

УДК 621.794.42:546.56

В.И. Ларин, Э.Б. Хоботова, М.А. Добрян, В.В. Даценко

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ РАСТВОРЕНИЕ СПЛАВА МН19 В ХЛОРИДНЫХ РАСТВОРАХ

Электрохимическими методами изучено анодное растворение сплава МН19 в кислых хлоридных растворах. Показано, что процесс растворения контролируется массопереносом и реакцией в области активного растворения. Кинетика растворения сплава аналогична кинетике растворения чистой меди. В области предельного тока на поверхности сплава осаждается слой CuCl . Показано, что реакция в области предельного тока контролируется массопереносом. Предложены механизмы процессов активного растворения, осаждения и растворения пленки CuCl .

Медно-никелевые сплавы широко используются в различных отраслях техники, так как они устойчивы к коррозии в растворах солей. Растворение Cu-Ni сплавов в хлоридных растворах и их пассивация изучены в работах [1—5]. Авторами работы [1] измерены парциальные токи растворения Cu и Ni из медно-никелевых сплавов в зависимости от концентрации Cl^- -ионов и величины анодного потенциала. В работах [2, 3] изучена кинетика растворения сплава 90 % Cu —10 % Ni и отмечено, что кинетика растворения сплава подобна таковой для меди. Однако авторы работ [1—3] не предложили конкретного механизма растворения сплавов.

В работе [5] исследовано коррозионное и анодное растворение сплавов Cu-Ni с различным содержанием Ni . Сплавы с содержанием Ni до 29 % мас. активно растворяются в хлоридной среде: контролируется скорость растворением меди. При более высоком содержании Ni электрохимическое растворение сплавов определяется ионизацией Ni . Авторами определена природа пассивирующего соединения на сплавах в хлоридных растворах — CuCl .

Изучению электрохимического растворения меди в растворах HCl посвящены работы [6—10]. В них показано, что поляризационная j, E -кривая для меди в растворе HCl имеет три области: активного растворения, предельного тока и увеличения тока в результате ионизации до Cu(II) . В области активного растворения скорость процесса контролируется как самой реакцией ионизации меди, так и диффузией ионов CuCl_2^- от поверхности сплава. Наклон $\lg j, E$ -зависимости в тафелевской области равен 60 мВ; скорость рас-

створения пропорциональна $C_{\text{Cl}^-}^2$ и $\omega^{0.5}$, где ω — скорость вращения дискового электрода. В области предельного тока скорость процесса контролируется диффузией Cl^- -ионов к поверхности электрода через пористый слой CuCl . Скорость процесса пропорциональна C_{Cl^-} и $\omega^{0.5}$.

Относительно растворения чистого никеля существуют противоречивые мнения. В работе [1] рассчитан наклон тафелевского участка зависимости $\lg j, E$, равный 105 мВ, а в работе [11] — 75 мВ. Причем при малых концентрациях Cl^- -ионов скорость растворения пропорциональна $C_{\text{Cl}^-}^2$, а при высоких — C_{Cl^-} [11].

Цель данной работы — изучение электрохимического растворения сплава МН19 (81 % Cu , 18 % Ni , 1 % Co) и разработка моделей механизмов процессов в области активного растворения и предельного тока. Состав сплава был проверен методом атомной абсорбционной спектрофотометрии после его предварительного растворения (концентрации металлов в % мас.). Поведение легирующего компонента Co не изучалось.

В качестве экспериментальных методов были выбраны ВДЭК и потенциодинамический. Диск изготавливался из сплава МН19, а кольцо — из платины. Вспомогательным электродом служила платиновая пластинка, а электродом сравнения — хлорсеребряный электрод. Все значения потенциалов приведены против стандартного водородного электрода.

