

УДК 620.193.013:669.76

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ХЛОРИДА НА АНОДНОЕ ПОВЕДЕНИЕ ВИСМУТА

© В.В. Экилик, Е.А. Корсакова, А.Г. Бережная

Ключевые слова: анодное растворение; висмут; характеристические потенциалы и токи; раствор хлорида натрия.

Исследовано анодное поведение висмута в пассивном состоянии и при активации в зависимости от концентрации хлорида натрия. Дан анализ ступенчатых поляризационных кривых прямого и обратного хода. Установлено наличие двух концентрационных интервалов и пороговой концентрации, после которой модифицируется анодная кривая. Проиллюстрировано изменение поверхности электрода в зависимости от потенциала и времени выдержки.

Висмут является одним из основных компонентов легкоплавких гетерогенных сплавов, используемых в качестве припоев и предохранителей. Однако его коррозионно-электрохимическое поведение и особенно пассивация и депассивация исследованы ограниченно, преимущественно в боратных [1–3] и сульфатных [4–5] растворах, содержащих в качестве добавок некоторые неорганические анионы [1, 4]. Ранее нами было исследовано анодное поведение висмута в 0,1 М растворе хлорида натрия при протекании чередующихся с ростом потенциала процессов активации и пассивации за счет изменения степени основности солей, входящих в пассивную пленку [6]. В данном сообщении предполагается учесть роль концентрации C хлорида при анодном растворении висмута.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Дисковые электроды, армированные в отвержденную эпоксидную смолу, механически зачищали, поли-

ровали и непосредственно перед измерениями катодно активировали в рабочем растворе при одновременном пропускании водорода. Поляризационные кривые снимали со ступенчатым изменением потенциала E при шаге 50 мВ и выдержке в течение 1 мин. Значения E относили к нас. х.с.э. Визуальные наблюдения поверхности электрода проводили с использованием микроскопа МБС-10.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Висмут пассивен уже при потенциале коррозии $E_{кор}$, а с ростом поляризации чередуются участки активации и пассивации. Анодные кривые, несмотря на сходный внешний вид, в зависимости от C образуют две группы с граничной C около 1 моль/л (рис. 1 и табл. 1). При $C \leq 1$ моль/л кривые, как и в работе [6], имеют ступенчатый вид за счет последовательного протекания активации и пассивации и завершаются

Таблица 1

Зависимость основных характеристик анодных кривых прямого хода от концентрации C хлорида натрия

C , моль/л	0,03	0,1	0,3	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0
$-E_{a,1}$	0,40	0,40	0,40	0,35	0,35	0,35	0,40	0,50
$-E_{ст,1}$	–	–	–	–	0,30	0,30	0,35	0,40
$-E_{ап,1}$	0,30	0,30	0,30	0,30	–	–	–	–
$i_{ап,1}$	2,2	2,8	3,6	4,1	–	–	–	–
$-E_{a,2}$	0,15	0,15	0,15	0,10	0,15	0,20	0,25	0,35
$-E_{ст,2}$	0,05	0,05	0,05	0,05	0,10	0,15	0,20	0,25
$-E_{ап,2}$	0,00	0,00	0,05	0,05	0,05	0,10	0,15	0,15
$E_{ст,3}$	0,10	0,05	0,05	0,05	–	–	–	–
$E_{ап,3}$	–	–	–	–	–	–	0,00	0,05
$i_{ап,3}$	–	–	–	–	9,2	76	650	1400
$E_{ап,4}$	0,20	0,20	0,15	0,15	0,15	0,15	0,10	0,10
$E_{ап,4}$	0,40	0,40	0,40	0,45	0,45	0,45	0,50	0,55
$i_{ап,4}$	72	134	350	1440	1890	1940	1800	2880
$i_{E=1,0}$	39	89	182	830	1110	1380	1510	2020

Примечание: все E приведены в В, плотности тока i – в А/м², C – в моль/л; $E_{кор}$, E_a , $E_{ап}$, $E_{ап}$ и $E_{ст}$ – потенциалы соответственно коррозии, активации, локальной депассивации, анодных пиков и ступеней на кривых; $E_{кор} = -0,57 \dots -0,58$ В практически не зависит от C .

