

УДК 620.193.013:669.76

РЕГУЛИРОВАНИЕ СКОРОСТИ АНОДНОГО РАСТВОРЕНИЯ ГОМО- И ГЕТЕРОГЕННЫХ БИНАРНЫХ СПЛАВОВ

© А.Г. Бережная

Ключевые слова: гетерогенные и гомогенные сплавы; ингибиторы; анодное растворение.

Обсуждены закономерности регулирования скорости анодного растворения гомо- и гетерогенных бинарных сплавов добавками поверхностно-активных веществ. Рассмотрены количественные аспекты принципов подбора эффективных и универсальных ингибиторов процесса анодного растворения гомогенных бинарных сплавов. Подтверждено преобладающее влияние на скорость анодного растворения структурных составляющих и их распределения по поверхности гетерогенных сплавов по сравнению с химическим составом.

Несмотря на широкое использование полимерных материалов, сплавы остаются основным конструкционным материалом. Повышение их стойкости представляет большой практический интерес. Одним из способов регулирования суммарной скорости процесса и парциальных скоростей растворения компонентов сплавов является введение поверхностно-активных веществ (ПАВ). В отличие от металлов растворение сплавов сопровождается более существенным изменением физического состояния и химического состава поверхности [1–2]. Это вызывает изменение в условиях адсорбции ПАВ во времени и в характере действия добавок на отдельные стадии процесса.

Закономерности анодного растворения гомогенных и гетерогенных бинарных сплавов в зависимости от их состава даже в средах, не содержащих ПАВ, существенно отличаются. В данной работе обобщены закономерности влияния ПАВ на анодное растворение гомогенных и гетерогенных сплавов, полученные на кафедре электрохимии Южного федерального университета.

ГОМОГЕННЫЕ СИСТЕМЫ

Систематически исследовано растворение гомогенных сплавов, их компонентов и соответствующих чистых металлов в активном и пассивном состояниях в зависимости от таких факторов как потенциал, время, анионный состав среды, химический и фазовый состав сплавов, температура, скорость вращения электродов, наличие, концентрация и химическая структура ПАВ.

С учетом механизма процесса установлены закономерности влияния ПАВ на основные характеристики растворения бинарных сплавов (А–В), такие как парциальные скорости компонентов, коэффициенты диффузии (D_A), коэффициенты селективности (Z), периоды селективности (τ_c) и эффективные толщины зон взаимной диффузии компонентов ($\delta_{эфф}$). Получены и проанализированы аналитические выражения, связывающие основные параметры селективного растворения с мгновенными и средними коэффициентами влияния ПАВ на растворение компонентов сплава (1)–(5):

$$\gamma_A = \sqrt{D_A / D_A^u} \quad (1)$$

$$\gamma_A = \gamma_B Z / Z^u \quad (2)$$

$$\gamma_A = \bar{\gamma}_B = \bar{\gamma}_A = \gamma_B = \delta_{эфф}^u / \delta_{эфф}^u \quad (3)$$

$$\tau_c / \tau_c^u = (\gamma_A / \gamma_B)^2 = (Z / Z^u)^2 \quad (4)$$

$$\bar{\gamma}_A = \sqrt{D_A \tau_c / D_A^u \tau_c^u} = \gamma_A \sqrt{\tau_c / \tau_c^u} \quad (5)$$

Данные уравнения экспериментально подтверждены при анодном растворении сплавов системы никель-цинк [3–5].

Взаимосвязь коэффициентов торможения растворения сплава и его компонентов с учетом их числа и соотношения скоростей растворения описывается выражением (6):

$$\gamma_{спл} = \sum_{j=1}^n i_j / \sum_{j=1}^n (i_j / \gamma_i). \quad (6)$$

Анализ данного уравнения для двухкомпонентных систем свидетельствует о том, что при ингибировании сплавов $\gamma_{спл}$ занимает промежуточное положение между γ_i . Показано, что подбор ингибиторов для гомогенных систем целесообразно проводить по их влиянию на электроположительный компонент [4].

