

АНОДНОЕ РАСТВОРЕНИЕ МЕДИ В ЩЕЛОЧНЫХ СРЕДАХ. III. ХЛОРИДНО-ЩЕЛОЧНЫЕ РАСТВОРЫ

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

Воронежский государственный университет

Поступила в редакцию 10.07.07

На основе представлений о конкурирующей адсорбции ионов OH^- и Cl^- дано объяснение ускорению анодного процесса на меди в хлоридно-щелочных растворах, первой и второй пассивности и локальной активации пассивного электрода, приводящей к образованию питтингов.

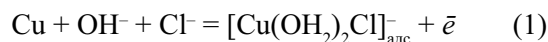
ВВЕДЕНИЕ

В [1] показано, что введение сульфат-ионов в щелочные растворы существенно изменяет анодное поведение меди. В присутствии ионов хлора следует ожидать значительного влияния на кинетику анодного окисления меди в щелочных средах. Прежде всего, хлор-ионы являются, как правило, сильными активаторами анодного процесса [2], и поэтому можно предполагать ускорение анодного процесса из-за способности ионов Cu^+ с хлорид-ионами давать прочные растворимые комплексы типа CuCl_2^- ($K_{\text{нест.}} = 3,2 \cdot 10^{-6}$), поэтому должна возрастать доля растворимых продуктов окисления меди, но в то же время возможность образования труднорастворимой соли CuCl ($L_{\text{CuCl}} = 1,72 \cdot 10^{-7}$) может вызвать затруднения в протекании анодной реакции. Высказанные соображения обусловили постановку исследования анодного поведения меди в щелочных средах, содержащих хлориды.

Методика исследования описана в [3].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Из рассмотрения циклических вольтамперограмм на рис. 1 следует, что при введении в 0,1M NaOH хлоридов возрастают анодные пики, причем потенциалы пика A_1 смещаются в отрицательную сторону. Другими словами, токи пассивации возрастают, а потенциалы пассивации уменьшаются. Также можно отметить, что скорость анодного процесса при потенциалах восходящей ветви пика A_1 увеличивается. Видимо, также как и в присутствии сульфат-ионов [1] имеет место одновременная адсорбция на поверхности медного электрода ионов гидроксида и хлора и в то же время осуществляется отрыв электрона:



Образующийся при этом смешанный хлорогидроксидный адсорбционный комплекс имеет более высокую способность к гидратации и растворению, чем комплексы $\text{CuOH}_{\text{адс}}^-$ и $\text{CuOH}(\text{SO}_3)_{\text{адс}}^{2-}$, которые возникают в чисто-щелочном и сульфатно-щелочном растворах [1, 3]. Поэтому скорость анодного

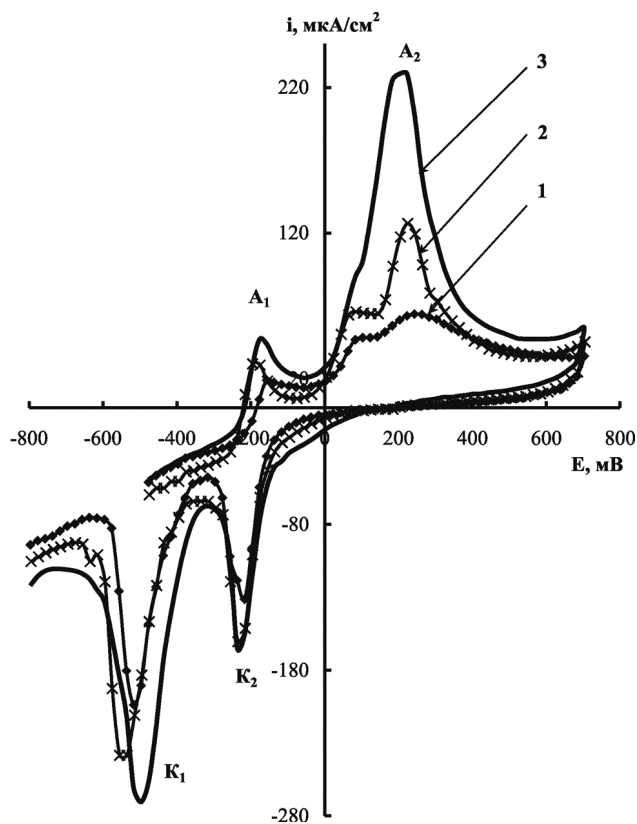


Рис. 1. Циклические вольтамперограммы (0,10 В/мин) статичного Cu-электрода в 0,1 M NaOH + x M NaCl, где x = 0 (1); 0,1 (2); 0,5 M (3).

