

УДК 546.74'47:541.13

АНОДНОЕ РАСТВОРЕНИЕ НИКЕЛЯ ИЗ СОБСТВЕННОЙ ФАЗЫ И ФАЗЫ NiZn В СУЛЬФАТНЫХ СРЕДАХ

© 2001 г. И.К. Маршаков, Е.Е. Зотова, И.В. Протасова

Воронежский государственный университет

Показано, что скорость активного растворения никеля из фазы NiZn примерно в 100 раз превышает скорость растворения никеля из собственной фазы, а потенциалы пассивации соответственно сдвинуты в отрицательную область потенциалов на 80 мВ. В остальной кинетика растворения этих фаз фактически не различается. Предложена физико-химическая модель, описывающая анодное поведение никеля в фазе NiZn в сульфатных средах. Смещение в отрицательную сторону анодной кривой объясняется химическим сопряжением реакций ионизации цинка и никеля, а также увеличением числа активных центров, генерируемых селективным растворением цинка из интерметаллида.

Изучение анодного поведения интерметаллических фаз относится к фундаментальным задачам электрохимии металлов и сплавов [1]. Особый интерес представляет сравнение кинетики анодного растворения фазы чистого металла и металла, находящегося на поверхности аноднорастворяющейся фазы сложного химического состава.

Подобное исследование не только позволяет лучше понять механизм растворения интерметаллических фаз, но и имеет практическое значение для совершенствования технологии получения скелетных катализаторов [2], а также для развития методов противокоррозионной защиты металлов [3].

Исследования по кинетике анодного растворения никеля достаточно многочисленны [4-6], но результаты их часто противоречивы и особенно это относится к сульфатным растворам. Поэтому изучение механизма и кинетики анодных процессов было проведено как на чистом никеле, так и на интерметаллиде NiZn.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для исследования были выбраны сульфатные растворы, т.к. никель в этих растворах весьма специфичен по своему анодному поведению. У него наблюдается несколько участков активного растворения и соответствующее число пассивных областей. На таком фоне электрохимических свойств должны быть более ярко выражены возможные изменения свойств при переходе к никелю в фазе NiZn.

Для исследования был взят раствор x N H_2SO_4 + y N Na_2SO_4 ($x + y = 1$). Чистота реактивов ч.д.а. Растворы деаэрировали продуванием аргона. Содержание кислорода контролировали по предельному току

восстановления кислорода. Содержание кислорода в рабочем растворе не более 0,2 мг/л. Исследуемый электрод при деаэрировании находился в атмосфере аргона над раствором. И только после завершения деаэрации он посредством специального шлифа опускался в исследуемый раствор и начинались измерения электродного потенциала. Применяемый никель – спектральный никель марки Хильгер в виде цилиндра, армированный в эпоксидную смолу ЭД-5. Торцовая часть цилиндра диаметром 5 мм вскрывалась и служила рабочей поверхностью электрода. Перед опытом электрод зачищался на тонкой наждачной бумаге, обезжиривался этиловым спиртом и промывался дистиллированной водой.

Интерметаллид NiZn готовили сплавляя исходные вещества (марки Хильгер) в вакуумных ампулах ($5 \cdot 10^{-3}$ ГПа) в муфельной печи с перемешиванием ($t=1150^\circ C$, 4 часа) с последующим отжигом ($t=900^\circ C$, 36 часов; $t=600^\circ C$, 36 часов) и закалкой в воде. Состав и структура интерметаллидов были подтверждены рентгенофазовым анализом на дифрактометре ДРОН-3М с автоматическим поиском (CuK α – излучение, β -фильтр). Слитки заливали в эпоксидную смолу ЭД-5, оставляя рабочую поверхность электрода 0,12 см². Для получения на поверхности интерметаллида слоя, обогащенного никелем перед началом каждого эксперимента электрод погружали в рабочий раствор и выдерживали до достижения стационарного значения электродного потенциала (20 мин). Поляризационные измерения проводили на потенциостате П-5848 с применением амперметра М2020. Электролитическая ячейка имела разделенные анод-

ное и катодное пространства. Электрод сравнения - медносульфатный Cu/CuSO_4 (0.01M). Исследуемые электроды перед опытом катодно не поляризовали в избежании наводороживания [7]. Значения электродных потенциалов даны относительно н.в.э.

