

## ВЗАИМНОЕ ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОДНЫХ ПРОЦЕССОВ ПРИ ПЕРЕМЕННОТОКОВОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ МЕДНО-ЦИНКОВЫХ $\alpha$ - И $\beta$ -ФАЗ В ХЛОРИДНОМ РАСТВОРЕ

В. Ю. Кондрашин, О. Ю. Куксина, И. К. Маршаков

*Воронежский государственный университет*

В подкисленной хлоридной среде характер анодного растворения  $\alpha$ -Cu<sub>20</sub>Zn и  $\beta$ -Cu<sub>44</sub>Zn, как при наложении постоянного тока, так и под действием однополярных импульсов, остается одним и тем же. В случае переменного тока (0.17 Гц) восстановление  $H_3O^+$  и  $H_2O$  в катодный полупериод повышает pH приэлектродного слоя раствора и увеличивает концентрацию  $OH^-$  в адсорбционном слое электрода. В анодный полупериод природа электронных процессов может резко измениться: вместо растворимых продуктов окисления меди и цинка образуются (частично или полностью) их малорастворимые соединения.

### ВВЕДЕНИЕ

Анодное окисление медно-цинковых фаз  $\alpha$ - и  $\beta$ -структуры ( $\alpha$ - и  $\beta$ -латуней) в разных растворах изучено достаточно подробно [1—8]. При анодной поляризации в неpassивирующих средах происходит начальное обесцинкование, итог которого — образование приповерхностной диффузионной зоны с очень высокими градиентами концентрации компонентов. Поверхность фазы обогащается медью и обедняется цинком. Как правило, это приводит к тому, что контролирующий фактор анодного растворения полностью переходит к благородному компоненту. Поэтому анодные потенциалы  $\alpha$ - и  $\beta$ -фаз близки к аналогичным потенциалам чистой меди, а наклоны анодных поляризационных кривых совпадают [3, 4, 6—8].

Различие  $\alpha$ - и  $\beta$ -фаз состоит в разной склонности к селективному растворению. Для  $\alpha$ -фаз, содержащих в своем составе небольшой процент цинка (от 4 до 33) и сохраняющих кристаллическую решетку меди (ГЦК), селективное растворение при комнатной температуре не характерно [4, 9]. Для промежуточной  $\beta$ -фазы с большей долей цинка, иным типом кристаллической решетки (ОЦК) и метастабильностью структуры более вероятен селективный характер анодных процессов [7, 10—12]. Например, в подкисленных концентрированных хлоридных средах растворение, близкое к равномерному, протекает всего несколько секунд. Далее оно становится все более селективным, из-за чего наклон анодной квазистационарной поляризационной кривой  $\beta$ -фазы заметно отличается от наклона анодной кривой медного электрода [13, 14].

В свою очередь, отличие анодного растворения медно-цинковых фаз от растворения чистой меди состоит в энергетическом сопряжении парциальных реакций ионизации компонентов. Парциальный экзэргонический процесс ионизации цинка передает часть своей энергии парциальному квазиравновесному процессу ионизации меди, вследствие чего последний приобретает термодинамические параметры, состоящие в кажущемся противоречии с законами электрохимической термодинамики [15—17]. В частности, потенциалопределяющий процесс ионизации меди из сплавов хотя и протекает при потенциале, близком к потенциалу растворения медного электрода, но все же имеет более отрицательное значение. Разность потенциалов тем ощутимее, чем богаче фаза цинком [4, 9, 13].

Взаимовлияние парциальных процессов обнаружено и на медном электроде, если там протекает более одного электродного процесса. Такую возможность дала переменноточковая поляризация, вызывающая и анодные, и катодные реакции [18]. Идут они поочередно на одной и той же поверхности. Рассмотрение всего комплекса анодно-катодных превращений дает информацию об уровне и посреднике их влияния друг на друга. Переменноточковая поляризация интересна еще и тем, что позволяет задавать скорости парциальных электродных процессов в очень широком диапазоне. Этим предопределяется возможность увидеть такие стороны взаимовлияния, которые в иных случаях остаются незамеченными. В связи с разработкой представлений о взаимовлиянии парциальных реакций в электрохимических системах [15—18] представляет интерес исследование переменноточ-

кового окисления интерметаллических фаз, анодные реакции на которых энергетически сопряжены. В настоящей работе обсуждается природа и взаимное влияние анодных и катодных процессов, возникающих при переменноточковой инфранизкочастотной поляризации медно-цинковых  $\alpha$ - и  $\beta$ -фаз в концентрированных хлоридных средах; как итог, определяется характер растворения этих фаз под влиянием переменного тока.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Фазы  $\alpha$ -Cu<sub>20</sub>Zn и  $\beta$ -Cu<sub>44</sub>Zn (20 и 44 ат.% Zn соответственно) представляли собой поликристаллические сплавы, выплавленные из меди и цинка с содержанием примесей не более 0.01%. Расплавленные в вакуумированных (10<sup>-4</sup> мм рт.ст.) кварцевых ампулах металлы перемешивали при 1090 °С. Выбор режима кристаллизации основывался на фазовой диаграмме системы Cu-Zn [19]: в интервале температур от линии ликвидус до линии солидус (1000—960 °С для  $\alpha$ -Cu<sub>20</sub>Zn и 890—870 °С для  $\beta$ -Cu<sub>44</sub>Zn) образцы охлаждали со скоростью 20 град./час. Далее вели 8-часовой гомогенизирующий отжиг при 800 °С ( $\alpha$ -Cu<sub>20</sub>Zn фаза) и 750 °С ( $\beta$ -фаза), после чего  $\alpha$ -фазу охлаждали вместе с печью, а  $\beta$ -фазу закаляли, погружая ампулу в воду.

Из полученных слитков готовили стационарные электроды в виде цилиндров, армированных в эпоксицидную смолу. Рабочей поверхностью служило одно из оснований цилиндра с площадью 0.57—0.75 см<sup>2</sup>. Применяли и вращающиеся дисковые электроды с кольцом. Диски были изготовлены из исследуемых сплавов, а кольца — из меди или графита. В качестве исследуемого электрода такой же конструкции служила и поликристаллическая медь. Перед опытом поверхность электродов зачищали на шлифовальной бумаге с последовательным уменьшением размера зерна абразива до марки 64С (средний размер зерна абразива  $\leq 14$  мкм по ГОСТ 3647-80), полировали на замше, обезжиривали этиловым спиртом и промывали бидистиллированной водой.

Исследования проводили в обескислороженных растворах состава 0.99 М NaCl + 0.01 М HCl и 1 М NaCl + 0.01 М NaOH, приготовленных из реактивов квалификации «х. ч.» на бидистиллированной воде. Раствор 0.99 М NaCl + 0.01 М HCl обескислороживали продуванием «х. ч.» аргона (ГОСТ 10157-79) и одновременным потенциостатическим ( $E = -0.25$  В) восстановлением кислорода и следов других окислителей на медном катоде. Подготовку раствора заканчивали, когда остаточный катодный ток снижался до 10 мА/м<sup>2</sup>. Раствор 1 М NaCl + 0.01 М

NaOH обескислороживали только продуванием аргона. Опыты проводили при 20 °С.

Поляризацию вели переменным прямоугольным током с равной длительностью анодного и катодного полупериодов (~ по 3 с), что отвечает частоте 0.17 Гц. Применяли ток с преимущественным анодным или катодным направлением, а также с катодной паузой. На стационарных электродах регистрировали хронопотенциограммы, а на вращающихся — хронопотенциограммы диска и потенциостатические хроноамперограммы кольца, работавшего на предельном токе восстановления ионов CuCl<sub>2</sub><sup>-</sup> до Cu (медное кольцо,  $E_r = -0.22$  В) либо на предельном токе окисления CuCl<sub>2</sub><sup>-</sup> до Cu<sup>2+</sup> (графитовое кольцо,  $E_r = 1.10$  В). Хроноамперограммы численно интегрировали в пределах полного периода колебания тока, вычисляя парциальный анодный заряд, затраченный на образование растворимых продуктов окисления меди. При использовании хроноамперометрического метода применяли самопишущий потенциометр КСП-4, а хронопотенциометрического — самопишущий потенциометр ЛКД4-003, снабженный повторителем напряжения с высокоомным входом ( $> 10^9$  Ом). Применяли также метод циклической вольтамперометрии с линейной разверткой электродного потенциала ( $\pm 2$  мВ/с). Все потенциалы указаны относительно стандартного водородного электрода.

