

КИНЕТИКА РАСТВОРЕНИЯ МЕДИ ПРИ КАТОДНОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ В КИСЛЫХ СРЕДАХ

© 2007 И.К. Маршаков, Л.Е. Волкова, Н.М. Тутукина

Воронежский государственный университет

Поступила в редакцию 10.02.07

Окисление меди при катодной поляризации в кислых растворах осложнено последующим восстановлением продуктов окисления катода, поэтому разработана методика определения скорости окисления меди с использованием вращающегося электрода и специальных добавок в рабочий раствор. Изучено влияние потенциала электрода, концентрации растворенного кислорода и частоты вращения электрода на скорость растворения катода в 1М HCl. Показано, что кинетика растворения меди при катодной поляризации меди является смешанной. Диффузионная доля контроля этого общего электродного процесса связана с восстановлением кислорода и продуктов окисления катода, а кинетическая доля – с взаимодействием материала катода с адсорбированными гидроксид-ионами, образовавшимися при восстановлении кислорода.

ВВЕДЕНИЕ

Окисление металлов при катодной поляризации оказывается значительно больше, чем скорость, полученная экстраполяцией анодной кривой до налагаемых катодных потенциалов. В случае железа никеля и хрома это явление обычно объясняют химическим взаимодействием металла с кислотой [1, 2]. Для меди и серебра такое объяснение не правомочно, так как химическое взаимодействие этих металлов с неокисляющими кислотами даже без катодной поляризации термодинамически невозможно. Их растворение наблюдается только при наличии катодных реакций восстановления окислителей и особенно кислородсодержащих [3-9].

Определение скорости окисления меди при катодной поляризации осложняется тем, что продукты окисления катода имеют низкое перенапряжение при катодном восстановлении. Скорость их восстановления по мере накопления в растворе возрастает, поэтому в определенный момент она становится равной скорости окисления металла, а затем даже превышает ее. В результате количество окисленного металла в растворе вначале возрастает, достигает максимума и затем уменьшается. Расчет скорости окисления металла по количеству окисленного металла в растворе дает величины, имеющие положительные или отрицательные значения, в зависимости от времени катодной поляризации.

Таким образом, окисление меди при катодной поляризации представляет сложный процесс, состоящий непосредственно из окисления металла, которое оказывается возможным при катодном восстановлении окислителя (кислорода, пероксида водорода и т.д.) и восстановления продуктов окисления металла. Установить влияние самой реакции окисления на общую кинетику растворения металла в условиях диффузионных ограничений остальных реакций достаточно сложно. Видимо, это можно сделать, изменяя термодинамическую активность самого металла, вступающего в реакцию окисления. Такая возможность представляется, если вместо чистого металла использовать твердый раствор или интерметаллид данного металла с более электроотрицательным металлом. Например, вместо медного электрода можно использовать предварительно обесцинкованные блатунни. Цинк селективно растворяется, поверхностный слой латуни обогащается медью и сверхравновесными вакансиями [10-14]. Наличие вакансий приводит к повышению активности медной компоненты в этом поверхностном слое, поэтому при использовании в качестве катода такой латуни можно ожидать увеличение скорости окисления медной составляющей сплава при катодной поляризации, если стадия окисления составляет определенную долю контроля общего процесса. В противном случае никакого влияния не будет наблюдаться.

МЕТОДИКА

Электроды изготавливали из меди (примеси не более 0,01%) и латуней δ -Cu3Zn, δ -Cu10Zn, δ -Cu25Zn¹, которые плавил в вакуумированных кварцевых ампулах (10^{-4} мм рт.ст.) в печи сопротивления. Структура сплавов поликристаллическая. Отсутствие иных фазовых включений подтверждено металлографическим анализом.

Стационарные электроды были в виде цилиндров, армированных в отвержденную эпоксидную смолу с площадью рабочей поверхности 0,2-1,5 см². Вращающиеся дисковые электроды (ВДЭ) армированы в тефлон и имели площадь рабочей поверхности 0,72 см², частоту вращения ВДЭ контролировали тахометром ЦАТ-2М.

