

АНОДНОЕ ОКИСЛЕНИЕ МЕДИ, МЕДНО-ЦИНКОВОЙ α - И β -ФАЗЫ В ХЛОРИДНЫХ И СУЛЬФАТНЫХ РАСТВОРАХ ПРИ ЗНАКОПЕРЕМЕННОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ

© 2012 В. Ю. Кондрашин

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

Поступила в редакцию 10.05.2012 г.

Аннотация. Анализируется набор парциальных электродных реакций при знакопеременной поляризации трех фаз — Cu^0 , $\alpha\text{-Cu}_{20}\text{Zn}$, $\beta\text{-Cu}_{44}\text{Zn}$ — в хлоридных и сульфатных растворах. Влияние продукта катодной реакции (ионов OH^-) на дальнейшее анодное окисление ведет к замене анионного механизма окисления гидроксидным. В сульфатных растворах это влияние более выраженное, чем в хлоридных.

Ключевые слова: медь; медно-цинковые фазы; знакопеременная поляризация; парциальные процессы; взаимовлияние.

ВВЕДЕНИЕ

На начальном этапе взаимодействия медно-цинковых фаз с агрессивными средами (анодное растворение, саморастворение) происходит преимущественное окисление неблагородного компонента (цинка), сопровождаемое образованием в твердом теле приповерхностной диффузионной зоны [1]. Диффузионная зона — это измененный по химическому составу тонкий слой, который характеризуется высокими концентрационными градиентами противоположного знака. Обесцинкование поверхности при одновременном ее обогащении медью ведет к тому, что кинетика дальнейшего анодного растворения фазы оказывается подчиненной кинетике растворения ее благородного компонента (меди) [2].

Это положение справедливо как для α -, так и для β -фазы, хотя и в разной степени. α -Фазы из-за малого содержания цинка и кристаллической решетки, аналогичной решетке меди (ГЦК), отличаются очень высокой устойчивостью к равномерному растворению, при котором отношение парциальных скоростей анодных процессов ($i_{\text{Zn}}/i_{\text{Cu}}$) удовлетворяют условию:

$$\frac{i_{\text{Zn}}}{i_{\text{Cu}}} = \frac{z_{\text{Zn}}x_{\text{Zn}}}{z_{\text{Cu}}x_{\text{Cu}}}, \quad (1)$$

где z_{Zn} и z_{Cu} — заряды образующихся катионов цинка и меди, а x_{Zn} и x_{Cu} — мольные доли компонентов в объеме фазы. Таким образом, на этапе равномерного анодного растворения α -фаз число

парциальных электродных процессов, как правило, исчерпывается двумя: ионизацией цинка (до Zn^{2+}) и ионизацией меди (до Cu^+ или Cu^{2+}) [2—4]. Заметим, что условие равномерного растворения (1) для α -фаз соблюдаются очень долго [2, 5, 6].

Иная ситуация характерна для растворения β -фаз. Большее содержание цинка и кристаллическая решетка (ОЦК), отличная от решетки меди, предопределяет склонность β -фаз не к равномерному, а к селективному растворению [2, 5, 6]. Селективность характеризуется тем, что и после образования диффузионной зоны имеет место неравенство:

$$\frac{i_{\text{Zn}}}{i_{\text{Cu}}} > \frac{z_{\text{Zn}}x_{\text{Zn}}}{z_{\text{Cu}}x_{\text{Cu}}}, \quad (2)$$

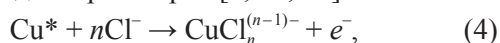
которое, как правило, усиливается в ходе анодного растворения [7—12]. Вместе с условием (2) анодные потенциалы β -фаз приближаются к анодным потенциалам меди (как и анодные потенциалы α -фаз), однако парциальные процессы отличаются большим разнообразием. Они примечательны, в частности, возникновением фазообразования с участием атомов меди:



Cu^* — медь на границе твердой фазы и раствора в состоянии повышенной термодинамической активности [13], Cu^0 — медные кристаллы, образующиеся на поверхности растворяющейся β -фазы. В неэлектрохимическом процессе (3), который

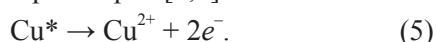
реализуется путем поверхностной диффузии атомов [7, 8, 10—12, 14], участвует лишь часть благородного компонента фазы. Другая его часть ионизируется, образуя растворимые продукты окисления:

в хлоридных растворах [2, 15, 16]:

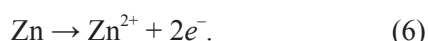


здесь $n = 2, 3$ или 4 , в зависимости от концентрации ионов Cl^- ;

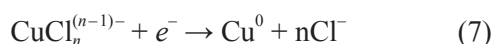
в сульфатных растворах [3,4]:



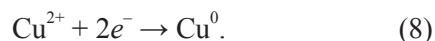
Одновременно с процессами (3), (4) или (3), (5) ионизируется цинк:



По мере накопления в растворе ионов $\text{CuCl}_n^{(n-1)-}$ или Cu^{2+} , постепенно включается процесс их обратного осаждения (восстановления) на поверхность сплава:

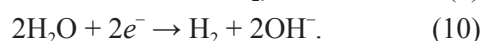
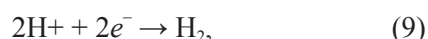


или



Совокупность электрохимических взаимодействий (6), (4), (7) или (6), (5), (8) получила название псевдоселективного растворения [12]. Следовательно, вместе с фазовым превращением (3), число парциальных электродных процессов, возникающих при анодном растворении β -фазы, увеличивается, как минимум, до четырех.

Если же используется переменного-токовая поляризация **Cu,Zn-электродов**, то количество парциальных процессов резко возрастает. Катодные импульсы тока вызывают восстановление ионов $\text{CuCl}_n^{(n-1)-}$ или Cu^{2+} (как на α -, так и на β -фазах — см. процессы (7) или (8)); не исключено и восстановление ионов Zn^{2+} с последующим внедрением атомов в поверхностные слои твердой фазы. Важнейший аспект переменного-токовой поляризации состоит в катодном восстановлении ионов H^+ и молекул H_2O , сопровождаемом изменением показателя кислотности приэлектродной зоны раствора (pH_s):



При достаточно высоких токах катодного полупериода (i_k) и малой буферной емкости раствора электролита возможны кратковременные переходы кислотности от значений $\text{pH}_s \leq 7$ в область $\text{pH}_s > 7$. Подобные переходы способны вызывать процессы, совершенно не характерные для окисления метал-

лов и интерметаллических фаз постоянным током [17, 18].

В настоящей работе исследовали и сопоставляли процессы анодного окисления медно-цинковых фаз α -Cu₂₀Zn и β -Cu₄₄Zn в хлоридных и сульфатных средах (числа 20 и 44 — содержание Zn в мольных процентах). Анодному окислению предшествовала непродолжительная катодная поляризация электродов, что позволяло говорить о моделировании окисления под действием переменного тока. Интерес к таким процессам вызван изучением взаимного влияния парциальных электродных реакций на сложных электродах различной природы [19, 20].