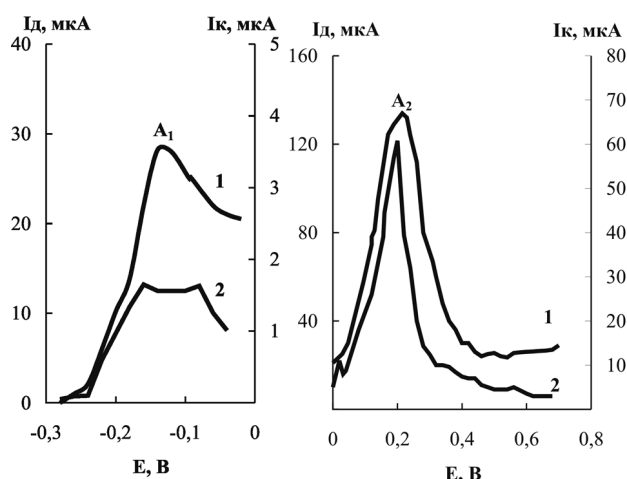
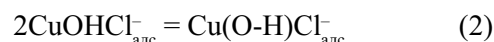


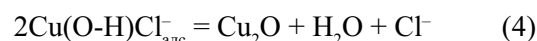
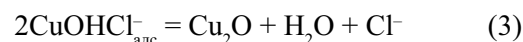
Рис. 2. Анодные потенциодинамические кривые (0,20 В/мин) медного диска (1) в 0,1 М NaOH + 1 М NaCl (деаэрированный) и соответствующие токи кольца (2) при потенциалах пиков A_1 и A_2 .

процесса на этом участке анодной кривой возрастает.

Сдвиг потенциала пассивации в присутствии хлор-ионов в сторону отрицательных значений объясняется тем, что фтор-ион и, видимо, другие галлиды оказывают стабилизирующее действие на адсорбцию гидроксид-ионов [4]. Можно полагать, что образующиеся комплексы типа $\text{CuOHCl}_{\text{адс}}^-$ уже при меньших анодных потенциалах так изменяют свою электронную структуру, что пассивация меди в присутствии хлор-ионов облегчается [5]. Такие комплексы плохо растворимы, они блокируют активные участки поверхности электрода и вызывают пассивацию. Будем по аналогии с [6] блокирующие комплексы представлять формулой $\text{Cu}(\text{O-H})\text{Cl}_{\text{адс}}^-$. В этом допущении стадия, приводящая к пассивности, может быть записана следующим образом:



Поверхностные комплексы $\text{CuOHCl}_{\text{адс}}^-$ и $\text{Cu}(\text{O-H})\text{Cl}_{\text{адс}}^-$ дегидратируются при потенциалах пика A_1 и в последующей области пассивности с образованием оксида:



Соотношение количества оксидов и растворимых продуктов окисления меди должно зависеть от концентрации хлоридов в щелочном растворе, так как хлориды с медью (I) образуют прочные комплексы типа CuCl_n^{n-} [7]. Исследования на вращающемся дисковом электроде с кольцом показали, что ток на медном кольце (катод), который обусловлен восстановлением растворимых продуктов окисления медного диска, значительно возрастает в присутствии хлор-ионов (рис. 2). Если в 0,1 М NaOH в присутствии 1 М Na_2SO_4 доля растворимых продуктов окисления меди возрастает с 0,03 до 0,11, то при наличии в растворе 1 М NaCl их доля достигает 0,14 и выше (табл. 1). Причем максимальное количество растворимых продуктов наблюдается при потенциалах пиков A_1 и A_2 , а в области пассивного состояния их количество весьма невелико. Ток на кольце в этом случае не превышает 5—7 мкА/см².

