

АНОДНОЕ РАСТВОРЕНИЕ МЕДИ В ЩЕЛОЧНЫХ СРЕДАХ II. СУЛЬФАТНО-ЩЕЛОЧНЫЕ РАСТВОРЫ

© 2006 И.К. Маршаков, Л.Е. Волкова, Н.М. Тутукина

Воронежский государственный университет

Поступила в редакцию 20.09.05

Рассмотрено анодное поведение меди в щелочных растворах, содержащих сульфат-ионы от 0,01 до 0,75М. Введение сульфат-ионов облегчает анодное растворение меди как в активном, так и в пассивном состояниях. Этот эффект в активных состояниях объяснен конкурирующей адсорбцией гидроксид- и сульфат-ионов, что приводит к образованию адсорбционных комплексов, содержащих в координационном пространстве OH^- и SO_4^{4-} и поэтому обладающих повышенной способностью к растворению. В слабощелочных средах введение сульфат-ионов нарушает пассивное состояние и вызывает локальную анодно-анионную активацию, которая в последующем вызывает питтинговое разрушение электрода.

ВВЕДЕНИЕ

При изучении влияния адсорбции анионов на анодное поведение металлов обычно используют водные растворы с добавками ионов галогенидов или сульфат-ионов, при этом считается, что эти анионы практически полностью десорбируют гидроксид-ионы. И только в отсутствии поверхностно-активных веществ, как полагали, происходит адсорбция гидроксид-ионов или воды [1]. Поэтому исследования по влиянию гидроксид-ионов на анодное растворение металлов проводятся только в чисто-щелочных средах [2-5]. Тем не менее, нет оснований считать, что влияние адсорбции гидроксид-ионов будет полностью подавлено присутствием ионов галогенидов или сульфат-ионов и особенно в щелочных средах. Вероятно, следует ожидать конкурентную адсорбцию всех присутствующих в растворе анионов, причем соотношение скоростей их адсорбции должно зависеть от значений электродного потенциала.

Для исследования влияния конкурентной адсорбции на анодное растворение меди были выбраны сульфатно-щелочные растворы. Сульфат-ионы весьма сильно ускоряют анодное растворение металлов. В частности, скорость растворения стали X13 в кислом растворе сульфатов больше чем в растворе хлоридов при одном и том же потенциале и одинаковой активности SO_4^{4-} и Cl^- [1]. Характер влияния сульфатов зависит от значений электродного потенциала. Например, анодное

растворение никеля в сульфатной среде с увеличением ее концентрации при потенциалах 0,15÷0,20 В тормозится, а при потенциалах 0,25÷0,35 В – ускоряется [6]. Следует ожидать что, при анодном растворении меди в сульфатно-щелочных средах, будет иметь место конкурирующая адсорбция OH^- и SO_4^{4-} -ионов, поэтому изучение закономерностей анодного поведения меди в данных условиях, бесспорно, представляет научный интерес. Методика исследований описана в [7].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В растворах с высоким значением pH, казалось бы, вся поверхность металлического электрода должна быть покрыта адсорбированными гидроксид-ионами, и поэтому сульфат-ионы не будут влиять на анодное растворение. Но оказалось, что даже в присутствии 0,5М NaOH сульфат-ионы заметно ускоряют анодное растворение меди, как в активном, так и в пассивном состояниях (рис.1). На первом участке активного состояния (-0,22 В) анодный ток в присутствии сульфат-ионов увеличивается с 35 до 111 мкА/см². На втором участке активного растворения (0,00 В) он возрастает с 289 до 744 мкА/см². В пассивных состояниях анодный ток тоже увеличивается: в первом случае на 23 мкА/см², а во втором – на 15 мкА/см². При переходе к растворам с меньшей концентрацией влияние сульфат-ионов становится менее