Подготовка электродов состояла в зачистке поверхности наждачной бумагой, полировании на фильтровальной бумаге или на замше с оксидом магния, обезжиривании этиловым спиртом. После каждой операции электроды промывали бидистиллированной водой и высушивали фильтровальной бумагой. Перед исследованиями на растворение при катодной поляризации медный электрод травил в HNO₃ (30 мас. д. %) 5 секунд и тщательно промывали бидистиллятом, латунные электроды выдерживали при потенциале 0,00 В в течение 30 минут в 1М HCl, что позволяло избирательно растворить цинк и сформировать на поверхности электродов слой, обогащенный медью с повышенной термодинамической активностью.

Рабочий раствор 1М HCl готовили из реактивов марки «х.ч.» на бидистилляте. Растворы были деаэрированными, естественно азрированными, и насыщенными кислородом. Электрохимические измерения осуществляли в термостатированной ячейке с разделенным катодным и анодным пространствами на потенциостате П5827М. Потенциалы даны относительно стандартного водородного электрода.

В связи с тем, что содержание окисленной меди в рабочем растворе при катодной поляризации медного электрода определяется двумя противоположными по направлению процессами (окисление катода и восстановление продуктов окисления) потребовалась специальная методика определения скорости растворения катода по анализу раствора на содержание продуктов окисления меди. На рис. 1 показана зависимость количества меди, перешедшей в объем раствора, от времени катодной поляризации. В начальный момент времени концентра-

¹ цифры указывают содержание цинка в ат. %.

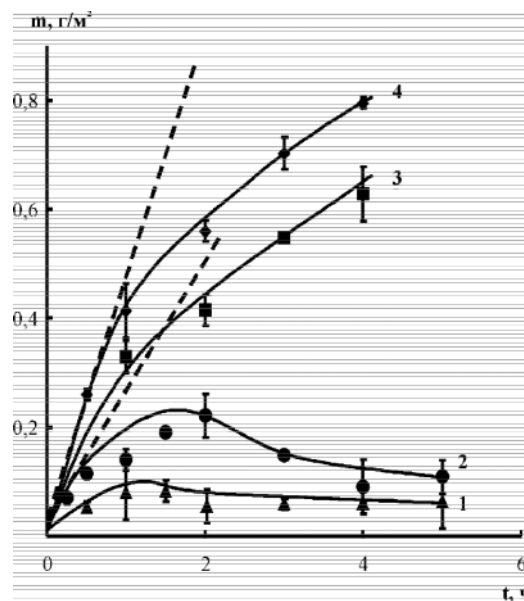


Рис. 1. Масса окисленной меди, перешедшая в раствор при катодной поляризации статичного (1) и вращающегося (2-4) (37 об/с) электрода при -0,30 (1-3) и -0,50 В (4) в насыщенном кислороде 1М HCl. Кривые 3 и 4 получены в случае сорбции окисленной меди на АНКБ-2. ω =50 см. 25 °С.

ция продуктов окисления катодов в растворе невелика, скорость их восстановления незначительна. По мере накопления продуктов окисления в растворе скорость их восстановления увеличивается и в максимуме сравнивается со скоростью окисления. В дальнейшем преобладает процесс восстановления продуктов растворения и общая скорость процесса, рассчитанная по количеству окисленной меди в растворе, становится отрицательной. Частично предотвратить процесс обратного осаждения меди можно используя ВДЭ, так как при этом облегчается отвод продуктов окисления металла в объем раствора (рис. 1, кривая 1), а также сорбцией ионов окисленного металла ионообменной смолой (кривые 3, 4). Максимально приближенную к истинной скорость растворения меди можно рассчитать по тангенсу угла наклона касательной, проведенной к начальному участку n, t -зависимости (пунктирная линия). Следовательно, в случае металлов, продукты окисления которых легко восстанавливаются при катодной поляризации (медь, серебро), определение скорости их растворения весьма проблематично, так как оно маскируется катодным восстановлением окисленного металла, интенсивность которого зависит от времени испытаний и условий диффузионного отвода продуктов растворения металла. В идеаль-

ном случае истинную скорость растворения металла, наиболее приближенную к истинной, можно было бы получить, когда продукты окисления мгновенно выводятся из приэлектродного слоя и каким-то образом связываются, а объем рабочего раствора бесконечно велик. Однако осуществить это приближение весьма проблематично, поэтому поступили иначе. Анализ рабочего раствора на продукты окисления катода проводили после поляризации в течении 30 минут, когда процесс катодного восстановления продуктов окисления металла протекает с минимальной скоростью, а соотношение объема раствора и площади электрода брали строго фиксированным и указывали его в подписках, обозначая через {.