МЕТОДИКА

Электроды готовили из поликристаллических сплавов, а также из поликристаллической меди. Медь и цинк, использованные для приготовления сплавов, имели чистоту 99.999 %; такой же чистотой обладали медные электроды. Применяли стационарные электроды (рабочая поверхность 0.57 см²) и вращающиеся дисковые электроды с кольцом [11]. Диски (рабочая поверхность 0.28 см²) изготавливали из исследуемых образцов, а кольца — из меди или из графита. Размеры колец обеспечивали коэффициент конвективного переноса $N = 0.51 \pm 0.01$. Основная скорость вращения электродов составляла 4 об/с, эту величину контролировали электронным тахометром.

Исследуемые электроды перед опытом шлифовали на абразивной бумаге с диаметром зерна абразива от 10 до 14 мкм, затем тщательно промывали 96 %-ным этанолом.

В работе использовали электрохимические ячейки с разделенными пространствами рабочего и вспомогательного электродов. Электрод сравнения (Ag, AgCl || KCl) соединяли с исследуемыми электродами капилляром Лuggина, носик которого располагался примерно в 0.5 мм от рабочей поверхности. Все электродные потенциалы указаны по шкале с.в.э. В опытах со стационарными электродами растворы либо размещивали с постоянной скоростью магнитной мешалкой, либо оставляли неподвижными.

Применяли водные растворы состава 1M NaCl + 0.01M HCl и 0.5M Na₂SO₄ + 0.005M H₂SO₄. Перед опытом их обескислороживали потоком химически чистого аргона при одновременном потенциостатическом ($E = -0.25$ В) восстановлении O₂ и следов других окислителей на специальном медном катоде. Площадь поверхности катода 0.25—0.3 см² на

каждый мл рабочего раствора. Обескислороживание заканчивали, когда остаточный катодный ток снижался до 0.3—0.4 мкА/см².

О скорости образования растворимых продуктов окисления меди ($\text{CuCl}_n^{(n-1)-}$, Cu^{2+}) судили по потенциостатическим хроноамперограммам, зарегистрированным на кольцевых электродах. Продукты окисления либо восстанавливали до Cu^0 при потенциале кольца $E_R = -0.24$ В, либо окисляли до Cu^{2+} при $E_R = +1.00$ В. Окисление вели только в хлоридных растворах на графитовых кольцах. Предельный катодный ток восстановления $\text{CuCl}_n^{(n-1)-}$ и Cu^{2+} или предельный анодный ток окисления $\text{CuCl}_n^{(n-1)-}$ на кольце (I_R) связан с парциальным током образования растворимых продуктов окисления меди на диске (I_D) соотношением:

$$I_R = NI_D = (0.51 \pm 0.01)I_D. \quad (11)$$

Хронологию парциальных электродных процессов изучали по хронопотенциограммам, используя для их получения катодные и анодные импульсы с гальваностатическим контролем ($i_k = \text{const}$, $i_A = \text{const}$). Длительность импульсов того и другого знака составляла, как правило, по 3 с. Столь низкая частота поляризации (0,167 Гц) позволила исключить из рассмотрения нефарадеевские токи [17]. Для записи хроноамперограмм и хронопотенциограмм использовали самопишущий потенциометр ЛКД4-003. При записи хронопотенциограмм потенциометр снабжали специальным повторителем напряжения, обеспечивающим входной ток менее 1 нА.

Циклические поляризационные i, E -кривые получали на стационарных электродах при линейном возрастании и спаде электродного потенциала со скоростью 2 мВ/с. При этом добавки кислот заменяли на добавки щелочи: 1М NaCl + 0.01М NaOH и 0.5М Na₂SO₄ + 0.01М NaOH. Все опыты поставлены при 20 °С.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Устойчивость медно-цинковых α -фаз к равномерному анодному растворению остается в силе и при анодной импульсной поляризации. На рис. 1 изображены потенциостатические хроноамперограммы графитового кольца, записанные при наложении на диск из α -Cu₂₀Zn импульсов анодного тока. Интегрируя I_R^k, t -зависимость по времени t в пределах одного периода колебания тока, получали катодный заряд q_R^{Cu} , пошедший на восстановление растворимых продуктов окисления медной составляющей фазы (на кольце в предельном режиме

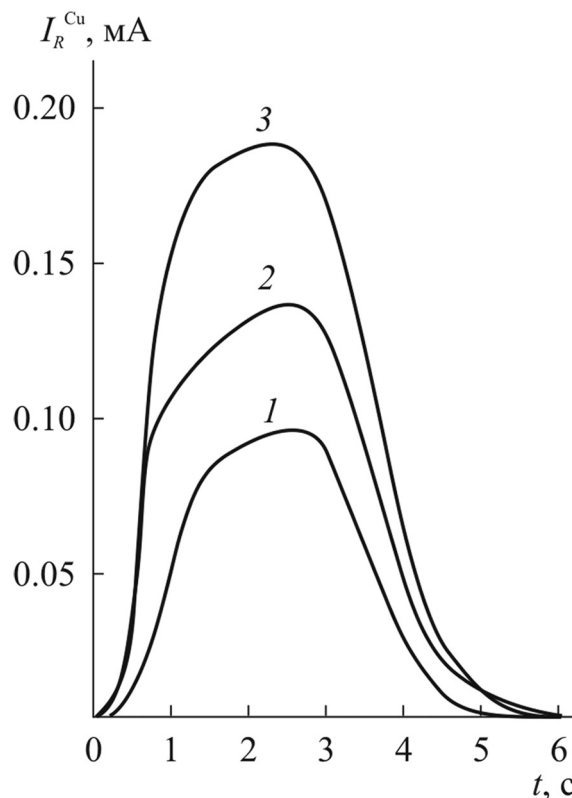


Рис. 1. Потенциостатические хроноамперограммы кольцевого электрода при анодном импульсном растворении диска из α -Cu₂₀Zn ($t_A = 3$ с, пауза 3 с); $i_D^A = 1.0$ (1), 1.5 (2) и 2.0 (3) мА/см²; вращение — 4 об/с

протекал процесс (7)). Если α -Cu₂₀Zn растворяется равномерно, то величины q_R^{Cu} , исправленные на коэффициент конвективного переноса N (см. (11)), и парциальные электрические заряды, затраченные на растворение медного компонента при допущении равномерного растворения фазы (см. условие (1)), будут равны.

Из табл. 1 следует, что рассчитанные q_D^{Cu} (исходя из количественного состава α -фазы) и измеренные в эксперименте значения q_R^{Cu}/N практически совпадают. Со временем ошутимого различия этих величин не наблюдается. Следовательно, импульсное растворение фазы α -Cu₂₀Zn в хлоридной и в сульфатной средах протекает пропорционально ее химическому составу и может считаться равномерным.

Однако β -фаза в хлоридных и сульфатных средах равномерно не растворяется. Уже в первые секунды анодного процесса происходит селективное растворение, при котором выполняется неравенство (2). Последнее со временем усиливается.