### ПЕРЕМЕННОТОКОВОЕ РАСТВОРЕНИЕ $\alpha$ -ФАЗЫ Cu<sub>20</sub>Zn

После гальваностатического начального обесцинкования потенциал  $\alpha$ -фазы быстро возрастает и достигает значений, при которых возможна ионизация медной составляющей [20, 21]. Анодный процесс становится стационарным, то есть растворение сопровождается пропорциональной ионизацией обоих компонентов фазы [4, 9]. Анодные импульсы тока (поляризация с катодной паузой) также вызывают равномерное растворение  $\alpha$ -Cu<sub>20</sub>Zn. При использованных величинах анодного тока (порядка 10 А/м<sup>2</sup>) начальное обесцинкование происходит столь быстро, что его не удается зафиксировать (рис. 1). В хлоридных средах анодный потенциал меди и медно-цинковых  $\alpha$ -фаз является квазиравновесным [22—24]. Уже в первую секунду поляризации растворение контролируется диффузией образующихся ионов CuCl<sub>2</sub><sup>-</sup> от электрода в раствор; вследствие увеличения концентрации этих ионов в приэлектродном слое раствора анодный потенциал постепенно смещается в положительную сторону, приближаясь к своему стационарному значению.

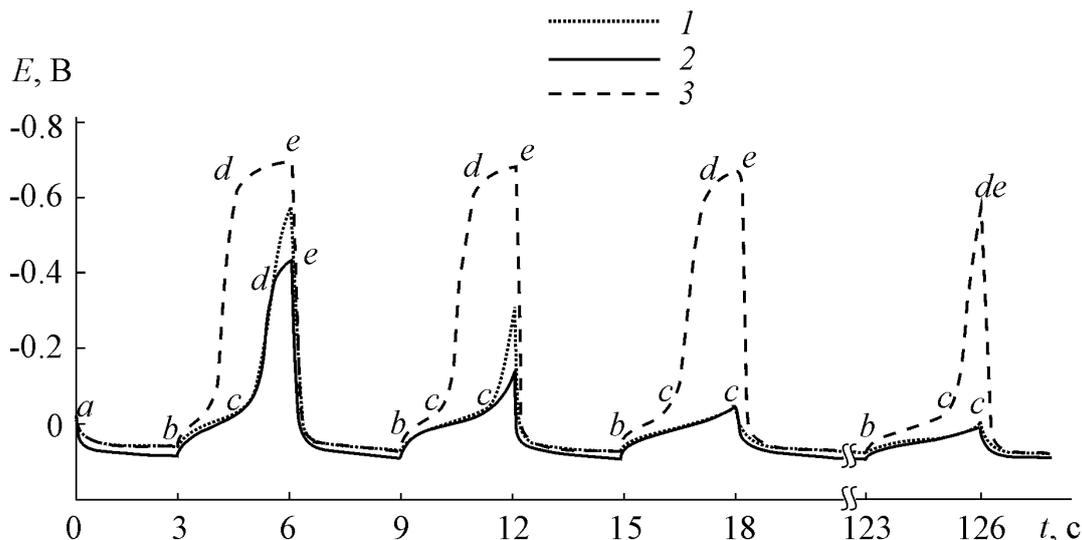


Рис. 1. Хронопотенциограммы переменноточковой поляризации стационарного  $\alpha$ -Cu<sub>20</sub>Zn- (1, 3) и Cu-электрода (2) в спокойном растворе 0.99 М NaCl + 0.01 М HCl при  $(i_a)_{Cu} = 10.0$ ;  $i_k = 6.0$  (1, 2) и 10.0 (3) А/м<sup>2</sup>

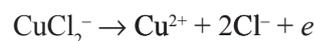
Хронопотенциограммы 1 и 3 на участках *ab*, полученные в течение первого анодного импульса тока на стационарном  $\alpha$ -Cu<sub>20</sub>Zn-электроде (ток противоположного направления еще не протекал), повторяют хронопотенциограмму 2 на аналогичном участке медного электрода.

Выбранный анодный ток на  $\alpha$ -Cu<sub>20</sub>Zn-электроде равен 15 А/м<sup>2</sup>, при условии равномерного растворения сплава он отвечает парциальной скорости ионизации меди 10 А/м<sup>2</sup>. В тех же условиях эксперимента, при скорости анодного процесса 10 А/м<sup>2</sup>, потенциалы чистой меди на 15 мВ положительнее потенциалов  $\alpha$ -Cu<sub>20</sub>Zn. Как сказано выше, причина состоит в сопряжении процессов ионизации компонентов, что ведет к повышению термодинамической активности меди на поверхности растворяющегося сплава. Полагая, что активность меди в собственной фазе равна 1, по уравнению Нернста для потенциала электрода CuCl<sub>2</sub><sup>-</sup>/Cu можно найти, что активность меди на поверхности фазы  $\alpha$ -Cu<sub>20</sub>Zn, растворяющейся равномерно, составляет 1.8.

На равномерный характер растворения  $\alpha$ -фазы импульсами анодного тока указывают и соответствующие потенциостатические хроноамперограммы кольцевого электрода (рис. 2). При постоянстве высоты и длительности импульсов, подаваемых на дисковый электрод, образуется всякий раз одно и то же количество ионов CuCl<sub>2</sub><sup>-</sup>, регистрируемых кольцом.

Интегрируя зависимость  $I_r^a$ ,  $t$ -зависимость в пределах одного периода колебания тока, учитывая коэффициент улавливания ионов и делая поправку на «фоновый» ток кольца, вычисляли анодный

заряд  $Q_r^a$ , необходимый для дальнейшего окисления (на графитовом кольце) всех образующихся на диске ионов меди:



Найденный таким образом заряд определяет количество ионов CuCl<sub>2</sub><sup>-</sup>, созданных прохождением через диск одного анодного импульса тока по брутто-реакции:

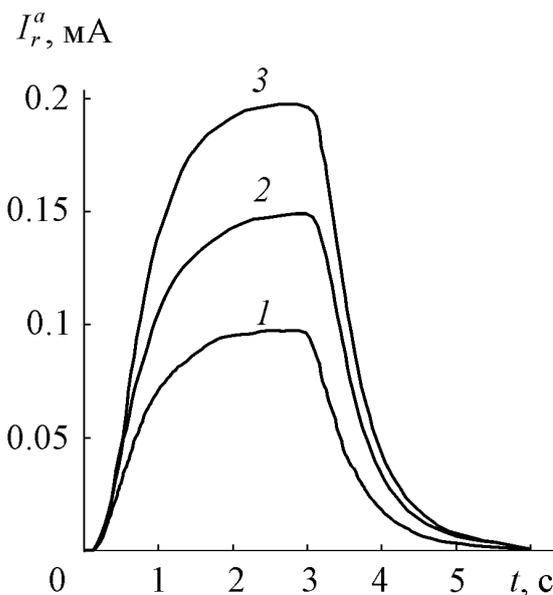
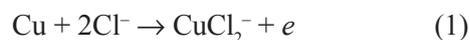


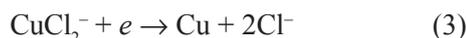
Рис. 2. Потенциостатические хроноамперограммы графитового кольца во втором периоде колебания тока при поляризации  $\alpha$ -Cu<sub>20</sub>Zn-диска анодными импульсами  $(i_a)_{Cu} = 6.7$  (1), 10 (2) и 13.3 (3) А/м<sup>2</sup> в 0.99 М NaCl + 0.01 М HCl. Диск с кольцом, 4 об./с

Этот же заряд совпадает с точностью  $\pm 3\%$  с зарядом, затраченным на ионизацию медной составляющей  $\alpha$ -фазы, если предполагать равномерное растворение последней. Другими словами, имеет место равенство:

$$Q_r^a = \frac{z_{\text{Cu}}x_{\text{Cu}}}{z_{\text{Zn}}x_{\text{Zn}} + z_{\text{Cu}}x_{\text{Cu}}} Q_d^a, \quad (2)$$

где  $z_{\text{Zn}}$  и  $z_{\text{Cu}}$  — степени окисления атомов цинка и меди (в нашем случае 2 и 1 соответственно),  $x_{\text{Zn}}$  и  $x_{\text{Cu}}$  — атомные доли компонентов в фазе (20 и 80 %),  $Q_d^a$  — заряд одного анодного импульса тока. Двухчасовая импульсная поляризация дискового электрода ( $i_d^a = 10 \text{ А/м}^2$ ) показала выполнение условия (2), что указывает на высокую устойчивость равномерного растворения  $\alpha$ -фазы. При этом хроноамперограммы, изображенные на рис. 2, не изменяются во времени, если учитывается «фоновый» ток на кольце.