Получены и экспериментально подтверждены аналитические соотношения, связывающие коэффициенты влияния ПАВ на процесс растворения сплава и скорости его стадий ионизации i_e и диффузии i_d , что обосновывает возможность различной зависимости от времени эффективности добавок. Связь γ общего процесса и его стадий ионизации γ_e и диффузии γ_d , а также зависимость от τ имеет вид [6, 7]:

$$\gamma = (\gamma_d + \chi^{-1} \gamma_e)(1 + \chi^{-1})^{-1} = \gamma_e [1 - 2\alpha\tau^{1/2}/\pi][1 - 2\alpha\tau^{1/2} \gamma_d / 2\pi \gamma_e]^{-1}, \quad (7)$$

где χ – отношение i_e к i_d в чистом растворе. Поскольку $\gamma_e \neq f(\tau)$ и $\gamma_d \neq f(\tau)$, то величина ингибирующего действия γ на анодное растворение не должна меняться во времени. Но при нестационарной диффузии степень контроля по этой стадии в условиях смешанной кинетики увеличивается, значения γ будут расти во времени, если $\gamma_d > \gamma_e$, и падать при $\gamma_d < \gamma_e$.

Установлены количественные связи между коэффициентами влияния ПАВ на парциальные скорости растворения компонентов сплава и характеристическими промежутками времени, при которых происходит смена контроля процесса селективного растворения в условиях смешанной кинетики. Изменение эффективности добавок в условиях, когда стационарное селективное растворение бинарного сплава, лимитируемое стадией переноса заряда или жидкофазной диффузией A^{n+} ($\tau < \tau_n$), последовательно сменяется во времени нестационарным растворением с замедленной твердофазной диффузией А ($\tau_n < \tau < \tau_c$) и стационарным пропорциональным растворением обоих компонентов ($\tau > \tau_c$), происходит только во временных интервалах от τ_n^u до τ_n и от τ_c^u до τ_c (рис. 1) [8–9].

Если $\tau_n^u < \tau_n$, то добавка преимущественно тормозит нестационарное селективное растворение сплава. В период от τ_n^u до τ_n γ_A растет и $\gamma_A^{III} > \gamma_A^I$.

При $\gamma_{\tau_c} = \tau_c / \tau_c^u > 1$ ингибитор в большей степени действует на нестационарное растворение А, чем на В. Поэтому при переходе к пропорциональному стационарному растворению сплава ($\tau_c^u < \tau < \tau_c$) происходит снижение γ_A , т. е. $\gamma_A^V = \gamma_B < \gamma_A^{III}$. При обратных соотношениях эффектов ингибиторов должно наблюдаться временное снижение γ_A при переходе от стацио-

нарного селективного растворения сплавов к равномерному через область селективного нестационарного процесса, т. е. $\gamma_A^I > \gamma_A^{III} > \gamma_A^V$. Отсутствие влияния добавок на τ_c и τ_n свидетельствует об одинаковом торможении или ускорении растворения обоих компонентов сплава и неизменности эффекта во времени, т. е. $\gamma_A^I > \gamma_A^{III} > \gamma_A^V = \gamma_B$. Коэффициент торможения добавки при растворении В $\gamma_B = i_B / i_B^u$ по условиям поставленной задачи не зависит от τ и численно равен $\gamma_A^V = i_A^0 / i_A^{0,u}$ (рис. 1б). Значения $\gamma_A^I = i_{A^{n+}}^I / i_{A^{n+}}^u$ также не меняются во времени и определяются влиянием добавки на эффективный или истинный коэффициенты жидкофазной диффузии при замедленности этой стадии или на плотность тока обмена металла при лимитирующей стадии переноса заряда.

