

ЛОКАЛЬНАЯ АКТИВАЦИЯ МЕДИ И α -ЛАТУНИ В ЩЕЛОЧНЫХ РАСТВОРАХ

© 2011 Чан Фыонг Зунг, Н. М. Тутукина, И. К. Маршаков

Воронежский государственный университет, Университетская пл. 1, 394006 Воронеж, Россия

Поступила в редакцию: 02.07.2010 г.

Аннотация. Выявлена специфика анодного окисления α -латуни в щелочном растворе. Скорость анодного процесса на α -латуни выше, чем на меди из-за более высокой ее активности. При наличии тонких слоев оксидов на электроде потенциал локальной активации латуни в щелочном растворе, содержащем хлор-ионы, более отрицателен, а в случае толстых слоев — более положителен. Высказано предположение, что из-за снижения pH порового раствора растворимые продукты окисления цинковой составляющей латуни ZnO_2 переходят в малорастворимый оксид ZnO , который препятствует поступлению хлор-ионов в поры.

Ключевые слова: медь, α -латунь, локальная активация, циклическая вольтамперометрия, вращающийся дисковый электрод с кольцом, хронопотенциометрия.

ВВЕДЕНИЕ

Анодное окисление α -латуней, как известно, начинается с селективного растворения цинка [1—3]. Поверхностные слои латуни при этом обогащаются медью, поэтому можно было ожидать, что анодное поведение α -латуней будет таким же, как поведение меди, но имеется определенная специфика. Из-за повышенной концентрации вакансий в поверхностных слоях латуней, возникших из-за селективного растворения цинка, кристаллическая структура этих слоев искажена и медь, находящаяся в них, имеет повышенную энергию, что находит выражение в увеличении ее активности. Из-за этого может происходить изменение электрохимических свойств латуней. Помимо этого, растворение цинковой составляющей латуни дает продукты, которые в исследуемом щелочном растворе хорошо растворимы.

Однако в порах осадка на электроде, состоящего из солей или оксидов меди, может происходить изменение pH порового раствора, что приведет к изменению фазового состава продуктов окисления и кинетики анодного окисления латуни. В связи с этим изучение анодного окисления α -фазы системы $Cu - Zn$ (α -латуни) позволит лучше понять механизм анодного процесса на твердых растворах и обосновать методы защиты сплавов от коррозии. Наиболее подходящей средой для таких исследований являются щелочные растворы, так как в них анодное окисление меди со-

провождается анодной пассивацией, а присутствие в этих средах хлор-ионов вызывает локальную активацию [4—7] и появление опасных питтинговых поражений [5—7].

ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В работе использованы стационарные электроды из меди М1 (Cu 99,9%) и твердого раствора α - $Cu_{20}Zn$ системы $Cu - Zn$ с содержанием цинка 20%. Способ приготовления латуни дан в [3]. Электрохимические измерения описаны ранее в [8]. Коэффициент улавливания вращающегося дискового электрода с кольцом (ВДЭК) при использовании диска из латуни равен 0,57.

Потенциал локальной активации определяли потенциодинамическим и хронопотенциометрическим методами [9]. По первому способу за потенциал активации принималось значение, при котором начинается резкое увеличение тока на потенциодинамических поляризационных кривых. По второму способу на электроде поддерживали постоянный ток и непрерывно измеряли потенциал электрода во времени. В случае активации электрода потенциал резко смещается в отрицательное направление. Все опыты проводили не менее 3—5 раз. Результаты статистически обрабатывали по методике малых выборок при доверительной вероятности 0,95 с привлечением критерия Стьюдента.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Анодное окисление меди и серебра в щелочных растворах начинается с адсорбции гидроксидных ионов с образованием поверхностных комплексов типа $Me(OH)_{ads}$ [10—12]. При введении в раствор хлор-ионов адсорбционный анодный ток возрастает как на Ag [10], так и на Cu [11], а по данным [12] хлор-ионы стабилизируют адсорбцию гидроксид-ионов. На циклических вольтамперограммах меди в 0,1 М NaOH с разным содержанием хлорида наблюдается смещение анодного пика A_1 в отрицательную сторону (рис. 1). Значения токов в активной области в присутствии хлорида увеличиваются. При потенциалах пика A_2 анодный ток также возрастает, однако при концентрациях выше 0,5 М он уже уменьшается. На катодной ветви циклограмм с ростом концентрации хлор-иона также происходит увеличение катодного тока, но положение пиков не изменяется. Последнее свидетельствует о том, что как в щелочных, так и в хлоридно-щелочных растворах образуются одинаковые оксиды меди.

