

КИНЕТИКА АНОДНОГО РАСТВОРЕНИЯ МЕДИ В УНИВЕРСАЛЬНОЙ БУФЕРНОЙ СМЕСИ

© 2004 И.К. Маршаков, Н.А. Матюхина, И.В. Протасова

Воронежский государственный университет

Поступила в редакцию 02.04.07

Изучено анодное растворение меди в растворах универсальной буферной смеси (ацетатно-фосфатно-боратный раствор) в диапазоне рН от 1.8 до 11. Установлено, что скорость анодного растворения меди в активном состоянии зависит от кислотности раствора только при $\text{pH} > 4.1$. В более кислых средах такая зависимость отсутствует. В растворах с $\text{pH} > 4.1$ образуются гидроксиды одновалентной меди, которые затем гидролизуются и в растворе распадаются. При более положительных потенциалах образуются твердые осадки Cu_2O , обуславливающие пассивацию. В растворах с $\text{pH} < 4.1$ кинетика анодного растворения является смешанной. Кинетическая стадия – анодное окисление меди с участием ионов гидроксила до двухзарядного состояния с образованием растворимых оксигидратов. Образовавшиеся Cu^{2+} , частично связанные в растворимые комплексы фосфатов, определяют диффузионную долю смешанной кинетики растворения меди в слабокислых средах.

Универсальная буферная смесь (УБС, ацетатно-фосфатно-боратный раствор) часто используется для изучения влияния рН на анодное растворение металлов, так как УБС имеет значительную буферную емкость и позволяет изменять рН в широком интервале [1]. Однако УБС имеет сложный анионный состав, и вряд ли ее компоненты будут индифферентны по отношению к анодным реакциям. В связи с этим, задачей настоящей работы является изучение анодного поведения меди в УБС при рН от 1.8 до 11.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве исследуемого электрода использовалась спектрально чистая медь (Хильгер), армированная в отверженную эпоксидную смолу. Рабочую поверхность электрода зачищали наждачной бумагой марки "0", промывали бидистиллятом, обезжировали этиловым спиртом и сушили фильтровальной бумагой. Затем электрод помещали в стеклянную трехэлектродную ячейку с разделенными анодным и катодным пространствами. Деаэрацию ячейки и раствора осуществляли продуваем аргона марки х.ч. в течение 1 часа, до достижения остаточной концентрации растворенного кислорода не более

0.1 мг/л. Только после этого исследуемый электрод с помощью специального шлифа опускался в рабочий раствор.

Растворы УБС готовили по [2] из реактивов марки ч.д.а. и бидистиллированной воды. Измерения рН проводили со стеклянным электродом. Электродом сравнения служил медносульфатный электрод с $E = 0.310$ В. Значения потенциалов даны относительно с.в.э.. Температура комнатная (18 – 20 °С). Анодные поляризационные кривые снимали в потенциодинамическом режиме со скоростью 0.2 мВ/с с применением потенциостата 5848, амперметра М2020.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Электродные потенциалы меди в УБС принимают стационарные значения уже через 5-10 минут после погружения в раствор. Для растворов с $\text{pH} < 4.1$ их значения не зависят от кислотности, а в растворах с $\text{pH} > 4.1$ и значения уменьшаются ($\partial E_{\text{стат.}} / \partial \text{pH} = -0.026$ В) (рис. 1). Анодное поведение меди в растворах при этих значениях рН также резко различаются. При $\text{pH} < 4.1$ положение анодной кривой практически не зависит от рН (рис. 2). Она имеет линейный участок в полулогарифмических координатах.

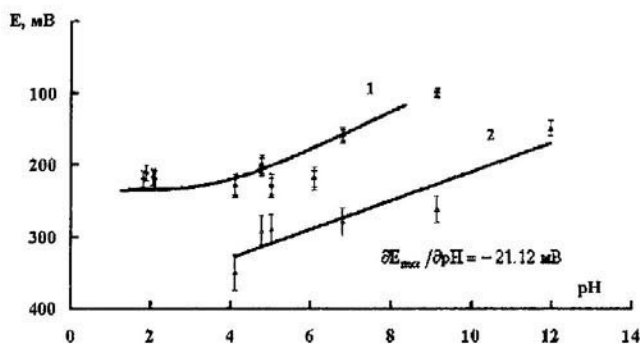


Рис. 1. Стационарный потенциал (1) и потенциал пассивации (2) меди в растворах УБС с разными рН