АНОДНОЕ РАСТВОРЕНИЕ НИКЕЛЯ ИЗ СОБСТВЕННОЙ ФАЗЫ

Электродный потенциал никеля после погружения в деаэрированный кислый сульфатный раствор за первые 5-10 мин разлагается на 60-120 мВ и принимает стационарное значение, равное примерно нулю. Так как поверхность никеля запассивирована сразу же после зачистки электрода адсорбцией воды из атмосферы, то начальное смещение электродного потенциала происходит из-за торможения катодного процесса восстановления остаточного кислорода в электролитической ячейке. Катодное выделение водорода при стационарных потенциалах никеля крайне мало, поэтому наводороживания никелевого электрода в данных условиях не происходит [7]. Стационарные значения электродного потенциала никеля в кислых сульфатных растворах, находящиеся в области -0,04 - 0,02 В, свидетельствуют, что никель в этих растворах находится в пассивном состоянии, по сравнению с активным растворением никеля со свежесформированной поверхностью, которое наблюдается при потенциалах -0,40 ÷ -0,10 В [8]. Поэтому растворение никеля при потенциалах 0,0 ÷ 0,2 В может рассматриваться как депассивация (рис. 1).

При потенциале 0,170 В имеет место резкое снижение поляризующего тока, т. е. можно говорить о новом пассивационном процессе. При дальнейшей анодной поляризации вновь наблюдается ускорение процесса раство-

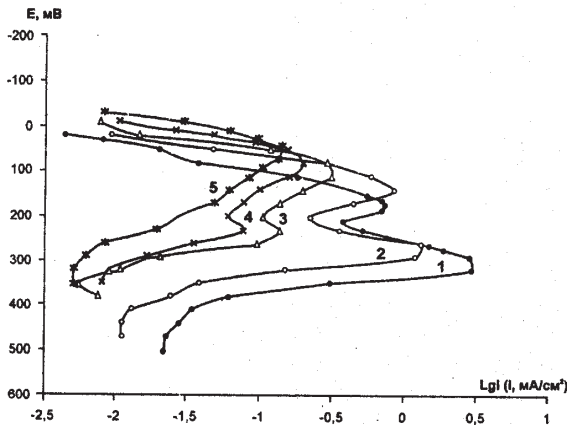


Рис. 1. Потенциостатические анодные поляризационные кривые для никеля в $xN \text{H}_2\text{SO}_4 + yN \text{Na}_2\text{SO}_4$ ($x+y=1$) при разных pH: 1 - 0,3; 2 - 0,9; 3 - 1,3; 4 - 2,3; 5 - 3,1 (выдержка при заданном потенциале 10 мин.)

рения никеля. Это новый участок активного растворения никеля. При дальнейшем увеличении анодного потенциала никеля наступает окончательная пассивация, при которой образуются фазовые пассивирующие пленки.

Таким образом, при анодной поляризации следует различать три области растворения никеля: активное растворения, которое наблюдается на свежесформированной поверхности, и две области активного растворения, связанные с депассивацией. В дальнейшем рассматриваем только эти две последние области, которые будем в дальнейшем именовать первой и второй областями активного растворения.

Увеличение pH раствора при постоянной концентрации по сульфат-ионам практически не влияет на наклон участка, связанного с первой депассивацией (рис. 1), но сдвигает его в отрицательную сторону и заметно изменяет критический потенциал пассивации $E'_{\text{кр}}$, а также резко уменьшает критический ток пассивации $i'_{\text{пасс}}$. Наклон этого участка при $\text{pH} \leq 3,1$ $\frac{\partial E}{\partial \lg i} = 40 \div 46 \pm 5$ мВ. Эффективный порядок по pH

для активного растворения $\frac{\partial \lg i_a}{\partial \text{pH}} = 0,49 \pm 0,025$, а

$\frac{\partial E'_{\text{кр}}}{\partial \text{pH}} = -42 \pm 7$ мВ и $\frac{\partial \lg i'_{\text{кр}}}{\partial \text{pH}} = -0,29 \pm 0,05$. Более существенные изменения в характере поляризационной

кривой для никеля при изменении pH раствора наблюдаются на втором участке активного растворения и при дальнейшей пассивации этот участок с увеличением pH раствора резко сокращается и в растворе с pH 3,1 вовсе исчезает. Судить о наклоне поляризационной кривой можно лишь в растворах с низким значе-

нием pH, где значение $\frac{\partial E}{\partial \lg i}$ составляет ~ 70 мВ. С

увеличением pH раствора значение этого коэффициента еще более возрастает. В случае следующей пас-

сивации $\frac{\partial E'_{\text{кр}}}{\partial \text{pH}} = -38 \pm 8$ мВ, $\frac{\partial \lg i'_{\text{кр}}}{\partial \text{pH}} = -0,84 \pm 0,08$.