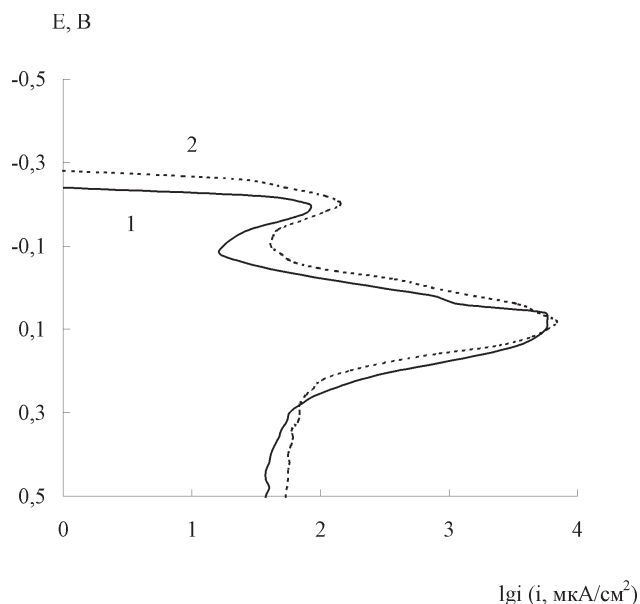


Рис. 1. Потенциодинамические поляризационные кривые (0,2 В/мин) стационарного медного электрода в естественно аэрированных 0,5М NaOH, pH 12,83, (1) и 0,5М NaOH+0,5МNa₂SO₄, pH 12,81, (2)

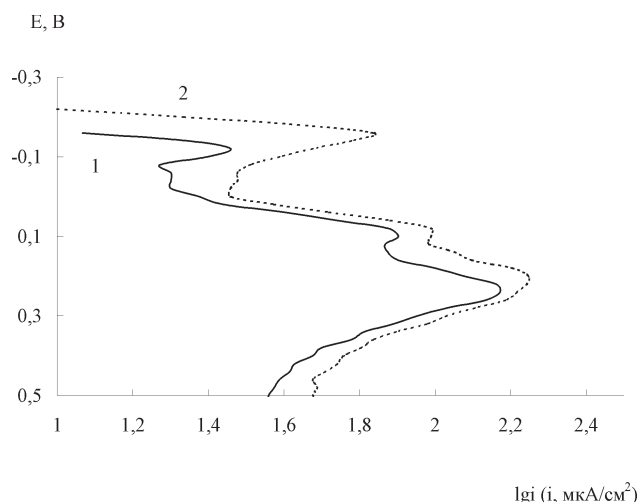


Рис. 2. Потенциодинамические поляризационные кривые (0,2 В/мин) стационарного медного электрода в естественно аэрированных 0,1М NaOH pH, 12,2 (1) и 0,1М NaOH+0,5МNa₂SO₄, pH 12,15 (2)

выраженным. Так, в 0,1М NaOH (рис.2) на первом участке активного растворения увеличение анодного тока составляет 35 мкА/см², а на втором – всего 10 мкА/см². В пассивной области различия токов не велики: 10 и 12 мкА/см². Влияние сульфат-ионов на анодное растворение меди в растворе, содержащем 0,01М NaOH (pH 11,27) также незначительно. Растворение в первой активной области в присутствии 0,5 Na₂SO₄ возрастает на 45, а во второй на 17 мкА/

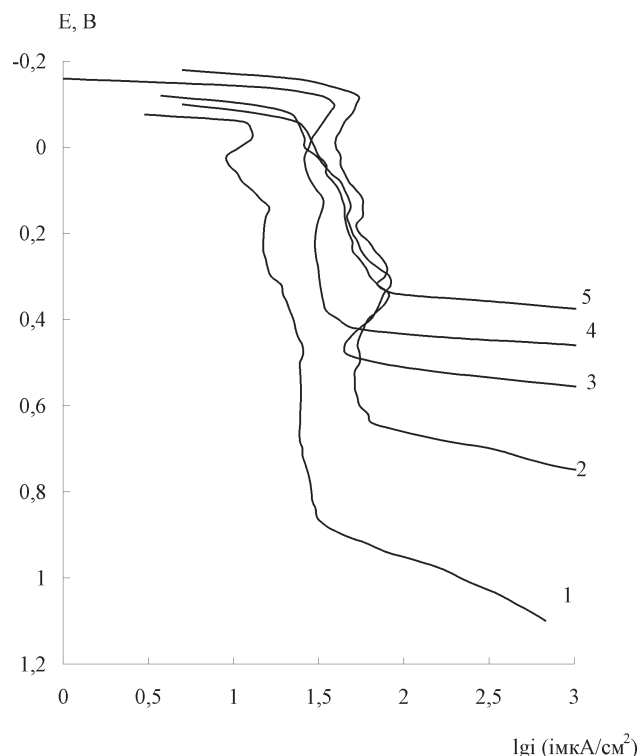


Рис. 3. Потенциодинамические поляризационные кривые (0,2 В/мин) стационарного медного электрода в естественно аэрированных 0,01М NaOH+ХМ Na₂SO₄ (pH 11,27), где Х= 0 (1); 0,05 (2); 0,25 (3); 0,5 (4); 0,75М (5)