Представление о селективности анодного растворения β -Cu₄₄Zn дает табл. 2. Для большей на-

Таблица 1. Заряды анодного импульса тока q_D^{Cu} , пошедшие на образование $\text{CuCl}_n^{(n-1)-}$ или Cu^{2+} в предположении равномерного растворения диска из $\alpha\text{-Cu}_{20}\text{Zn}$, и соответствующие им величины q_R^{Cu}/N , найденные экспериментально (диск с кольцом, 4 об/с; $t_A = 3$ с, пауза — 3 с; p — номер периода колебания тока)

i_D^A , мА/см ²	q_D^{Cu} , мКл	q_R^{Cu} , мКл; $p = 2$	q_R^{Cu} , мКл; $p = 20$
Раствор 1М NaCl + 0.01М HCl			
1.00	0.56	0.55 ± 0.01	0.56 ± 0.02
1.50	0.84	0.83 ± 0.02	0.84 ± 0.02
2.00	1.12	1.10 ± 0.02	1.10 ± 0.02
Раствор 0.5М Na ₂ SO ₄ + 0.005М H ₂ SO ₄			
1.00	0.67	0.66 ± 0.02	0.66 ± 0.02
1.50	1.01	1.00 ± 0.02	1.00 ± 0.02
2.00	1.34	1.32 ± 0.02	1.32 ± 0.03

глядности, помимо q_R^{Cu}/N , в таблице указаны коэффициенты селективности [6], рассчитанные как отношение количеств Zn и Cu, перешедших за один период колебания тока в растворимую форму (Zn^{2+} , $\text{CuCl}_n^{(n-1)-}$, Cu^{2+}), поделенное на отношение мольных долей Zn и Cu в самой фазе:

$$Z_{\text{Zn}} = \frac{v_{\text{Zn}} / v_{\text{Cu}}}{x_{\text{Zn}} / x_{\text{Cu}}} \quad (12)$$

Количества вещества v_{Zn} и v_{Cu} , которые превращаются в растворимую форму, связаны с парциальными анодными зарядами q_D^{Zn} и q_D^{Cu} законом Фарадея:

$$v_{\text{Zn}} = q_D^{\text{Zn}}/2F, \quad v_{\text{Cu}} = q_D^{\text{Cu}}/F \quad \text{или} \quad v_{\text{Cu}} = q_D^{\text{Cu}}/2F.$$

При равномерном растворении, очевидно, $Z_{\text{Zn}} = 1$. Преимущественному переходу благородного компонента в раствор соответствует $Z_{\text{Zn}} > 1$. Благородный компонент подвергается при этом превращениям (3), (7) или (8).

Катодная составляющая тока вызывает определенный набор восстановительных процессов. В первую очередь — это частичное восстановление растворимых продуктов предшествующего анодного окисления благородного компонента. Процессы (7) или (8) особенно легко наблюдать на стационарном электроде в неподвижном растворе.

На рис. 2 образованию ионов $\text{CuCl}_n^{(n-1)-}$ (хлоридная среда) отвечает участок хронопотенциограммы ab . По форме он идентичен такому же

Таблица 2. Заряды анодного импульса тока q_D^{Cu} , пошедшие на образование $\text{CuCl}_n^{(n-1)-}$ или Cu^{2+} в предположении равномерного растворения диска из $\beta\text{-Cu}_{44}\text{Zn}$, соответствующие им величины q_R^{Cu}/N , найденные экспериментально, и усредненные в пределах одного периода колебания тока коэффициенты селективности Z_{Zn} при общей скорости анодного растворения $i_D^A = 1$ мА/см² (диск с кольцом, 4 об/с; $t_A = 3$ с, пауза — 3 с; p — номер периода колебания тока)

q_D^{Cu} , мКл	$p = 2$		$p = 10$	
	q_R^{Cu}/N , мКл	Z_{Zn}	q_R^{Cu}/N , мКл	Z_{Zn}
Раствор 1М NaCl + 0.01М HCl				
0.327	0.29 ± 0.02	1.21 ± 0.13	0.23 ± 0.02	1.69 ± 0.22
Раствор 0.5М Na ₂ SO ₄ + 0.005М H ₂ SO ₄				
0.470	0.42 ± 0.02	1.27 ± 0.13	0.37 ± 0.03	1.62 ± 0.25

участку E, t -зависимости, полученной на стационарном медном электроде в первом анодном импульсе тока, но смещен в отрицательную область потенциалов примерно на 15 мВ. Как известно, это является следствием повышенной термодинамической активности благородного компонента на поверхности растворяющегося сплава [13]. Так, если

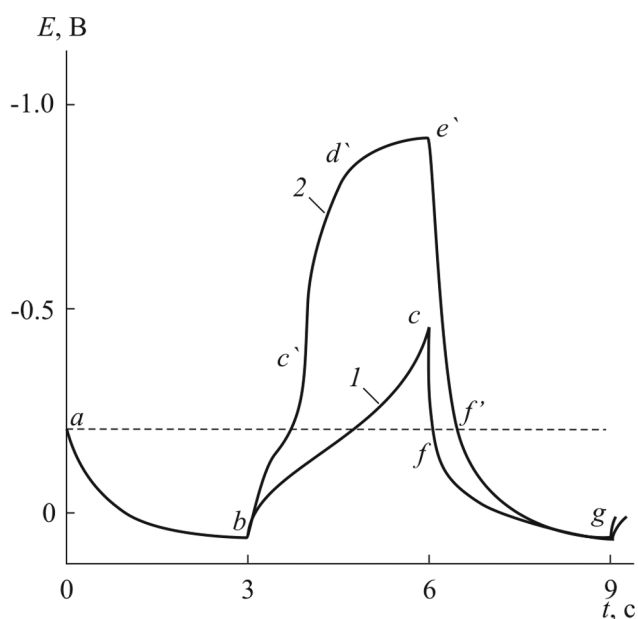


Рис. 2. Хронопотенциограммы знакопеременной поляризации ($t_A = t_K = 3$ с) $\alpha\text{-Cu}_{20}\text{Zn}$ -электрода в неподвижном растворе 1М NaCl + 0.01М HCl при $i_A = 1.5$, $i_K = 0.75$ (1) и 2.0 (2) мА/см²

принять активность меди в собственной фазе равной единице, то по нашим ранним измерениям [21], на поверхности равномерно растворяющейся α -Cu₂₀Zn она составляет 1.42 ± 0.05 .

Восстановление ионов α -Cu₂₀Zn по схеме (7) регистрируется участками хронопотенциограмм *bc* и *bc'*. По их продолжительности можно оценить долю меди, восстанавливающейся в катодном полупериоде. Например, анодный заряд, пройденный через электрод на участке *ab*, равен 4.5 мКл/см^2 . При условии равномерного растворения α -Cu₂₀Zn парциальный заряд, затраченный на ионизацию меди, составляет 3.0 мКл/см^2 . Катодный заряд, пошедший на восстановление $\text{CuCl}_n^{(n-1)-}$, согласно участку *bc* хронопотенциограммы 1, равен 2.25 мКл/см^2 , т.е. доля восстановленной меди по реакции (7), равна $2.25/3.0 = 0.75$. По хронопотенциограмме 2 участку *bc'* отвечает катодный заряд $2.0\text{—}2.2 \text{ мКл/см}^2$, и доля восстановленной меди — $0.7\text{—}0.8$.