АНОДНОЕ РАСТВОРЕНИЕ ИНТЕРМЕТАЛЛИДА NiZn

Электродный потенциал саморастворения интерметаллида NiZn при погружении последнего в сульфатный раствор сдвигается в положительную сторону, стационарное значение которого равно -0,15 ÷ -0,24 В. Облагораживание электродного потенциала интерметаллида NiZn во времени свидетельствует о селективном его растворении за счет ионизации цинка. В стационарных условиях анодное растворение интерметаллида становится равномерным, т.е. ионизация цинка и никеля является пропорциональной их содержанию в фазе NiZn. Коэффициент селективности z_{Zn} [1], рассчитанный по анализу раствора, равен $1,0 \pm 0,2$.

Эти экспериментальные данные в соответствии с общими положениями о растворении интерметаллических фаз [1] позволяют представить следующую картину анодного растворения интерметаллида в сульфатном растворе. В начале селективно растворяется цинк и поверхностные слои фазы NiZn обогащаются никелем, а электродный потенциал при этом смещается в положительном направлении. При достижении потенциала ионизации никеля в этом растворе начинается одновременная ионизация цинка и никеля. Подвод цинка из объема фазы NiZn к поверхности осуществляется за счет твердофазной диффузии. При достижении поверхности электрода цинк тут же ионизируется и его поверхностная концентрация остается практически равной нулю, поэтому в стационарных условиях диффузия цинка осуществляется при постоянной толщине обогащенного никелем поверхностного слоя (диффузионного слоя) с предельной скоростью. Толщина этого слоя, естественно, с увеличением плотности анодного тока уменьшается и в пределе этот слой может стать монослоем. Так как скорость анодного растворения цинка с поверхности фазы NiZn при данных потенциалах значительно больше скорости растворения никеля, то общий анодный процесс на фазе NiZn будет контролироваться никелевой составляющей. Следовательно, поляризационные кривые для чистого никеля и парциальная анодная кривая для никеля при анодном растворении фазы NiZn, казалось бы, должны совпадать. При расчете парциальной анодной кривой для никелевой составляющей учитывается только половина от плотности общего анодного тока, т.к. анодный ток идет на ионизацию цинка и никеля до 2-х валентного состояния. Причем парциальный ток по никелю следует относить к общей видимой поверхности электрода, ибо в стационарных условиях на аноднорастворяющейся фазе NiZn вся поверхность занята никелевой составляющей. Правда, при анодном растворении NiZn можно ожидать увеличение площади электрода. Специальные хронопотенциометрические измерения по [9] показали, что на NiZn-электроде после начального периода селективного растворения поверхность относительно чистого никеля увеличивается в 4,2 раза. На рис.2 с учетом такого развития поверхности представлена парциальная анодная

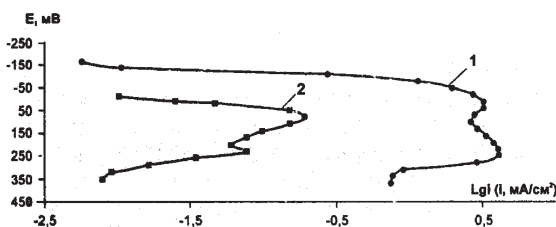


Рис. 2. Парциальная анодная кривая для никеля (1), растворяющегося с поверхности фазы интерметаллида NiZn и анодная кривая для чистого Ni (2) в сульфатном растворе с pH 2,3

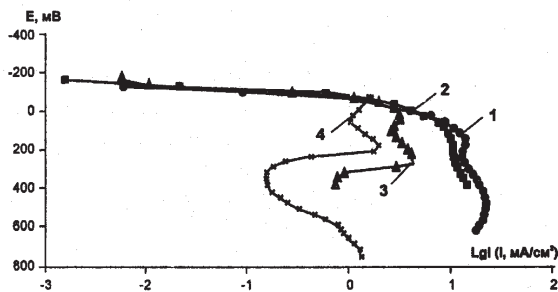


Рис. 3. Потенциостатические анодные поляризационные кривые для никеля при его растворении из NiZn в $xN H_2SO_4 + yN Na_2SO_4$ ($x+y=1$) при разных pH: 1 – 0,3; 2 – 0,9; 3 – 2,3; 4 – 3,1 (выдержка при заданном потенциале 10 мин.)