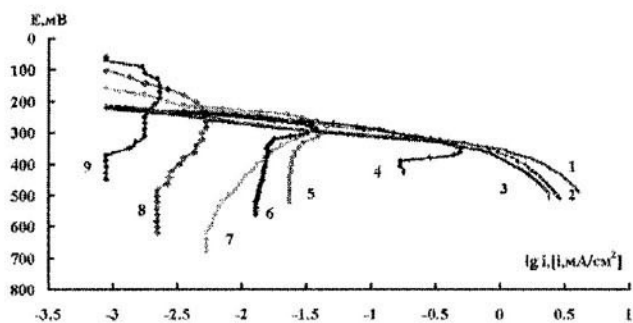


Рис. 2. Анодные поляризационные кривые растворения меди в растворах УБС с рН: 1 – 1.8; 2 – 1.9; 3 – 2.1; 3 – 4.1; 5 – 4.8; 6 – 5.0; 7 – 6.8; 8 – 9.2; 9 – 11.9

натах с наклоном, равным 0.045 ± 0.005 В, который с увеличением потенциала переходит в дугообразный. Спад тока при этом не уменьшается, поэтому наблюдаемое явление следует отнести к так называемой солевой пассивности [3].

При $pH > 4.1$ участки активного растворения меди с увеличением рН смещаются в сторону отрицательных потенциалов, и их протяженность уменьшается. При дальнейшей анодной поляризации наблюдается максимумы тока, характерные для типичной пассивности. Потенциал пассивации с увеличением рН уменьшается ($\partial E_{пасс} / \partial pH = -0.021$ В). Следует отметить, что пассивация такого типа наблюдается даже в слабо кислых растворах с рН 4.1 + 6.8. Перемешивание раствора увеличивает ток пассивации, мало влияя на потенциал пассивации (рис. 3). Все это дает основание полагать, что пленка образуется в результате пересыщения приэлектродного слоя раствора соединением, ответственным за пассивацию. Зависимость же скорости активного растворения от щелочности раствора указывает на участие в анодном процессе ионов гидроксила. Механизм пассивации в этих растворах можно представить следующей схемой. Начальная стадия анодного растворения меди согласно [4-6] состоит в образовании заряженного оксикомплекса:

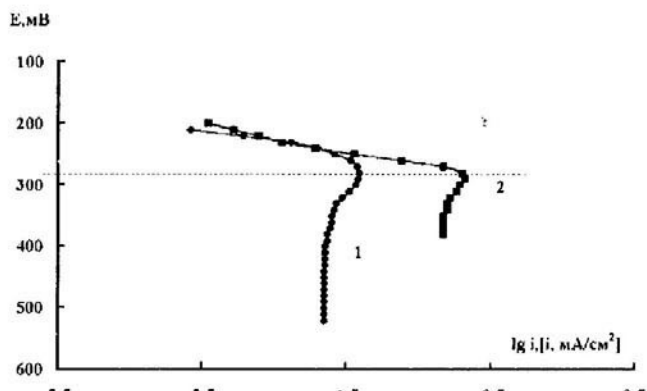
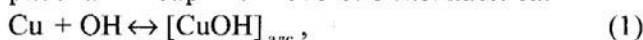
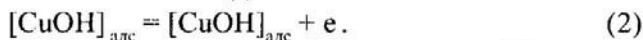


Рис. 3. Анодные поляризационные кривые меди в растворе УБС с рН 4.8: 1 – без перемешивания раствора; 2 – с перемешиванием

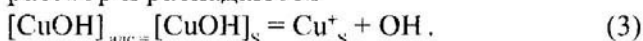
и только затем идет его окисление:



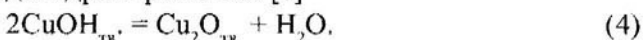
и только затем идет его окисление:



По термодинамическим расчетам [7] ионизация меди при потенциалах $E < 0.145$ В идет только до одновалентного состояния, поэтому в области активного растворения меди при таких потенциалах (растворы с $pH < 4.1$) стадия (2) является контролирующей. Оксикомплексы $[CuOH]_{алс}$ при этом гидратируются, переходят в раствор и распадаются

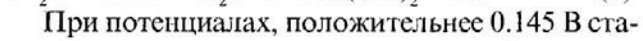
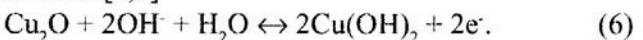


При дальнейшем увеличении скорости анодного процесса концентрация Cu^+_s в приэлектродном растворе возрастает, наступает пересыщение и выпадает фаза $CuOH_{тв}$, которая может дегидратироваться [8]



Образовавшийся $Cu_2O_{тв}$ резко уменьшает площадь активных участков на электроде, что приводит к уменьшению анодного тока и наступлению пассивации.

