

ЛОКАЛЬНАЯ АКТИВАЦИЯ И ПИТТИНГООБРАЗОВАНИЕ НА СЕРЕБРЕ В ЩЕЛОЧНЫХ СРЕДАХ

© 2008 Н. Н. Лесных, Н. М. Тутукина, И. К. Маршаков

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

Поступила в редакцию: 21.11.2008 г.

Аннотация. Анодное поведение серебра в щелочных растворах, содержащих анионы-активаторы Cl^- , SO_4^{2-} или NO_3^- , интерпретировано на основе представлений конкурентной адсорбции ионов гидроксида и активатора. Полученные данные подтверждают, что пассивное состояние возникает за счет усиленного взаимодействия при определенных потенциалах металла и кислорода гидроксида, находящихся в координационной сфере адсорбционных комплексов. При замещении этих гидроксидов на ионы активаторов пассивное состояние нарушается. Локальный характер депассивации электрода обусловлен наличием на его поверхности слоя оксида Ag_2O , в порах которого и происходит активация анодного процесса за счет анионов-активаторов. Облегчение этого процесса дополнительно связано с подкислением раствора в порах за счет окисления серебра с образованием оксидов серебра. На уменьшение значений pH приэлектродного слоя раствора указывает одновременное сосуществование в осадке на электроде Ag_2O и Ag_2SO_4 или AgNO_3 . Ионы хлора из-за их сильной адсорбционной способности, видимо, полностью вытесняют гидроксид-ионы из $\text{AgOH}_{\text{алс}}$, поэтому гидроксидная пассивность не наступает, а локальная активация попросту не может быть и питтингообразование отсутствует. Проанализированы возможности питтингового разрушения серебра при свободной коррозии.

Ключевые слова: серебро, питтинг, локальная активация, анионы-активаторы.

ВВЕДЕНИЕ

Питтингообразование на меди при анодной поляризации в щелочных растворах, содержащих анионы-активаторы Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- и др. изучено достаточно подробно [1, 2]. Хотя анодное поведение серебра подобно поведению меди, но в литературе упоминаний о питтингах на серебре не обнаружено, поэтому представляло интерес изучить анодное окисление серебра в активном и пассивном состояниях и особенно условия локальной депассивации и последующего питтингообразования в щелочном растворе в присутствии анионов-активаторов.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Электроды были изготовлены из электролитического серебра, содержащего примесей менее 0,01 ат.%. Обработка поверхности электрода состояла в зачистке на наждачной бумаге различной зернистости (10^{-3} мм, $2 \cdot 10^{-3}$ мм), промывке дистиллированной водой, обезжиривании этиловым спиртом, снова промывке дистиллированной водой и сушке

фильтровальной бумагой. При изучении анодных характеристик электрод предварительно катодно поляризовали в течение двух минут при потенциале $-0,38$ В, чтобы восстановить оксиды на поверхности электрода. Растворы готовили из реактивов марки «х.ч.», и деаэрировали аргоном до предельного тока по кислороду на платиновом электроде менее $1-2$ мкА/см².

Значения электродных потенциалов даны относительно стандартного водородного электрода. Статичный электрод был армирован в отвержденную эпоксидную смолу и располагался вертикально. Вращающийся электрод представлял собой армированный диск, обращенный рабочей поверхностью вниз. В случае вращающегося дискового электрода с кольцом (ВДЭК) диск был из серебра, а кольцо из графита. Коэффициент улавливания N рассчитывался по [3] и определялся экспериментально в растворе $0,1\text{M KNO}_3 + 0,01\text{M HNO}_3$ при анодной поляризации диска и потенциостатическом поддержании катодного потенциала ($0,30$ В) на кольце, при котором восстановление серебра