Поляризационные j, E -кривые снимали на потенциостате ПИ-50-1 с программатором ПР-8 в режиме временного изменения потенциала ($1.8 \cdot 10^{-4} \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$) при вращении электрода. Измерения проводились при 25 °С. На рис. 1, а, б приведены

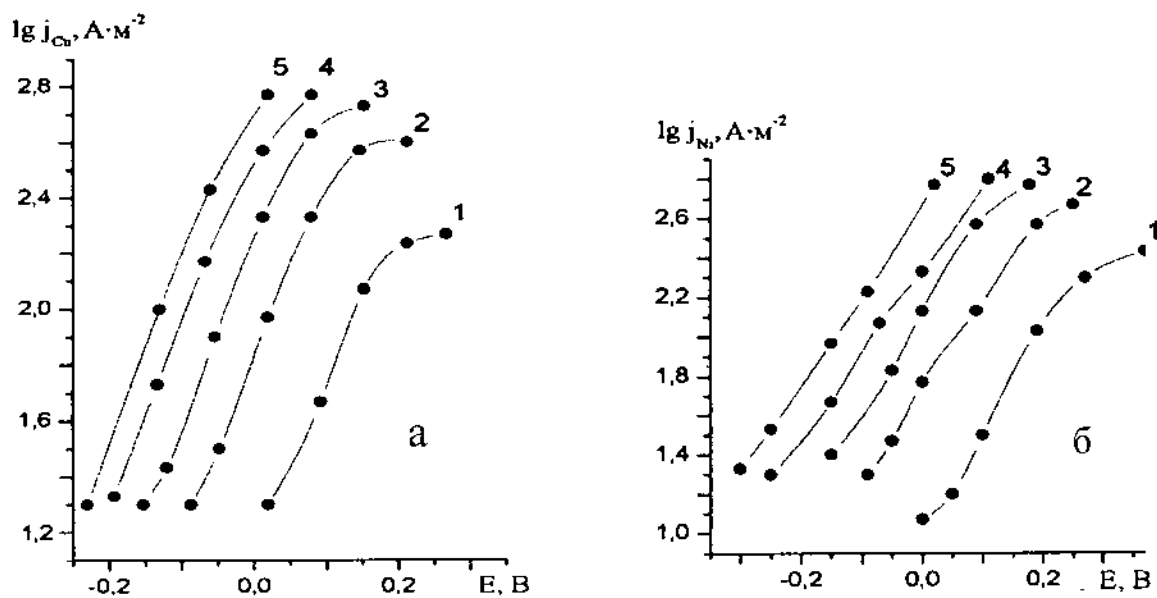


Рис. 1. Анодные поляризационные кривые растворения меди (а) и никеля (б), снятые на сплаве МН19 в растворах НСl концентрации, моль·л⁻¹: 1 — 0.1; 2 — 0.3; 3 — 0.5; 4 — 0.75; 5 — 1.0 (при $\omega = 25$ об·с⁻¹).

парциальные поляризационные кривые, соответственно, для Cu и Ni в зависимости от концентрации НСl. Согласно рис. 1 $\lg j, E$ -кривая растворения меди имеет наклон в области активного растворения (55—60) мВ, а растворения никеля — (75—100) мВ. Парциальные токи зависят от C_{CT} (табл. 1). Парциальный ток за счет растворения меди (j_{Cu}) пропорционален $C_{Cl}^{2.2}$, а $j_{Ni} \sim C_{Cl}^{1.1}$. Величина j_{Cu} существенно зависит от условий перемешивания, что иллюстрируют данные табл. 2. В этом смысле поведение сплава подобно поведению чистой меди: значение j_{Cu} пропорционально $\omega^{0.4}$. Величина j_{Ni} практически не зависит от ω (табл. 2).