При дальнейшей анодной поляризации $Cu_2O_{тв}$ окисляется согласно [8] по реакции



При потенциалах, положительнее 0.145 В становится возможным окисление адсорбционного оксикомплекса, возникающего по реакции (3):

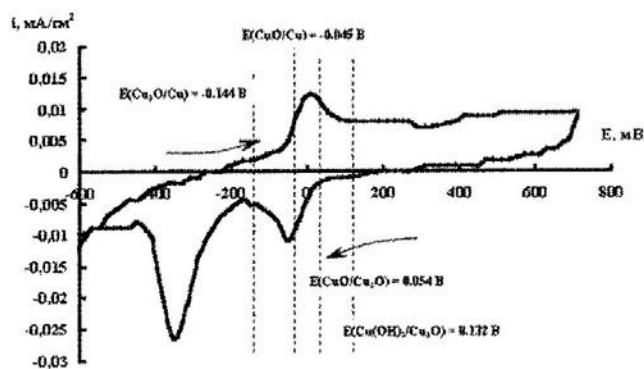
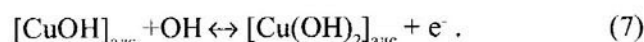


Рис. 4. Вольтамперограмма на меди в растворе УБС с pH 10.4. Вертикальные штриховые линии указывают значения равновесных электродных потенциалов при данном pH



Образовавшийся $[\text{Cu(OH)}_2]_{\text{адс}}$ может частично кристаллизоваться в фазу $\text{CuO}_{\text{гр}}$, которая будет еще более способствовать пассивации электрода.

Вольтамперограммы, снятые на медном электроде в растворе с pH 10.4 (рис. 4), в анодный полупериод имеют один максимум тока. Из вольтамперограммы видно, что в начале анодного периода происходит активное растворение меди. Наступление пассивации может быть связано с образованием Cu_2O и CuO , так как равновесные потенциалы реакций их образования заметно отрицательнее потенциала пассивации. Образование Cu(OH)_2 при окислении медного электрода возможно только при потенциалах положительнее -0.006 В. При этом также возможно окисление Cu_2O до CuO . В катодный полупериод имеется два максимума тока. Меньший из них связан с восстановлением CuO до Cu_2O и частичным восстановлением Cu(OH)_2 до Cu . Большой максимум тока катодной ветви обусловлен восстановлением Cu_2O до металлической меди. Аналогичные вольтамперограммы получены в растворах с pH 6.8; 4.8 и 4.1, то есть даже в слабо кислых растворах пассивация меди связана с образованием ее кислородных соединений. Максимумов тока, связанных с образованием других каких-либо соединений, не было отмечено. При увеличении скорости поляризации до 20 мВ/с максимумы тока катодного полупериода сливаются (рис.5).

Следовательно, влияние борат- и ацетат-ионов на кинетику анодного растворения меди

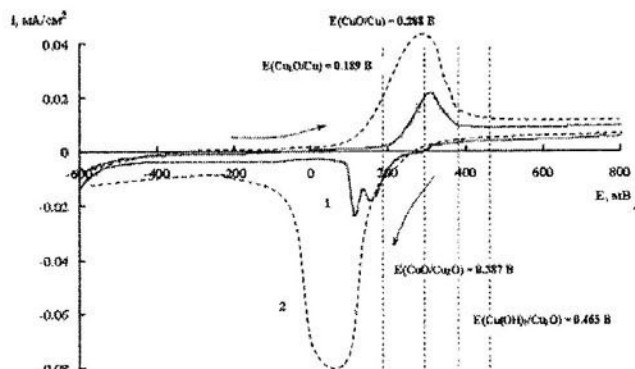


Рис. 5. Вольтамперограммы на меди в растворе УБС с pH 4.8, снятые со скоростью: 1 – 0.5 мВ/с; 2 – 20 мВ/с. Вертикальные штриховые линии указывают значения равновесных электродных потенциалов при данном pH

в растворах УБС с pH от 4.1 до 10.4 не обнаружено. О влиянии фосфат-ионов можно говорить только в слабокислых растворах с pH 4.1+6.8, когда анодные потенциалы становятся положительнее 0.145 В и ионизация меди идет до ионов Cu^{2+} , которые и фосфатами дают труднорастворимые соединения. Последние, видимо, частично блокируют поверхность электрода и поэтому наклон анодной кривой несколько уменьшается. Перемешивание в этом случае препятствует осаждению труднорастворимых соединений и ток пассивации возрастает.