Наряду с малорастворимыми оксидами в растворе с pH 13 при окислении меди возникают и хорошо растворимые продукты (рис. 2, кривые 3, 4). Последние образуются не только в результате электрохимического растворения металлической

меди, но и химического растворения оксидов меди. Поэтому в опытах с ВДЭК при расчете количества электричества, генерируемого при электрохимическом окислении меди-диска, измеренная величина тока на кольце была уменьшена на скорость химического растворения оксидов (табл. 1). В 0,1 М

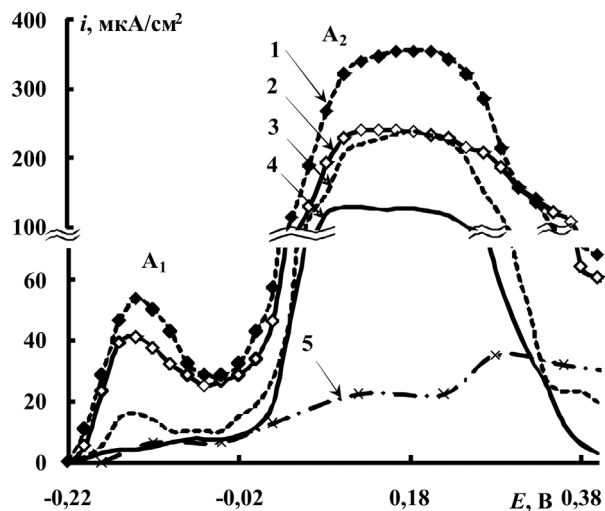


Рис. 2. Анодная потенциодинамическая кривая (0,12 В/мин) на Cu-диске (1,2) и соответствующие токи, пошедшие на электрохимическое растворение меди (3,4) и химические токи растворения оксидов, образованных на поверхности диска (5) в деаэрированном 0,1 М NaCl (2, 4, 5) и 0,1 М NaOH + 0,1 М NaCl (1, 3) (по данным ВДЭК, 15 об/с)

