових анодів у ХДС з лужними електролітами.

Планується провести дослідження з впливу найбільш ефективних інгібіторів на електрохімічну поведінку діоксидмарганцевого електрода в ХДС з лужними електролітами та порівняння характеристик цих джерел із системами, які містять інші інгібітори (в т.ч. оксид ртуті).

7. Hull M.N., Ellison W., Gtoni G.E. The anodic behavior of zinc electrodes in potassium hydroxide electrolytes // *Electrochem. Soc.* – 1970. – **117**, № 2. – P. 192–198.
8. Резникова Л.А., Александрова Д.П., Кабанов Б.Н. Исследование механизма выделения водорода и внедрения калия в цинковый электрод в щелочных растворах при катодной поляризации // *Электрохимия.* – 1981. – **17**. – С. 542–547.
9. Нечаев Е.А., Куприн В.И. Явление избирательной адсорбции органических веществ на металлах и оксидах // *Итоги науки и техники. Коррозия и защита от коррозии.* – М.: ВИНТИ, 1989. – **29**. – С. 93–152.
10. Антропов Л.И., Макушин Е.М., Панасенко В.Ф. Ингибиторы коррозии металлов. – К.: Техника, 1981. – 183 с.
11. Антропов Л.И., Погребова И.С. Связь между адсорбцией органических соединений и их влиянием на коррозию металлов в кислых средах // *Итоги науки и техники. Коррозия и защита от коррозии.* – М.: ВИНТИ, 1973. – **2**. – С. 27–112.
12. *Электрохимическое* внедрение и его связь с некоторыми проблемами коррозии металлов / Б.Н. Кабанов, И.И. Астахов, И.Г. Киселева, Н.Н. Томашова // *Защита металлов.* – 1975. – **11**, № 2. – С. 131–138.
13. *Исследование* катодных процессов на цинке в щелочных растворах методом импеданса / Л.А. Резникова, Б.Н. Кабанов, Г.И. Попова, Д.П. Александрова // *Электрохимия.* – 1973. – **9**, № 3. – С. 877–880.
14. Погребова И.С., Приходько Г.И. Роль металлидов в процессах выделения водорода на цинке из концентрированных щелочных электролитов // *Тез. докл. Укр. респ. конф. по электрохимии.* – Ужгород, 1990. – С. 73.
15. *Каталитическое* выделение водорода на цинке в присутствии бензотриазола и его подавление ионами кальция / И.С. Погребова, Л.И. Антропов, А.А. Бабич и др. // *Электрохимия.* – 1990. – **26**. – С. 793–794.

References

1. V.S. Bagockij and A.M. Skundin, *Chemical Source of Electrical Energy*. Moscow, Russia: Energoizdat, 1981, 350 p. (in Russian).
2. V.N. Varypaev *et al.*, *Chemical Current Sources*. Moscow, Russia: Vysshaya Shkola, 1990, 240 p. (in Russian).
3. N.V. Korovin, *Electrochemical Energetics*. Moscow, Russia: Energoatomizdat, 1991, 212 p. (in Russian).
4. Yu.E. Mamontova and Yu.A. Stekolnikov, “Corrosion and alkaline chemical sources of current”, *Vestnik TGTU*, vol. 16, no. 2, pp. 348–360, 2010 (in Russian).
5. S. Pogrebova, *Metal Corrosion Inhibitors*. Kyiv, Ukraine: Hay-Tek Pres, 2012, 296 p. (in Ukrainian).
6. L.I. Antropov, *Theoretical Electrochemistry*. Kyiv, Ukraine: Libid', 1993, 554 p. (in Ukrainian).
7. M.N. Hull *et al.*, “The anodic behavior of zinc electrodes in potassium hydroxide electrolytes”, *Electrochem. Soc.*, vol. 117, no. 2, pp. 192–198, 1970.
8. L.A. Reznikova *et al.*, “Investigation of the mechanism of hydrogen evolution and introduction of potassium in the zinc electrode in alkaline solutions under cathodic polarization”, *Elektrokhimiya*, vol. 17, pp. 542–547, 1981 (in Russian).
9. E.A. Nechaev and V.I. Kuprin, “The phenomenon of selective adsorption of organic compounds on metals and oxides”, in *Itoги Nauki i Tehniki. Korrozija i Zashhita ot Korrozii*, Moscow, Russia: VINITI, vol. 29, pp. 93–152, 1989 (in Russian).
10. L.I. Antropov, “The formal theory of action of organic corrosion inhibitors”, *Zashhita Metallov*, vol. 13, no. 4, pp. 387–399, 1977 (in Russian).
11. L.I. Antropov and I.S. Pogrebova, “Connection between the adsorption of organic compounds and their influence on the corrosion of metals in acid medium”, in *Itoги Nauki i Tehniki. Korrozija i Zashhita ot Korrozii*, Moscow, Russia: VINITI, vol. 2, pp. 27–112, 1973 (in Russian).
12. B.N. Kabanov *et al.*, “Electrochemical introduction and its connection with some issues of metal corrosion”, *Zashhita Metallov*, vol. 11, no. 2, pp. 131–138, 1975 (in Russian).
13. L.A. Reznikova *et al.*, “Investigation of cathode processes on zinc in alkaline solutions by the impedance method”, *Elektrokhimiya*, vol. 9, no. 3, pp. 877–880, 1973 (in Russian).
14. I.S. Pogrebova and G.I. Prihodko, “The role of metallids in the process of hydrogen evolution on zinc from concentrated alkaline electrolytes”, in *Proc. V Ukr. Republ. Conf. Electrochem.*, Uzhgorod, Ukraine, 1990, p. 73. (in Russian).
15. I.S. Pogrebova *et al.*, “Catalytic hydrogen evolution on zinc in the presence of benzotriazole and its inhibition by calcium cations”, *Elektrokhimiya*, vol. 26, pp. 793–794, 1990 (in Russian).