Концентрацию продуктов окисления меди в объеме рабочего раствора снижали за счет их сорбции на ионообменнике АНКБ-2, находящимся в самой электрохимической ячейке [3]. Медь определяли с диэтилдитиокарбонатом натрия на фотоколориметре КФ-77 [15].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для установления величин катодных потенциалов, при которых наблюдается растворение медного электрода, были изучены скорости растворения медного катода при различных потенциалах в 1М НСl, содержащий растворенный кислород (рис. 2). Скорость растворения меди остается

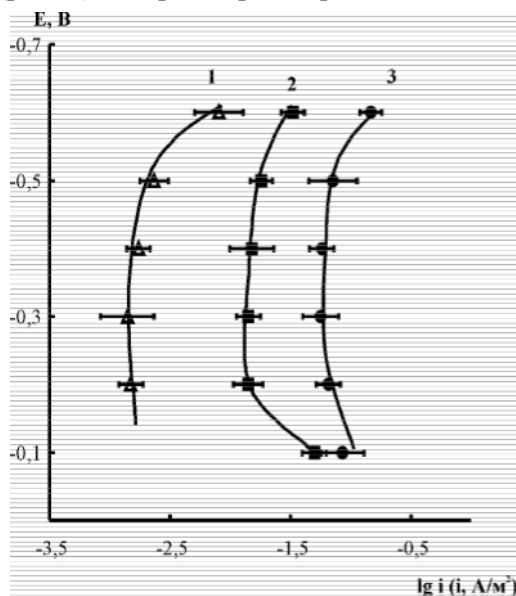
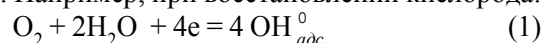


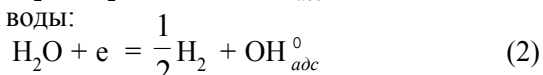
Рис. 2. Растворение статичного Cu-электрода при катодной поляризации в деаэрированном (1), естественно аэрированном (2) и насыщенном кислородом (3) 1М НСl. 25°C. {=10 см.

постоянной в интервале потенциалов -0,05%-0,50 В, то есть она остается постоянной, когда восстановление кислорода протекает в предельных диффузионных условиях. С увеличением концентрации растворенного кислорода скорость растворения возрастает пропорционально его концентрации. При потенциалах меньше -0,5 В наблюдается увеличение скорости растворения катода, что обусловлено облегчением доступа кислорода к поверхности электрода за счет размешивания приэлектродного слоя раствора пузырьками водорода, выделяющихся при этих потенциалах [3, 4].

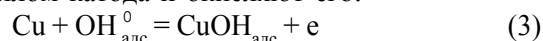
Зависимость скорости растворения меди при катодной поляризации от концентрации растворенного кислорода и увеличение ее в деаэрированных условиях при потенциалах выделения водорода (рис. 2, кривая 1) позволяет предположить, что растворение меди при столь отрицательных потенциалах становится возможным при наличии катодного восстановления кислородсодержащего окислителя. Например, при восстановлении кислорода:



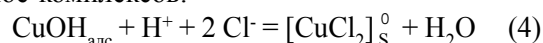
или воды:



образуются адсорбированные гидроксид-ионы, которые в момент их появления, взаимодействуют с металлом катода и окисляют его:



Соединения $\text{CuOH}_{\text{адс}}^{\circ}$ гидратируются и растворяются в кислоте с образованием в приэлектродном слое комплексов:



Эти комплексы частично восстанавливаются и дают на катоде мелкокристаллический осадок металлической меди, а другая часть комплексов диффундирует в объем раствора [16].

Вращение электрода вызывает увеличение скорости растворения меди при катодной поляризации в присутствии кислородсодержащего окислителя (рис. 1, кривые 1,2). Причиной этого может служить облегчение реакции катодного восстановления растворенного кислорода, что увеличивает концентрацию $\text{OH}_{\text{адс}}^{\circ}$, следовательно, ускоряет стадию (3). Кроме того, вращение электрода способствует диффузионному отводу продуктов окисления CuCl_2° в объем раствора и тем самым препятствует их восстановлению. Конечно, при достижении в объеме раствора определенной концентрации CuCl_2° . Восстановление становится доминирующим и тогда вращение электрода в основном влияет на этот процесс.