Результаты поляризационных измерений показывают, что величина парциального тока раст-

Т а б л и ц а 2

Значения парциальных токов растворения меди (j_{Cu}) и никеля (j_{Ni}) при растворении сплава МН19 в зависимости от скорости вращения электрода (ω) ($C_{HCl} = 1.0$ моль·л⁻¹; $E = -0.15$ В)

$\lg \omega, \text{ об}\cdot\text{с}^{-1}$	$\lg j_{Cu}$	$\lg j_{Ni}$
	$A\cdot M^{-2}$	
0.3	1.4	2.10
0.6	1.6	1.90
0.8	1.9	2.15
1.1	2.05	2.10
1.5	2.2	1.89

Т а б л и ц а 1

Значения парциальных токов растворения меди (j_{Cu}) и никеля (j_{Ni}) при растворении сплава МН19 в зависимости от концентрации НСl ($E = -0.15$ В; $\omega = 25$ об·с⁻¹)

$C_{HCl}, \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$	$\lg j_{Cu}$	$\lg j_{Ni}$
	$A\cdot M^{-2}$	
0.1	0.5	1.1
0.3	1.0	1.3
0.5	1.7	1.5
0.75	2.5	1.8
1.0	3.4	2.2

ворения меди определяется как скоростью реакции, так и диффузией в тафельской области, в то время как j_{Ni} зависит от кинетики реакции в этой же области потенциалов. Кинетические параметры, полученные для каждого компонента [1, 2, 5], аналогичны параметрам растворения индивидуальных металлов [1, 6, 11], что может свидетельствовать о протекании независимого растворения компонентов сплава МН19.

Смешанная кинетика растворения меди из сплава удовлетворительно описывается уравнением:

$$\frac{1}{j} = \frac{a}{\omega^{0.5}} + \frac{1}{j^\infty}, \quad (1)$$

где a — коэффициент, зависящий от параметров кинетики реакции и массопереноса; j — плотность тока при $\omega \rightarrow \infty$, когда влияние массопереноса пренебрежимо мало. Отсюда можно определить влияние массопереноса и получить параметры, определяющие кинетику реакции.

Влияние скорости вращения электрода и C_{Cl^-} на j_{Cu} и j_{Ni} при постоянном потенциале иллюстрируют данные табл. 3, из которых видно, что растворение каждого компонента из сплава подчиняется уравнению (1), кроме того, скорость растворения сильно зависит от C_{Cl^-} .

Зависимости j^∞ и a от концентрации HCl приведены на рис. 2, а. Для Cu и Ni данные параметры аналогично коррелируют с C_{Cl^-} , а именно: j_{Cu}^∞ пропорциональна $C_{\text{Cl}^-}^{1.52}$, $j_{\text{Ni}}^\infty \sim C_{\text{Cl}^-}^{1.46}$; $a_{\text{Cu}} \sim C_{\text{Cl}^-}^{1.9}$; $a_{\text{Ni}} \sim C_{\text{Cl}^-}^{1.92}$. Влияние потенциала электрода на величину j^∞ и a представлено данными рис. 2, б.

Т а б л и ц а 3

Влияние скорости вращения электрода из сплава МН19 и C_{Cl^-} на парциальные токи j_{Cu} и j_{Ni} ($E = -0.15$ В)

$\omega^{-1/2}$ (об·с ⁻¹) ^{-1/2}	$1/j_{\text{Cu}}, \text{ м}^2 \cdot \text{А}^{-1}$				$1/j_{\text{Ni}}, \text{ м}^2 \cdot \text{А}^{-1}$			
	$C_{\text{Cl}^-}, \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$							
	0.3	0.5	0.75	1.0	0.3	0.5	0.75	1.0
0.1	2.1	1.05	0.36	0.33	4.9	2.5	1.05	0.9
0.12	2.2	1.1	0.38	0.39	5.0	2.7	1.2	1.0
0.18	2.25	1.15	0.4	0.42	6.0	3.0	1.5	1.1
0.5	3.2	1.5	0.64	0.56	9.4	5.4	2.2	2.0
0.7	3.4	1.65	0.8	0.75	11.5	6.7	2.8	2.4

Наклоны соответствующих прямых равны: для $\lg j_{\text{Cu}}^\infty - E$ 117 мВ, $\lg j_{\text{Ni}}^\infty - E$ 113 мВ; $a_{\text{Cu}} - E$ (-64) мВ, $a_{\text{Ni}} - E$ (-59) мВ. Полученные результаты показывают, что растворение Cu и Ni из сплава подчиняется одним и тем же кинетическим закономерностям, то есть компоненты сплава не могут растворяться независимо друг от друга. Это противоречит первоначальному заключению.