Перемена знака поляризации вызывает восстановление окисленной меди из приэлектродного слоя раствора:



Когда катодный ток невелик, участок хронопотенциограммы *bc* на рис. 1, отвечающий восстановлению (3), занимает весь катодный полупериод или его значительную часть. При равенстве тока растворения медного электрода парциальному току растворения меди из  $\alpha$ -фазы и при одновременном равенстве токов в катодный полупериод участки *bc* на обоих электродах совпадают (см. хронопотенциограммы 2 и 3). Это следствие равномерного растворения  $\alpha$ -фазы в течение анодного полупериода. Восстановления же ионов  $\text{Zn}^{2+}$  до металла *Zn* при заданных условиях поляризации нет, так как потенциалы этого процесса не достигаются. С повторением циклов поляризации ионы  $\text{CuCl}_2^-$  постепенно накапливаются в приэлектродном слое раствора, вследствие чего участок их восстановления *bc* удлиняется, а участок выделения водорода *de* сокращается или исчезает. На обоих образцах появляется слой рыхлой мелкокристаллической меди, особенно заметный на стационарных электродах в спокойном растворе, где диффузионные и конвективные переносы вещества малоэффективны.

Несмотря на равномерное растворение в течение анодного полупериода, процесс в целом выглядит как селективный. Действительно, на электроде выделяется фаза *Cu*, а в растворе преимущественно накапливаются ионы  $\text{Zn}^{2+}$ . Селективность есть следствие катодной реакции (3), вызванной пере-

меннотоковой поляризацией. Вклад этой реакции можно свести на нет, если заменить стационарный электрод вращающимся диском. Тогда массоперенос от поверхности диска в раствор значительно ускорится, и восстановление  $\text{CuCl}_2^-$  практически исчезнет, уступив место выделению водорода. На диске уже не останется медных кристаллов. Однако изменение природы катодной реакции способно оказать решающее влияние на окисление сплава в следующий анодный полупериод.

На рис. 3 приведены хронопотенциограммы вращающихся дисковых электродов из  $\alpha\text{-Cu}_{20}\text{Zn}$  (линии 1, 3) и из *Cu* (линии 2, 4) и синхронно записанные потенциостатические хроноамперограммы

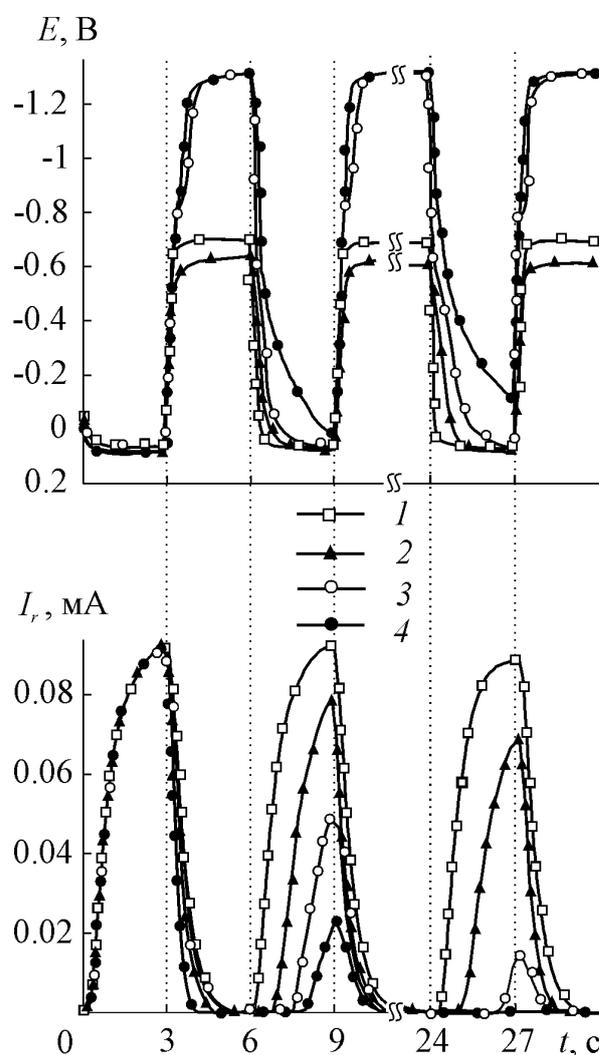


Рис. 3. Хронопотенциограммы переменноточковой поляризации вращающихся (4 об./с) дисков из  $\alpha\text{-Cu}_{20}\text{Zn}$  (1, 3) и *Cu* (2, 4) и соответствующие им потенциостатические хроноамперограммы кольца в 0.99 М *NaCl* + 0.01 М *HCl* при  $(i_d^a)_{\text{Cu}} = 6.7$ ;  $i_d^k = 26.7$  (1, 2) и 133  $\text{А/м}^2$  (3, 4)

кольцевых электродов<sup>1</sup>. Токи в анодный полупериод по-прежнему выбирали так, чтобы скорость растворения Cu и парциальная скорость растворения меди из  $\alpha$ -фазы, при условии равномерного растворения последней, были бы одинаковы. В первый анодный полупериод расположение хронопотенциограмм чистого металла и сплава, как обычно, отличается на 15 мВ. С изменением направления тока электродные потенциалы немедленно, без задержки смещаются в отрицательную область, где наступает выделение водорода. При повторном протекании анодного тока хронопотенциограммы заметно отличаются от предыдущих. Например, согласно линии 4 потенциал медного диска только в последней четверти анодного полупериода приобретает значения от  $-0.05$  до  $0.02$  В, необходимые для образования ионов  $\text{CuCl}_2^-$  по реакции (1). Предшествующая же часть полупериода связана с образованием малорастворимых соединений меди, не достигающих кольцевого электрода [18]. На это указывает соответствующая хроноамперограмма, по которой восстановление ионов  $\text{CuCl}_2^-$  заметно лишь к концу анодного полупериода.

Со временем влияние катодных продуктов на анодное растворение медного диска усиливается, из-за чего его потенциал становится все отрицательнее и отрицательнее, а кольцевой ток восстановления ионов  $\text{CuCl}_2^-$  — все меньше и меньше.

Окисление меди из  $\alpha$ -Cu20Zn тоже подвержено влиянию катодных продуктов, хотя это влияние не столь представительное, как на медном диске. Сопоставляя попарно хронопотенциограммы 1—2 и 3—4 на рис. 3, легко заметить, что уже во втором анодном полупериоде потенциалы  $\alpha$ -фазы смещаются в положительную сторону быстрее потенциалов медного электрода. Соответственно и протяженность той части анодного полупериода, где происходит равномерное растворение сплава ( $E = 0.06$  В), больше протяженности участка окисления меди с образованием растворимых продуктов. Еще более ясную картину дают хроноамперограммы: в случае диска из  $\alpha$ -Cu20Zn они показывают и больший заряд, протекающий через кольцевой электрод, и большую стабильность этих зарядов во времени.

Оценку уровня влияния катодных процессов на окисление благородного компонента сплава в анодный полупериод определим коэффициентом, аналогичным коэффициенту, введенному с той же

целью для переменноточкового растворения медного электрода [18]:

$$\xi_{\text{Cu}} = \frac{Q_a^*}{Q_a}, \quad (4)$$

где  $Q_a$  — заряд анодного полупериода, пошедший на растворение медного компонента, когда сплав растворяется строго равномерно;  $Q_a^*$  — аналогичный заряд, затраченный на образование растворимых продуктов окисления меди при переменноточковой поляризации. В случае медного электрода значение  $Q_a$  просто равно заряду анодного импульса тока [18]. Таким образом, отношение (4) определено как парциальная величина.