С возникновением концентрационных ограничений по ионам меди катодная реакция переходит в восстановление ионов H^+ и молекул H_2O (процессы (9) и (10)), протекающее на участке *d'e'* хронопотенциограммы 2. При потенциалах около -0.8 В и ниже не исключено одновременное восстановление ионов Zn^{2+} , хотя оно, по-видимому, очень малое. Действительно, переход к анодному растворению сплава (участок *e'f'*) не выявляет задержек, которые могли бы указывать на растворение осажденного цинка.

Участка, аналогичного *d'e'*, хронопотенциограмма 1 не содержит: из-за малости i_K переход в область потенциалов выделения водорода за $t_K = 3 \text{ с}$ не достигается. В таком режиме поляризации катодный процесс состоит в восстановлении ионов $\text{CuCl}_n^{(n-1)-}$, не успевших продифференцировать в глубь раствора, и участок *bc* занимает весь катодный полупериод. Несмотря на превосходство анодного заряда над катодным ($i_A t_A > i_K t_K$), на поверхности электрода со временем появляются кристаллики меди. Результат процесса выглядит так, будто бы из α -фазы селективно растворяется цинк.

Главная причина возникновения фазы Cu^0 тривиальна — обычный катодный процесс (7). Однако она не единственная. Процесс (7) создает дифференциацию поверхности электрода. Поэтому в анодном полупериоде (см. участок *fg*), из-за повышенной термодинамической активности меди на поверхности растворяющегося сплава, основа (т.е. α -Cu₂₀Zn) растворяется равномерно, но на кри-

сталликах меди одновременно разряжаются ионы $\text{CuCl}_n^{(n-1)-}$. В итоге, при поочередном осуществлении катодного процесса (7) и парциального анодного процесса (4), достигается псевдоселективное растворение, на существование которого указывают выделяющиеся медные кристаллики. Очевидно, что исходя из собственно отношения анодного и катодного зарядов, такой результат знакопеременной поляризации может показаться невозможным. С увеличением заряда катодного полупериода ($i_K t_K$) образование медных кристалликов становится еще более вероятным. Напомним, что в обычных анодных процессах все медно-цинковые α -фазы отличаются очень малой склонностью к псевдоселективному растворению [2, 5, 6, 9].

Использованная методика эксперимента не позволила найти долю ионов $\text{CuCl}_n^{(n-1)-}$, которые в анодном полупериоде восстанавливаются на медных кристалликах. Продолжительное переменнотокое растворение α -фазы и явления, связанные с ее псевдоселективным растворением, в сульфатных средах не изучали.

Тот же режим поляризации, заданный на вращающемся дисковом электроде, имеет несколько иное проявление. Конвективная диффузия резко ускоряет массоперенос в приэлектродной зоне раствора. Поэтому катодное восстановление ионов меди практически исчезает, уступая место восстановлению H^+ или H_2O . Уже при скорости вращения электрода 4 об/с участки *bc* и *bc'* едва заметны, а при 8—10 об/с и выше они вообще не регистрируются. Одновременно участок *d'e'*, где выделяется водород, удлиняется и в пределе занимает весь катодный полупериод; участок *bc* тоже преобразуется, принимает Г-образный вид и завершается при $E = -0.65 \dots -0.70 \text{ В}$. На вращающемся α -Cu₂₀Zn-диске образования медных кристалликов не обнаружено, и говорить о псевдоселективном растворении нет оснований.

В плане изучения взаимной связи парциальных электродных реакций представляет особый интерес режим поляризации, когда в катодном полупериоде восстанавливаются ионы H^+ и молекулы H_2O (процессы (9) и (10)). Как сказано выше, в результате этих процессов всегда повышается рН приэлектродной области раствора (pH_s). Кроме того, превращение (10) генерирует гидроксидные ионы: они адсорбируются на поверхности электрода (OH_{ads}^-), которая в условиях эксперимента всегда обогащена гидрофильным медным компонентом [22, 23]. Из-за возрастания pH_s и адсорбции OH^- окисление электрода в следующий анодный по-

лупериод некоторое время протекает в среде измененного химического состава. Процессы (6)—(8), столь характерные для обычного анодного окисления, в анодном полупериоде осуществляются с определенной временной задержкой или же вообще не возникают [17].

Взаимосвязь процессов можно обнаружить на рис. 2. В момент $t = 6$ с направление внешнего тока изменяется, и катодные процессы уступают место анодным. Несовпадение участков fg и $f'g'$ на хронопотенциограммах 1 и 2 в первые 1.5—2 с второго анодного полупериода — результат роста pH_s и адсорбции OH^- . Эти факторы предварительно создаются на участке $d'e'$. У хронопотенциограммы 1 водородного участка нет, и переход к анодному растворению (4), (6) происходит почти мгновенно.

Очевидно, что наиболее благоприятные условия для наблюдения взаимосвязи процессов — стационарный электрод и неподвижный рабочий раствор, когда скорости массопереноса в растворе минимальны. Однако этим исключается применение вращающегося диска с кольцом. Компромиссный вариант — диск с кольцом при малых скоростях вращения (4 об/с).

Влияние продуктов катодных реакций на процессы в следующем анодном полупериоде регистрируется как хронопотенциограммами дискового электрода, так и хроноамперограммами кольца. Рис. 3 представляет хронопотенциограмму медного диска и соответствующую ей хроноамперограмму кольца в сульфатном растворе. Как и на рис. 2, участок ab создан первым анодным импульсом тока, где происходит реакция (5). Переход к катодному восстановлению H^+ и H_2O (участки bd и bd') очень быстрый; участки же bc и bc' , характерные для стационарного электрода в неподвижном растворе, здесь не обнаруживаются. Выделение водорода по (9) и (10) протекает на участках de и $d'e'$.

Началом процесса растворения меди в активном состоянии считается, как и в первом анодном полупериоде, время достижения потенциала точки a (он отмечен пунктиром). На вращающемся электроде влияние процесса на процесс заметно тогда, когда катодный ток значительно превосходит анодный. Закономерно, что пунктирная линия достигается хронопотенциограммами с явной задержкой (участки ef и $e'f'$): при $i_D^K = 2.5$ mA/cm^2 она составляет ~ 0.3 с, а при 15 mA/cm^2 — 1 с. Пока потенциал не достигнет пунктирной линии, на электроде возможны реакции образования нерастворимого соединения адсорбционного типа с участием гидроксидных ионов [17, 18]:

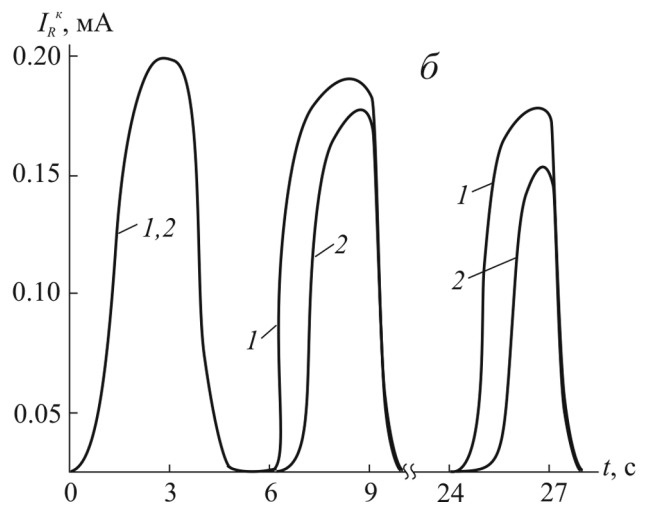
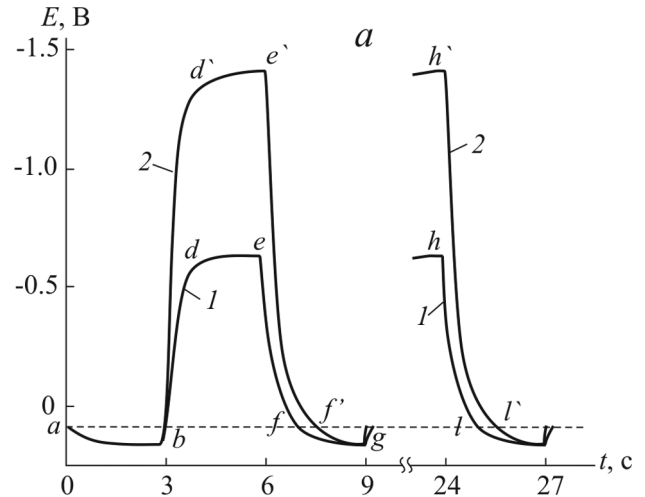


Рис. 3. Хронопотенциограммы знакопеременной поляризации медного диска (а) и соответствующие им потенциостатические хроноамперограммы медного кольца (б) в растворе 0.5M $Na_2SO_4 + 0.005M H_2SO_4$ при 4 об/с: $i_D^A = 1.5$ и $i_D^K = 2.5$ mA/cm^2 (1); $i_D^A = 1.5$ и $i_D^K = 15$ mA/cm^2 (2)



и



символ s обозначает поверхность твердой фазы или приповерхностную область раствора, символ ads — адсорбированное состояние частицы. Реакции (13) и (14) обуславливают более поздний переход к анионному механизму растворения металла [17].

Потенциостатическая хроноамперограмма медного кольца, записанная для предельного режима восстановления ионов Cu^{2+} , указывает на запаздывание в появлении тока, если через дисковый электрод предварительно проходил импульс катодного тока. Вследствие анодных реакций (13)

и (14), не образующих растворимых продуктов окисления меди, закономерно снижается и катодный заряд q_R^K , зарегистрированный кольцевым электродом за период колебания тока.

Аналогичное влияние i_D^K на окисление в анодном полупериоде можно отметить и для сплавов α -Cu₂₀Zn и β -Cu₄₄Zn. Усиление катодного тока всегда вызывает более продолжительное течение реакций (13) и (14), а следовательно, уменьшение количества растворимых продуктов окисления меди и цинка (Cu^{2+} и Zn^{2+}). Та же закономерность известна и для хлоридных сред, описанная ранее [17]. Однако в количественном отношении поведение меди, α - и β -фаз в той и другой среде отличается.

Для оценки эффективности влияния катодного процесса на окисление чистой меди был определен специальный параметр [17]. Он равен отношению анодного заряда, пошедшего за один период колебания тока на образование растворимых продуктов (i_D^A)*, к полному заряду i_D^A , прошедшему через диск за то же время:

$$\xi_{\text{Cu}} = \frac{(q_D^A)^*}{q_D^A} \quad (15)$$

Практически ξ_{Cu} находили делением величин, пропорциональных (i_D^A)* и i_D^A , т.е. заряда, зарегистрированного кольцевым электродом за один период, к аналогичному заряду, но измеренному при

условии, что диск растворялся таким же анодным импульсом тока после катодной паузы.

Параметр (15) может быть найден по такой же методике для процессов растворения Cu,Zn-фаз. Отличие состоит в том, что здесь ξ_{Cu} — это парциальная величина с тем же физическим смыслом, но отнесенная только к благородному компоненту сплава. Восстановление ионов Zn^{2+} на медном или графитовом кольце при потенциале $E_R = -0.24$ В практически исключено.

Влияние величины тока в катодном полупериоде (i_D^K) на параметр ξ_{Cu} для трех исследуемых фаз представлено на рис. 4. Все величины определены для второго периода колебания тока, подаваемого на дисковый электрод. Преимущество измерения ξ_{Cu} в первые секунды знакопеременной поляризации в том, что анодный процесс на β -фазе наиболее близок к равномерному, а потому еще не осложнен образованием на электроде рыхлого слоя меди. Последний нарушает гидродинамические условия эксперимента и искажает работу диска с кольцом.

Из рис. 4 ясно, что с ростом i_D^K снижение ξ_{Cu} характерно для всех трех фаз. Оно отчетливо проявляется в хлоридных, и в сульфатных растворах. Для чистой меди зависимость $\xi_{\text{Cu}} - i_D^K$, сама по себе достаточно представительная, показывает минимальное влияние природы анионов раствора. Действительно, спад ξ_{Cu} на рис. 4 а (хлоридная среда,