Таким образом, в области активного растворения кинетики растворения Cu и Ni из сплава подобны друг другу и подобны кинетике растворения чистой меди. Если компоненты сплава растворяются в соотношении, не соответствующем стехиометрическому, то на поверхности сплава может образоваться новая фаза, что было показано в работе [1] для сплавов Cu—Ni с содержанием Cu 65 % и выше. Никель, как менее благородный металл, растворяется в избыточном количестве, поверхностный слой обогащается медью.

Скорость растворения сплава лимитируется растворением данного слоя.

На рис. 3 приведены результаты исследования растворения сплава МН19 в области предельного тока. Данные рис. 3, а показывают, что j_{Cu} пропорциональна C_{Cl^-} , $j_{\text{Ni}} \sim C_{\text{Cl}^-}^{0.5}$. Из рис. 3, б следует, что при $j_{\text{Cu}} \sim \omega^{0.5}$, $j_{\text{Ni}} \sim \omega^{0.2}$. Отсюда можно сделать вывод, что растворение каждого компонента из сплава подчиняется кинетике растворения чистых Cu и Ni при низких C_{Cl^-} . А именно: парциальный ток за счет растворения Cu из сплава, как и для меди индивидуально, пропорционален $C_{\text{Cl}^-} \cdot \omega^{0.5}$.

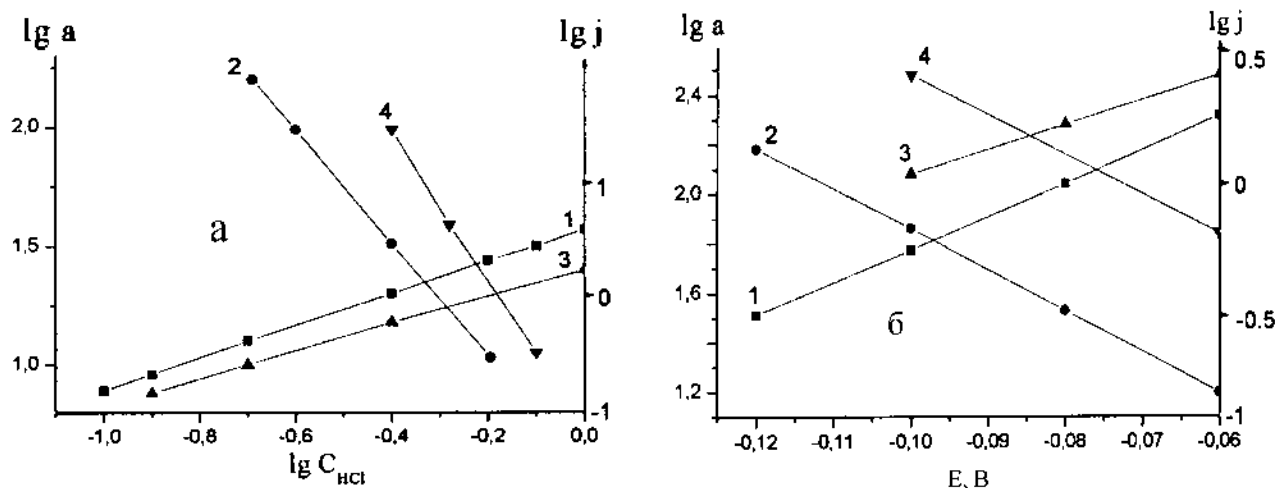


Рис. 2. Зависимость парциальных параметров j^∞ и a от концентрации HCl (а) и потенциала электрода (б) для компонентов сплава МН19: 1, 2 — Cu; 3, 4 — Ni.