Расчет величины (4) можно сделать на основе хроноамперограмм кольцевого электрода, представленных на рис. 2 и 3. При интегрировании хроноамперограмм в пределах полного периода колебания тока вычисляются заряды, пропорциональные зарядам  $Q_a^*$  и  $Q_a$ ; коэффициент пропорциональности равен коэффициенту улавливания ионов  $\text{CuCl}_2^-$ . Ясно, что чем сильнее влияние катодных процессов на анодные, тем меньше образуется растворимых продуктов окисления меди и тем ниже коэффициент  $\xi_{\text{Cu}}$ . На рис. 4 изображены зависимости  $\xi_{\text{Cu}}$  от плотности тока в катодный полупериод. В анодный полупериод ток все время поддерживали одним и тем же, но его выбирали таким, чтобы парциальная скорость ионизации меди из  $\alpha$ -фазы и из  $\beta$ -фазы, при допущении их

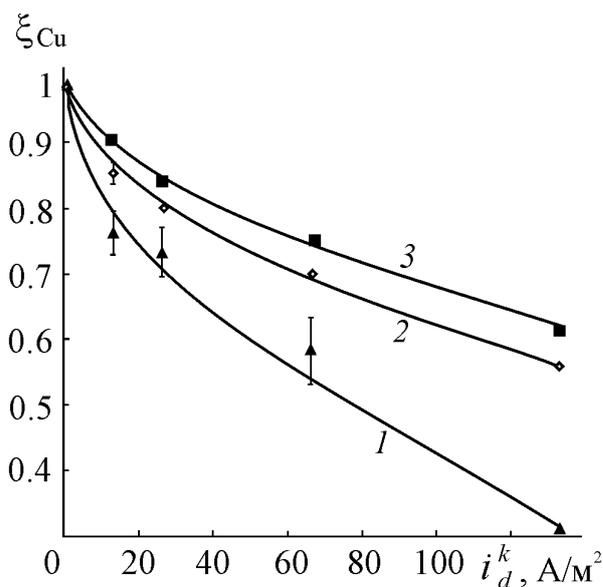


Рис. 4. Зависимость коэффициента  $\xi_{\text{Cu}}$  во втором периоде колебания тока от плотности тока в катодном полупериоде при  $(i_d^a)_{\text{Cu}} = 13.3$  A/м<sup>2</sup> на Cu- (1),  $\alpha$ -Cu20Zn- (2) и  $\beta$ -Cu44Zn-электроде (3) в 0.99 М NaCl + 0.01 М HCl. Диск с кольцом, 4 об./с

1 Медный диск работал в паре с медным кольцом, восстанавливающим ионы  $\text{CuCl}_2^-$ , а диск из  $\alpha$ -Cu20Zn — в паре с графитовым кольцом, окислявшим эти ионы. На рис. 3 изображены токи  $I_p$ , взятые по абсолютной величине

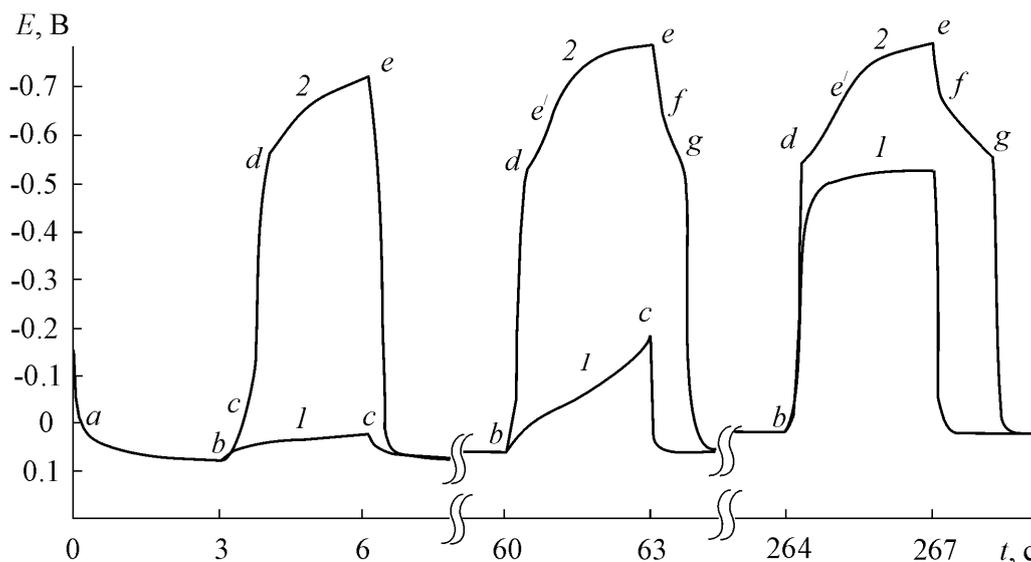


Рис. 5. Хронопотенциограммы переменноточковой поляризации стационарного  $\beta$ -Cu44Zn-электрода в спокойном растворе 0.99 М NaCl + 0.01 М HCl при  $(i_a)_{Cu} = 26.0$ ;  $i_k = 1.30$  (1) и 15.0 А/м<sup>2</sup> (2)

равномерного растворения, была бы равна скорости растворения медного электрода ( $(i_a^a)_{Cu} = 13.3$  А/м<sup>2</sup>). Десятикратное превышение  $i_d^k$  над  $(i_a^a)_{Cu}$  ведет к тому, что уже во втором периоде колебания тока  $\xi_{Cu}$  на медном диске вдвое ниже того значения, которое зарегистрировано в первом периоде<sup>2</sup> (кривая 1). На диске из  $\alpha$ -Cu20Zn это снижение не столь внушительное: до 40% (кривая 2).

По мере протекания переменного тока влияние катодных процессов на анодное окисление усиливается, что сопровождается постепенным уменьшением коэффициента  $\xi_{Cu}$ . На меди он уменьшается намного быстрее, чем на  $\alpha$ -фазе. Например, в третьем периоде колебания тока, при  $(i_a^a)_{Cu} = 6.7$  и  $i_d^k = 133$  А/м<sup>2</sup>, на медном диске (4 об./с)  $\xi_{Cu}$  снижается до 0.10, тогда как на диске из  $\alpha$ -Cu20Zn — только до 0.24. В пятом периоде эти же числа равны 0.02 и 0.16 соответственно.

### ПЕРЕМЕННОТОКОВОЕ РАСТВОРЕНИЕ $\beta$ -ФАЗЫ Cu44Zn

Анодный процесс на  $\beta$ -фазе тоже начинается с преимущественной ионизации цинка, обогащения поверхности медью и образования приповерхностной диффузионной зоны. Как и на  $\alpha$ -фазе, высокие токи анодного растворения, использованные в наших экспериментах, не позволяют наблюдать этот этап процесса. В первый анодный полупериод участок хронопотенциограммы *ab* на рис. 5 сразу же отвечает растворению, близкому к равномерно-

му. Увеличение анодного потенциала в течение полупериода от  $-0.15$  до  $0.075$  В вызвано концентрационной поляризацией из-за накапливающихся в приэлектродном слое потенциалопределяющих ионов  $CuCl_2^-$ . По мере протекания анодного тока о себе дает знать селективность процесса, присущая  $\beta$ -фазам: наступает растворение с фазовым превращением в поверхностном слое, которое сопровождается преимущественной ионизацией цинка и образованием на поверхности электрода (неэлектрохимическим путем) мелкокристаллической меди. Это явление хорошо иллюстрирует рис. 6, на котором изображены потенциостатические хроноамперограммы восстановления  $CuCl_2^-$  на медном кольце при импульсной анодной (с катодной паузой) поляризации диска. Ток в анодном импульсе составляет 34.2 А/м<sup>2</sup>, что, в предположении равномерного растворения  $\beta$ -Cu44Zn, соответствует парциальной скорости ионизации меди  $(i_a^a)_{Cu} = 13.3$  А/м<sup>2</sup>. Однако кольцевой ток восстановления ионов  $CuCl_2^-$ , который отвечал бы равномерному растворению, изображен только хроноамперограммой 1. Со временем он снижается, а значит, уменьшается и парциальная скорость ионизации меди на самом диске. Так, катодный заряд, зарегистрированный кольцом в 13-м периоде поляризации, оказался в 1.95 раза меньше аналогичного заряда в первом периоде колебания тока. Для 100-го периода это снижение составило 8.5 раз. На диске из  $\alpha$ -Cu20Zn такие хроноамперограммы стабильны во времени, поскольку растворение этой фазы равномерное.