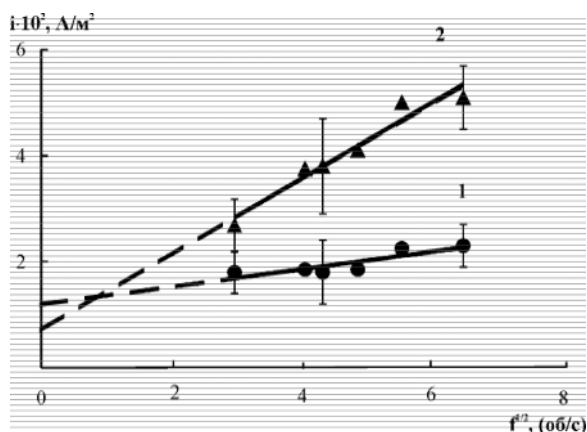


Рис. 3. Зависимость скорости растворения медного электрода от частоты вращения в аэрированном 1М НСl при -0,5 (1); -0,7В (2). $\{=50$ см. 25 °С.

Из рис. 3 видно, что зависимость скорости растворения меди при катодной поляризации от частоты вращения является практически линейной, но не экстраполируется в начало координат, что согласно [17] говорит о смешанной кинетике этого процесса. При более отрицательных потенциалах катода зависимость скорости растворения от частоты вращения становится более сильной. Диффузионный контроль принадлежит стадии восстановления кислорода и продуктов окисления меди CuCl_2^0 , а кинетические ограничения может проявлять стадия окисления металла (3). Чтобы выяснить влияние этой стадии на общий процесс при катодной поляризации, необходимо было изменить термодинамическую активность меди, участвующей в стадии (3). Это оказалось возможным осуществить на предварительно обесцинкованных латунях.

В связи с тем, что растворение в хлоридных средах меди и д-латуней в стационарных условиях контролируется диффузией продуктов окисления, а химическая стадия является квазиравновесной, то анодные потенциалы этих металлов определяются активностью потенциалопределяющих ионов меди в приэлектродном слое и они могут быть рассчитаны по уравнению Нернста [17]. При этом в первом и во втором случаях квазиравновесные потенциалопределяющие реакции имеют почти одинаковый вид:



В реакции (5) медь – это чистый медный электрод Cu^0 , а в реакции (6) – медь в поверхностном слое латуни Cu_l^* , с термодинамической активностью больше единицы. Следовательно, потенциалы, определяемые равновесиями (5) и (6) будут иметь вид:

$$E_{\text{Cu}^+/\text{Cu}^0} @ E_{\text{Cu}^+/\text{Cu}^0} - 0,059 \lg \frac{a_{\text{Cu}^+}}{a_{\text{Cu}^0}}, \quad (7)$$

$$E_{\text{Cu}^+/\text{Cu}_l^*} @ E_{\text{Cu}^+/\text{Cu}^0} - 0,059 \lg \frac{a_{\text{Cu}^+}}{a_{\text{Cu}_l^*}}. \quad (8)$$

При равенстве плотности анодного тока на чистой меди и парциальной плотности тока по меди на латунном электроде из уравнений (7) и (8) можно рассчитать активность меди на поверхности селективно растворяющейся д-латуни, считая активность чистой меди равной единице:

$$a_{\text{Cu}}^* = 10^{GE/0,059}, \quad (9)$$

где GE - разность потенциалов между анодной поляризационной кривой и парциальной кривой меди из сплава. Результаты расчетов активностей меди на поверхности растворяющихся латуней даны в таблице и там же приведены парциальные скорости растворения меди из латуней после предварительного обесцинкования. Формы η, t -кривых для медного и латунных электродов практически одинаковы (рис. 4). Вначале наблюдается накопление меди