Уравнение, описывающее зависимость γ_A^{II} от τ и связь между γ_A^I и γ_A^{II} при $\tau_n > \tau_n^u$, следует из (1) и $i_{A^{n+}} = \alpha \tau_n^{-1/2}$:

$$\gamma_A^{II} = i_{A^{n+}}^I / i_{A^{n+}}^{1,u} = (\alpha^n)^{-1} i_{A^{n+}}^{-1/2} \tau^{-1/2} = \alpha^I (\tau / \tau_n^u). \quad (8)$$

Соответственно, при $\tau_n < \tau_n^u$ уравнение (8) принимает вид

$$\gamma_A^{II} = i_A^I / i_{A^{n+}}^u = \alpha^n (i_{A^{n+}}^u)^{-1} \tau^{-1/2} = \gamma_A^I (\tau_n / \tau)^{1/2}. \quad (9)$$

В согласии с вышесказанным возможны как рост γ_A с τ по уравнению (8), так и снижение по уравнению (9). При контролирующей стадии нестационарной твердофазной диффузии из (1) следует $\gamma_A^{III} \neq f(\tau)$. На IV участке эффективность добавок зависит от времени, причем растет при $\tau_c^u > \tau_c$ по уравнению (10) и падает при $\tau_c > \tau_c^u$ согласно (11):

$$\gamma_A^{IV} = i_A^0 / i_A^{1,u} = (\alpha^n)^{-1} i_A^0 \tau^{1/2} = \gamma_A^{III} (\tau / \tau_c)^{1/2} = \gamma_A^V (\tau / \tau_c^u)^{1/2}, \quad (10)$$

$$\gamma_A^{IV} = i_A^I / i_A^{0,u} = \alpha (i_A^{0,u})^{-1} \tau^{-1/2} = \gamma_A^{III} (\tau_c^u / \tau)^{1/2} = \gamma_A^V (\tau_c / \tau)^{1/2}. \quad (11)$$

Связь между стационарными γ_A ($\gamma_A^I, \gamma_A^{III}$ и γ_A^V) следует из (8)–(11):

$$\gamma_A^{III} = \gamma_A^I (\tau_n / \tau_n^u)^{1/2} = \gamma_A^V (\tau_c / \tau_c^u)^{1/2}. \quad (12)$$

В зависимости от характера действия добавок на τ_c и τ_n значения γ_A с ростом τ могут ступенчато увеличиваться, уменьшаться, проходить через минимум или максимум, что было нами показано при ингибировании растворения сплава Sn5In [9].

Применительно к гомогенным сплавам показана целесообразность использования принципа линейности

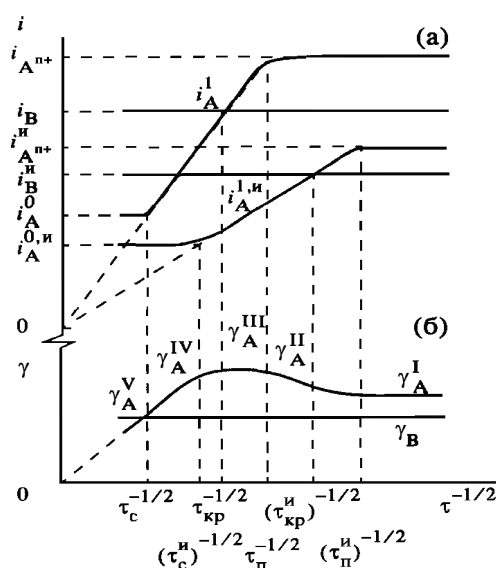


Рис. 1. Зависимость от времени τ парциальных скоростей растворения компонентов (а) и коэффициентов торможения $\gamma = i/i^u$ (б)

свободных энергий для оценки влияния их состава и потенциала на параметры селективного растворения и эффективность ПАВ, а также установлены корреляции эффектов ПАВ с характеристиками стандартной реакционной серии, π -константами гидрофобности или со спектральными характеристиками растворов добавок [10–13].