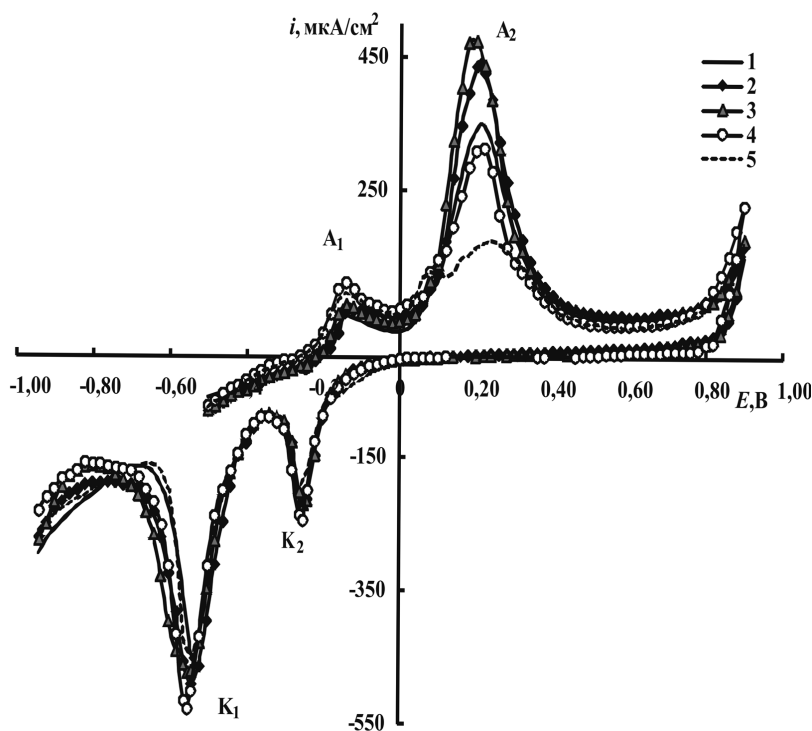


Рис. 1 Циклические вольтамперограммы (0,20 В/мин) на статичном медном электроде в 0,1 М NaOH + x М NaCl, где x=0,00 (1); x=0,01 (2); x=0,10 (3); x=0,50 (4); x=1,00 М (5)

Таблица 1. Электрические заряды (мКл/см²) при потенциалах пика А₁ (-0,22 до -0,04 В), пошедшие на общее окисление меди Q_{общий}, восстановление на кольце растворимых продуктов Q_{общий}^{раст.}, восстановление только химически образованных продуктов Q_{хим.}^{раст.} и на электрохимическое растворение меди-диска Q_{эл.хим.}^{раст.} в деаэрированных 0,1 М NaOH + x М NaCl (данные по ВДЭК, 15 об/с, E_{кольца} = -0,78 В)

x, М	Обозначение заряда			
	Q _{общий}	Q _{общий} ^{раст.}	Q _{хим.} ^{раст.}	Q _{эл.хим.} ^{раст.}
0	2,46	0,79	0,36	0,43
0,1	3,07	1,21	0,43	0,78

NaOH количество электричества, идущего на электрохимическое растворение меди, составляло 17% от общего заряда, протекшего через диск. При введении в щелочной раствор хлор-ионов (0,1 М) анодное окисление меди при потенциалах пика А₁ ускоряется, и, соответственно, возрастает заряд, идущий на образование Cu₂O и растворимых продуктов (25%), но особенно заметно увеличивается процент растворимых продуктов (в 1,5 раза). Это дает основание предполагать, что хлориды внедряются в координационную сферу адсорбционных комплексов меди и образуют смешанные комплексы типа [Cu(OH)Cl]_{ads}⁻, которые хорошо гидратируются и затем переходят в объем раствора.

Окисление меди как в чистом щелочном, так и хлоридно-щелочном растворе, с увеличением потенциала в активной области восходящей ветви пика А₁ (-0,22 до -0,04 В) возрастает, но затем наступает спад анодного тока, что классифицируется как анодная пассивность (рис. 1). В соответствии с [13] предполагается, что при потенциале пассивации в комплексе Cu(OH)_{ads} или [Cu(OH)Cl]_{ads}⁻ из-за увеличения взаимодействия кислорода гидроксида с медью происходит смещение электронной плотности в сторону меди, и образуются комплексы типа Cu(O-H)_{ads} или [Cu(O-H)₂Cl]_{ads}⁻, которые блокируют активные центры на поверхности электрода.

В области пассивного состояния медь и медная составляющая латуни окисляются с образованием оксида Cu₂O до потенциалов пика А₂, при которых начинается дальнейшее окисление Cu₂O до CuO, а также может иметь место стадийное окисление меди с образованием Cu₂O, CuO и растворимых продуктов окисления [8]. Однако следует отметить, что влияние хлор-ионов при потенциалах этого пика также происходит через увеличение скорости анод-

ного окисления благодаря образованию смешанных комплексов и увеличению растворимости осадков.