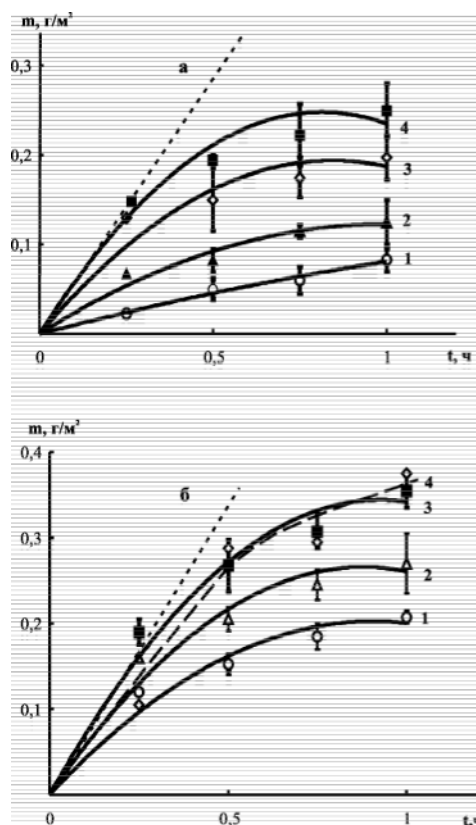


Рис. 4. Масса окисленной меди, перешедшая в раствор при катодной поляризации (-0,30 В) в естественно аэрированном (а) и насыщенном кислородом (б) 1М НСl статичных электродов: Cu (1); д-Cu3Zn (2); д-Cu10Zn (3); д-Cu25Zn (4). $\{=50$ см. 25 °С.

Таблица

Активность медной составляющей на поверхности растворяющихся латуней и парциальная скорость ее растворения при катодной поляризации (-0,30 В) в 1М НСl $t=0,5$ ч. $\{\approx 50$ см. 25 °С.

Электрод	Активность меди	Скорость растворения меди, А/м ²	
		естественная аэрация	насыщение кислородом
Cu	1,0	0,042±0,008	0,13±0,01
Cu3Zn	1,06	0,07±0,006	0,17±0,015
Cu10Zn	1,24	0,13±0,02	0,22±0,025
Cu25Zn	1,62	0,16±0,03	0,24±0,02

в рабочем растворе и спустя 30-45 минут количество аналитически определяемой меди мало изменяются. С увеличением активности меди на растворяющейся латуни скорости растворения медной составляющей при катодной поляризации возрастают (табл.). Обращает на себя внимание то, что количество окисленной меди при катодной поляризации d-Cu25Zn по в насыщенном кислороде 1М НСl оказались ниже, чем можно было ожидать, сравнивая кривые рис. 4 а и б (кривые 3 и 4). Видимо, заметно высокая термодинамическая активность меди на поверхности d-Cu25Zn и увеличение концентрации кислорода в растворе обуславливает ускорение не только анодного окисления, но и увеличение скорости восстановления продуктов окисления меди, поэтому количество меди в растворе не увеличивается, как это можно было ожидать.

При использовании ионообменной смолы АНКБ-2 для сорбции продуктов окисления n,t -зависимость для d-Cu25Zn имеет более крутой начальный участок по сравнению с аналогичной зависимостью для чистой меди. Парциальная скорость растворения меди из d-Cu25Zn в этом случае равна 0,40А/м², что примерно в два раза больше подобной величины для статичного электрода и заметно выше скорости растворения вращающегося электрода (рис. 5). Несмотря на присутствие сорбента, полностью предотвратить обратное осаждение меди все же не удастся. Количество аналитически определяемой меди возрастает лишь до определенной величины и, начиная с 45 минут, начинает уменьшаться (рис. 5, кривая 3) в отличие от медного электрода, когда наблюдается рост значений определяемой меди в растворе во всем