см². В пассивном состоянии присутствие сульфат-ионов приводит к увеличению анодного тока, а, при определенных потенциалах, локальную депассивацию (активацию) с появлением на поверхности электрода питтингов. Как и следовало ожидать, потенциал активации с увеличением концентрации сульфат-ионов смещается в отрицательную сторону (рис. 3).

О характере продуктов анодного растворения меди в сульфатно-щелочных средах можно судить по результатам потенциаламперометрических исследований. На рис. 4 представлены циклические вольтамперометрические кривые для медного электрода в чисто-щелочном и сульфатно-щелочном растворах. Они практически идентичны, только анодные и катодные токи для сульфатно-щелочной среды больше, но потенциалы максимумов токов практически совпадают. Это говорит о том, что в обоих случаях образуются одни и те же нерастворимые продукты анодного процесса. Но в присутствии сульфат-ионов их больше, так как на их катодное восстановление затрачивается большее количество электричества.

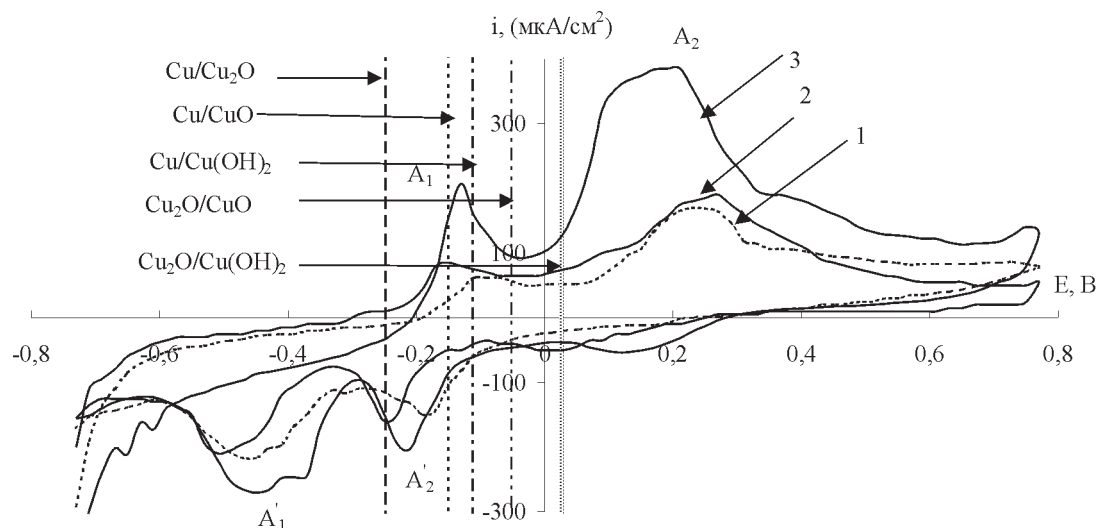


Рис. 4. Циклические вольтамперограммы (0,2 В/мин) стационарного (1, 2) и вращающегося (3) медного электрода в деаэрированных растворах 0,1М NaOH (1) и 0,1М NaOH+0,5М Na₂SO₄ (1, 2). Вертикальными линиями обозначены равновесные потенциалы меди рН 12,2

Вращение электрода так же, как и в чисто-щелочных растворах [7], смещает эти кривые в сторону больших токов, что указывает на диффузионный контроль анодного растворения меди. Однако зависимости анодного тока от корня квадратного из скорости вращения электрода не экстраполируется в начало координат (рис. 5). Следовательно, контроль анодного растворения меди в сульфатно-щелочных средах, как и в чисто-щелочных, является смешанным.