происходит в предельных условиях. Для размеров диска 0,305, кольца 0,45 и прокладки 0,02 мм расчетное значение N равно 0,56, а экспериментальное значение $-0,53$. Потенциал восстановления продуктов окисления серебра в предельных условиях на графитовом кольце в щелочном растворе равен 0,15 В. Потенциал диска поддерживался потенциостатом П-5827, а на кольце — посредством специального электронного устройства. Катодный ток, измеряемый на кольце, рассчитывали за вычетом фонового тока и с учетом коэффициентов улавливания N .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Анодная пассивация меди и серебра в щелочных растворах некоторыми авторами связывается с экранированием поверхности электрода оксидом [4, 5]. Однако в [6, 7] высказано предположение, что образующиеся при адсорбции ОН-ионов гидроксидные комплексы типа $MeOH_{адс}$ при определенных потенциалах изменяют свою электронную структуру и приобретают возможность блокировать активные участки анодного растворения металла, что и обуславливает наступление анодной пассивности. С этих позиций в настоящей статье дается интерпретация полученных экспериментальных данных.

На циклической вольтамперограмме статичного серебряного электрода в 0,1М NaOH наблюдаются два анодных пика A_1 и A_2 , соответствующих формированию малорастворимых оксидов Ag_2O и AgO , а также два катодных пика K_2 и K_1 , отвечающие восстановлению AgO до Ag_2O и Ag_2O до металлического Ag [8].

Однако невозможно с полной уверенностью утверждать, что слой оксида способен полностью изолировать поверхность электрода от дальнейшего растворения в ходе анодной поляризации, поскольку его структура не является совершенной. Даже если предположить, что пассивность электрода обуславливается изоляцией его поверхности, оксидами, то это состояние должно было бы сохраняться в течение всего времени, пока существует этот слой оксида. Но, это не так. Потенциалы Ag -электрода, выдержанного предварительно в течение 2 минут при потенциалах активного (рис. 1, кривая 1) и пассивного 0,7 В (рис. 1, кривая 2) состояний, после прекращения анодной поляризации практически мгновенно смещаются до потенциала равновесного электрода Ag/Ag_2O+OH^- . На основании чего можно говорить, что в электрохи-

мическом отношении оба электрода после прекращения анодной поляризации не отличаются друг от друга, независимо от того, покрыта часть поверхности электрода оксидной пленкой или эта пленка практически полностью закрывает электрод. При выдержке при потенциалах второго пика A_2 (рис. 1, кривая 3) электродный потенциал серебра вначале принимает значение, которое определяется функционированием электрода $AgO/Ag_2O + OH^-$ и только после растворения AgO он становится равным потенциалу $Ag/Ag_2O + OH^-$. При этом следует заметить, что слой оксида на электроде после прекращения анодной поляризации химически не мог столь быстро раствориться [9], поэтому стремительное уменьшение электродного потенциала можно объяснить только изменением электронной структуры частиц, вызывающих пассивность.

Представления об адсорбции гидроксид-ионов на серебре и образовании поверхностных комплексов в настоящей работе использованы не только для объяснения анодной пассивности, но и локальной активации в присутствии некоторых анионов неорганических кислот. Исследование анодного поведения серебра в щелочном растворе, содержащем такие активаторы как хлорид-, сульфат- и нитрат-ионы, ускоряют анодный процесс уже при потенциалах активного окисления серебра (рис. 2). Аналогичное влияние анионов наблюдается и на меди [2], хотя ранее считалось, что эти анионы активируют анодный процесс при потенциалах пассивного состояния [10—12]. Следует отметить, что при активном окислении серебра образуются

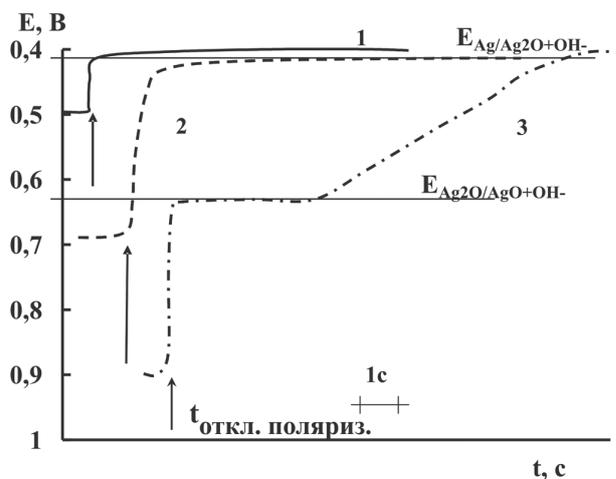


Рис. 1. Хронопотенциограммы Ag -электрода в 0,1 М NaOH после 2 минут выдержки электрода при потенциалах $E = 0,5$ (1); 0,7 (2); 0,9 В (3), где \uparrow — момент отключения поляризации.