<sup>2</sup> В первом периоде колебания тока на медном дисках из меди и латуни  $\xi_{Cu} = 0.99 \pm 0.01$

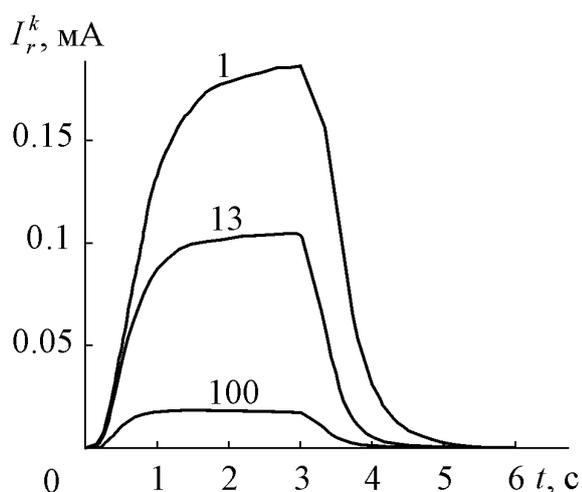


Рис. 6. Потенциостатические хроноамперограммы медного кольца при поляризации  $\beta$ -Cu44Zn-диска анодными импульсами тока  $i_d^a = 34.2 \text{ A/m}^2$  в  $0.99 \text{ M NaCl} + 0.01 \text{ M HCl}$ . Диск с кольцом, 4 об./с. Числа на линиях указывают номер периода колебания тока

При импульсной анодной поляризации медная составляющая участвует только в двухэлектродных процессах — ионизации (1) и фазовом превращении в поверхностном слое:



С помощью дискового электрода с кольцом можно определить долю меди, принимающей участие в процессе (5). Представим общий состав фазы в виде трех слагаемых:

$$x_{\text{Cu}}\chi_{\text{Cu}} + x_{\text{Cu}}(1 - \chi_{\text{Cu}}) + (100 - x_{\text{Cu}}),$$

где  $x_{\text{Cu}}$  и  $(100 - x_{\text{Cu}})$  — содержание меди и цинка в фазе, ат.%;  $\chi_{\text{Cu}}$  — доля меди, превратившейся по (5), причем  $0 \leq \chi_{\text{Cu}} \leq 1$ . Величина  $1 - \chi_{\text{Cu}}$  есть доля меди, окислившейся до  $\text{CuCl}_2^-$  по реакции (1). Парциальная скорость этой реакции равна

$$(i_d^a)_{\text{Cu}} = \frac{x_{\text{Cu}}(1 - \chi_{\text{Cu}})}{x_{\text{Cu}}(1 - \chi_{\text{Cu}}) + 2(100 - x_{\text{Cu}})} i_d^a, \quad (6)$$

где  $i_d^a$  — полный ток растворения, подаваемый на диск; коэффициент 2 в знаменателе обусловлен стехиометрией процесса



Из (6) при  $x_{\text{Cu}} = 56\%$  следует, что

$$\chi_{\text{Cu}} = \frac{i_d^a - 2.57(i_d^a)_{\text{Cu}}}{i_d^a - (i_d^a)_{\text{Cu}}} \quad (8)$$

Очевидно, что (6) и (8) сохраняют силу при замене  $i_d^a$  и  $(i_d^a)_{\text{Cu}}$  на соответствующие фарадеевские заряды  $Q_d^a$  и  $(Q_d^a)_{\text{Cu}}$ , пройденные через дисковый электрод за один период колебания тока:

$$\chi_{\text{Cu}} = \frac{Q_d^a - 2.57(Q_d^a)_{\text{Cu}}}{Q_d^a - (Q_d^a)_{\text{Cu}}} \quad (9)$$

Оба заряда подлежат простому экспериментальному определению:  $Q_d^a$  есть заряд одного импульса тока, а  $(Q_d^a)_{\text{Cu}}$  находится численным интегрированием хроноамперограмм (см. рис. 6) с последующим делением вычисленной величины на коэффициент улавливания ионов  $\text{CuCl}_2^-$  кольцом. Из приведенной таблицы следует, что в первые периоды колебания тока  $\chi_{\text{Cu}}$  невелико (0—0.07), то есть  $\beta$ -фаза растворяется почти равномерно, а процесс (5) едва заметен. Но со временем растворение становится все более селективным. Например, за 10 мин. поляризации (100 периодов)  $\chi_{\text{Cu}}$  возрастает до 0.92 и позднее становится еще выше.

Селективность растворения  $\beta$ -фазы видна и при переменноточковой поляризации (см. рис. 5). Вследствие все меньшего поступления ионов  $\text{CuCl}_2^-$  в раствор их катодное восстановление сопровождается все большим обеднением ими приэлектродного слоя раствора. Поэтому с повторением циклов поляризации на хроноамперограмме  $I$  катодный участок  $bc$  оказывается во все более отрицательной области потенциалов, достигая потенциала выделения водорода ( $E \approx -0.50 \text{ V}$ ). Потенциал анодного процесса тоже понижается до 0.01–0.02 В. К этому времени поверхность  $\beta$ -фазы приобретает цвет, характерный для свежобразованной мелкокристаллической меди.

Таблица

Значения  $\chi_{\text{Cu}}$  на  $\beta$ -Cu44Zn-электроде при  $i_d^a = 34.2 \text{ A/m}^2$  и  $i_d^k = 0$  в растворе  $0.99 \text{ M NaCl} + 0.01 \text{ M HCl}$ . Диск с кольцом, 4 об./с

Период колебания тока	$\chi_{\text{Cu}}$
1	0.00
2	0.06
5	0.07
8	0.12
10	0.59
13	0.61
41	0.87
100	0.92
200	0.94
450	0.95

Переменнотоковая поляризация с преобладание катодной составляющей постепенно создает на катодном участке хронопотенциограммы 2 характерную задержку  $de$  (рис. 5). Судя по потенциалам, она может быть вызвана катодным восстановлением ионов  $Zn^{2+}$  в поверхностный слой  $\beta$ -фазы, отличающийся высокой концентрацией дефектов, а также в мелкокристаллическую медную фазу. При смене направления тока этот цинк уже в самом начале анодного полупериода ионизируется, порождая еще одну задержку потенциала  $fg$ . На  $\alpha$ -Cu20Zn эти задержки можно видеть при значительно больших катодных токах, а на медном электроде они вообще отсутствуют.

При наличии в токе катодной составляющей растворение  $\beta$ -фазы, как и  $\alpha$ -фазы, усложняется. Помимо упомянутых задержек  $de$  и  $fg$ , включение катодных процессов на диске ведет к снижению тока на кольце. Изображенные на рис. 7 хроноамперограммы кольца по-прежнему получены, когда  $i_d^a = 34.2 \text{ A/m}^2$ ; при условии равномерного растворения  $\beta$ -Cu44Zn-диска ( $i_d^a$ )<sub>Cu</sub> = 13.3 A/m<sup>2</sup>. С увеличением  $i_d^k$  хроноамперограммы указывают на уменьшающееся количество восстановленных ионов  $CuCl_2^-$ . Это означает уменьшение доли меди, окислившейся по уравнению (1), и увеличение ее доли, образовавшей малорастворимые соединения. В такой ситуации вычислить  $\chi_{Cu}$  описанным выше методом нельзя, поскольку зарегистрированный кольцом заряд ( $Q_d^a$ )<sub>Cu</sub> чувствителен не только к фазовым превращением меди, но и к ее участию в образовании малорастворимых веществ. Однако остается в силе коэффициент  $\xi_{Cu}$ : он и здесь сохраняет свой физический смысл, подчиняясь любым причинам изменения ( $i_d^a$ )<sub>Cu</sub> и ( $Q_d^a$ )<sub>Cu</sub>.