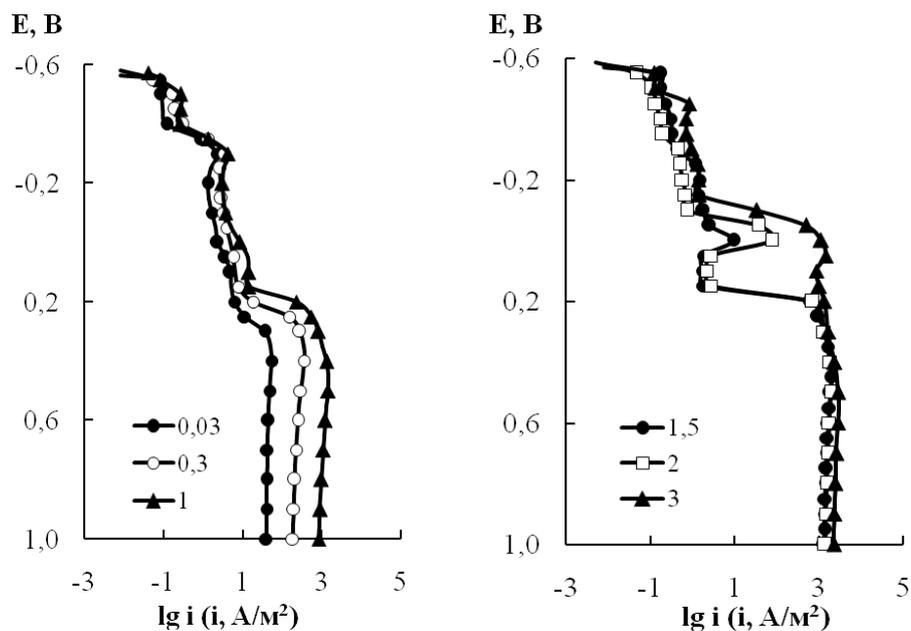


Рис. 1. Анодные поляризационные кривые прямого хода на висмуте при разных C

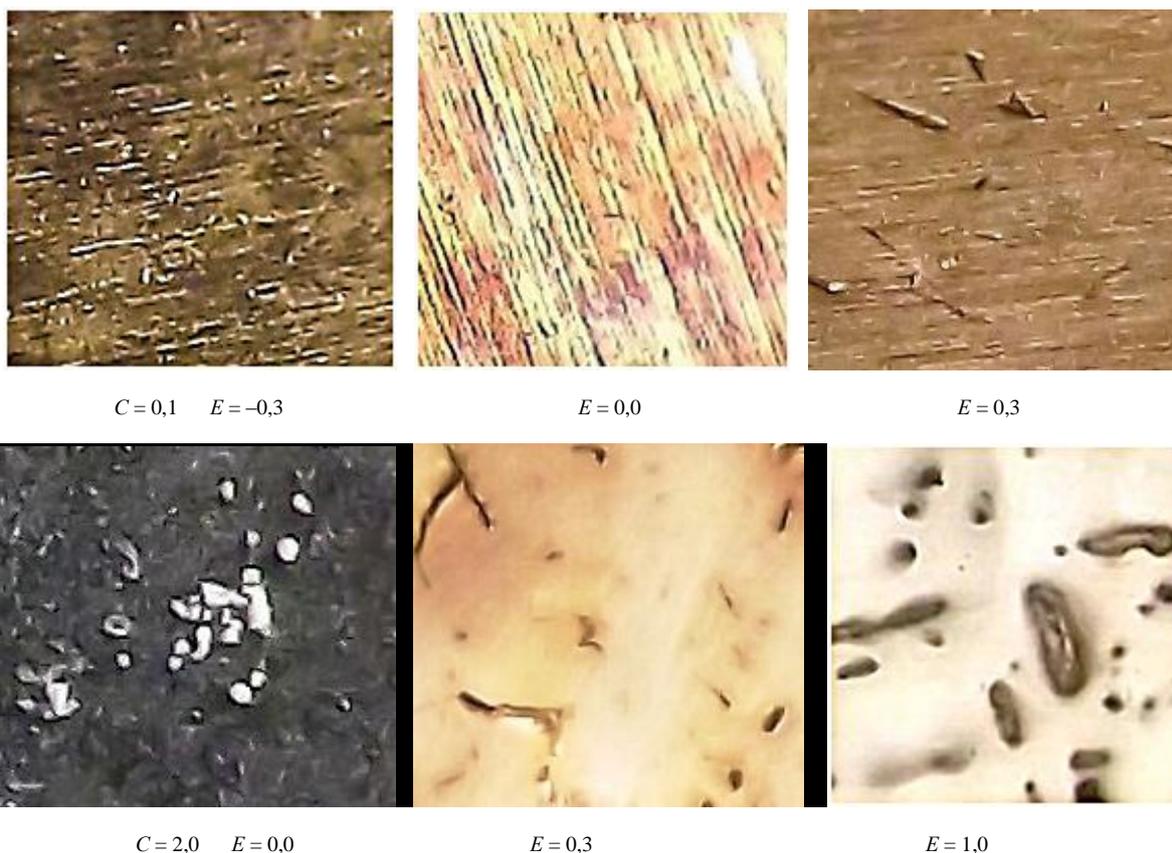


Рис. 2. Фотографии поверхности висмута ($\times 60$) после анодных кривых до разных E при $C = 0,1$ и $C = 2$ моль/л

участком локальной депассивации с последующим предельным током и неявно выраженным пиком.

При $C \leq 1$ моль/л на анодных кривых реализуются первый и четвертый пики, а вместо второго и третьего –

ступени. Причины их возникновения рассмотрены ранее [6]. При этом характеристические потенциалы первичной и вторичной активации и пассивации $E_{a,1}$, $E_{an,1}$, $E_{a,2}$, $E_{ст,2}$ практически не зависят от C . Поскольку рав-

новесные потенциалы соответствующих электродов второго рода меняются с концентрацией, можно полагать, что кинетические факторы играют более существенную роль в зависимости процессов активации-деактивации от C , чем термодинамические. С этим согласуется более существенная зависимость от C токовых показателей процесса растворения по сравнению с соответствующими потенциалами.

При $C > 1,5$ моль/л первый пик заменяется ступенью, но возникает третий пик, который можно рассматривать отвечающим хлоридной депассивации-репассивации. При этом $E_{дп,1}$ практически не зависит от C для первого концентрационного интервала, а для второго уменьшается с ростом C , что обычно для анодно-хлоридной депассивации. Поскольку в рассматриваемом интервале потенциалов не меняется степень окисления висмута, двухступенчатую депассивацию можно связать с изменением природы неметаллических включений, вторые из которых слабо действуют при низких концентрациях хлорида.

На поверхности электрода в ходе эксперимента формируются пленки (рис. 2). В 0,1 М растворе хлорида образуется тонкая пленка, и лишь после $E_{дп,2}$ на поверхности имеют место наросты на участках локальной депассивации. По-видимому, они и обуславливают появление четвертого анодного пика.

Напротив, в 2 М растворе скопления нерастворимых продуктов белого цвета на первичной темной пленке возникают уже после $E_{дп,1}$, и в дальнейшем они занимают всю поверхность, за исключением участков депассивации.