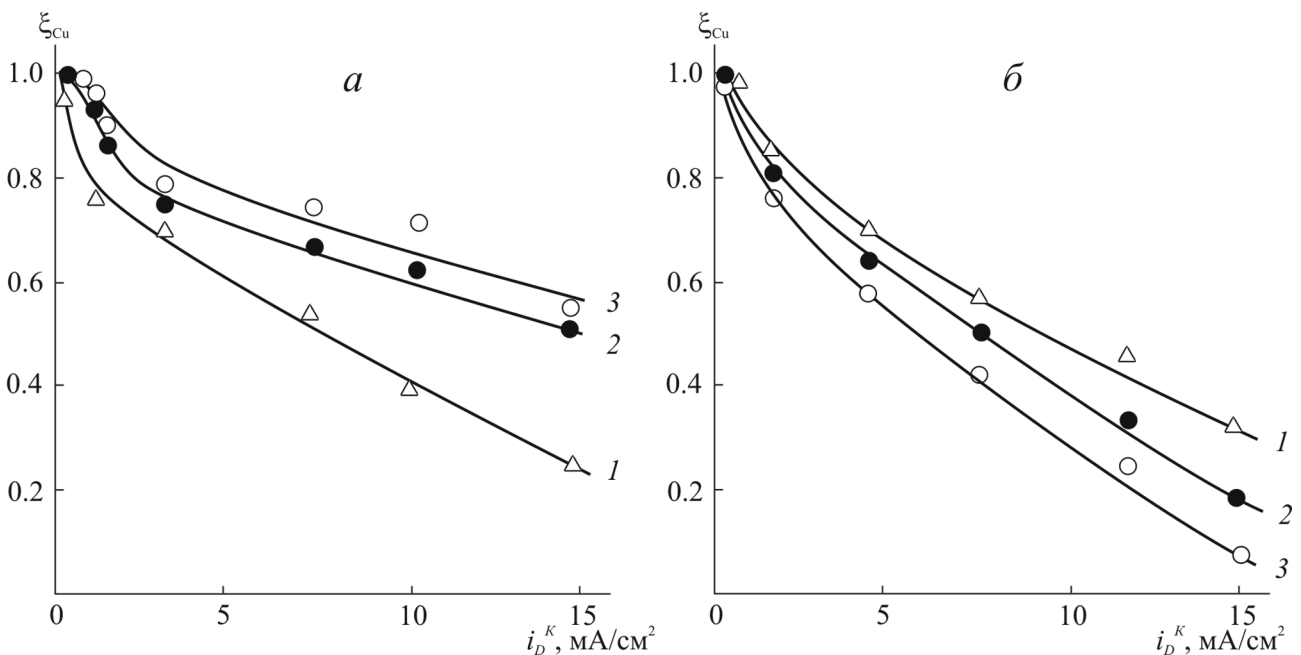


Рис. 4. Зависимость параметра ξ_{Cu} от величины катодного тока на диске в растворе 1M NaCl + 0.01M HCl (а) и в 0.5M Na₂SO₄ + 0.005M H₂SO₄ (б) при $i_D^A = 1.0$ mA/cm² для меди (1), α -Cu₂₀Zn (2) и β -Cu₄₄Zn (3); вращение — 4 об/с

кривая 1) и на рис. 4 б (сульфатная среда, кривая 1) происходит практически одинаково.

Влияние же i_D^K на растворение сплавов в той и другой среде далеко не идентичное. В хлоридном растворе зависимость $\xi_{Cu} — i_D^K$ для обеих медно-цинковых фаз менее выражена, чем на медном электроде. Линии 2 и 3 расположены намного выше линии 1 (рис. 4 а). Однако в сульфатном растворе эта зависимость гораздо круче: спад ξ_{Cu} с ростом i_D^K значительно превосходит снижение, которое получено на меди (линии 2 и 3 на рис. 4 б). Так, в интервале используемых токов катодного полупериода (0—15 мА/см²) параметр ξ_{Cu} , измеренный на β -Cu44Zn-диске в сульфатном растворе, уменьшается в 10 раз, тогда как в хлоридной среде — только в 1.7 раза.

Заслуживает внимание изменение параметра ξ_{Cu} со временем. На рис. 5 изображены его зависимости от номера периода колебания тока p в сульфатном растворе. Для электродов из чистой меди и из α -Cu20Zn характерно медленное уменьшение доли анодного заряда, идущего на образование ионов Cu^{2+} по уравнению (5) (рис. 5). Естественно, бóльшим i_D^K соответствует и более быстрое убывание ξ_{Cu} (ср. пары кривых 1, 3 и 2, 4). Для β -Cu44Zn-электрода снижение параметра ξ_{Cu} со временем более быстрое (рис. 5). Кривая 5 получена в условиях катодной паузы ($i_D^K = 0$), поэтому она имеет формальное значение. Согласно определению (15), параметр ξ_{Cu} характеризует влияние катодной со-

ставляющей тока на анодное растворение медного компонента до ионов Cu^{2+} . Наблюдаемое же монотонное уменьшение зависимости 5 при $i_D^K = 0$ вызвано обычным ростом коэффициента селективности Z_{Zn} , описанным в анодном растворении и электрохимической коррозии интерметаллических фаз [10]. При включении катодной составляющей тока спад ξ_{Cu} на β -Cu44Zn-электроде становится очень быстрым. Он намного выше, чем на электродах из меди и α -Cu20Zn (ср. кривые 7 и 3, 4).

Близкий по сути характер изменения величины ξ_{Cu} наблюдается и в хлоридных растворах. Результаты этих исследований представлены в [17].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Влияние предшествующего катодного импульса тока на природу электродных реакций в анодный полупериод характерно и для хлоридных, и для сульфатных растворов. Оно особенно представительное, когда катодная составляющая тока в несколько раз превосходит анодную. Замена анионного механизма окисления металлических фаз гидроксидным вызвана увеличением концентрации гидроксидных ионов OH_{ads}^- и OH_s^- (реакции (13) и (14)). В сульфатном растворе она протекает намного легче (параметр ξ_{Cu} с ростом i_D^K уменьшается быстрее), чем в хлоридном (ср. рис. 4 а и 4 б).

Некоторую информацию о причинах этого различия можно получить из сравнения циклических вольтамперограмм, полученных на α - и β -фазах в

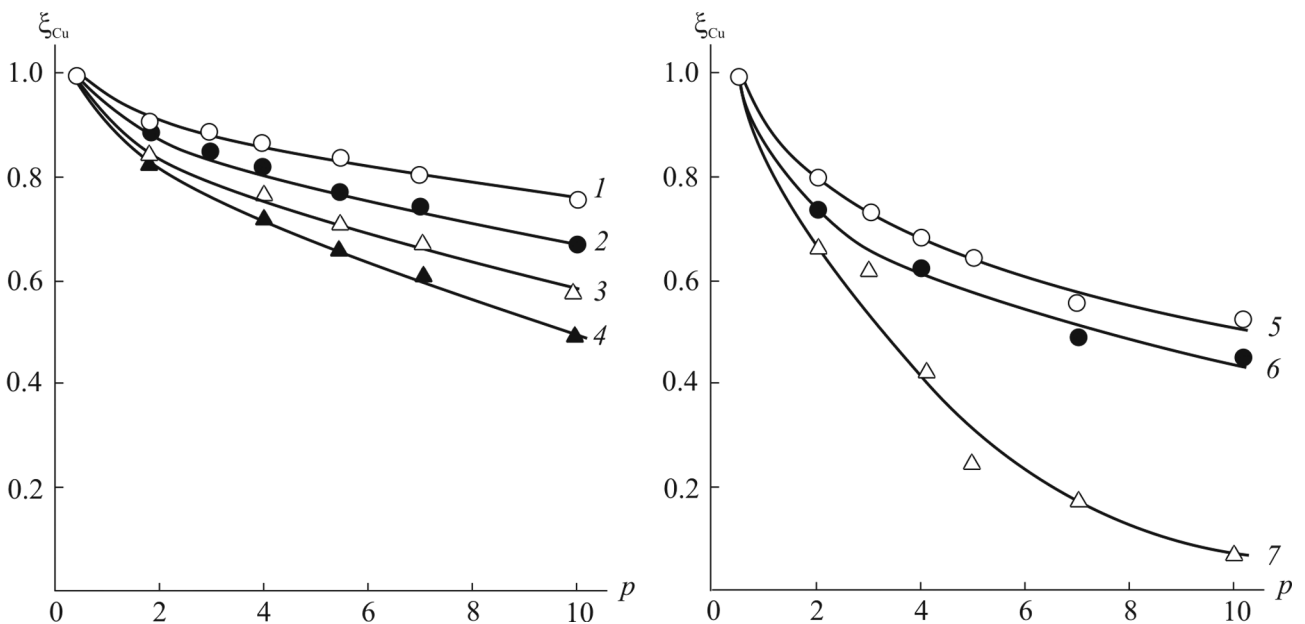


Рис. 5. Зависимость ξ_{Cu} от номера периода колебания тока в растворе 0.5M Na₂SO₄ + 0.005M H₂SO₄ на диске из меди (1, 3), α -Cu20Zn (2, 4) и β -Cu44Zn (5—7) при $i_D^K = 1.0$ мА/см² и $i_D^K = 2.5$ мА/см² (1, 2, 6); 0 (5); 15 мА/см² (3, 4, 7); вращение — 4 об/с