ГЕТЕРОГЕННЫЕ СПЛАВЫ

Влияние ПАВ на анодное растворение гетерогенных систем в отличие от гомогенных изучено в меньшей степени [14–19]. Растворение гетерогенных сплавов сопровождается образованием пор из-за селективного растворения менее устойчивого компонента. Установлено определяющее влияние кинетических закономерностей растворения электроотрицательного компонента на анодное поведение до- и заэвтектических сплавов кадмий-висмут и цинк-олово в боратных растворах без и при наличии органических добавок [15–19]. Подтверждено преобладающее влияние на скорость анодного растворения структурных составляющих и их распределения по поверхности гетерогенных сплавов кадмий-висмут и олово-цинк по сравнению с химическим составом.

Бензотриазол (БТА) уменьшает скорость анодного процесса на кадмий, висмуте и сплавах CdBi в нейтральных средах. Действие БТА специфично к составу сплавов, наибольший защитный эффект наблюдается при анодном растворении эвтектического и близких к нему по составу сплавов. БТА облегчает пассивацию висмута, затрудняет пассивацию кадмия и доэвтектических сплавов, при этом величина защитного действия добавки растет при увеличении потенциала. В щелочных средах бензотриазол оказывает слабое защитное действие на анодное растворение кадмия, висмута и сплавов. Наибольшее стимулирующее действие добавки реализуется при растворении сплава эвтектического строения [19].

Оценено последствие 1,2,3-бензотриазола на анодное растворение висмута и кадмия, установлена его зависимость от условий формирования пассивной пленки. Сформированная при предварительном анодном растворении в широкой области потенциалов оксидная пленка оказывает более существенное влияние на электрохимическое поведение висмута по сравнению с кадмием и сплавами. Ингибирующее последствие БТА реализуется на висмуте и сплавах с высоким его содержанием, а на кадмий – преимущественно при потенциалах, близких к потенциалам анодных пиков [16].

Установлено, что при одинаковых концентрациях БТА является более эффективным ингибитором коррозии и анодного растворения системы SnZn, чем олеат и фосфат натрия. При этом показана более существенная зависимость скорости анодного растворения доэвтектических сплавов по сравнению с заэвтектическими от структурной неоднородности поверхности образцов. Добавление бензотриазола, олеата и фосфата натрия к раствору, содержащему иодид тетрабутиламмония, подавляет депассивацию и последующую репассивацию Zn и сплавов с $[Zn]_0 \geq 9\%$, а также уменьшает скорость коррозии Sn и сплавов с $[Zn]_0 < 9\%$. Наиболее эффективной является смесь, содержащая БТА и фосфат натрия. В области активного растворения и пассивации системы SnZn при разном действии компонентов всех исследованных бинарных смесей преобла-