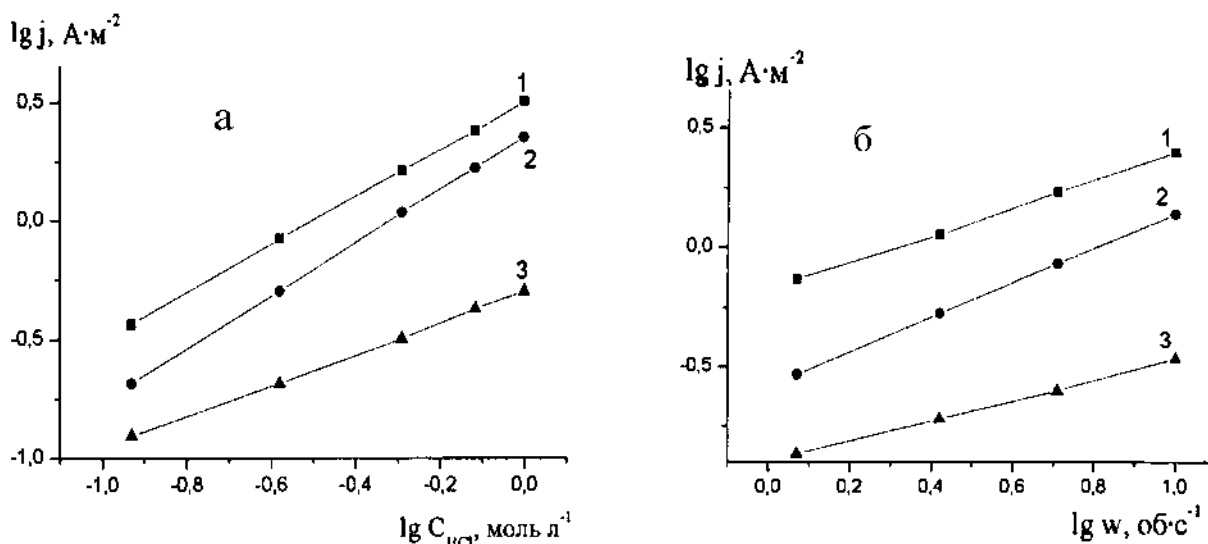


Рис. 3. Зависимость общего тока растворения (j) и парциальных токов растворения Cu (2) и Ni (3) из сплава МН19: а — от концентрации HCl ($E = 0.05$ В, $\omega = 10$ об·с⁻¹); б — от скорости вращения электрода ($E = 0.05$ В, $C_{\text{HCl}} = 0.5$ моль·л⁻¹).

Парциальный ток растворения Ni пропорционален $C_{\text{Cl}^-}^{0.5}$ и не зависит от условий перемешивания. В области предельного тока кинетики растворения компонентов сплава не подобны друг другу, поэтому осуществляется независимое растворение компонентов сплава. На поверхности сплава в данном случае не формируется фаза с измененным составом.

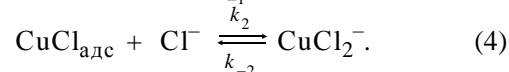
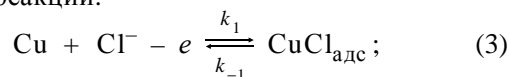
Полученные экспериментальные данные позволяют предложить модели механизма растворения сплава МН19 при различных анодных поляризациях. Поскольку в области активного растворения кинетические параметры растворения компонентов сплава совпадают с таковыми для меди, то будут аналогичны и кинетические уравнения. В работе [12] нами предложен механизм растворения меди в хлоридных растворах и выведено кинетическое уравнение области активного растворения, которое применимо для растворения сплава МН19:

$$\frac{F}{j} = \frac{1}{k'_1 C_b \exp\left(\frac{\alpha FE}{RT}\right)} + \frac{k'_{-1}}{k'_1 k_2 C_b^2 \exp\left(\frac{FE}{RT}\right)} + \frac{k'_{-1} k_{-3} t \omega^{-1/2}}{k'_{-1} k_{-2} C_b^2 \exp\left(\frac{FE}{RT}\right)}, \quad (2)$$