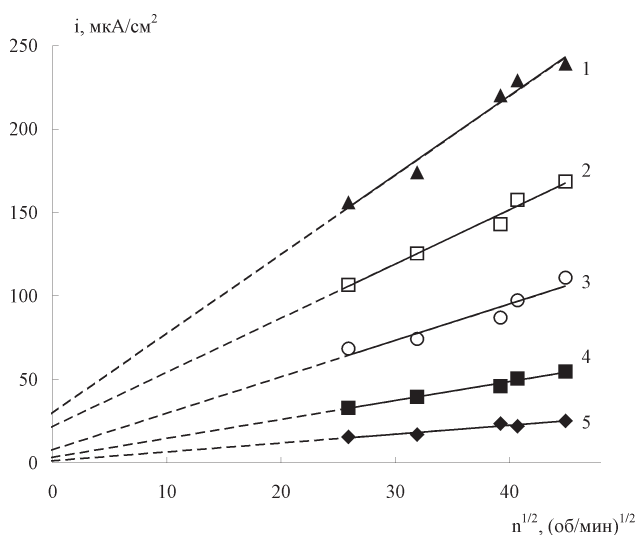


Рис. 5. Зависимость анодного тока от частоты вращения медного электрода в деаэрированном 0,1М NaOH + 0,5 М Na₂SO₄ при потенциалах 0,08 (1); 0,06 (2); 0,05 (3); 0,035 (4); 0,025 (5)

При деаэрации сульфатно-щелочных растворов анодная кривая смещается в сторону больших токов (рис. 6). Это говорит о том, что кислород выступает только в качестве деполяризатора, а образующиеся при его восстановлении OH⁻ практически не изменяют активность адсорбированных гидроксид-ионов.

При обсуждении результатов эксперимента необходимо учитывать, что сульфат-ионы по сравне-

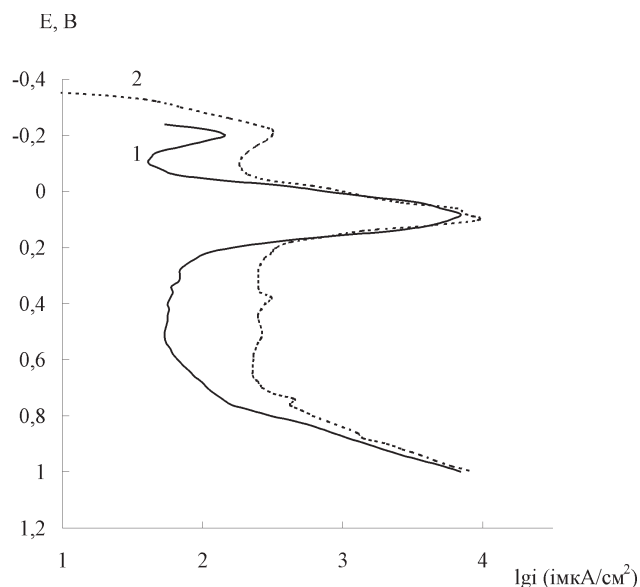


Рис. 6. Потенциодинамические поляризационные кривые (0,2 В/мин) стационарного медного электрода в естественно аэрированном (1) и деаэрированном (2) растворе 0,5М NaOH+0,5М Na₂SO₄, рН 12,15

нию с гидроксид-ионами, в большинстве случаев обладают большей адсорбционной способностью и могут либо частично вытеснять гидроксид-ионы из адсорбционных комплексов, либо полностью их разрушать. Так как анодное растворение меди в активных состояниях возрастает в присутствии сульфат-ионов, то это означает, что возникающие при этом адсорбционные комплексы должны иметь большую способность к гидратации и растворению. Можно предположить, что сульфат-ионы входят во внутреннюю координационную сферу адсорбционного комплекса, который возникает в чисто-щелочных растворах. Эти комплексы можно записать следующим образом: $[\text{Cu}(\text{OH})(\text{SO}_4)]^{\text{адс}}$. Тогда первая стадия растворения меди при потенциалах первого участка активного состояния может быть представлена в виде:

$$\text{Cu} + \text{OH}^{\text{адс}} + \text{SO}_4^{2-} \leftrightarrow [\text{Cu}(\text{OH})(\text{SO}_4)]^{\text{адс}} + e^- \quad (1)$$