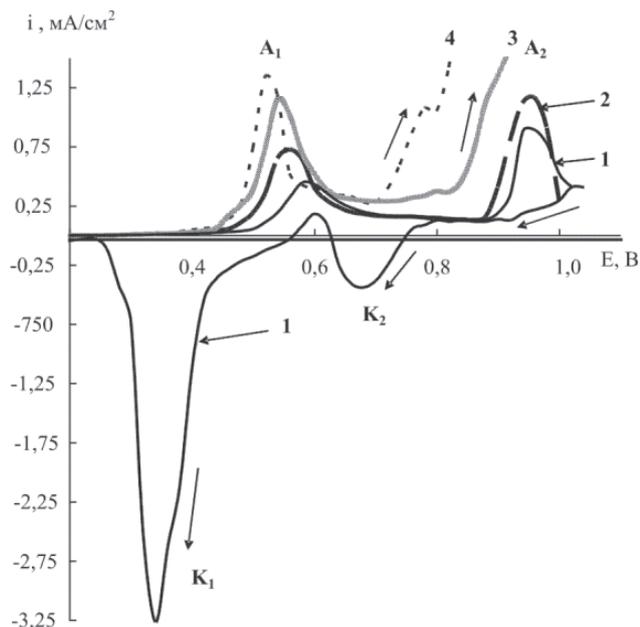


Рис. 2. Анодные потенциодинамические кривые (0,1 В/мин) Ag-электрода в 0,05 М NaOH + x М Na₂SO₄, где x = 0 (1); 0,1 (2); 0,4 (3); 0,5 М (4).

оксид Ag₂O и растворимые комплексы серебра, причем количество последних возрастает в присутствии активаторов. Самое важное заключается в том, что характер растворения электрода при потенциалах восходящей ветви A₁ несмотря на образование оксидов, остается равномерным. Облегчение же анодного окисления в присутствии активаторов объясняется образованием поверхностных смешанных комплексов, которые легче

гидратируются и растворяются, чем чисто гидроксидные [12].

Локальная активация серебра, приводящая к питтингообразованию, возникает только в том случае, если электрод предварительно перешел в пассивное состояние (рис. 3). При этих потенциалах адсорбционные комплексы имеют иную электронную структуру, чем адсорбционные комплексы, образованные при активном растворении. Внедрение анионов-активаторов в координационную сферу комплексов, возникающих при потенциалах восходящей ветви пика A₁, приводит к образованию хорошо растворимых смешанных адсорбционных комплексов, что и увеличивает анодное окисление серебра в этой области потенциалов. Депассивация электрода происходит, когда внедрение анионов-активаторов происходит в координационную сферу уже иных комплексов, у которых произошло изменение электронной структуры за счет более сильного взаимодействия кислорода гидроксида с металлом. Такой механизм пассивации и активации происходит как на серебре, так и на меди [12] в присутствии сульфат- и нитрат-ионов, который для серебра схематично можно представить следующим образом. При активном окислении адсорбция гидроксид-ионов, согласно исследованиям [7] сопровождается потерей части или целого электрона и образованием комплекса AgOH_{алс}:



Затем AgOH_{алс} частично растворяется или гидратируется в фазовый Ag₂O [13].