Такой характер распределения вторичной пленки указывает на то, что она образуется не как непосредственный продукт анодной реакции, а является следствием гидролиза хлоридных комплексов. Адгезия пленки растет с концентрацией, и этот фактор может быть причиной возникновения третьего пика. Первичная пленка не обладает достаточно высокими защитными свойствами. Визуальные наблюдения поверхности, зачищенной после анодной кривой прямого хода до 1 В, показали, что с увеличением C темная пленка становится плотнее и хуже удаляется, а начиная с $C = 0,3$ моль/л, на ней появляется белый налет, количество которого растет с C . В этой же последовательности наблюдается увеличение числа питтингов (от 10–15 до 40–50 см²), а также их размеров и глубины. При средних C имеют место поражения в виде трещин, а при $C = 3$ моль/л крупные и глубокие поражения поверхности сливаются.

В соответствии с поэтапной пассивацией (репассивацией) висмута на катодных кривых обратного хода реализуется несколько участков восстановления продуктов, которые характеризуются предельными токами или пиками. Например, в 0,1 М растворе наблюдаются два катодных пика при потенциалах $-0,55 \dots -0,50$ В и $1,05 \dots -1,10$ В и два предельных тока при потенциалах

полувольт $-0,37$ и $-0,80$ В. При продлении кривой прямого хода с 1,0 до $-1,5$ В сохраняются только пики при $E = -0,55 \dots -0,50$ В и $E = -1,05 \dots -1,10$ В. Это может быть следствием маскирующего эффекта сохранившихся пиков или изменением состава пленки.

ВЫВОДЫ

1. Анодная кривая на висмуте имеет ступенчатый характер за счет поэтапной пассивации и активации поверхности вследствие изменения состава пленки при анодной поляризации и действия анионов.

2. При переходе через критическую концентрацию хлорида около 1 моль/л в соответствии с его активизирующим и пассивирующим действием происходит реорганизация анодной кривой с заменой пиков. При $C > 1$ моль/л основной депассивации предшествует промежуточная, завершающаяся репассивацией.

3. На поверхности образуется первичная пленка за счет электрохимического окисления висмута и вторичная как продукт гидролиза хлоридных комплексов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кузнецов Ю.И., Решетников С.Ю. Анодная активация висмута в водных растворах // Электрохимия. 1991. Т. 27. № 1. С. 64-68.
2. Бережная А.Г., Мишуков В.И., Экилик В.В. Влияние pH на коррозионно-электрохимическое поведение кадмия, висмута и их сплава эвтектического состава в боратном растворе // Коррозия: материалы, защита. 2011. № 9. С. 12-16.
3. Бережная А.Г., Мишуков В.И., Экилик В.В., Павлова Л.А. Влияние бензотриазола на коррозионно-электрохимическое поведение кадмия, висмута и сплавов кадмий-висмут в боратном растворе // Коррозия: материалы, защита. 2012. № 5. С. 1-6.
4. Шатник А.М., Петрова Т.П. Кинетика растворения висмута в водных растворах, содержащих сульфат- и роданид-ионы // Физико-химические процессы в конденсированном состоянии и на межфазных границах: материалы 1 Всерос. конф. «ФАГРАН-2002». Воронеж, 2002. С. 152.
5. Экилик В.В., Бережная А.Г., Экилик Г.Н., Довбня Ю.В. Коррозионно-электрохимическое поведение эвтектического сплава висмут-олово в сульфатном растворе // Коррозия: материалы, защита. 2010. № 3. С. 21-28.
6. Экилик В.В., Корсакова Е.А., Бережная А.Г., Момотова Е.И. Анодное поведение висмута в хлоридном растворе // Коррозия: материалы, защита. М., 2012. № 12. С. 1-4.

Поступила в редакцию 15 мая 2013 г.

Ekilik V.V., Korsakova E.A., Berezhnaya A.G. INFLUENCE OF CHLORIDE CONCENTRATION ON ANODIC BEHAVIOUR OF BISMUTH

Anodic behaviour of bismuth in the passive state and when activated, depending on the concentration of sodium chloride was studied. The stepped polarization curves of forward and reverse motion were analyzed. The two concentration ranges and the threshold concentration, after which the anodic curve is modified, were found. Modification of electrode surface according to the potential and holding time was illustrated.

Key words: anodic solution; bismuth; characteristics potentials and currents; sodium chloride solution.