Наиболее существенные изменения в кинетике анодного окисления меди в растворах с заданным рН наступают при возрастании концентрации хлорид-ионов и увеличении анодного потенциала. В этом случае происходит полное вытеснение пассивирующих частиц (гидроксидов) из координационной сферы адсорбционного комплекса, образуются растворимые объемные комплексы типа CuCl₂ и происходит депассивация (активация) электрода. В 0,01 М NaOH, содержащий 0,1 М NaCl, такая депассивация на меди возникает при 0,94 В (рис. 3). При этом депассивация происходит на дне пор оксидного слоя, поэтому активация электрода имеет локальный характер и приводит к развитию питтинговых поражений. Характерной особенностью этих циклограмм является то, что после инверсии потенциала (при переходе к катодной поляризации) анодный ток не уменьшается, а возрастает. Это свидетельствует о сохранении и развитии активного состояния электрода во времени даже при переходе к более отрицательным потенциалам. Только при достижении потенциала 0,20 В анодный ток сменяется катодным и на циклограмме появляется катодный пик.

Помимо этого, на катодной ветви циклограммы имеет место катодные пики К₁ и К₂, при потенциалах которых происходит восстановления CuO до Cu₂O и соответственно Cu₂O до Cu. Появление нового пика К₃ связано с образованием при анодном окислении меди соли CuCl. Её наличие при локальной активации меди неоднократно фиксировалось различными спектральными методами [14, 15].

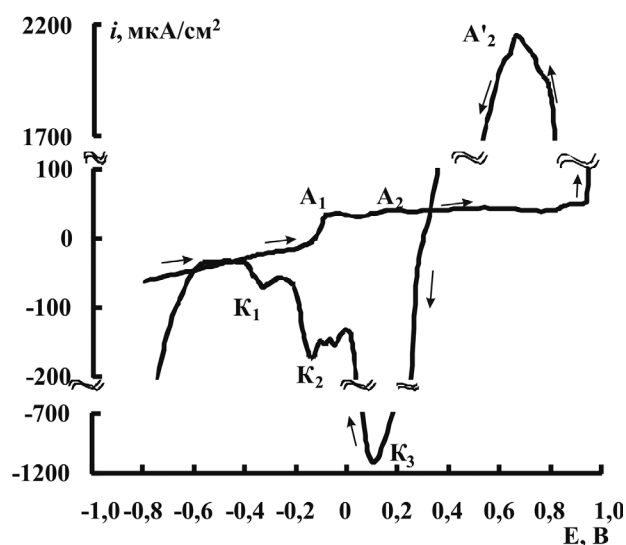


Рис. 3. Циклическая вольтамперограмма (0,20 В/мин) на статичном медном электроде в 0,01 М NaOH + 0,1 М NaCl

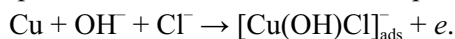
Появление соли CuCl одновременно с образованием оксида Cu₂O при pH 12 невозможно, так как произведение растворимости последнего на девять порядков меньше, чем у CuCl. Термодинамический расчет показывает, что константа равновесия реакции:

$Cu_2O + 3Cl^- + H_2O \rightleftharpoons CuCl + [CuCl_2]^- + 2OH^-$
равна $5,1 \cdot 10^{-19}$. Следовательно, pH раствора при таком равновесии определяется уравнением:

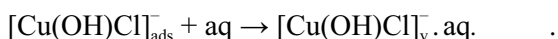
$$pH = 4,85 + 1,5 \lg a_{Cl^-} - 0,5 \lg a_{CuCl_2^-} \quad (1)$$

В исследуемом растворе концентрация хлор-ионов фиксирована и равна 0,1 М ($a_{Cl^-} = 0,778$ М). Концентрация растворимых продуктов окисления меди в виде комплекса $CuCl_2^-$ в поре вначале мала, но с увеличением времени анодной поляризации она возрастает за счет накопления продуктов окисления. Допустим, что она равна $1 \cdot 10^{-6}$ М. В этом случае pH порового раствора, в котором равновесно сосуществуют Cu₂O и CuCl, должно быть равно 6,2. Обнаружение в осадке на электроде одновременно этих веществ позволяет утверждать, что pH раствора в порах значительно меньше, чем pH внешнего раствора. Такое снижение pH возможно, так как при анодной поляризации электрода в ходе образования оксидов или гидроксидов происходит подкисление раствора у поверхности электрода. Снижение pH порового раствора, в свою очередь, способствует активации меди, находящейся на дне поры этого осадка.