кривая для никеля, ионизирующегося с поверхности аноднорастворяющейся фазы NiZn (кривая 1). Сравнение ее с анодной кривой для никеля в собственной фазе (кривая 2) показывает, что эти кривые вовсе не совпадают. Первая из них сдвинута в область отрицательных потенциалов на 0,15 В. На парциальной кривой для никеля также, как и в случае чистого никеля, наблюдаются две области пассивации, но потенциалы пассивации для никелевой составляющей смещены в отрицательном направлении примерно на 80 мВ, а токи пассивации значительно возросли.

Исследования, проведенные в сульфатных растворах с разным значением pH, подтверждают общность сделанных выводов (рис. 3). Они показывают, что скорость активного растворения на первом участке возрастает с увеличением pH. Коэффициент $\frac{\partial l g i_a}{\partial p H} = 0,38 \pm 0,025$, т.е. фактически не отличается от соответствующего порядка для никеля. Наклоны линейного участка поляризационной кривой для NiZn имеют такие же значения, как и у соответствующих участков на кривых для чистого никеля и составляют $\sim 0,040$ В.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Стационарный электродный потенциал интерметаллида NiZn с поверхностью, обогащенной никелевой составляющей, имеет значения $-0,15 \div -0,24$ В, что заметно положительнее электродного потенциала чистого никеля со свежесформированной поверхностью ($-0,40$ В) [8]. Поэтому, как и в случае чистого никеля, никелевая составляющая на интерметаллиде NiZn в деаэрированном сульфатном растворе находится в пассивном состоянии за счет адсорбции воды и образования поверхностных комплексов никеля с частичным переносом заряда. Анодная поляризация интерметаллида NiZn приводит к более значительному переносу заряда от воды к никелю и, как следствие этого, происходит диссоциативная адсорбция воды с образованием растворимых поверхностных комплек-

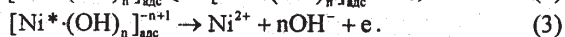
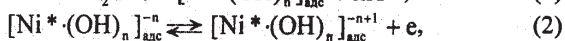
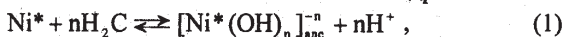
сов и никель в фазе NiZn депассивируется. Отсюда зависимость скорости растворения никеля от pH раствора. Пассивация интерметаллида NiZn, как и чистого никеля, связана с дальнейшим переносом заряда от кислорода воды и образованием малорастворимых адсорбционных комплексов. Причем пассивируются только активные центры определенного рода, другие же активные центры начинают растворяться при более положительных потенциалах (0,0 ÷ 0,17 В) и дают второй участок активного растворения. Затем при дальнейшей поляризации (0,21 ÷ 0,29 В) и эти центры пассивируются и на поверхности электрода образуются фазовые пленки. Согласно [10] эта пленка состоит из NiO. Наличие двух участков активного растворения интерметаллида NiZn и двух областей пассивации можно связать, как и в случае с чистым никелем [11], с образованием двух типов активных центров на поверхности электрода, различающихся химическим составом адсорбционных соединений никеля с кислородом (гидроксидом). Первая область активного растворения и следующая за ней пассивность обусловлена активными центрами с низким содержанием кислорода, а вторая область активного растворения и соответствующая пассивность – центрами, в которых содержится большее количество кислорода.