Но, поскольку  $\beta$ -фаза во втором импульсе анодного тока растворяется практически равномерно (см. таблицу), разумно считать, что после прохождения первого катодного импульса снижение  $\xi_{Cu}$  может быть вызвано возникновением на электроде малорастворимых продуктов окисления меди, а не ее фазовыми превращениями в поверхностном слое. По данным хроноамперограмм 2 и 3 на рис. 7, первый катодный импульс уменьшает  $\xi_{Cu}$  соответственно до 0.90 и 0.58. Этот же результат отражен кривой 3 на рис. 4, где представлена зависимость  $\xi_{Cu}$  от  $i_d^k$ , полученная во втором периоде колебания тока. Найденные величины едва ли отличаются от таковых на  $\alpha$ -Cu20Zn-диске, но значительно выше (до 2-х раз), чем на диске из чистой меди. Отличие кривых определяет относительную эффективность влияния катодных процессов на последующее

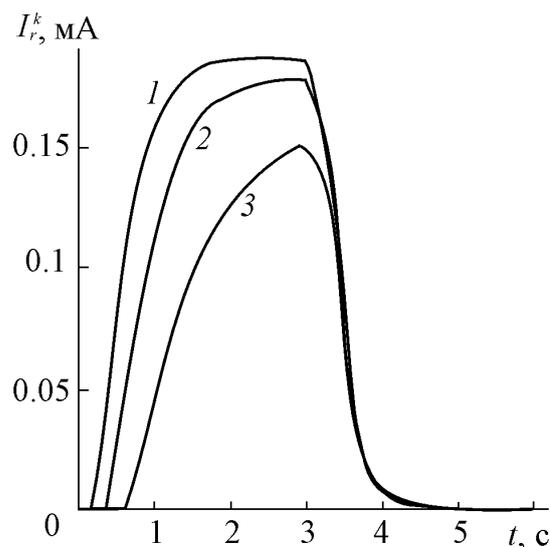


Рис. 7. Потенциостатические хроноамперограммы медного кольца при импульсной и переменноточковой поляризации  $\beta$ -Cu44Zn-диска в 0.99 M NaCl + 0.01 M HCl:  $i_d^a = 13.3$ ;  $i_d^k = 0$  (1), 6.7 (2) и 133 (3) A/m<sup>2</sup>. Диск с кольцом, 4 об./с. Хроноамперограммы относятся ко второму периоду колебания тока

окисление меди, содержащейся в трех фазах разного химического состава.

Заметим, что рис. 2, 3, 4, 6 и 7 свидетельствуют о влиянии катодных реакций на окисление только медной составляющей  $\alpha$ - и  $\beta$ -фаз, поскольку кольцевой электрод регистрировать образование окисленных форм цинка не мог.

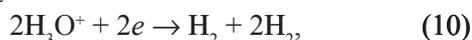
### ФИЗИКОХИМИЯ ВЗАИМНОГО ВЛИЯНИЯ ПРОЦЕССОВ

Судя по экспериментальным данным, очевидный результат влияния катодных процессов на анодные состоит в образовании малорастворимых продуктов окисления меди. При стационарной анодной поляризации такие продукты не возникают. Напротив, в используемом растворе анодное окисление меди из собственной фазы и из медноцинковых фаз протекает по схеме (1); окисление второго компонента идет тоже с образованием растворимых продуктов — ионов  $Zn^{2+}$ . Тот же результат достигается при наложении импульсов анодного тока. Другими словами, катодные паузы в характер анодного растворения  $\alpha$ - и  $\beta$ -фаз принципиально новых моментов не вносят.

С включением катодной составляющей переменного тока ситуация усложняется. На стационарном электроде, особенно в спокойном растворе, образовавшиеся в анодный полупериод ионы  $CuCl_2^-$  восстанавливаются — возникает мелкокри-

таллическая медная фаза. В итоге не склонная к селективному растворению  $\alpha$ -фаза по формальным критериям растворяется селективно. Причина этого — не селективность собственно анодного процесса, а осаждение благородного компонента в катодный полупериод. Таким образом, образование медной фазы есть следствие переменноточковой поляризации.

Взаимное влияние парциальных электродных процессов четко проявляется и легко обнаруживается в иных условиях эксперимента. Если массоперенос от электрода в раствор идет достаточно быстро (например, на вращающемся диске), то восстановление ионов  $\text{CuCl}_2^-$  почти исключается. Вместо них будут восстанавливаться ионы  $\text{H}_3\text{O}^+$  и молекулы  $\text{H}_2\text{O}$ :



— вызывая концентрирование ионов  $\text{OH}^-$  на поверхности электрода и в приэлектродном слое раствора [25—29], особенно если  $i_d^k \gg i_d^a$ . Тогда вместо окисления с образованием растворимых продуктов будут образовываться малорастворимые продукты окисления меди и цинка, утверждая влияние катодных процессов (10) и (11) на анодное окисление. В свою очередь, малорастворимые анодные продукты способны восстанавливаться в катодный полупериод, конкурируя с процессами (10) и (11). В итоге парциальные электродные процессы оказываются взаимосвязанными и взаимозависимыми.

Чтобы иметь представление о природе процессов образования малорастворимых соединений, получали циклические вольтамперометрические кривые  $\alpha$ -Cu20Zn-электрода в модельном растворе 1 M NaCl + 0.01 M NaOH, у которого  $p\text{H}$  около 11. Предполагали, что единичный катодный импульс создает в приэлектродном слое раствора примерно такую же величину  $p\text{H}$  (далее —  $p\text{H}_s$ ). Начало вольтамперограммы на рис.8, при  $E = -1.0 \dots -0.7$  В, относится к процессам образования растворимого и малорастворимого продукта окисления цинка —  $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$  и  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  — и к процессу катодного выделения водорода. Этому сочетанию анодных и катодных процессов отвечает едва заметный максимум тока АК, отсутствующий на медном электроде. Далее анодная ветвь включает в себя два пика — А1 и А2. Оценивая равновесные потенциалы превращения медной составляющей, учитывали, что на поверхности  $\alpha$ -Cu20Zn термодинамическая активность меди равна  $\sim 2$  [9]. На рис. 8 соответ-

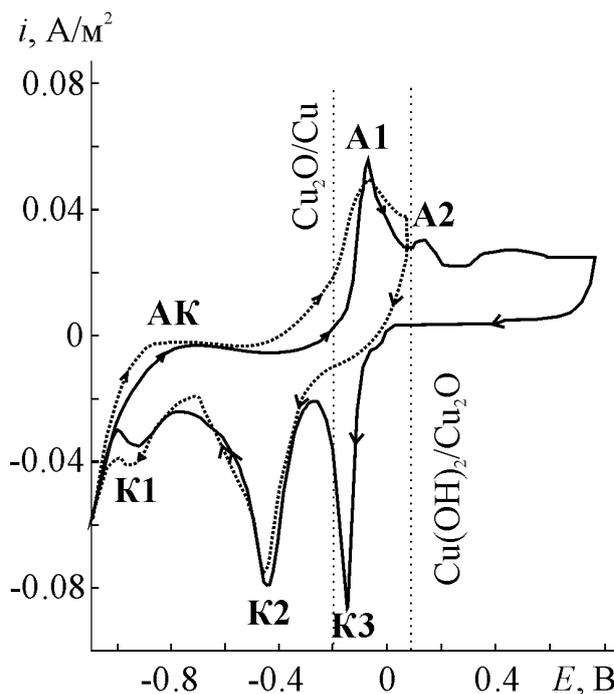
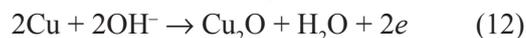
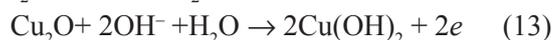


Рис. 8. Потенциодинамическая ( $\pm 2$  мВ/с) вольтамперограмма стационарного  $\beta$ -Cu44Zn-электрода в спокойном растворе 1 M NaCl + 0.01 M NaOH

ствующие электродные потенциалы отмечены пунктиром. Пик А1 возникает при положительном потенциале электрода  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$  и связан с возникновением покрывающего слоя из  $\text{Cu}_2\text{O}$ :



Дальнейшее положительное смещение потенциала приводит к пику А2, отвечающему окислению  $\text{Cu}_2\text{O}$  до  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ :



На катодной ветви пики К3 и К2 возникают вследствие протекания процессов (13) и (12) в обратном направлении. И, наконец, нечеткий пик К1, судя по его потенциалу, может быть вызван восстановлением  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  до металла.

Аналогичные выводы получены на основе циклических  $E, i$ -кривых  $\beta$ -Cu44Zn-электрода.

Катодный импульс восстанавливает, согласно (10), ионы  $\text{H}_3\text{O}^+$ , что ведет к закономерному увеличению  $p\text{H}_s$ . С появлением же концентрационных ограничений по ионам процесс (10) уступает место процессу (11) [25]. Последний, генерируя ионы  $\text{OH}^-$ , создает предпосылки для перехода  $p\text{H}_s$  в щелочную область. Принципиально важно следующее. Процесс (11) идет с участием молекул  $\text{H}_2\text{O}$ , адсорбированных на гидрофильной поверхности меди либо на поверхности медно-цинковой фазы, обогащенной

медью. Часть образованных ионов  $\text{OH}^-$  остается в адсорбционном слое [26—29]; фактически это отвечает уравнению (11), записанному в форме:

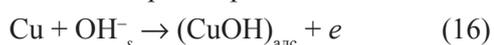


Другая часть переходит в раствор, вызывая подщелачивание приэлектродного слоя. В соответствии с уравнением (14) концентрация  $\text{OH}^-_{\text{алс}}$  увеличивается при снижении электродного потенциала.