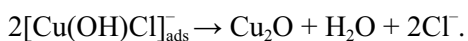
На основе литературных сведений и экспериментальных данных можно предложить следующую схему анодного окисления меди в щелочном растворе, содержащем анион хлора. Видимо, гидроксид-ионы и ионы хлора одновременно адсорбируются на поверхности электрода, и при этом также происходит делокализация электрона:



Образовавшийся смешанный комплекс более гидрофилен, следовательно, лучше растворяется, чем комплекс $Cu(OH)_{ads}$, который образуется в чисто щелочном растворе. Поэтому присутствие в растворе хлор-ионов облегчает анодное окисление меди:

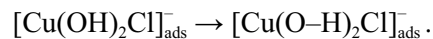


Нельзя также исключить на данном этапе образование фазы Cu₂O за счет дегидратации адсорбционных комплексов:



С увеличением анодного потенциала возрастает взаимодействие с металлом электрода кислорода гидроксид-иона, а также ионов хлора. Но

усиление связи между медью и кислородом гидроксида, видимо, играет решающую роль, поэтому согласно [13], это приводит к появлению более труднорастворимых комплексов, которые в присутствии хлор-ионов представляем условно формулой:



Эти комплексы блокируют активные участки поверхности электрода и вызывают пассивность. При дальнейшем сдвиге потенциала электрода в положительную сторону (при потенциалах пика A₂) происходит окисление Cu и Cu(I) до Cu(II), и возможно появление пассивирующих комплексов типа $[Cu(OH)_2Cl]_{ads}^-$, которые при определенных потенциалах перестраиваются в $[Cu(O-H)_2Cl]_{ads}^-$. При достаточной концентрации хлор-ионов их адсорбция возрастает, что приводит к полному замещению гидроксид-ионов из координационной сферы адсорбционного комплекса. Хлоридные комплексы меди гидрофильны и хорошо растворимы, поэтому происходит депассивация электрода. Ввиду того, что электрод покрытый слоем пористого оксида, эта депассивация или активация носит локальный характер.

Анодное окисление α-латуней в стационарных условиях определяется окислением медной составляющей, которое более медленное по сравнению с окислением цинка. Поэтому циклограммы на α-латуни и меди в общем аналогичны (рис. 4). Отличие заключается в том, что анодные токи на

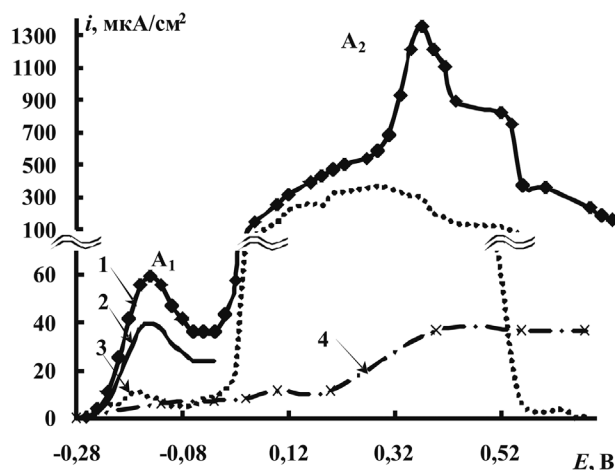


Рис. 4. Анодная потенциодинамическая кривая (0,12 В/мин) окисления латунного диска α-Cu₂₀Zn (1), частичная анодная кривая окисления меди с α-латуни (2), соответствующие токи, пошедшие на электрохимическое растворение меди (3), и на химическое растворение оксидов, образованных на поверхности диска (4) в деаэрированном 0,1 М NaOH (по данным ВДЭК, 15 об/с)