Таким образом, в анодном поведении между никелем в собственной фазе и поведением никеля в поверхностном слое на интерметаллиде NiZn наблюдается заметная аналогия: имеются две области активного растворения с последующей пассивацией, наклоны потенциостатических активных участков анодных кривых фактически одинаковы, аналогичны зависимости скорости растворения на активных участках от pH раствора, пассивационные явления связаны с участием ионов гидроксида и т.д. В [12] также было найдено, что в хлоридных растворах в обоих случаях пассивные явления не наблюдаются, наклоны анодных кривых примерно равны, а увеличивается лишь скорость активного растворения никеля, растворяющегося из фазы NiZn. Однако, имеется и существенное отличие в анодном поведении никеля на поверхности интерметаллида NiZn в отличие от поведения никеля в собственной фазе. Оно заключается в том, что парциальная анодная кривая для никеля, растворяющегося из фазы интерметаллида NiZn, по сравнению с соответствующей кривой для никеля в собственной фазе сдвинута в отрицательную сторону потенциалов примерно на 150 мВ. Подобный сдвиг, но не столь существенный (до 20 мВ), для α-латуни в солянокислых растворах объясняется изменением активности меди в поверхностных слоях за счет искажения кристаллической решетки сплава в результате селективного растворения цинка [1]. Более существенный сдвиг парциальной кривой для никеля из фазы NiZn наблюда-

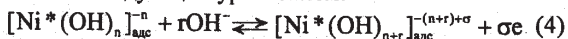
ется в солянокислых растворах (до 100 мВ) [12]. В нашем случае сдвиг участка активного растворения еще больше, но самое главное, и критический потенциал пассивации никеля смещается в отрицательную сторону на значительную величину. А это уже говорит о том, что влияние реакции ионизации цинка распространяется не только на парциальные стадии процесса ионизации никеля, но также влияет на процессы пассивации.

Процесс растворения никеля многостадийный с участием ряда промежуточных частиц. Особо важную роль в нем играют адсорбционные соединения металла с ионами гидроксила и сульфат-ионами. Хотя роль последних весьма ограничена, т.к. экспериментальные исследования показали эффективный поряд-

док $\frac{\partial \lg i_a}{\partial \lg (S^2 O_4^{2-})} \cong 0$. Поэтому анодное растворение никеля с поверхности фазы NiZn можно представить схемой, в которой никель обладает повышенной энергией за счет сопряжения с реакцией ионизации цинка, а промежуточные частицы представляют собой соединения только этого никеля с ионами гидроксила:



Количество ионов OH⁻ в адсорбционном комплексе, конечно не известно, но, исходя из экспериментальных данных, надо полагать, что их на активных центрах, которые обуславливают первый участок активного растворения и последующую пассивацию, меньше, чем в активных центрах, определяющих анодное растворение на втором участке и последующую пассивацию, т.к. в этом случае наблюдается более существенные изменения в характере поляризационной кривой при изменении pH раствора. Процесс пассивации в обоих случаях состоит в том, что при положительном смещении электродного потенциала на активных центрах возникают нерастворимые адсорбционные комплексы. В случае интерметаллида эти комплексы образуются при более отрицательных потенциалах из-за того, что никель в поверхностном слое (дефектная кристаллическая структура интерметаллида NiZn) имеет большую свободную энергию. Однако не только качество активных центров в этом случае иное, но и их количество заметно возрастает, т.к. ток пассивации для никелевой составляющей на интерметаллиде NiZn в 12 раз больше, чем для чистого никеля. Схематично реакцию образования трудно-растворимых адсорбционных соединений можно представить следующим уравнением:



Значения n, γ и σ в этой схеме, конечно, не известны, однако они могут быть определены современными спектральными методами [13].

Согласно формальной электрохимической кинетике при стадийном окислении металла обычно контролирующей стадией является стадия отрыва второго электрона, поэтому из схемы (1)–(2) можно получить в общем виде кинетическое уравнение для анодного растворения никеля

$$E = \text{const} - n0,04pH + 0,04lgi_a \quad (5)$$

Это уравнение отличается от кинетического уравнения для никеля в собственной фазе лишь значением константы, что обуславливает смещение парциальной анодной кривой ионизации никеля из NiZn в область больших токов по отношению к поляризационной кривой собственной фазы никеля при одном и том же потенциале. Это смещение равно $\frac{RT}{2F} \ln \frac{K^*}{K}$, где K и K* - константы скорости реакции образования активных центров на чистом никеле и NiZn соответственно.