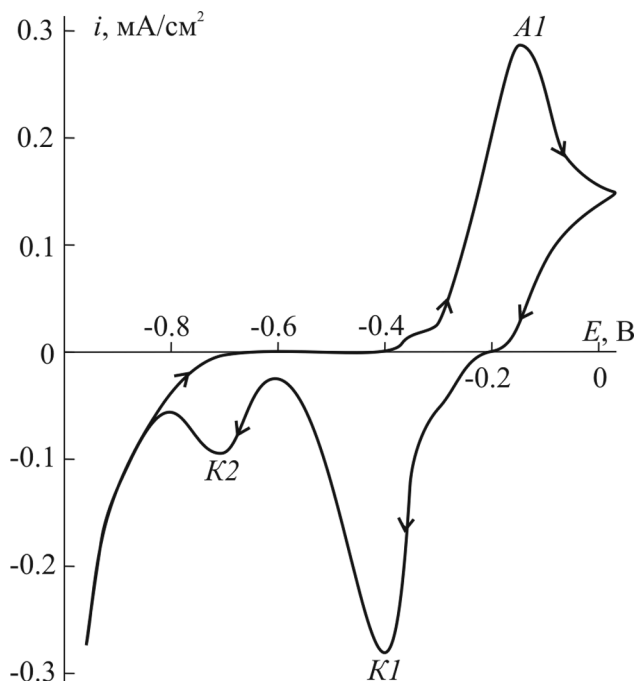


Рис. 6. Циклическая потенциодинамическая (± 2 мВ/с) вольтамперограмма стационарного α -Cu20Zn-электрода в размешиваемом растворе 0.5M Na₂SO₄ + 0.01M NaOH. Начальный потенциал -0.50 В

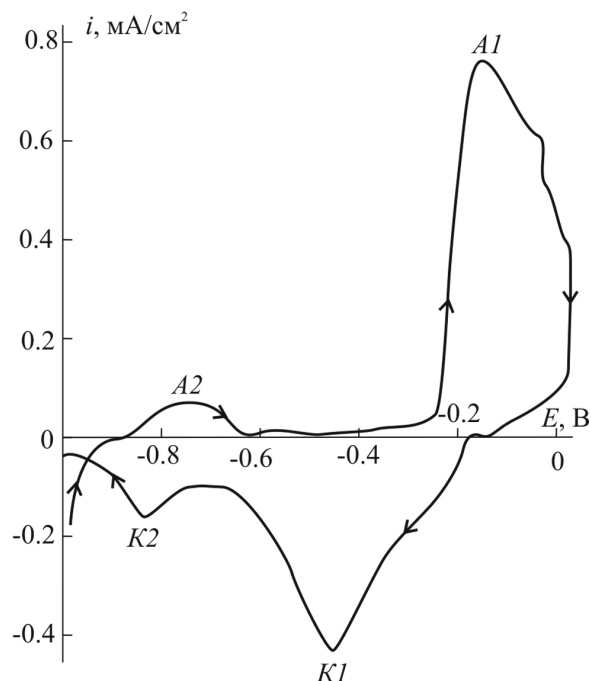
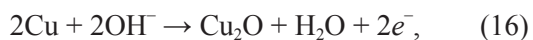


Рис. 7. Циклическая потенциодинамическая (± 2 мВ/с) вольтамперограмма стационарного β -Cu44Zn-электрода в размешиваемом растворе 0.5M Na₂SO₄ + 0.01M NaOH. Начальный потенциал -0.50 В

хлоридных и сульфатных растворах с небольшой добавкой щелочи. Полагали, что состав щелочного раствора приближается к составу приэлектродной среды, которая возникает к концу катодного импульса тока [17].

Анодная ветвь циклограммы для α -Cu20Zn содержит один пик A1 при $E = -0.15$ В (рис. 6). На катодной ветви — два пика, K1 и K2, сильно различающихся по потенциалам: при -0.40 и -0.72 В соответственно. Пик A1, предположительно, отвечает образованию двух малорастворимых продуктов анодного окисления:

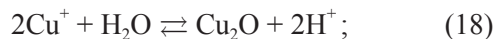


Соединения Cu₂O и Zn(OH)₂ восстанавливаются при потенциалах пиков K1 и K2.

Вольтамперограмма для β -Cu44Zn имеет пик A1 ($E = -0.15$ В), который почти втрое выше, чем в предыдущем случае (рис. 7). При сканировании потенциала в отрицательную сторону также возникают два катодных пика — K1 и K2, связанные с протеканием реакций (16) и (17) в противоположном направлении. Второй анодный пик A2, невыразительный, размытый, судя по потенциалу (около -0.73 В), должен соответствовать окислению

цинка, образовавшемуся на пике K2. Вольтамперограмма β -Cu44Zn-электрода в растворе 1M NaCl + 0.01M NaOH описана в [17]. Главное ее отличие состоит в более четко выраженном пике A2, высота которого достигает 0.18—0.20 мА/см².

Потребление гидроксидных ионов в процессах окисления цинкового компонента позволяет считать, что при определенном режиме знакопеременной поляризации возможно исключение OH⁻ из сферы взаимосвязи парциальных электродных реакций. На рис. 8 показана зависимость концентрации ионов Cu⁺, Cu²⁺ и Zn²⁺ от pH среды, содержащей «индифферентные» анионы. Линии 1—3 соответствуют гетерогенным равновесиям:



Линия 4 определяет такую же связь для равновесия в хлоридной среде:



При расчете линий 1—4 использовали данные о произведениях растворимости соединений и константе образования комплекса CuCl_n⁽ⁿ⁻¹⁾⁻ (при n = 3) [24, 25].