В области анодного пика A_2 , как и в чисто-щелочных растворах, в присутствии хлор-ионов идет окисление Cu_2O до CuO и стадийное окисление меди до +2. Поверхностные смешанные комплексы, в этом случае обозначим как комплексы типа $[\text{Cu}(\text{OH})_2\text{Cl}]_{\text{адс}}^-$. Они, видимо, хорошо растворимы, а при определенных потенциалах так изменяют свою электронную структуру, что в результате образуются труднорастворимые комплексы и происходит вторая пассивность электрода:

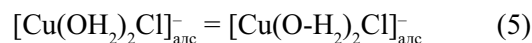


Таблица 1

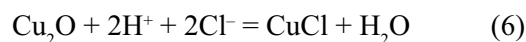
Доли электричества от общего его количества, пошедшие на образование растворимых продуктов окисления меди в области потенциалов пиков A_1 и A_2 (по данным ВДЭК)

№	Раствор	Пик A_1 (–0,20—0,00В) Q_k/Q_a	Пик A_2 (0,02—0,70 В) Q_k/Q_a
1.	0,1 М NaOH	0,03	0,43
2.	0,1 М NaOH + 0,5 М Na_2SO_4	0,11	0,50
3.	0,1 М NaOH + 1 М NaCl	0,14	0,53

На образование оксидов Cu_2O и CuO , а не каких-либо других соединений, при анодном окислении меди в щелочном растворе, содержащем хлориды, указывают два катодных пика K_1 и K_2 при тех же потенциалах, при которых эти же пики возникают в чисто-щелочном растворе (рис. 1). Образование же оксидов меди в последнем случае подтверждено неоднократно электрохимическими и также рентгено-спектральными методами [8, 9].

При уменьшении pH щелочного раствора, или при увеличении в нем концентрации хлорида, наряду с облегчением анодного процесса при потенциалах пиков A_1 и A_2 в области пассивного состояния за пиком A_2 наблюдается локальная активация, приводящая к появлению питтингового разрушения электрода (рис. 3). При этом циклическая вольтамперограмма после потенциала инверсии не смещается в катодную, а остается в анодной области и ток продолжает расти. И только при достижении 0,2 В ток становится катодным и наблюдается очень большой пик K_3 и два меньших размера K_2 и K_1 . Наличие трех катодных пиков свидетельствует о том, что в анодный период появились три индивидуальных труднорастворимых соединения. Пики K_2 и K_1 находятся при тех же потенциалах, что и пики K_1 и K_2 в чисто-щелочном растворе. Это говорит о том, что в области потенциалов этих пиков восстанавливаются соответственно оксиды CuO и Cu_2O . При потенциалах пика K_3 , видимо, происходит восстановление CuCl . Равновесный потенциал электрода $\text{Cu}/\text{CuCl} + 0,1 \text{ M Cl}^-$ равен 0,22 В, то есть он более положителен, чем потенциалы, при которых располагается пик K_3 . Следовательно, термодинамика допускает при потенциалах пика K_3 восстановление CuCl . Кроме того, рентгено-спек-

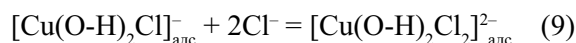
тральные исследования пленки на медном электроде при появлении на нем питтингов неоднократно указывали на присутствие в ней как Cu_2O и CuOH , так и CuCl [10]. Но в то же время в щелочном растворе стабильными являются оксиды меди, а появление хлоридов меди возможно по реакциям:



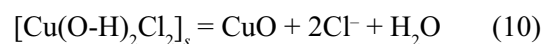
Константы равновесия этих реакций по расчету из стандартных свободных энергий [11] соответственно равны $5,5 \cdot 10^{11}$ и $5,1 \cdot 10^{-3}$. При одновременном существовании оксидов и хлоридов значения pH раствора и содержание в нем хлорида определяется соотношением:

$$2\text{pH} = \lg K_p + 2\lg c_{\text{Cl}^-} \quad (8)$$

В нашем случае $c_{\text{Cl}^-} = 0,1 \text{ M}$, поэтому равновесное сосуществование оксидов и хлоридов по реакции (6) будет при pH 4,7, а по реакции (7) при pH -0,15. Последние значения pH вряд ли достижимы при анодной поляризации меди даже в очень глубоких порах оксидного слоя и в закрытых питтингах. Подкисление внутриворонного раствора до pH 4,7 вполне достижимо и поэтому появление CuCl в осадках реально. Следовательно, образование CuCl при возникновении питтингов связано с тем, что раствор электролита в закрытых питтингах и, может быть, в порах осадка на электроде подкисляется до этих значений pH 4,7 или даже меньше, и тогда становится возможным образование CuCl . Подкисление связано с тем, что при этих потенциалах идет анодное окисление меди с образованием оксидов. Возможно также увеличение концентрации хлоридов в питтингах за счет их миграции из объема [2]. Интересно отметить, что катодный пик K_3 соответствующий восстановлению CuCl не появляется при концентрациях хлоридов, не вызывающих питтингового разрушения электрода (рис. 4). Следовательно, наличие в осадке на поверхности электрода соли CuCl является результатом питтинговой коррозии, а не наоборот [12]. Стадия, обуславливающая локальную депассивацию, может быть представлена уравнением:



Возникший комплекс, видимо, гидратируется, переходит в раствор и разрушается с образованием оксида CuO :



При активации медного электрода существенно изменяется морфология осадка на его поверхности.

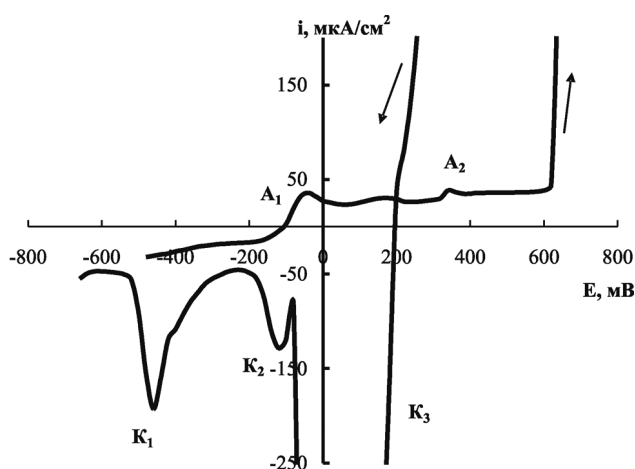


Рис. 3. Циклическая вольтамперограмма (0,10 В/мин) статичного Cu-электрода в 0,01 М NaOH + 0,1 М NaCl.

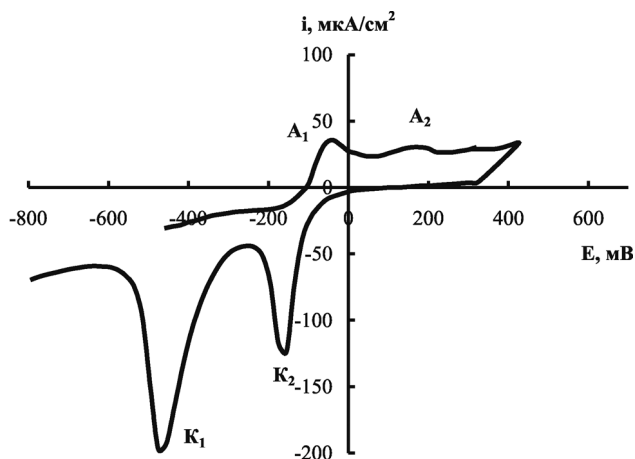


Рис. 4. Циклическая вольтамперограмма меди в 0,01 М NaOH + 0,1 М NaCl при инверсии потенциала до локальной активации электрода.