В следующий анодный полупериод окисление медной составляющей может протекать по нескольким путям. Первый открывается немедленно вслед за реакцией (14), приводя к образованию поверхностной фазы  $(\text{CuOH})_{\text{алс}}$ . Ее возникновение обязано вначале частичной, а при большей анодной поляризации — полной потере электрона [30, 31]:



По мере исчерпания  $\text{OH}^-_{\text{алс}}$  аналогичная реакция возможна и с потреблением ионов  $\text{OH}^-$  из приэлектродного слоя раствора:



Понятно, что продукты реакций (15) и (16) не могут быть зарегистрированы кольцом. На его хроноамперограммах уже во втором периоде колебания тока появляются характерные задержки (см. рис. 3 и 7).

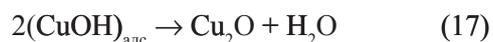
Чтобы набор анодных реакций был ограничен только реакциями (15) и (16), необходим переменный ток с малой анодной и большой катодной составляющей. Если заряда анодного полупериода хватает только на эти реакции, потенциал окисления медной составляющей с образованием растворимых продуктов достигнут не будет, а на кольцевом электроде ток не возникнет. Такую ситуацию можно видеть на хронопотенциограмме 4 и хроноамперограмме 4 (рис. 3) уже после прохождения второго катодного импульса тока, в третьем анодном полупериоде. Отсутствие кольцевого тока означает, что  $\xi_{\text{Cu}} = 0$ , то есть весь заряд анодного полупериода, расходуется на образование малорастворимых продуктов окисления меди.

Оценка анодного заряда, который может быть израсходован на реакции (15) и (16), дает следующий результат. Если каждый поверхностный атом меди образует одну частицу  $(\text{CuOH})_{\text{алс}}$ , то на  $1 \text{ м}^2$  идеально гладкой поверхности металла их может быть размещено максимум  $1.9 \cdot 10^{19}$ , а анодный заряд, необходимый для создания одного монослоя, равен 3.0 Кл. При длительности полупериода в 3 с анодный ток должен составлять  $1.0 \text{ А/м}^2$ . Такого же порядка величины получены для медно-цинковых  $\alpha$ - и  $\beta$ -фаз, поверхность которых обогащена медью.

В наших экспериментах анодный ток  $i_d^a$  на порядок и более превосходил вычисленную величину. Поэтому процессы (15) и (16) занимают лишь первую часть анодного полупериода (см. хроноамперограммы 2 и 3 на рис. 7). Потребляя ионы  $\text{OH}^-_{\text{алс}}$  и  $\text{OH}^-_s$ , они создают условия для реализации другого пути анодного процесса — растворения с образованием ионов  $\text{CuCl}_2^-$ , что и регистрируется кольцом. С понижением  $pH_s$ , вызванным диффузионным массопереносом в приэлектродном слое раствора, поверхностные комплексы  $(\text{CuOH})_{\text{алс}}$  могут химически растворяться, образуя тот же продукт взаимодействия, что и анодное растворение:



В том случае, когда в анодный полупериод быстрое снижение  $pH_s$  невозможно (предшествовал очень сильный катодный импульс тока, использовался стационарный электрод в спокойном растворе и т.п.), поверхностная фаза  $(\text{CuOH})_{\text{алс}}$  будет преобразовываться в трехмерную фазу  $\text{Cu}_2\text{O}$  вследствие дальнейшего окисления металла и дегидратации [28—32]:



Пары превращений (15) и (17) или (16) и (17) следует рассматривать как две последовательные стадии одного анодного процесса (12). Равновесный потенциал последнего при  $25^\circ\text{C}$  подчиняется уравнению [33]:

$$E_{\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}} = 0.470 - 0.059 pH_s;$$

потенциал  $\text{CuCl}_2^-/\text{Cu}$ -электрода в хлоридном растворе с концентрацией ионов хлора 1 М, согласно нашим измерениям, равен:

$$E_{\text{CuCl}_2^-/\text{Cu}} = 0.216 + 0.059 \lg C_{\text{CuCl}_2^-},$$

где  $C_{\text{CuCl}_2^-}$  — концентрация  $\text{CuCl}_2^-$  в рабочем растворе. При  $pH > 10$  практически всегда выполняется неравенство  $E_{\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}} < E_{\text{CuCl}_2^-/\text{Cu}}$ , означающее большую термодинамическую возможность образования фазы  $\text{Cu}_2\text{O}$ , чем ионов  $\text{CuCl}_2^-$ . Однако при снижении  $pH_s$  знак неравенства изменяется, и окисление меди приводит к  $\text{CuCl}_2^-$ .

Экспериментальные данные указывают, что цинк в  $\alpha$ - и  $\beta$ -фазах способствует подавлению влияния катодных процессов на анодное окисление медной составляющей. Об этом свидетельствуют, в частности, намного большие величины  $\xi_{\text{Cu}}$ , полученные на  $\alpha$ - и  $\beta$ -фазах, чем на электроде из чистой меди (рис. 4). В зависимости от  $pH_s$  превращение цинка в анодный полупериод может приводить к разным продуктам окисления: ионам  $\text{ZnCl}^+$ ,  $\text{ZnCl}_3^-$ ,

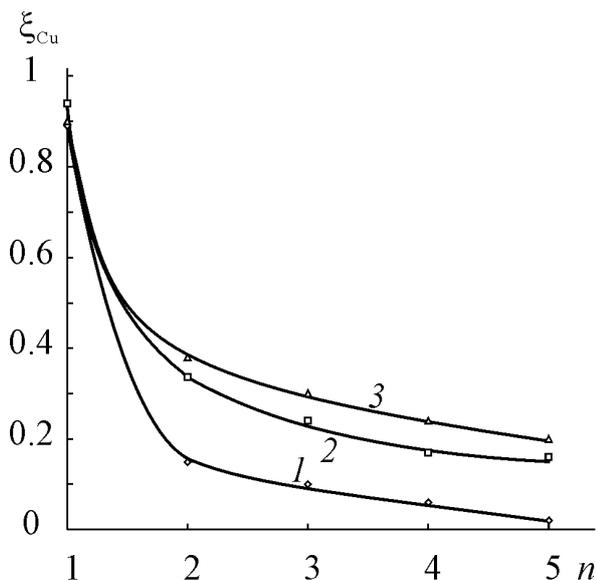
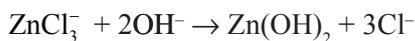


Рис. 9. Зависимость коэффициента  $\xi_{Cu}$  от номера периода колебания тока при переменноточковой поляризации Cu- (1),  $\alpha$ -Cu20Zn- (2) и  $\beta$ -Cu44Zn-диска (3) в 0.99 М NaCl + 0.01 М HCl:  $(i_d^a)_{Cu} = 6.7$ ;  $i_d^k = 133$  А/м<sup>2</sup>. Диск с кольцом, 4 об./с

$ZnCl_4^{2-}$ ,  $Zn(OH)_4^{2-}$ ,  $Zn(H_2O)_6^{2+}$ , малорастворимому гидроксиду  $Zn(OH)_2$  и др. [34]. При образовании гидроксида и гидроксокомплексов расходуются ионы  $OH^-_{алс}$  и  $OH^-_s$ . Так возникает конкуренция с процессами окисления меди по схемам (12), (13), (15), (16). Таким образом, цинковая составляющая выступает в роли вещества, понижающего  $pH_s$  и способствующего образованию растворимых продуктов окисления меди. В пользу этого тезиса может свидетельствовать, например, термодинамика образования гидроксида цинка из комплексных ионов  $ZnCl_3^-$ :



При 25 °С константа нестойкости  $ZnCl_3^-$  равна 0.71, а  $pH$  образования  $Zn(OH)_2$  из ионов  $Zn(H_2O)_6^{2+}$  подчиняется уравнению [35]:

$$pH = 6.13 - \frac{1}{2} \lg C,$$

где  $C$  — концентрация аквакомплексов  $Zn(H_2O)_6^{2+}$  в растворе. Если при анодном окислении в приэлектродном слое раствора достигнута концентрация ионов  $ZnCl_3^-$ , равная  $10^{-4}$  М, то величина  $pH_s$  не будет более 8.3. При концентрации  $10^{-3}$  М соответствующее значение  $pH_s$  уменьшается до 7.8.