Наличие оксидов и гидроксидов меди в поверхностных пленках, образующихся на меди в слабощелочных фосфатных растворах, установлено в [10]. Фосфатов в этих пленках не обнаружено ни электронографически, ни микроанализом. Но вторичная ионная масс-спектрометрия указала на наличие фосфора в пленках запасированного электрода [11].

Иное анодное поведение меди в растворах УБС с pH < 4.1. Линейные участки анодных кривых находятся при потенциалах от 0.200 В до 0.350 В, то есть в этом случае ионизация меди по термодинамическим данным должна идти до двухвалентного состояния. Так как медный электрод в присутствии даже очень низких концентраций собственных ионов является равновесным, и в этих же растворах оксиды меди растворимы [12], то можно полагать, что кинетическая стадия анодного процесса достаточно быстрая, а поэтому скоростьопределяющей стадией является диффузия продуктов окисления меди. Размешивание растворов с pH < 4.1 показало, что

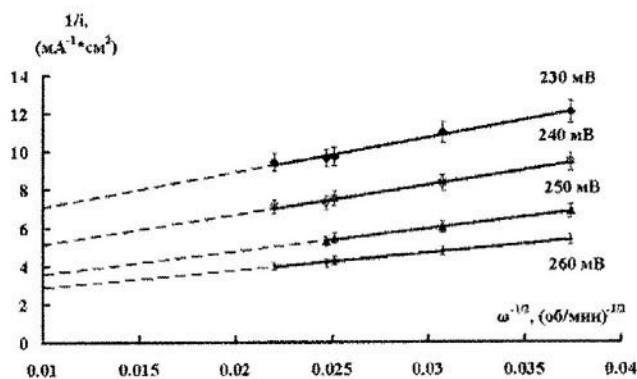


Рис. 6. Зависимость анодного тока на меди от скорости вращения электрода в УБС с рН 4.8 при различных потенциалах

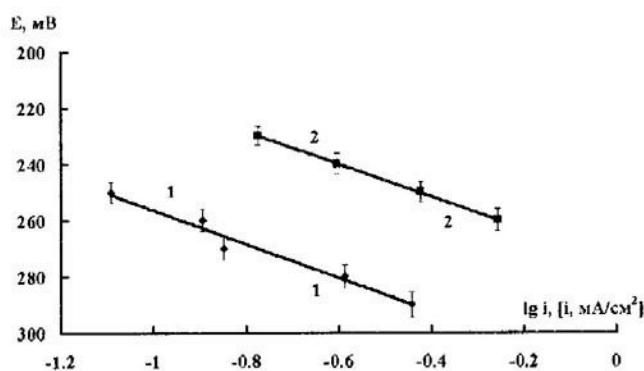


Рис. 7. Расчетные анодные поляризационные кривые анодного растворения меди, построенные по кинетическим значениям тока в растворе УБС с рН 2.1 (1) и рН 4.8 (2)

анодные кривые, действительно, смещаются в сторону отрицательных потенциалов на ~ 0.010 В. Но зависимости $i_a = f(\sqrt{\omega})$, которые были получены при потенциалах активного состояния в растворах с рН 2.1 и 4.8, не экстраполируются в начало координат (рис. 6). Это говорит о смешанном контроле анодного процесса [13]. Если полученные данные перестроить по методу Фрумкина-Теодорадзе [14] в координатах $1/i_a = (1/\sqrt{\omega})$, то при экстраполяции $\omega \rightarrow \infty$ в случае реакции первого порядка получим кинетические токи при заданных потенциалах. Расчетные поляризационные кривые (рис. 7) линейны в полулогарифмических координатах и имеют наклон 0.059 - 0.060 В. Скорость кинетической стадии примерно в 40 раз превышает скорость анодного процесса, определяемого по экспериментальной анодной кривой. Изменение рН раствора с 2.1 до 4.8 вызвало увеличение скорости кинетической стадии в ~ 5.4 раза,