Образовавшиеся адсорбционные комплексы с участием сульфат-ионов гидратируются, переходят в раствор и распадаются:

$$[\text{Cu}(\text{OH})(\text{SO}_4)]^{\text{адс}} + \text{aq} = [\text{Cu}(\text{OH})(\text{SO}_4) \cdot \text{aq}]^{\text{с}} \quad (2)$$

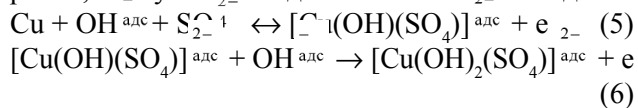
$$[\text{Cu}(\text{OH})(\text{SO}_4) \cdot \text{aq}]^{\text{с}} \leftrightarrow [\text{Cu}^{2+} \cdot \text{aq}]_{\text{с}} + \text{OH}^- + \text{SO}_4^{2-} \quad (3)$$

Затем ионы меди из приэлектродного слоя S диффундируют в объем раствора:



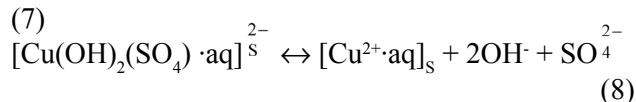
Эта стадия частично контролирует анодное растворение меди при потенциалах первого участка активного растворения, а стадия (1) составляет остальную часть контроля.

На втором участке активного растворения все вновь повторяется, только с тем отличием, что анодное растворение меди двухстадийное и образуются поверхностные комплексы, в которых степень окисления меди +2; они содержат, опять-таки, как гидроксид-, так и сульфат-ионы. Запишем эти комплексы в виде формул: $[\text{Cu}(\text{OH})(\text{SO}_4)]^{\text{адс}}$ и $[\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{SO}_4)]^{\text{адс}}$. Далее идут аналогичные превращения, как и на первом участке активного растворения, но с учетом стадийного окисления меди:



Контролирующей стадией, как обычно [1], является стадия (6) – отрыв второго электрона.

В последующем образовавшиеся комплексы в стадии (6) гидратируются, переходят в раствор и распадаются:

$$[\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{SO}_4)]^{\text{адс}} + \text{aq} \leftrightarrow [\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{SO}_4) \cdot \text{aq}]^{\text{с}} \quad (7)$$


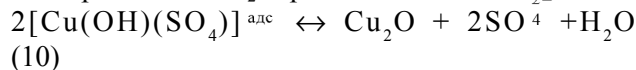
Ионы меди из приэлектродного слоя диффундируют в объем раствора:



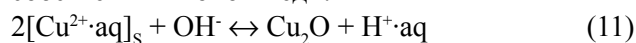
И эта стадия определяет диффузионную долю смешанного контроля анодного растворения второго участка активного растворения меди. Стадия (6) определяет кинетическую часть контроля анодного процесса.

Возможно также взаимодействие комплексов: $[\text{Cu}(\text{OH})(\text{SO}_4)]^{\text{адс}}$ и $[\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{SO}_4)]^{\text{адс}}$ с гидроксид-ионами, и образование соответствующих растворимых купритов и купратов.

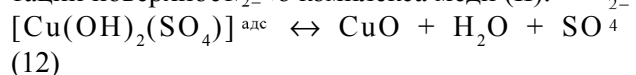
Наряду с образованием растворимых продуктов окисления меди на поверхности электрода возникают осадки оксидов меди. Об этом свидетельствуют циклические вольтамперограммы (рис. 4). В районе максимума тока A_1 возникает Cu_2O по реакции дегидратации адсорбированного комплекса:



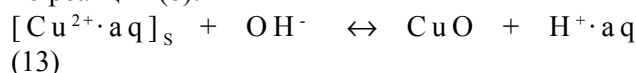
Возникает Cu_2O также в результате гидролиза собственных ионов меди:



В районе же максимума тока A_2 циклограммы (рис. 4) образуется CuO также по реакции дегидратации поверхностного комплекса меди (II):



Оксид меди (II) также появляется в результате гидролиза собственных ионов меди, появившихся по реакции (8):



При размешивании раствора или использовании вращающегося электрода диффузионный отвод собственных ионов меди из приэлектродного слоя по стадиям (4) и (9) облегчается, поэтому пересыщение приэлектродного слоя раствора, необходимое для образования Cu_2O и CuO соответственно по реакциям (11) и (13), достигается при значительно больших значениях анодного тока. Поэтому токи пассивации в первом и во втором пиках увеличиваются в 4 и 2 раза соответственно.