дает взаимоусиление активирующего влияния и ослабление тормозящего, в области устойчивого пассивного состояния – наоборот. При одинаковом ингибирующем влиянии индивидуальных соединений в смеси наблюдается взаимное ослабление действия, при стимулировании – усиление.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Целесообразно проводить подбор ингибиторов по компоненту, который определяет кинетику растворения сплава. Однако в случае гетерогенных систем данный подход не всегда дает положительный результат. В их электрохимическом поведении существенную роль играют размеры и распределение структурных составляющих по поверхности сплава.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лосев В.В., Пчельников А.П. Анодное растворение сплавов в активном состоянии // Итоги науки и техники. Электрохимия. М.: ВИНТИ, 1979. Т. 15. С. 62–89.
2. Маришак И.К., Введенский А.В., Кондрашин В.Ю., Боков Г.А. Анодное растворение и селективная коррозия сплавов. Воронеж: Изд-во ВГУ, 1988. 208 с.
3. Экилик В.В., Бережная А.Г., Февралева В.А. Ингибирование нестационарного растворения сплавов никель-цинк // Защита металлов. 1990. Т. 26. № 3. С. 367–371.
4. Экилик В.В., Февралева В.А., Бережная А.Г. Ингибирование стационарного растворения сплавов никель-цинк // Защита металлов. 1990. Т. 26. № 5. С. 842–846.
5. Экилик В.В., Бережная А.Г., Февралева В.А. Влияние ПАВ и состава сплава NiZn на его растворение в перхлоратных средах // Электрохимия. 1990. Т. 26. № 3. С. 288–294.
6. Бережная А.Г., Экилик В.В., Туголукова Е.А. Анодное растворение сплава NiZn в присутствии смесей органических добавок с хлоридом натрия // Журнал прикладной химии. 2002. Т. 75. № 10. С. 1655–1658.
7. Экилик В.В., Туголукова Е.А., Бережная А.Г. Действие производных перхлората пиридина на Ni-Zn аноды в боратном буфере // Защита металлов. 2004. Т. 40. № 2. С. 149–155.
8. Экилик В.В., Бережная А.Г., Скворцова И.Ю. Влияние фактора времени на растворение сплава и эффективность поверхностно-активных веществ // Электрохимия. 1996. Т. 32. № 9. С. 1195–1130.
9. Бережная А.Г., Экилик В.В. Анодное растворение сплава Sn5In в присутствии поверхностно-активных веществ // Электрохимия. 1991. Т. 27. № 5. С. 655–661.
10. Экилик В.В., Бережная А.Г. Принцип полилинейности в ингибировании растворения сплавов // Защита металлов. 1994. Т. 30. № 1. С. 48–57.
11. Экилик В.В., Бережная А.Г., Святая М.Н. Ингибирование растворения η - и ϵ -латуни в хлоридном растворе производными акридина // Защита металлов. 2002. Т. 38. № 5. С. 507–513.
12. Экилик В.В., Бережная А.Г., Святая М.Н. Влияние производных акридина на растворение α -латуни // Электрохимия. 2003. Т. 39. № 8. С. 951–956.
13. Экилик В.В., Бережная А.Г., Святая М.Н. Ингибирование анодного растворения β -латуни производными акридина в хлоридном растворе // Защита металлов. 2004. Т. 40. № 2. С. 156–166.
14. Экилик В.В., Бережная А.Г., Довбня Ю.В. Ингибирование и стимулирование анодного растворения эвтектического сплава висмут-олово в сульфатном растворе органическими добавками // Коррозия: материалы, защита. 2010. № 6. С. 13–16.
15. 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.
16. Бережная А.Г., Мишуков В.И., Экилик В.В. Влияние предварительной подготовки поверхности на коррозионно-электрохимическое поведение кадмия, висмута и их сплавов в боратном растворе с бензотриазолом // Коррозия: материалы, защита. 2012. № 11. С. 16–19.
17. Бережная А.Г., Огарев П.И., Экилик В.В. Электрохимическое поведение цинка, олова и сплавов олово-цинк в присутствии олеата натрия и бензотриазола // Коррозия: материалы, защита. 2012. № 2. С. 17–21.
18. Бережная А.Г., Огарев П.И., Экилик В.В., Левинская Е.А. Электрохимическое поведение цинка, олова и сплава цинк-олово в борат-

ном буфере в присутствии неорганических и органических добавок и их смесей // Коррозия: материалы, защита. 2012. № 3. С. 7-12.

19. Бережная А.Г., Мишуков В.И., Экилик В.В. Электрохимическое поведение кадмия, висмута и их сплавов в щелочном растворе с бензотриазолом // Коррозия: материалы, защита. 2013. № 3. С. 11-15.

Поступила в редакцию 15 мая 2013 г.

Berezhnaya A.G. SPEED CONTROL OF ANODIC DISSOLUTION OF HOMO- AND HETEROGENEOUS BINARY ALLOYS

The regularities of anodic dissolution rate control of homo- and heterogeneous binary alloys by an additive of surface-active substances are discussed. Quantitative aspects of the principles of selection of effective and universal inhibitors of the anodic dissolution process of homogeneous binary alloys are considered. The predominant influence on the anodic dissolution rate of the structural components and their distribution over the surface of heterogeneous alloys in comparison with the chemical composition are confirmed.

Key words: homo- and heterogeneous binary alloys; inhibitor; anodic dissolution.