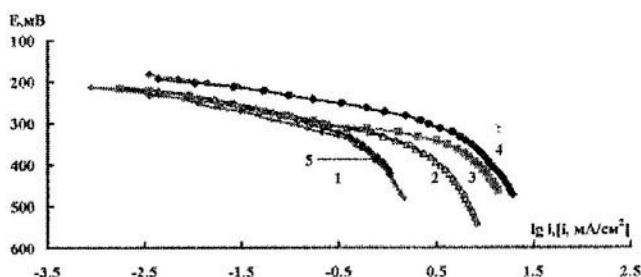
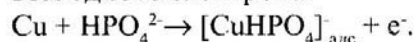
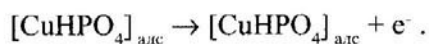


Рис. 8. Анодные поляризационные кривые меди в растворах состава $X \text{ M H}_3\text{PO}_4 + Y \text{ M KN}_2\text{PO}_4$: 1 -- $X = 0.02, Y = 0$; 2 -- $X = 0.1, Y = 0$; 3 -- $X = 0.5, Y = 0$; 4 -- $X = 0.1, Y = 0.5$; 5 -- УБС рН 1.9

т.е. $\partial \lg(i_a)/\partial \text{pH} = 2.7$. При этом следует отметить, что в растворах с рН 2.1 имеет место типичная солевая пассивация (дугообразное снижение тока, рис. 2), а в растворах с рН 4.8 – оксидная пассивация (максимум тока при пассивации). Углы наклона линейных участков кинетических анодных кривых при рН 2.1 и 4.8 достаточно хорошо совпадают с наклонами участков активного растворения меди в слабощелочных растворах УБС. Это дает основание полагать, что в тех и других растворах растворение меди идет через образование промежуточных адсорбционных оксидных соединений. Только в кислых растворах, когда анодные кривые располагаются при $E > 0.145$ В, окси-комплекс $\text{CuOH}_{\text{алс}}$ непосредственно на электроде испытывает дальнейшее окисление по реакции (7). В тоже время при постоянном рН с увеличением концентрации фосфат-ионов скорость анодного растворения меди увеличивается (рис. 8). В [10] считают, что могут образовываться растворимые комплексы или полифосфаты. При этом допускается, что фосфат-ионы в кислых средах адсорбируются на поверхности медного электрода. Поэтому схематичную очередь процессов при анодном растворении в кислых растворах УБС можно представить следующим образом. Первая стадия – адсорбция фосфат-иона, совмещенная с отрывом одного электрона:



Затем частичная гидратация поверхностных комплексов и переход их в приэлектродный слой электролита, где они распадаются на ионы меди и фосфат-ионы. Так как анодная кривая расположена в области потенциалов, где ионизация меди идет до двухвалентного состояния, то затем следует стадия окисления комплекса $[\text{CuHPO}_4]_{\text{алс}}^-$:



Адсорбционное соединение кристаллизуется и частично диссоциирует, хотя оно трудно-растворимо [10]. Таким образом, поверхность электрода при анодной поляризации постепенно покрывается осадком из труднорастворимых фосфатов (в основном $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$; CuHPO_4 , а диффузионный перенос осуществляется в основном ионами Cu^{2+} , частично Cu^+ и растворимыми комплексами $[\text{Cu}(\text{HPO}_4)_2]^{3-}$ или полифосфатами. Затруднение диффузии создает осадок на поверхности электрода, интенсивность образования которого зависит от конвективных условий. Когда площадь активных мест на поверхности электрода резко уменьшается, анодная кривая приобретает дугообразный вид. При положительных потенциалах ($E > 0.450$ В) в порах на поверхности меди будет образовываться CuO , но, видимо, в очень малых количествах, поэтому его восстановление с помощью циклической вольтамперометрии не удастся фиксировать. В области равновесных потенциалов CuO/Cu и $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$ максимумов тока не наблюдается.