При дальнейшей анодной поляризации в области активного растворения из-за сдвига потенциала усиливается взаимодействие кислорода гидроксид-ионов, входящих в адсорбционные комплексы

[1,2]. Это приводит к анодной пассивации после максимумов токов A_1 и A_2 . Представим стадии, приводящие к пассивности следующим образом:

$$[\text{Cu}(\text{OH})(\text{SO}_4)]_{\text{адс}} \leftrightarrow [\text{Cu}(\text{OH})(\text{SO}_4)]_{\text{адс}} \quad (12^{\text{а}})$$

$$[\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{SO}_4)]_{\text{адс}} \leftrightarrow [\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{SO}_4)]_{\text{адс}} \quad (15)$$

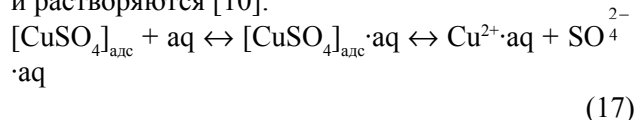
Увеличение анодных токов в присутствии сульфат-ионов, а также при облегчении диффузионного отвода продуктов окисления меди из приэлектродного слоя приводит к возрастанию количества оксидов на поверхности электрода. Об этом свидетельствуют большие катодные максимумы A^1 , A^2 на циклограмме (рис. 4).

Увеличение анодного тока в пассивных состояниях объяснить на основе имеющихся экспериментальных данных сложно, однако можно высказать некоторые соображения, исходя из общих представлений о строении пассивирующих слоев [8]. Наряду с образованием адсорбционных барьерных слоев, обуславливающих пассивацию, как уже отмечалось, возникают фазовые оксидные слои. При их утолщении появляются внутренние напряжения, приводящие к растрескиванию этих слоев и образованию пор и трещин. Толщина внешнего менее сплошного фазового оксида может быть весьма большой. В некоторых случаях до десятых миллиметра. Но основная роль при торможении анодного процесса в пассивном состоянии принадлежит адсорбционному слою. С внешней стороны фазовый слой оксида подвергается химическому воздействию раствора электролита. В стационарных условиях скорость химического растворения оксида становится равной скорости анодного растворения металла. В присутствии сульфат-ионов в щелочном растворе скорость анодного окисления, как было установлено, несколько увеличивается и это должно привести к увеличению толщины фазового оксидного слоя, что с неизбежностью ведет к более сильным напряжениям и большему растрескиванию. Это и обуславливает увеличение скорости растворения металла в пассивном состоянии. Нужно также учитывать, что в присутствии сульфат-ионов изменяются условия образования фазы Cu_2O и CuO . Скорее всего, они образуются более мелкокристаллическими, а, следовательно, более растворимыми, что также увеличивает ток в пассивном состоянии. Следует заметить, что ток в пассивном состоянии с уменьшением концентрации щелочи уменьшается, а влияние сульфат-ионов становится более заметным (рис. 1, 2).

При определенных концентрациях NaOH добавка сульфат-ионов вызывает локальную депассивацию, такую же как в гидрокарбонатных и боратных растворах [9]. Так как поверхность в пассивном состоянии практически полностью закрыта слоем фазовых оксидов Cu_2O и CuO , то анодное растворение идет только на дне пор осадка или его трещин, заполненных раствором. Анодная пассивация меди при потенциалах положительнее 0,2 В, как полагалось ранее, обусловлено образованием согласно уравнению (15) труднорастворимого адсорбционного комплекса $[\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{SO}_4)]_{\text{адс}}$. Анодно-анионная активация меди (рис. 3) происходит при таких потенциалах, когда взаимодействие аниона SO_4^{2-} с медью становится столь сильным, что образованный пассивирующий комплекс по реакции (15) разрушается и возникает новый адсорбционный комплекс без участия гидроксид-ионов или с минимальным их присутствием:



Возникшие комплексы хорошо гидратируются и растворяются [10]:



В последующем в порах и трещинах происходит изменение состава раствора, что и обуславливает образование питтингов [11].