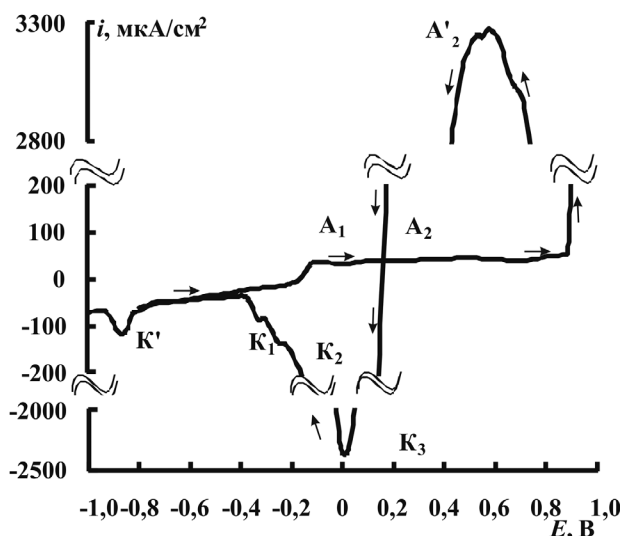


Рис. 5. Циклическая вольтамперограмма (0,20 В/мин) на статичном α -Cu₂₀Zn электроде в 0,01 М NaOH + 0,1 М NaCl

α -латуни заметно больше. Конечно, анодный ток на α -латуни представляет собой сумму токов окисления меди и цинка. Окисление латуни α -Cu₂₀Zn можно считать в наших условиях стационарным, поэтому оно должно быть равномерным, то есть окисление меди и цинка будет пропорциональным их химическому составу. Расчет показывает, что количество электричества, пошедшее на окисление α -латуни при потенциалах пика A_1 (-0,26 до -0,02 В) равно 4,26 мКл/см², причем 1,41 мКл/см² идет на окисление цинка. Следовательно, на окисление медной составляющей пошло 2,85 мКл/см². По результатам измерений с ВДЭК количество электричества, пошедшего на образование растворимых продуктов окисления медной компоненты в 0,1 М NaOH при потенциалах пика A_1 , равно 1,29 мКл/см². За вычетом количества электричества, идущего на химическое растворение оксидов, на электрохимическое окисление меди с образованием растворимых продуктов пошло 0,93 мКл/см², что составляет 33% от количества электричества на общее окисление медной компоненты. Возрастает также количество образованного оксида Cu₂O. Увеличение парциальной скорости окисления медной компоненты из сплава α -Cu₂₀Zn по сравнению с окислением из собственной фазы на 16%, видимо, связано с возрастанием активности меди в поверхностном слое латуни в результате селективного растворения цинка.

В присутствии хлор-ионов на α -латуни и на чистой меди при определенном соотношении концентрации хлорида и значений анодного потен-

циала наблюдается локальная активация и возникают питтинговые поражения (рис. 5). В этом случае величина катодного пика K_3 велика, и охватывает потенциалы от -0,40 до 0,20 В. Поэтому катодные пики K_1 и K_2 не различимы. Неожиданно появляется новый катодный пик K' , который указывает на наличие в продуктах окисления α -латуни какого-то труднорастворимого соединения, которое восстанавливается при весьма отрицательных потенциалах. Вершина пика K' находится при потенциалах -0,86 В. В данном случае это может быть только восстановление продукта окисления цинка. Однако при pH рабочего раствора, равного 12, окисление цинка согласно диаграмме Пурбе [16] должно идти с образованием хорошо растворимых цинкатов. Такое окисление цинка из латуни происходит только в начальный период, когда рабочий раствор имеет свободный доступ к поверхности электрода. Но со временем электрод покрывается слоем оксидов (вначале Cu₂O, а затем CuO), и доступ в поры этого слоя рабочего раствора затруднен. Величина pH раствора в порах из-за окисления меди с образованием оксидов и гидроксидов понижается и достигает значения, когда возможно образование труднорастворимого оксида ZnO. Его восстановление, скорее всего, и наблюдается при потенциалах пика K' . Согласно диаграмме Пурбе, образуется ZnO при pH 6—9. Следовательно, в отличие от меди, в слое продуктов окисления α -латуни содержатся не только оксиды меди и соль CuCl, но и оксид ZnO.