УДК 541.138.2:546.59

КИНЕТИКА АДсорбЦИИ КИСЛОРОДА НА ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОМ ЗОЛОТОМ ЭЛЕКТРОДЕ В РАСТВОРЕ ГИДРОКСИДА НАТРИЯ

© Е.В. Бобринская, А.В. Введенский, Т.Г. Кращенко

Ключевые слова: изотерма адсорбции; золото; гидроксид-ион; ИК-спектроскопия; вольтамперометрия.

Методами линейной вольтамперометрии, кривых заряжения, сложных потенциостатических импульсов и отражательной ИК-спектроскопии исследована адсорбция OH^- -ионов на золоте. Установлено наличие пяти устойчивых форм кислорода: трех адсорбционных: $\text{Au}-\text{OH}_{\text{ads}}^-$, $\text{Au}-\dot{\text{O}}\text{H}_{\text{ads}}$ и $\text{Au}-\ddot{\text{O}}_{\text{ads}}$ и двух фазовых: AuO и Au_2O_3 . Стационарная адсорбция различных форм кислорода описывается изотермой Темкина, а кинетика подчиняется уравнению Рогинского-Зельдовича. Адсорбционные Ох, Red-превращения кислорода в системах $\text{Au}, \text{OH}^- | \text{OH}^-; \text{Au}, \ddot{\text{O}} | \text{OH}^-$ и $\text{Au}, \dot{\text{O}}\text{H} | \ddot{\text{O}}$ квазиравновесны.

ВВЕДЕНИЕ

Золото является слабым адсорбентом и имеет весьма протяженную двойнослойную область [1–2]. При этом, в отличие от платины, сродство к атомарному водороду для Au крайне мало, в то время как различные формы атомарного кислорода легко сорбируются поверхностью электрода [3].

Несмотря на многочисленные исследования, пока нет ясности в вопросах адсорбции гидроксид-ионов и субмонослойного окисления поверхности золотого электрода. Очевидно, что начальной стадией процесса является адсорбция гидроксид-ионов [1–4]. Их взаимодействие с золотом имеет достаточно сложный механизм, зависящий от ряда факторов, в частности pH [1, 5, 6], ориентации граней монокристалла [1, 3]. В [7–9] показано, что адсорбция OH^- идет с существенным частичным переносом заряда. Помимо этого, в щелочном растворе может также протекать электроокисление золота с образованием AuO , Au_2O_3 или $\text{Au}(\text{OH})_3$ [7]. Присутствие адсорбированных OH^- анионов определяет каталитические свойства золота в процессах адсорбции кислорода [3], электроокисления гидроксид-ионов [8] и небольших органических молекул [10].

Цель работы: исследование закономерностей адсорбции OH^- на поликристаллическом золоте в широкой области потенциалов.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Измерения проведены в атмосфере х.ч. аргона методами циклической ЛВА (потенциостаты IPC-Compact и IPC-Pro MF), снятия кривых заряжения, модулированной по потенциалу отражательной ИК-спектроскопии с Фурье преобразованием (FTIR спектрометр «Vertex 70») и анодно-катодных потенциостатических импульсов.

Для снятия i, E -кривых использовалась трехэлектродная ячейка. Рабочим электродом служила пластина золота (Au 99,99), которая в опытах по снятию кривых заряжения заменялась на Au(Au)-электрод. Электрод сравнения – хлоридсеребряный; вспомогательный – Pt(Pt)-сетка. Все потенциалы приведены относительно ст.в.э.

При получении ИК спектров отражения использовалась тонкослойная ячейка с оптическим окном из CaF_2 ; угол падения луча – 70° .

Перед измерениями Au-электрод анодно-катодно активировали в 0,1 М NaOH путем 100-кратного быстрого (0,5 В/с) циклирования между потенциалами $-1,3 \div +1,4$ В.

Результаты вольтамперометрических измерений корректировали на токи выделения водорода, заряжения ДЭС, восстановления следов молекулярного кислорода; перекрывание пиков учитывали по методике, изложенной в [11].