Увеличение концентрации сульфат-ионов в растворе приводит к возрастанию их концентрации в адсорбированном состоянии на медном электроде. Поэтому его депассивация происходит при менее положительных потенциалах (рис. 3). Наоборот, повышение щелочности раствора стабилизирует пассивирующие адсорбционные комплексы и предупреждает депассивацию. В растворах, где концентрация NaOH выше 0,01М, депассивация меди и образование на ее поверхности питтингов не наблюдается при концентрации сульфат-ионов равной или ниже 0,75М.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Введение в щелочные растворы сульфат-ионов увеличивает скорость растворения медного электрода как в активных, так и в пассивных состояниях. Ускорение активного анодного растворения меди обусловлено образованием адсорбционных соединений типа $[\text{Cu}(\text{OH})(\text{SO}_4)]_{\text{адс}}$ на первом участке активного растворения и соединений типа $[\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{SO}_4)]_{\text{адс}}$ в результате конкурирую-

щей адсорбции сульфат- и гидроксид-ионов. Эти соединения обладают повышенной способностью к гидратации и растворению по сравнению с адсорбционными соединениями, образующимися в чисто-щелочных растворах.

Наступлению анодной пассивности меди в сульфатно-щелочных растворах способствует образование оксидных слоев: Cu_2O и CuO , которые экранируют большую часть электрохимически активной поверхности электрода, из-за чего возрастает плотность анодного тока и увеличивается анодный потенциал, что, в свою очередь, приводит к большему взаимодействию поверхностных соединений с электродом и обуславливает наступление пассивного состояния.

При невысоких концентрациях щелочи (0,01M и ниже) и определенных анодных потенциалов адсорбция сульфат-ионов поверхностью медного электрода приводит к столь значительной концентрации адсорбированных сульфат-ионов, что в результате их взаимодействия с пассивирующими адсорбционными комплексами типа: $[\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{SO}_4)]_{\text{адс}}$ происходит полное или почти полное вытеснение гидроксид-ионов и образование комплексов типа $[\text{CuSO}_4]_{\text{адс}}$, которые обладают повышенной способностью к гидратации и растворимости. Электрод при этом локально депассивируется (активируется), что в последующем вызывает возникновение питтингов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Скорчеллетти В.В.* Теоретические основы коррозии металлов. Л. Химия. 1973. 263 с.
2. *Кабанов Б.Н.* Электрохимия металлов и адсорбция. М. Наука. 1966. 222 с.
3. *Strehblow H.-H., Maurice V., Marcus P.* // *Electrochemical Acta*. 2001. V. 46. P. 3755-3766.
4. *Abd el Haleem S.M., Bard G. Ateya* // *Electroanal. Chem*. 1981. V. 117. P. 309-319.
5. *Gennero de Chialvo M. R., Marchiano S.L., Arvia A.J.* // *J. of Applied Electrochemistry*. 1984. V. 14. № 2. P. 165-175.
6. *Маршаков И. К., Зотова Е.Е., Протасова И.В.* // *Защита металлов*. 2004. Т. 40. № 2. С. 117-122.
7. *Маршаков И.К., Волкова Л.Е., Тутукина Н.М.* // *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2005. Т. 7. № 4. С. 417-423.
8. *Томашов Н.Д., Чернов Г.П.* Теория коррозии и коррозионностойкие конструкционные сплавы. М. Металлургия. 1993. 416 с.
9. *Ушакова Е.Ю., Тутукина Н.М., Маршаков И.К.* // *Защита металлов*. 1991. Т. 27. № 6. С. 934-936.
10. *Rice-Jackson J.M., Horanyi G., Wieckoski A.* // *Electrochemical Acta*. 1991. V. 36. № 5-6. P. 753-757.
11. *Ушакова Е.Ю., Тутукина Н.М., Маршаков И.К.* // *Защита металлов*. 1991. Т. 27. № 6. С. 940-944.