На интерметаллиде NiZn, в отличие от чистого никеля, отсутствует равновесие между атомами никеля в кристаллической решетке и активными центрами. Активные центры образуются в процессе ионизации цинка, который протекает в предельном диффузионном режиме. Такие центры характеризуются большей энергией адсорбции компонентов электролита и более высокими константами скорости реакций с их участием. При учете сопряжения парциальных реакций окисления никеля и цинка при анодном растворении фазы NiZn, а также образования промежуточных частиц с участием ионов водорода и анионов, можно получить уравнение для парциального тока растворения никеля, используя метод кинетических диаграмм [14]:

$$i_{Ni}^a \approx \frac{2FC_A C_{H^+} \exp\left(\frac{(1+\alpha)FE}{RT}\right)}{k_{17}^0 k_{41}^0 C_A C_{H^+} + k_{71}^0 k_{41}^0 C_{H^+} + k_{71}^0 k_{14}}$$

В полулогарифмических координатах наклон этой зависимости равен 0,04 В, и это согласуется с экспериментом. Эффективный порядок реакции ионизации никеля по анионам A⁻ и H⁺ меньше единицы. Согласно эксперименту порядок по сульфат-ионам мало отличается от нуля, а порядок по pH равен 0,38. Эти данные показывают, что значение «n» в уравнении (5) должно быть меньше единицы.

ВЫВОДЫ

1. Экспериментально установлено, что скорость активного растворения никеля из поверхностных слоев на интерметаллиде NiZn примерно в 100 раз превышает скорость растворения никеля из собственной фазы, а потенциалы пассивации соответственно сдвинут в сторону отрицательных значений на 80 мВ. В то же время механизм анодного растворения и пас-

сивирования этих электродов остается без изменения: сохраняется зависимость от pH раствора, наличие двух областей пассивации, влияние сульфат-ионов.

2. Предложена физико-химическая модель, описывающая кинетику активного растворения никеля из интерметаллида NiZn в сульфатных растворах. Смещение в отрицательную область потенциалов участка активного растворения и потенциала пассивации для никеля из фазы NiZn объясняется химическим сопряжением парциальных реакций ионизации цинка и никеля и частичным переносом энергии от первой ко второй реакции, а также увеличением числа поверхностных активных центров, генерируемых селективным растворением цинка из интерметаллида.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Маршаков И.К., Введенский А.В., Кондрашин В.Ю., Боков Г.А. Анодное растворение и селективная коррозия сплавов. Воронеж: изд-во ВГУ. 1988. 208 с.
2. Фасман А.Б., Сокольский Д.В. Структура и физико-химические свойства скелетных катализаторов. Алма-Ата: Наука. 1968. 186 с.
3. Вязовикина Н.В. // Защита металлов. 1997. Т. 3. № 4. С. 372-377.
4. Решетников С.М. Ингибиторы кислотной коррозии металлов. Л.:Химия. 1973. 264 с.
5. Буне Н.Я. // Защита металлов. 1968. Т. 3. № 1. С. 50-54.
6. Новаковский В.М., Трусов Г.Н., Фандеева М.Ф. // Защита металлов. 1969. Т. 5. № 5. С. 503-510.
7. Козачинский А.Э., Пчельников А.М., Скуратник Я.Б., Лосев В.В. // Электрохимия. 1993. Т. 29. № 4. С. 508-509.
8. Агладзе Т.Р., Джанибахчиева Л.Э., Колотыркин Я.М. // Электрохимия. 1988. Т. 24. Вып. 11. С. 1443-1449.
9. Мирзоев Р.А., Космытина М.Т., Стыров М.И., Шелешнев М.Ю., Шиловский С.Ю. // ЖПХ. 1990. № 2. С.281.
10. Ягупольская Л.Н. // Защита металлов. 1970. Т. 6. № 6. С. 674.
11. Ягупольская Л.Н. // Защита металлов. 1975. Т.11. № 3. С. 338-341.
12. Протасова И.В. Кинетика растворения интерметаллидных фаз NiZn и NiZn₂ в хлоридных растворах: Дисс. ... канд. хим. наук. Воронеж. 1997. 177 с.
13. Лазоренко-Маневич Р.М., Соколова Л.А. // Электрохимия. 1981. Т. 17. Вып. 1. С. 45-55.
14. Кеплен С.Р., Эссинг Э. Биоэнергетика и линейная термодинамика необратимых процессов (стационарное состояние): Пер. с англ. М.:Мир. 1986. 384 с.