Существенные различия наблюдаются на меди и α -латуни в потенциалах локальной активации и последующего развития питтингового разрушения. Эти потенциалы для α -Cu₂₀Zn, полученные по данным измерений при анодной поляризации, оказались более положительными, чем у чистой меди (табл. 2) в растворе с концентрацией хлорида меньше 0,1 М, но при более высокой концентрации хлорида они уже заметно отрицательнее. Однако потенциалы локальной активации, определенные по данным хронопотенциометрии, на латуни при любой концентрации хлорида, отрицательнее, чем на чистой меди. Следовательно, влияние цинка, входящего в состав латуни, двоякое. С одной стороны, его селективное растворение повышает концентрацию вакансий на поверхности электрода, из-за чего в поверхностных слоях латуни медь обладает повышенной активностью, что облегчает локальную активацию. С другой стороны, по мере подкисления раствора в приэлектродном слое и снижения pH порового раствора цинк окисляется

Таблица 2. Потенциалы локальной активации (В) статичного медного и α -Cu₂₀Zn электродов в 0,01 М NaOH + x М NaCl по данным анодных поляризационных кривых (АПК) (0,20 В/мин.) и хронопотенциометрии (ХП) ($i = 50$ мкА/см²)

x	Cu		α -Cu ₂₀ Zn	
	АПК	ХП	АПК	ХП
0,05	0,96 ± 0,02	0,963 ± 0,014	0,98 ± 0,02	0,949 ± 0,026
0,10	0,92 ± 0,02	0,948 ± 0,018	0,96 ± 0,02	0,878 ± 0,013
0,25	0,90 ± 0,02	0,875 ± 0,020	0,88 ± 0,02	0,800 ± 0,050
0,50	0,84 ± 0,02	0,854 ± 0,013	0,74 ± 0,02	0,740 ± 0,040
1,00	0,76 ± 0,02	0,785 ± 0,035	0,44 ± 0,02	0,375 ± 0,040

не до растворимых цинкатов, а до трудно растворимого оксида ZnO, что затрудняет проникновение анионов-хлора в поры оксидного слоя на электроде. По последней причине потенциал локальной активации латуни при не высокой концентрации хлорида увеличивается. Это влияние не наблюдается, если использовать такой, более быстрый метод определения потенциал локальной активации, как хронопотенциометрия.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что ускорение анодного окисления меди в щелочной среде, содержащей хлор-ионы, происходит за счет образования хлоридно-гидроксидных адсорбционных комплексов, которые по сравнению с гидроксидными комплексами лучше растворимы. Локальная активация меди наблюдается только после наступления анодной пассивации за счет адсорбционных комплексов, у которых из-за увеличения анодного потенциала возрастает взаимодействие кислорода гидроксида с медью. При достижении определенной концентрации хлор-ионов пассивирующие адсорбционные структуры разрушаются и происходит активация электрода. Локальный характер активации обусловлен сосредоточением анодного процесса на дне пор слоя оксида. Поровый раствор снижает свое рН из-за гидролиза продуктов окисления меди, что приводит к образованию в порах соли CuCl.

Специфика поведения α -латуни состоит в том, что скорость окисления медной составляющей возрастает в результате повышения активности меди в приповерхностных слоях электрода. Последнее приводит к быстрому образованию слоя оксидов на поверхности электрода, и последующее

анодное поведение латуни практически совпадает с поведением меди. Однако из-за снижения рН порового раствора цинк из латуни окисляется уже с образованием трудно растворимого оксида ZnO, который снижает активность диффузионного обмена между порой и объемом раствора. В толстых пленках Cu₂O превалирует диффузия OH⁻ из объема (по сравнению с подкислением за счет гидролиза), и потенциал локальной активации возрастает. В тонких пленках Cu₂O ситуация обратная, а потому потенциал локальной активации уменьшается, чему дополнительно способствует увеличение активности меди на поверхности α -латуни до величины больше единицы.