І.С. Погребова, Г.І. Приходько

ІНГІБУВАННЯ КОРОЗІЇ ЦИНКУ В КОНЦЕНТРОВАНИХ ЛУЖНИХ ЕЛЕКТРОЛІТАХ КОМБІНАЦІЯМИ ОРГАНІЧНИХ І НЕОРГАНІЧНИХ СПОЛУК

Проблематика. Цинк широко використовується в хімічних джерелах струму (ХДС) з лужними електролітами. Одним із перспективних шляхів зменшення саморозряду та підвищення строку служби таких ХДС є використання інгібіторів корозії цинку. Однак на сьогодні відома лише незначна кількість сполук, які гальмують лужну корозію цинку, а механізм їх захисної дії вивчений недостатньо.

Мета дослідження. Метою роботи є дослідження впливу нітроген-, оксиген- і сірковмісних органічних сполук та їх комбінацій з неорганічними речовинами на корозію цинку в концентрованих лужних електролітах, а також виявлення механізму їх захисної дії та перспективності використання в ХДС.

Методика реалізації. Дослідження проводили масометричним, об'ємним та електрохімічним методами з листовим (марки Ц0) і порошковим цинком у 10 М КОН та у тому ж розчині з інгібуючими добавками. Адсорбційні дослідження проводили методом зняття електрокапілярних кривих на ртутному електроді. Стан сумішей органічних та неорганічних сполук вивчали методом ПМР-спектроскопії, стан поверхні цинку після корозійних випробувань – методом оже-спектроскопії в поєднанні з іонним травленням.

Результати дослідження. Комбінації поліоксиетиленалкілових ефірів (ФК ВИС-15, ДС-10, ОП-4) і бензотриазолу із солями кальцію та магнію проявляють високі захисні властивості при корозії цинку в 10 М КОН. Ступінь захисту цинкового електрода за їх наявності досягає 75 %, інгібітори гальмують процес виділення водню в лужних електролітах, істотно не впливають на анодне розчинення цинку.

Висновки. Встановлено підвищення захисної дії органічних інгібіторів за наявності в лужних розчинах солей кальцію та магнію. Отримані результати вказують на перспективність використання досліджених інгібіторів корозії в хімічних джерелах струму з цинковим анодом у лужних електролітах.

Ключові слова: лужна корозія цинку; комбінації органічних сполук і солей кальцію та магнію; енергетично-блокувальний механізм інгібування корозії; електрохімічне проникнення й утворення гідроксидів металів.

И.С. Погребова, Г.И. Приходько

ИНГИБИРОВАНИЕ КОРРОЗИИ ЦИНКА В КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ ЩЕЛОЧНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ КОМБИНАЦИЯМИ ОРГАНИЧЕСКИХ И НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Проблематика. Цинк широко используется в химических источниках тока (ХИТ) с щелочными электролитами. Одним из перспективных путей уменьшения саморазряда и повышения срока службы таких ХИТ является использование ингибиторов коррозии цинка. Однако на сегодня известно лишь незначительное количество соединений, которые тормозят щелочную коррозию цинка, а механизм их защитного действия изучен недостаточно.

Цель исследования. Целью работы является исследование влияния азот-, кислород- и серосодержащих органических соединений и их комбинаций с неорганическими веществами на коррозию цинка в концентрированных щелочных электролитах, а также выявление механизма их защитного действия и перспективности использования в ХИТ.

Методика реализации. Исследования проводили массометрическим, объемным и электрохимическим методами с листовым (марки Ц0) и порошковым цинком в 10 М КОН и в том же растворе с ингибирующими добавками. Адсорбционные исследования проводили методом снятия электрокапиллярных кривых на ртутном электроде. Состояние смесей органических и неорганических соединений изучали методом ПМР-спектроскопии, состояние поверхности цинка после коррозионных испытаний – методом оже-спектроскопии в сочетании с ионным травлением.

Результаты исследования. Комбинации полиоксиетиленалкиловых эфиров (ФК ВИС-15, ДС-10, ОП-4) и бензотриазола с солями кальция и магния проявляют высокие защитные свойства при коррозии цинка в 10 М КОН. Степень защиты цинкового электрода при их наличии достигает 75 %, ингибиторы тормозят процесс выделения водорода в щелочных электролитах, не влияют существенно на анодное растворение цинка.

Выводы. Установлено повышение защитного действия органических ингибиторов при наличии в щелочных растворах солей кальция и магния. Полученные результаты указывают на перспективность использования исследованных ингибиторов коррозии в химических источниках тока с цинковым анодом и щелочными электролитами.

Ключевые слова: щелочная коррозия цинка; комбинации органических соединений и солей кальция и магния; энергетически-блокировочный механизм ингибирования коррозии; электрохимическое внедрение и образование гидроксидов металлов.

Рекомендована Радою
хіміко-технологічного факультету
НТУУ "КПІ"

Надійшла до редакції
21 грудня 2015 року