Как было сказано выше, таким  $pH_s$  отвечает окисление медной составляющей с образованием  $CuCl_2^-$ .

Когда  $i_d^k \gg i_d^a$ , катодный импульс, помимо восстановления  $H_3O^+$  и  $H_2O$ , восстанавливает малорастворимые соединения меди и цинка, генерируя заново ионы  $OH^-_{алс}$  и  $OH^-_s$ . Стехиометрия названных реакций в принципе одинакова: на каждый присоединенный электрон образуется один ион  $OH^-$ . И хотя малорастворимые продукты окисления компонентов, восстанавливаясь, изменяют природу катодных реакций, говорить о столь же очевидном, легко регистрируемом влиянии анодных процессов на катодные не приходится.

По завершении катодного полупериода в следующем анодном полупериоде весь описанный комплекс окислительных процессов возобновляется. Но всякий новый катодный импульс, по всей вероятности, вызывает дополнительное накопление  $OH^-$ -ионов на поверхности электрода и в приэлектродной области, что усиливает эффект взаимовлияния парциальных реакций. На рис. 9 показано монотонное, весьма быстрое снижение  $\xi_{Cu}$  со временем. Как и следовало ожидать, особенно выразительным оно оказалось на медном электроде (кривая 1). На  $\alpha$ - и  $\beta$ -фазах (кривые 2 и 3) по-прежнему сказывается влияние окисленного цинка, благоприятствующего образованию  $CuCl_2^-$ -ионов.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В подкисленной хлоридной среде поляризация фаз  $\alpha$ -Cu20Zn и  $\beta$ -Cu44Zn прямоугольными импульсами анодного тока характера их растворения принципиально не изменяет. Как и на постоянном токе,  $\alpha$ -фаза по-прежнему растворяется равномерно, а  $\beta$ -фаза после кратковременного равномерного растворения — селективно с фазовым превращением меди в поверхностном слое. При наличии катодной составляющей переменного тока продукты окисления меди восстанавливаются и образуют на поверхности электрода слой рыхлой мелкокристаллической меди.

На вращающемся дисковом электроде, из-за быстрого конвективного отвода ионов  $CuCl_2^-$  в глубь раствора, медный осадок не возникает. Здесь восстанавливаются ионы  $H_3O^+$  и молекулы  $H_2O$ , увеличивая концентрацию ионов  $OH^-$  на поверхности электрода и в приэлектродном слое раствора. Последнее играет решающую роль во взаимном влиянии парциальных электродных реакций, особенно — катодных процессов на анодные. Вместо растворимых продуктов окисления меди ( $CuCl_2^-$ ) образуются малорастворимые ( $(CuOH)_{алс}$ ,  $Cu_2O$ ).

Цинк в  $\alpha$ - и  $\beta$ -фазах также окисляется, потребляя, наряду с медью, некоторое количество  $OH^-$

ионов. Малорастворимых продуктов окисления медной составляющей образуется меньше, чем на электроде из чистой меди. Конкуренция анодных реакций, потребляющих ОН<sup>-</sup>-ионы, — наиболее яркое отличие переменноточкового растворения двухкомпонентных фаз от растворения чистого металла.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Feller H.G. // Corrosion Sci. 1968. V. 8. №2. P. 259—269.
2. Pickering H.W. // J. Electrochem. Soc. 1970. V. 117. №1. P. 8—13.
3. Лосев В.В., Пчельников А.П. / Итоги науки и техники. Электрохимия. М.: ВИНТИ, 1979. Т. 15. С. 62—121.
4. Пчельников А.П., Ситников А.Д., Подунин А.В. и др. // Электрохимия. 1980. Т. 16. №4. С. 477—482.
5. Маршаков А.И., Пчельников А.П., Лосев В.В. и др. // Электрохимия. 1981. Т. 17. №5. С. 725—732.
6. Pchel'nikov A.P., Sitnikov A.D., Marshakov I.K., et al. // Electrochim. Acta. 1981. V. 26. №5. P. 591—600.
7. Вязовикина Н.В., Горкина И.К., Маршаков И.К. // Электрохимия. 1982. Т. 18. №10. С. 1391—1395.
8. Маршаков И.К. // Защита металлов. 2002. Т. 38. №2. С. 139—145.
9. Маршаков И.К., Вязовикина Н.В., Деревенских Л.В. // Защита металлов. 1979. Т. 15. №3. С. 337—340.
10. Polunin A.V., Pchel'nikov A.P., Losev V.V., et al. // Electrochim. Acta. 1982. V. 27. №4. P. 467—475.
11. Боков Г.А., Пчельников А.П., Маршаков И.К. и др. // Защита металлов. 1985. Т. 21. №2. С. 173—180.
12. Алекперов С.Д., Пчельников А.П., Червяков В.Н. и др. // Защита металлов. 1989. Т. 25. №6. С. 883—887.
13. Вязовикина Н.В. Избирательное растворение Cu, Zn(β)- и Ag—Au-сплавов. Воронеж: Воронеж. ун-т, 1980. 168 с.
14. Подунин А.В., Познякова И.А., Пчельников А.П. и др. // Электрохимия. 1982. Т. 18. №6. С. 792—800.
15. Зарцын И.Д., Введенский А.В., Маршаков И.К. // Защита металлов. 1991. Т. 27. №1. С. 3—15; 1991. Т. 27. №6. С. 883—891; 1992. Т. 28. №3. С. 355—363.
16. Зарцын И.Д., Введенский А.В., Маршаков И.К. // Электрохимия. 1994. Т. 30. №4. С. 544—565.
17. Кондрашин В.Ю. // Защита металлов. 2004. Т. 40. №4. С. 414—420; 2005. Т. 41. №2. С. 149—157.
18. Куксина О.Ю., Кондрашин В.Ю., Маршаков И. К. // Защита металлов. 2006. Т. 42. №2. С. 158—162.
19. Двойные и многокомпонентные системы на основе меди / Под. Ред. Н.Х. Абрикосова. М.: Наука, 1979. 248 с.
20. Лосев В.В., Пчельников А.П., Маршаков А.И. // Электрохимия. 1979. Т. 15. №6. С. 837—840.
21. Лосев В.В., Пчельников А.П., Маршаков А.И. // Итоги науки и техники. Электрохимия. М.: ВИНТИ, 1984. Т. 21. С. 77—125.
22. Алтухов В.К., Воронцов Е.С., Маршаков И.К. и др. // Защита металлов. 1978. Т. 14. №4. С. 477—480.
23. Алтухов В.К., Моргунова Т.А. // Защита металлов. 1981. Т. 17. №5. С. 557—560.
24. Казанцев А.А., Кузнецов В.А. // Электрохимия. 1983. Т. 19. №1. С. 92—95.
25. Антропов Л.И., Савгира Ю.А. // Защита металлов. 1967. Т. 3. №6. С. 685—691.
26. Спицын В.И., Михайловский Ю.Н. // Докл. АН СССР. 1982. Т. 266. №5. С. 1184—1187.
27. Маршаков А.И., Михайловский Ю.Н. // Электрохимия. 1994. Т. 30. №4. С. 476—483.
28. Маричев В.А. // Электрохимия. 1999. Т. 35. №4. С. 456—465.
29. Маричев В.А. // Защита металлов. 2003. Т. 39. №6. С. 565—582.
30. Скорчеллетти В.В. Теоретические основы коррозии металлов. Л.: Химия, 1973. 263 с.
31. Кабанов Б.Н. Электрохимия металлов и адсорбция. М.: Наука, 1966. 222 с.
32. Маричев В.А. // Электрохимия. 1997. Т. 33. №9. С. 1069—1076; 1999. Т. 35. №4. С. 466—473.
33. Справочник по электрохимии / Под ред. А. М. Сухотина. Л.: Химия, 1981. 488 с.
34. Степин Б.Д., Цветков А.А. Неорганическая химия. М.: Высш. шк., 1994. 608 с.
35. Справочник химика. Т. 3 / Под ред. Б.П. Никольского. М.-Л.: Химия, 1964. 1008 с.