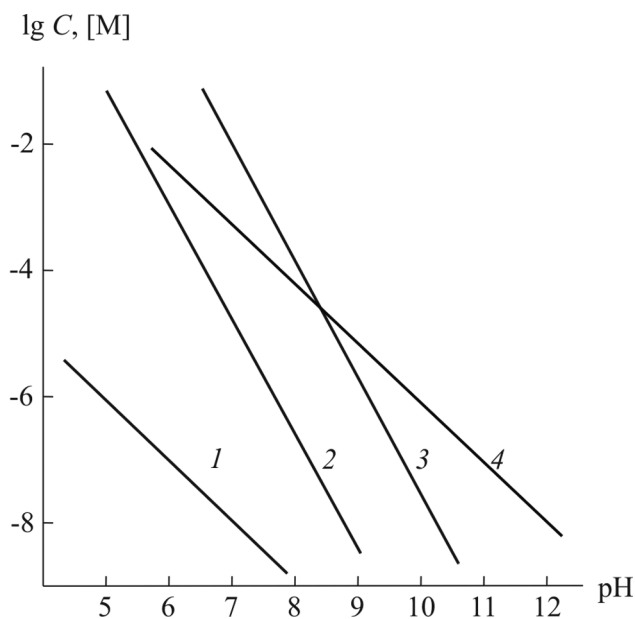


Рис. 8. Зависимость концентраций ионов Cu^+ (1), Cu^{2+} (2), Zn^{2+} (3) и $\text{CuCl}_n^{(n-1)-}$ (4) в гетерогенных равновесиях (18) — (21) при 25 °С. Равновесие (21) рассчитано при активности ионов Cl^- , равной единице

Из рисунка следует, что в сульфатных растворах, где устойчивых координационных соединений SO_4^{2-} с ионами Cu^+ , Cu^{2+} , Zn^{2+} нет, образование $\text{Zn}(\text{OH})_2$ требует более высоких pH, чем образование Cu_2O и $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Поэтому в растворах с анионами, приближающимися по своим свойствам к «индифферентным», влияние продуктов катодного восстановления H_2O на анодное окисление особенно велико (см. рис. 4 б).

В хлоридных растворах основная часть ионов Cu^+ связана в $\text{CuCl}_n^{(n-1)-}$, и pH образования Cu_2O по уравнению (21) значительно выше (линия 4), чем по (18). Так, судя по рис. 8, преобладающей гидроксидной формой при $\text{pH} > 8.5$ становится $\text{Zn}(\text{OH})_2$. Можно сказать, что образующиеся в анодный полупериод ионы Zn^{2+} выполняют роль буфера, ограничивающего рост pH_s . Ограничение pH_s означает одновременное ограничение концентрации OH_{ads}^- , создаваемой в катодном полупериоде. Результат «буферного действия» ионов цинка состоит в относительно вялой зависимости ξ_{Cu} от i_D^K (см. рис. 4 а).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Различная склонность фаз α - Cu_{20}Zn и β - Cu_{44}Zn к селективному анодному растворению сохраняется и при знакопеременной поляризации. Если исключить осаждение ионов $\text{CuCl}_n^{(n-1)-}$ или Cu^{2+} в катодный полупериод, α -фаза будет растворяться

равномерно, а β -фаза — селективно. Это относится и к хлоридному, и к сульфатному растворам.

Влияние катодного процесса на последующее анодное окисление Cu^0 , α - Cu_{20}Zn и β - Cu_{44}Zn осуществляется при участии ионов OH^- , созданных катодным восстановлением молекул H_2O . Адсорбируясь на поверхности электрода и накапливаясь в приэлектродной зоне раствора, эти ионы способствуют образованию нерастворимых соединений: $(\text{CuOH})_{\text{ads}}$, Cu_2O , $\text{Zn}(\text{OH})_2$ и др. Таким путем катодные реакции изменяют природу анодных реакций, вызывая замену анионного механизма растворения гидроксидным.

Цинковый компонент α - и β -фазы может проявлять «буферное действие», ограничивающее рост pH_s в течение анодного полупериода. В таком случае влияние продуктов катодного полупериода на последующее анодное окисление оказывается менее эффективным. Это действие хорошо заметно в концентрированном хлоридном растворе. В сульфатных средах роль неблагородного компонента не столь велика, и связь парциальных электродных процессов проявляется более четко, чем в хлоридных растворах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pickering H. W., Wagner C. // J. Electrochem. Soc. 1967. V. 114. № 7. P. 698—706.
2. Маршаков И. К., Богданов В. П. // Журн. физ. химии. 1964. Т. 38. № 8. С. 1909—1914.
3. Awad S. A., Kamel Kh. M., Abdel-Hadiz // J. Electroanal. Soc. 1986. V. 199. № 2. P. 341—350.
4. Могиленко В. Ф., Лошкарев Ю. М. // Электрохимия. 1992. Т. 28. № 1. С. 21—26.
5. Маршаков И. К., Богданов В. П. // Журн. физ. химии. 1963. Т. 37. № 2. С. 2767—2769.
6. Маршаков И. К., Богданов В. П., Алейкина С. М. // Журн. физ. химии. 1964. Т. 38. № 7. С. 1764—1769.
7. Feller H. G. // Z. Metallkunde. 1967. Bd. 58. № 2. S. 875—885.
8. Feller H. G. // Corrosion Sci. 1968. V. 8. № 2. P. 259—269.
9. Маршаков И. К., Большев В. С., Потапова О. П. // Защита металлов. 1973. Т. 9. № 1. С. 3—9.
10. Маршаков И. К., Вязовикина Н. В. // Защита металлов. 1978. Т. 14. № 4. С. 410—415.
11. Вязовикина Н. В., Маршаков И. К., Тутукина Н. М. // Электрохимия. 1981. Т. 17. № 6. С. 838—842.
12. Маршаков И. К. // Защита металлов. 2002. Т. 38. № 2. С. 139—145.
13. Маршаков И. К., Вязовикина Н. В., Деревенских Л. В. // Защита металлов. 1979. Т. 15. № 3. С. 337—340.
14. Pickering H. W. // J. Electrochem. Soc. 1970. V. 117. № 1. P. 8—13.

15. Алтухов В. К., Моргунова Т. А. // Защита металлов. 1981. Т. 17. № 5. С. 557—560.
16. Казанцев А. А., Кузнецов В. А. // Электрохимия. 1983. Т. 19. № 1. С. 92—95.
17. Маршаков И. К., Куксина О. Ю., Кондрашин В. Ю. // Защита металлов. 2007. Т. 43. № 1. С. 128—134; Т. 43, № 4. С. 360—366.
18. Кондрашин В. Ю. // Вестник ВГУ. Серия: Химия, биология, фармация. 2011. № 1. С. 37—43.
19. Зарцын И. Д., Введенский А. В., Маршаков И. К. // Защита металлов. 1991. Т. 27. № 1. С. 3—12.
20. Кондрашин В. Ю. // Защита металлов. 2004. Т. 40. № 4. С. 414—420.
21. Кондрашин В. Ю. // Защита металлов. 1990. Т. 26. № 3. С. 355—360.
22. Маричев В. А. // Электрохимия. 1997. Т. 33. № 9. С. 115—119.
23. Маричев В. А. // Электрохимия. 1999. Т. 35. № 4. С. 466—473.
24. Справочник химика: в 5 т. — Т. 3: Химическое равновесие и кинетика. Свойства растворов. Электродные процессы / под ред. Б.П. Никольского. М.-Л.: Химия, 1964. 1006 с.
25. Зинченко А. В. и др. Новый справочник химика и технолога: в 7 т. — Т. 3: Химическое равновесие. Свойства растворов. СПб.: Профессионал, 2004. 998 с.

Кондрашин Владимир Юрьевич — к.х.н., доцент кафедры физической химии, Воронежский государственный университет; тел.: (473) 2492995, e-mail: volchovlad@yandex.ru

Kondrashin Vladimir Yu. — PhD (Chem.), docent of Physical Chemistry chair, Voronezh State University; tel.: (473) 2492995, e-mail: volchovlad@yandex.ru