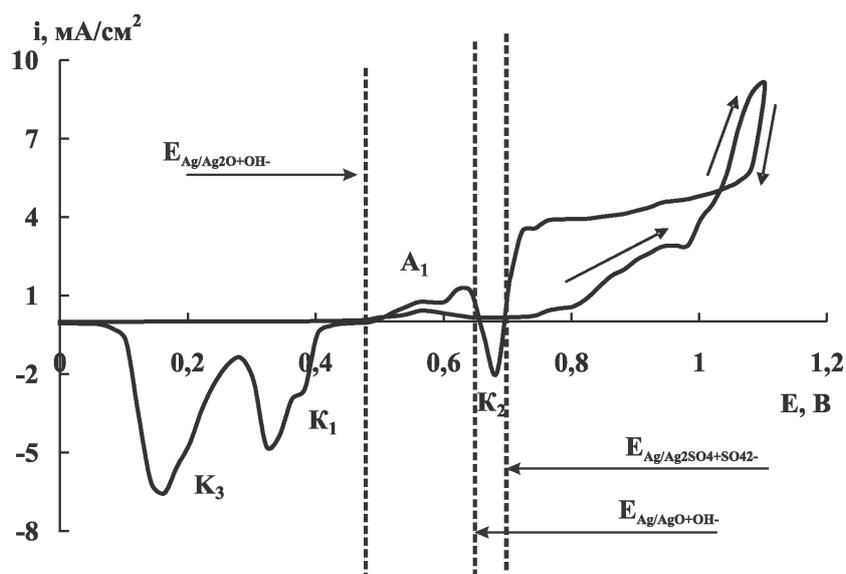


Рис. 3. Циклическая вольтамперограмма (0,1 В/мин) Ag-электрод в 0,05 М NaOH + 0,5 М Na₂SO₄.

При потенциале пассивации из-за увеличения взаимодействия кислорода гидроксида и серебра возникает комплекс, который согласно [5] можно представить формулой $Ag(O-H)_{адс}^{2-}$. Этот комплекс блокирует активные участки электрода и обуславливает пассивность:



При наличии в рабочем растворе аниона-активатора (например, SO_4^{2-}) происходит внедрение его в координационную сферу комплекса $AgOH_{адс}$, а при потенциалах пассивного состояния в сферу комплекса $Ag(O-H)_{адс}$. Смешанные комплексы, образование которых условно представим уравнениями:



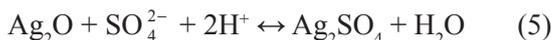
и соответственно



Они хорошо растворимы и обуславливают облегчение анодного окисления серебра, как в активном состоянии, так и при анодной пассивности. При определенном потенциале, значение которого зависит от pH и концентрации анионов-активаторов, происходит, видимо, полное удаление гидроксидных ионов из координационной сферы адсорбционных комплексов, и вследствие этого нарушается пассивное состояние. Иначе говоря, происходит активация электрода.

При невысокой концентрации SO_4^{2-} (не более 0,1 М) малорастворимыми продуктами окисления серебра, как в щелочном, так и сульфатно-щелочных растворах (pH 10÷13) являются оксиды Ag_2O или AgO . Об этом свидетельствуют два пика K_2 и K_1 катодного полупериода циклограммы (рис. 2). Когда наблюдается депассивация, появляется катодный пик K_3 . Наличие этого пика говорит о том, что на поверхности электрода в присутствии SO_4^{2-} появляется новый продукт анодного окисления серебра, причем его достаточно много, так как электрический заряд катодного тока при потенциалах этого пика весьма большой. Можно предположить, что этот продукт представляет собой малорастворимую соль Ag_2SO_4 ($IP_{Ag_2SO_4} = 7,7 \cdot 10^{-5}$). Потенциал Ag-электрода в насыщенном растворе этой соли равен 0,68 В, то есть пик K_3 находится при более отрицательных потенциалах, чем потенциал такого электрода. Следовательно, появление Ag_2SO_4 продукта окисления на серебре не противоречит термодинамике.