Образовавшиеся в кинетической стадии по реакции (7) $[\text{Cu}(\text{OH})_2]_{\text{адс}}$, видимо, способны к гидратации и переходу в приэлектродный слой электролита, где и распадаются на ионы Cu^{2+}_s и OH^- . Последние в кислых растворах легко нейтрализуются, а Cu^{2+}_s частично диффундируют в объем раствора, что и составляет диффузионную долю смешанной кинетики растворения меди в слабокислых растворах УБС. Другая часть Cu^{2+}_s вступает во взаимодействие с фосфат-ионами, с которыми они образуют растворимые комплексные соединения. Поэтому скорость растворения меди с увеличением концентрации фосфат-ионов возрастает [15-17], а предельные токи в пассивном состоянии увеличиваются. Сама же пассивность обусловлена пересыщением приэлектродного слоя и выпадением твердых фосфатов или полифосфатов [10,11]. На вольтамперограммах, в катодный полупериод восстановления Cu_2O и CuO не наблюдается, однако имеется максимум тока, расположенный при $E = 0.230$ В. Этот максимум связан, видимо, с восстановлением фосфатов, либо полифосфатов, о значениях равновесных потенциалов электрохимических реакций с их участием неизвестно.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Мнение о том, что можно изучать влияние pH на анодное растворение меди в широком диапазоне pH в УБС ошибочно. Скорость анодного растворения меди в активном состоянии зависит от кислотности раствора только при $\text{pH} > 4.1$. В более кислых средах такая зависимость отсутствует. Однако адсорбция OH^- или воды в этих средах имеет место и образуются адсорбционные гидроксиды. В растворах с $\text{pH} > 4.1$ это гидроксиды одновалентной меди, которые затем гидролизуются и в растворе распадаются. При более положительных потенциалах они дают твердые осадки Cu_2O , которые и обуславливают пассивацию. В растворах с $\text{pH} < 4.1$ кинетика анодного растворения является смешанной. Кинетическая стадия – это опять-таки анодное окисление меди с участием ионов гидроксила, но окисление меди до двухвалентного состояния с образованием оксигидратов. Последние растворяются и образовавшиеся ионы Cu^{2+} , частично связанные в растворимые комплексы фосфатов, определяют диффузионную долю смешанной кинетики растворения меди в слабокислых средах. С увеличением плотности анодного тока происходит пересыщение приэлектродного слоя раствора и выпадение фосфатов или полифосфатов, которые приводят к дугообразному ходу анодной кривой.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шаталов А.Я. Исследование коррозионного поведения и стационарных потенциалов металлов в растворах с различной концентрацией водородных ионов. Автореф. дис. . докт. хим. наук. М. Б.и.. 1955. 23 с.
2. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. Химия. 1989. 352с.
3. Томашов Н.Д., Чернова Г.П. Теория коррозии и коррозионно-стойкие конструкционные сплавы: Учеб. пособие для вузов по напр. "Металлургия". М. Металлургия. 1993. 416 с..
4. Chialvo M.R.G., Marchiano S.L., Arvia A.J. // J. Appl. Electrochem. 1984. V.14. №2. P.165-175.
5. Castro Luna de Medina A.M., Marchiano S.L., Arvia A.J. // J. Appl. Electrochem. 1978. V.8. №2. P.121-134.
6. Burke L.D., Ahern M.J.G., Ryan T.G. // J. Electrochem. Soc. 1990. V.137. №2.P.553-561.

7. *Скорчеллетти В.В.* Теоретические основы коррозии металлов. Л.:Химия. 1973. – С.103.
8. *Акимов А.Г., Астафьев М.Г., Розенфельд И.Л.* // Электрохимия. 1977. Т.13. №10. С.1493-1497.
9. *Abd El Halem S.M., Ateya B.G.* // J. Electroanal. Chem. 1981. V.117. №2. P.309-319.
10. *Подгорнова Л.П., Кузнецов Ю.И., Гаврилова С.В.* // Защита металлов. 2003. Т.39. №3. С.248-252.
11. *Е.С. Варенко, В.П. Галушко* // Защита металлов. 1973. Т.9. №4. С. 460-462.
12. *Маршаков И.К., Введенский А.В., Кондрашин В.Ю., Боков Г.А.* Анодное растворение и селективная коррозия сплавов. Воронеж. Изд-во ВГУ. 1988. 208с.
13. *Киш Л.* Кинетика электрохимического растворения металлов: Пер. с англ. М. Мир. 1990. 272с.
14. *Плесков Ю.В., Фименовский В.Ю.* Вращающийся дисковый электрод // Изд. Наука. М. 1972. 344с.
15. *Варенко Е.С., Галушко В.П., Ковтун В.П., Федос П.М. и др.* // Защита металлов. 1973. Т.9. №4. С 103-105.
16. *Кузнецов Ю.И., Розенфельд И.Л., Подгорнова Л.П.* // Защита металлов. 1978. Т.14. №5. С.561-563.
17. *Подгорнова Л.П., Горецкий А.Е., Кузнецов Ю.И. и др.* // Защита металлов. 1980. Т.16. №4. С 500-503.