Благодарим В. Ю. Кондрашина за помощь в постановке эксперимента.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 09-03-0055.4.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пчельников А. П., Ситников А. Д., Полунин А. В. и др. // Журн. электрохимия. 1980. Т. 16. № 4. С. 477—482.
2. Ситников А. Д., Пчельников А. П., Маршаков И. К. и др. Закономерность // Защита металлов. 1978. Т. 14. № 3. С. 258—265.
3. Кондрашин В. Ю., Маршаков И. К. // Защита металлов. 1990. Т. 26. № 3. С. 355.
4. Рылкина М. В., Андреева Н. П., Кузнецов Ю. И. // Защита металлов. 1993. Т. 29. № 2. С. 207—222.
5. Ушакова Е. Ю., Тутукина Н. М., Маршаков И. К. // Защита металлов. 1991. Т. 27. № 6. С. 934—939.
6. Ушакова Е. Ю., Тутукина Н. М., Маршаков И. К. // Защита металлов. 1991. Т. 27. № 6. С. 940—944.

7. *Edwards M., Rehring J., Meyer T.* // J. Corrosion. 1994. V. 50. № 6. P. 366—372.
8. *Чан Фыонг Зунг, Тутукина Н. М., Маршаков И.К.* // Журнал конденсированные среды и межфазные границы. 2010. Т. 12. № 4. С. 403—410.
9. *Розенфельд И. Л.* Коррозия и защита металлов. М.: Металлургия, 1969. — 448 с.
10. *Игнатова Н. Н.* Анодное окислирование, пассивация и локальная активация серебра в водных щелочных растворах: Автореф. ... канд. хим. наук. Воронеж: Воронеж. ун-т, 2010. 17 с.
11. *Chan H. Y. H., Takoudis C. G., Weaver M. J.* // Journal Phys. Chem. B. 1999. V. 103. P. 357—365.
12. *Härtinger S. Pettinger B., Doblhofer K.* // Journal of Electroanalytical Chemistry. 1995. V. 397. P. 335—338.
13. *Кабанов Б. Н.* Электрохимия металлов и адсорбция. М: Наука, 1966. 222 с.
14. *Sathiyananarayanan S., Sahre M., Kautek W.* // J. Corrosion science. 1999. V. 41. № 10. P. 1899—1909.
15. *De Chialvo M. R. G., Salvarezza R. C., Vasquez Moll D., et al.* // J. Electrochimica Acta. 1985. V. 30. № 11. P. 1501—1511.
16. *Никольский Б. П.* Справочник химика. Химическое равновесие и кинетика. Свойства растворов. Электродные процессы: в 6-и т. Т. 3 / под ред. Б. П. Никольского. Л.: Химия, 1965. 1008 с.

Tran Phuong Dung — магистрантка 2 курса, химического факультета, кафедры физической химии Воронежского государственного университета; тел.: (0732) 208538, e-mail: dung_luckystar@mail.ru

Tran Phuong Dung — the magistrate of 2 course, chemical faculty, Voronezh State University; tel: (4732) 208538; e-mail: dung_luckystar@mail.ru

Тутукина Нина Михайловна — к.х.н., ассистент кафедры физической химии Воронежского государственного университета; тел.: (4732) 208538.

Tutukina Nina M. — PhD (chemistry sciences), the assistant, Voronezh State University; tel.: (0432) 208538.

Маршаков Игорь Кириллович — д.х.н., профессор кафедры физической химии, Воронежский государственный университет; тел.: (4732) 208538.

Marshakov Igor K. — grand PhD (chemistry sciences), professor of chair of physical chemistry, Voronezh State University; tel.: (4732) 208538