Константа равновесной реакции с участием оксида и сульфата серебра:



согласно расчетам равна $1,0 \cdot 10^{18}$. При концентрации сульфат-ионов 0,1 М совместное сосуществование Ag_2O и Ag_2SO_4 возможно только при pH 8,5. Следовательно, при наличии в щелочном растворе сульфат-ионов в порах пленки или под пленкой раствор за счет окисления серебра до Ag_2O (или $AgOH$) должен иметь меньшее значение pH, чем в объеме раствора. Снижение pH раствора способствует депассивации в тех местах, где поры слоя Ag_2O выходят на поверхность электрода. По этой причине активация электрода в этом случае носит локальный характер. Эта же причина способствует длительной и эффективной работе коррозионного элемента “металл в питтинге — металл вне питтинга” [14]. Следовательно, окисление серебра до оксида или гидроксида, а также образование слоя малорастворимых продуктов является дополнительным условием к определенным значениям pH, потенциала и концентрации активатора для появления локальной депассивации и последующего развития питтингового поражения электрода.

В щелочно-нитратных растворах также наблюдается локальная депассивация серебра с тем отличием, что активация электрода происходит лишь при потенциалах, положительнее анодного пика окисления A_2 (рис. 4), в то время, как в

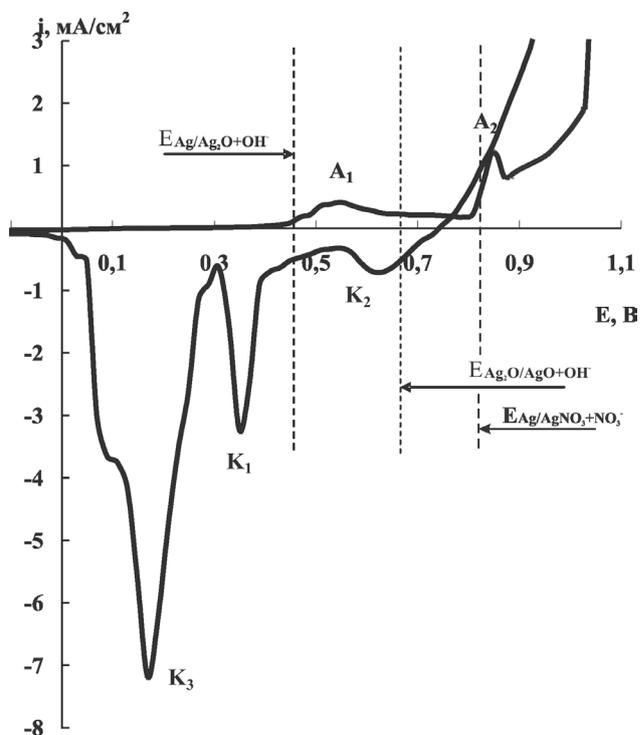


Рис. 4. Циклическая вольтамперограмма (0,1 В/мин) Ag-электрода в 0,1 М NaOH + 0,075 М KNO₃.

щелочно-сульфатных средах она наблюдалась при потенциалах между первым и вторым анодными пиками. При этом при катодной развертке потенциала так же появляются три катодных пика, один из которых, а именно, пик K_3 , возможно, соответствует восстановлению твердой соли $AgNO_3$. Если же пересыщение раствора в порах осадка не достигается, то этот пик K_3 соответствует восстановлению ионов Ag^+ при повышенной концентрации. Термодинамический расчет показывает, что совместное сосуществование Ag_2O и $AgNO_3$ при используемой концентрации NO_3^- , равной 0,1 М, возможно только при pH 5,4. Однако такое подкисление раствора в порах осадка Ag_2O или у поверхности электрода мало вероятно.