Если в пассивном состоянии поверхность электрода гладкая с достаточно плотной оксидной пленкой, то после активации появляются язвы с практически обнаженной поверхностью и обильно образуются хлопья продуктов анодного растворения, которые представляют собой CuCl. На дне ячейки скапливается большое количество осадка, который по исследованию методом рентгеновской дифракции представляет Cu_2O , $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$, а также незначительное количество $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ [10].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Вольтамерометрическое исследование показало, что конкурентная адсорбция OH^- и Cl^- на меди в щелочном растворе приводит к весьма специфическим явлениям при анодной поляризации. При концентрации хлор-ионов до 0,5 М в 0,1 М NaOH наблюдается ускорение анодного процесса в активных областях. Токи пассивации при этом возрастают, а потенциалы пассивации уменьшаются. Нерастворимыми продуктами анодного окисления как и в чисто-щелочном растворе, остаются оксиды Cu_2O и CuO , но доля растворимых продуктов возрастает. Ускорение анодного процесса и увеличение доли растворимых продуктов окисления объясняется тем, что хлор-ионы внедряются в координационную сферу адсорбционных гидроксидных комплексов и образованием смешанных комплексов типа $[\text{CuOHCl}]_{\text{адс}}^-$ (пик A_1) или $[\text{Cu}(\text{OH})_2\text{Cl}]_{\text{адс}}^-$ (пик A_2), которые более гидрофильны. Пассивация электрода связана с изменением электронной структуры этих комплексов при определенных потенциалах и образования, в связи с этим трудно-растворимых комплексов.

При уменьшении pH раствора адсорбция хлор-ионов возрастает и они в значительной степени вытесняют гидроксид-ионы из комплексов. При определенных потенциалах второй пассивной области происходит разрушение пассивирующих комплексов и происходит активация электрода. Полученные данные говорят, что депассивация происходит не за счет реакции (1), как это ранее полагали [2, 13], а из-за разрушения комплекса $[\text{Cu}(\text{O-H})\text{Cl}]_{\text{адс}}^-$, вызывающие пассивацию при потенциалах за пиком A_2 .

Депассивация происходит на дне пор оксидной пленки на поверхности электрода, поэтому имеет локальный характер. В связи с тем, что анодный процесс в порах оксидной пленки и в питтингах идет с образованием оксидов, то среда в местах активации подкисляется и в результате становится возможным равновесное сосуществование оксидов меди и соли CuCl. Это позволяет утверждать, что обнаруживаемый в осадке при питтингообразовании CuCl не является результатом проникновения хлор-ионов через оксидную пленку, а представляет собой вторичную реакцию анодного растворения меди в питтинге из-за подкисления в нем раствора.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Маршаков И.К., Волкова Л.Е., Тутукина Н.М. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2006. Т. 8. № 1. С. 36—41.
2. Ушакова Е.Ю., Тутукина Н.М., Маршаков И.К. // Защита металлов. 1991. Т. 27. № 6. С. 934—939.
3. Маршаков И.К., Волкова Л.Е., Тутукина Н.М. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2005. Т. 7. № 4. С. 417—423.
4. Savinova E.R., Kraft P., Pettinger B., Doblhofer K. // J. of Electroanalytical chemistry. 1997. V. 430. P. 47—56.
5. Кабанов Б.Н. Электрохимия металлов и адсорбция. М: Наука, 1966. 223 с.
6. Скорчеллетти В.В. Теоретические основы коррозии металлов. Л: Химия, 1973. 263 с.
7. Алтухов В.К., Воронцов И.С., Маршаков И.К., Клепинина Т.Н. // Защита металлов. 1978. № 4. С. 477—480.
8. Gennero de Chivavlo M.R., Marchiano S.L., Arvia A.J. // J. of Applied Electrochemistry. 1984. V. 14. № 2. P. 165.
9. Gennero de Chivavlo M.R., Zerbino J.O., Marchiano S.L. // J. of Applied Electrochemistry. 1986. V. 16. P. 517—526.
10. Drogowska M., Brossard L., Menard H. // Corrosion, 1987. V. 43. № 9. P. 549—552.
11. Каранетьянц М.К. Химическая термодинамика. М.: Химия, 1975. 582 с.
12. Pourbaix M. // J. of Electrochemical Society. 1976. № 2. P. 25—36.
13. Кузнецов Ю.И. // Защита металлов. 1987. № 5. С. 739—747.