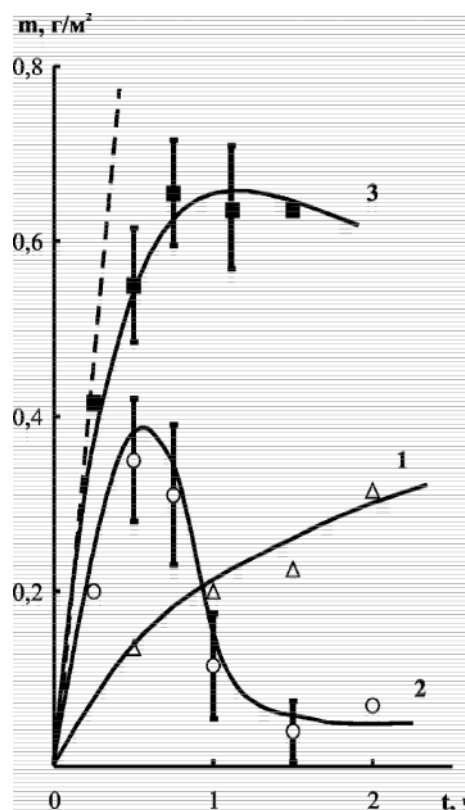


Рис. 5. Масса окисленной меди, перешедшая в раствор при катодной поляризации (-0,30 В) в насыщенном кислороде 1М НСl для вращающихся медного (1) и латуни d-Cu25Zn (2, 3) электродов. Кривые 1 и 3 получены в при сорбции окисленной меди полиамфолитом АНКБ-2. $\{\approx 50$ см. 25 °С.

интервале рассматриваемых времен [3]. Скорость растворения меди из d-Cu25Zn с использованием АНКБ-2 составляет 0,60А/м², что примерно в 3 раза превышает скорость растворения медного электрода в тех же условиях.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Наличие зависимости скорости растворения катода от активности его поверхностных атомов говорит о том, что кинетическая стадия (1) окисления металла составляет определенную долю контроля общего процесса растворения. Диффузионная доля контроля обуславливается восстановлением кислорода или кислородсодержащих окислителей, а также восстановлением продуктов окисления медного катода. Если первые реакции при заданных катодных потенциалах протекают в предельном диффузионном режиме и поэтому их влияние на контроль общего процесса постоянен, то восстановление меди (особенно в начальный период зарождения новых центров кристаллизации) в значительной степени зависит от энергетического состояния поверхности электрода. Вследствие этого при повышенной термодинамической активности меди наблюдается более легкое образование зародышей новой фазы и ускорение катодного восстановления окисленной меди. Соответственно количество окисленной меди в рабочем растворе, определяется химическим анализом раствора, становится меньше, чем можно было ожидать.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Флорианович Г.М. // Электрохимия. 2000. Т.36. № 10. С. 164.
2. Колотыркин Я.М., Флорианович Г.М. // Защита металлов. 1984. Т. 20. № 1. С. 14.
3. Крейзер И.В., Маршаков И.К., Тутукина Н.М., Зарцын И.Д. // Защита металлов. 2002. Т. 38. №3. С. 261.
4. Крейзер И.В., Тутукина Н.М., Маршаков И.К., Зарцын И.Д. // Защита металлов. 2003. Т. 39. №1. С. 35.
5. Крейзер И.В., Маршаков И.К., Тутукина Н.М., Зарцын И.Д. // Защита металлов. 2004. Т. 40. №1. С. 40.
6. Otsuka R., Uda M. // Corros. Sci. 1969.V.9. №9. P.703.
7. Головнева Л.Б., Макаров В.А. // Защита металлов. 1982. Т.18. №6. С.976.
8. Головнева Л.Б., Макаров В.А. // Защита металлов. 1988. Т.24. №2. С.272.
9. Молодов А.И., Янов Л.А., Посев В.В. // Защита металлов. 1985. Т.21. №6. С.884.
10. Маршаков И.К. // Защита металлов. 2002. Т.38. №2. С.139.
11. Вязовикина Н.В., Горкина И.К., Маршаков И.К. // Электрохимия. 1982. Т.18. №10. С.1391.
12. Маршаков И.К., Введенский А.В., Кондрашин В.Ю., Боков Г.А. Анодное растворение и селективная коррозия сплавов. // Воронеж. Изд-во Воронеж. ун-та. 1988. – 208 с.
13. Кондрашин В.Ю., Боков Г.А., Маршаков И.К. // Защита металлов. 1994. Т.30. №3. С.229.
14. Маршаков И.К., Вязовикина Н.В., Деревенских Л.В. // Защита металлов. 1979. Т.15. №3. С.337.
15. Лурье Ю.Ю., А.И. Рыбкина. Химический анализ производственных сточных вод. // М. Химия. 1966. 280 с.
16. Введенский А.В., Маршаков И.К. // Защита металлов. 1983. Т. 19. № 2. С. 282.
17. Киш Л. Кинетика электрохимического растворения металлов. // М. Мир. 1990. 272 с.