Иная картина наблюдается при анодном окислении серебра в хлоридно-щелочных растворах, причем она отличается не только от сульфатно- и нитратно-щелочных растворов, но и от анодного поведения меди в тех же хлоридно-щелочных растворах. В начале анодной поляризации даже незначительное количество хлорид-ионов резко увеличивает анодные токи, а потенциалы пассивации уменьшаются, и токи пассивации увеличиваются (рис. 5). Особенностью является то, что здесь в отличие от меди на анодной ветви появляется новый пик A' , который увеличивается с повышением концентрации хлорид-ионов. Потенциал пика

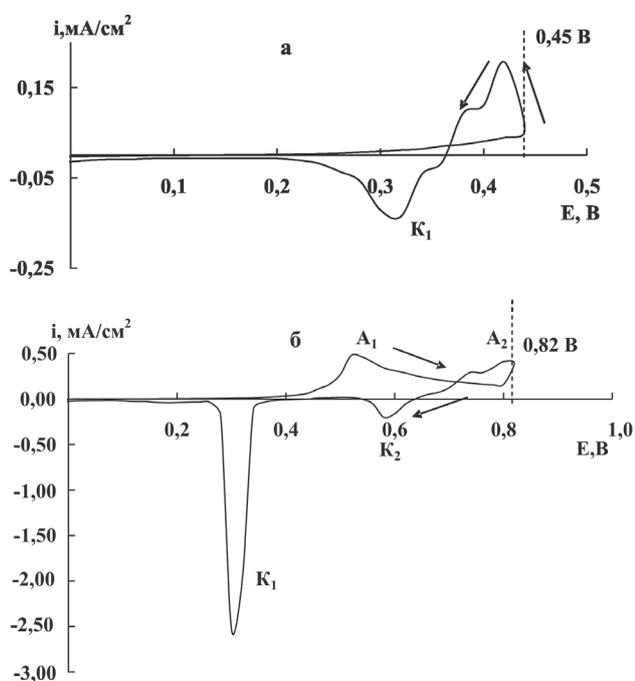


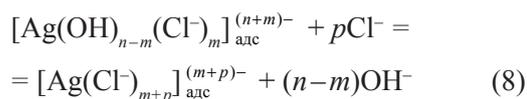
Рис. 5. Анодные потенциодинамические кривые (0,12 В/мин) Ag-электрода в 0,01М NaOH + xМ NaCl, при $x = 0$ (1); $5 \cdot 10^{-3}$ (2); $5 \cdot 10^{-2}$ (3); $5 \cdot 10^{-1}$ М (4).

имеет более положительное значение, чем равновесный электродный $Ag/AgCl + Cl^-$, но он отрицательнее потенциала, соответствующего формированию Ag_2O , поэтому можно полагать, что он отвечает образованию $AgCl$. Травление электрода при этом равномерное. При дальнейшей анодной поляризации в области потенциалов восходящей ветви пика A_1 в присутствии хлор-ионов так же, как и в щелочно-сульфатных средах, наблюдается ускорение анодного окисления серебра с образованием на поверхности слоя, состоящего из оксида Ag_2O и соли $AgCl$. В дальнейшем влияние небольших концентраций хлор-иона не отличается от влияния сульфат- и нитрат-ионов.

С увеличением концентрации хлор-ионов резко облегчается анодное окисление серебра при потенциалах восходящей ветви пика A' и поверхность электрода покрывается толстым слоем соли $AgCl$. Анодный пик A_1 , связанный с образованием Ag_2O при этом не наблюдается. Резкого спада анодного тока с увеличением электродного потенциала также не фиксируется, а происходит постепенное уменьшение анодного тока, обусловленного, видимо, экранированием поверхности электрода слоем осадка, состоящего в основном из соли $AgCl$. При этих концентрациях хлор-ионов локальных поражений не наблюдается.

Приведенные результаты показывают, что хлор-ионы, как наиболее сильные активаторы анодного процесса, уже при достаточно отрицательных потенциалах, адсорбируясь на поверхности электрода, образуют соединения, содержащие большое количество хлор-ионов в координационной сфере. Вследствие этого эти комплексы наиболее легко гидратируются и переходят в раствор, чем сульфат- и нитрат-гидроксидные комплексы. При более положительных потенциалах, при которых наблюдается пассивация электрода в чисто-, сульфатно- или нитратно-щелочных растворах, видимо, большинство гидроксидных ионов вытесняется из координационной сферы ионами хлора и образуются хорошо растворимые комплексы. Процесс смещения электронов от кислорода гидроксида к металлу, который приводит к образованию блокирующих комплексов, в этом случае отсутствует, и пассивация серебра не наступает. Следовательно, растворение серебра в этом случае идет в активном состоянии по стадиям, которые схематично в общем виде можно представить следующим образом:





С увеличением электродного потенциала значения n уменьшаются, а m и p — возрастают. В конце концов, практически все ионы гидроксида вытесняются из координационной сферы, и в результате из хлоридного адсорбционного комплекса на электроде образуется осадок соли AgCl . Пассивное состояние, связанное с превращением $\text{OH}_{\text{адс}}^-$ в $(\text{O}-\text{H})_{\text{адс}}^-$ в этом случае не возникает. Поверхность электрода при этом в основном покрыта рыхлым слоем соли AgCl , через который раствор из объема легко проникает к поверхности электрода. При окислении серебра в этом случае также образуется незначительное количество Ag_2O , но подкисление, которое сопровождает этот процесс, неспособно заметно уменьшить рН раствора в порах осадка.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Совокупность экспериментальных данных говорит о том, что резкий спад анодного тока при увеличении потенциала серебра в щелочном растворе в районе пика A_1 обусловлен образованием адсорбционных гидроксидных комплексов серебра, у которых при потенциалах пассивации, видимо, наблюдается усиление взаимодействия между кислородом гидроксида и металлом. Эти адсорбционные соединения условно обозначены формулой $\text{Ag}(\text{O}-\text{H})_{\text{адс}}$ в случае чисто-щелочных растворов и $[\text{Ag}(\text{O}-\text{H})(\text{SO}_4)]_{\text{адс}}^{2-}$ в сульфатно-щелочных. Эти соединения блокируют активные участки электрода и вызывают анодную пассивацию, которую следовало бы назвать гидроксидной. Таков механизм пассивации и меди в щелочных растворах.

В области активного растворения серебра (до потенциалов пассивации) в поверхностных комплексах взаимодействие между кислородом гидроксида и серебра менее сильное. Эти соединения обозначены формулами $\text{AgOH}_{\text{адс}}$ и $[\text{AgOH}(\text{SO}_4)]_{\text{адс}}^{2-}$. Они достаточно хорошо растворимы и особенно, когда часть гидроксид-ионов замещается на активирующие ионы. Это и облегчает анодное окисление серебра. Особенно сильное адсорбционное взаимодействие хлор-ионов с серебром приводит к значительному увеличению их поверхностной концентрации и вытеснению ионов гидроксида из координационной сферы серебра. Полное вытеснение гидроксид-ионов из адсорбционного комплекса серебра исключает появление гидроксидной

пассивности. Правда, образующаяся при этом на поверхности серебра соль AgCl , экранирует часть поверхности электрода и снижает анодный ток, но характер спада тока в этом случае совсем иной, чем при гидроксидной пассивности. Этот спад тока можно назвать «солевой пассивностью».

Сульфат- и нитрат-ионы, как обладающие меньшими адсорбционными способностями, чем хлор-ионы, вытесняют гидроксид-ионы из координационной сферы серебра труднее и когда достигается потенциал пассивации, то их остается в достаточном количестве, чтобы после их электронной перестройки вызвать анодную пассивность. Тем не менее, при увеличении потенциала продолжается вытеснение гидроксид-ионов из комплексов серебра. Когда же они полностью вытесняются или их остается менее какого-то критического предела, они растворяются, и возникает анодно-анионная активация электрода. Разрушение гидроксид-анионных комплексов серебра при этих потенциалах происходит с образованием сульфатных или нитратных солей и оксида серебра Ag_2O . Окисление металла до оксидов или гидроксидов вызывает подкисление раствора в порах осадка, а это способствует еще большей активации анодного процесса. В виду того, что эти процессы происходят в порах осадка, то активация металла локализована площадью поры, то есть анодно-анионная активация носит локальный характер и вызывает питтинговое разрушение.

Таким образом, присутствие в щелочных растворах хлор-ионов при концентрациях выше 0,05 М препятствует наступлению гидроксидной пассивности серебра и поэтому локальная активация серебра и питтингообразование в этих растворах отсутствуют. В то же время наличие в щелочных растворах сульфат- и нитрат-ионов при определенных концентрациях приводит к локальной депассивации, и возникновение питтинговых разрушений серебра имеет место. Потенциалы депассивации серебра в этих растворах весьма положительны (0,68—0,84 В). Такие потенциалы при свободной коррозии серебра в аэрированных и даже в насыщенных кислородом растворах не достигаются. Только в присутствии достаточно сильных деполяризаторов (например, перекись водорода) эти потенциалы могут быть достигнуты и даже превзойдены, и тогда появляются питтинговые поражения. Они также могут быть при контактной коррозии, когда серебро испытывает существенную анодную поляризацию, или при наличии блуждающих токов.

Работа поддержана грантом РФФИ № проекта 08-03-00194а.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lucey V.F. // Br. Corros. J. 1972. № 1. P. 36—40.
2. Рылкина М.В., Андреева Н.П., Кузнецов Ю.И. // Защита металлов. 1993. Т. 29. № 2. С. 207—214.
3. Тарасевич М.Р., Хрущева Е.И., Филиновский В.Ю. Вращающийся дисковый электрод с кольцом. М.: Наука, 1987. 248 с.
4. Jovic V.M., Jovic V.D., Stafford G.R. // Electrochemical Communication, 1999. V.1. № 6. P. 247—251.
5. Скорчеллетти В.В. Теоретические основы коррозии металлов, Л: Химия, 1973. С. 263.
6. Кабанов Б.Н. Электрохимия металлов и адсорбция. М.: Наука, 1966. 222 с.
7. Лазоренко-Маневич Р.М., Подобаев А.Н. // Защита металлов. 2001. Т. 37. № 5. С. 491—498.
8. Кузнецова Т.А., Флегель Е.В., Введенский А.В. // Защита металлов. 2002. Т. 38. № 4. С. 379—386.
9. Введенский А.В., Грушевская С.Н., Кудряшов Д.А. // Электрохимия. 2008. Т. 44. № 8. С. 1010—1018.
10. Калужина С.А., Малыгин В.В., Рыжкова И.Е., Неупокоева Е.И. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2002. Т. 4. № 3. С. 247—254.
11. Ушакова Е.Ю., Тутукина Н.М., Маршаков И.К. // Защита металлов. 1991. Т. 27. № 6. С. 934—939.
12. Лесных Н.Н., Тутукина Н.М., Котенева Т.С., Маршаков И.К. // Вестник ВГУ. Серия: Химия. Биология. Фармация. 2008. № 1. С. 20—25.

13. Маршаков И.К., Лесных Н.Н., Тутукина Н.М. // Коррозия: материалы, защита. 2007. № 4. С. 1—6.

14. Кузнецов Ю.И. // Защита металлов. 1987. № 5. С. 739—747.

Маршаков Игорь Кириллович — доктор химических наук, профессор кафедры физической химии Воронежского государственного университета; тел.: (4732) 715206, 208538

Лесных Наталья Николаевна — аспирант кафедры физической химии Воронежского государственного университета; тел.: (4732) 208538, e-mail: NNLesnykh@mail.ru

Тутукина Нина Михайловна — кандидат химических наук, ассистент кафедры физической химии Воронежского государственного университета; тел.: (4732) 531846, 208538

Marshakov I. — doctor of chemistry sciences, professor on the chain of physical chemistry, Voronezh State University; tel.: (4732) 715206, 208538

Lesnykh N. — post graduated student, chemical faculty, the chain of physical chemistry, Voronezh State University; tel.: (4732) 208538, e-mail: NNLesnykh@mail.ru

Tutukina N. — assistant, chemical faculty, the chain of physical chemistry, Voronezh State University; tel.: (4732) 715206, 208538