где $t = 1.805 D_1^{-2/3} \cdot \nu^{1/6}$; D_1 — коэффициент диффузии ионов CuCl_2^- ; ν — вязкость раствора; C_b — концентрация Cl^- -ионов в объеме раствора;

$$\alpha = \frac{d \ln j_k}{d \eta} \cdot \frac{RT}{nF}, \quad k_1 = k'_1 \cdot \exp\left(\frac{\alpha FE}{RT}\right); \quad k_{-1} = k'_{-1} \cdot \exp\left(-\frac{(1-\alpha)FE}{RT}\right);$$

величины k_1, k_{-1}, k_2, k_{-2} — кинетические константы для реакций:

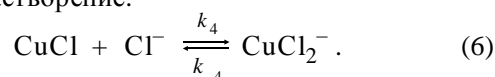


Если уравнение (2) выразить в виде, подобном уравнению (1), то станет ясно, что j^∞ пропорциональна $C_{\text{Cl}^-}^x$, где $1 < x < 2$, а зависимость $\lg j^\infty - E$ должна иметь наклон от 60 до 120 мВ. Кроме того, коэффициент a должен быть пропорционален $C_{\text{Cl}^-}^{-2}$, его зависимость от потенциала должна иметь наклон (-60) мВ. Приведенные выше экспериментальные данные согласуются с уравнением (2).

В области предельного тока на поверхности сплава образуется кристаллический слой CuCl :



Процесс растворения контролируется диффузией Cl^- -ионов через поры слоя [13]. На границе осадка, обращенной к раствору, возможно его растворение:



Простейшая модель растворения сплава Cu—Ni в области предельного тока основывается на том, что внутри слоя CuCl поток ионов CuCl_2^- равен нулю, то есть достигается насыщение по их концентрации, поэтому ионы CuCl_2^- , регистрируемые на кольце, могут образовываться только по реакции (6) на границе пленка—раствор. Отсюда следует, что кинетика растворения сплава подобна кинетике растворения меди. Основные закономерности растворения меди и механизм этого процесса для области предельного тока рассмотрены в работе [13], согласно которой скорость образования $\text{CuCl}_{\text{адс}}$ подчиняется уравнению материального баланса:

$$\frac{d\Theta}{d\tau} = \frac{j}{F} - k_3\Theta, \quad (7)$$

где Θ — доля площади поверхности сплава, покрытая слоем $\text{CuCl}_{\text{адс}}$

Образование и растворение пористого слоя CuCl описывается уравнением:

$$\rho_{\text{CuCl}}(1 - \varepsilon) \frac{d\delta_{\text{пл}}}{d\tau} = k_3\Theta - k^4 C_b + k_{-4} C_1'(O), \quad (8)$$

где ε — пористость слоя CuCl; $\delta_{\text{пл}}$ — толщина; ρ — плотность CuCl; $C_1'(O)$ — концентрация ионов CuCl_2^- в слое раствора у поверхности осадка CuCl.

В предложенной модели сделан ряд предположений, а именно: кристаллический слой CuCl не проводит электрический ток, поэтому электрохимическая реакция протекает только на поверхности сплава, не защищенной осадком; реакция (3) протекает только в прямом направлении. Толщина кристаллического слоя CuCl рассчитывается по уравнению:

$$\frac{\delta_{\text{пл}}}{D_2} = \frac{\delta k_{-4}}{D_1' k_4} - \frac{1}{k_1}, \quad (9)$$

где δ — толщина диффузионного слоя возле поверхности CuCl; D_2 — коэффициент диффузии Cl^- -ионов; D_1' — коэффициент диффузии ионов CuCl_2^- внутри слоя δ .

Предельный ток растворения сплава определяется выражением:

$$\frac{j_1}{F} = \frac{D_1' C_2 k_4}{k_{-4}} = \frac{C_2 k_4 \omega^{1/2}}{\tau k_{-4}}. \quad (10)$$

Соответствие данного уравнения кинетике

изучаемого процесса в области предельного тока подтверждается экспериментальными данными, представленными на рис. 3.

РЕЗЮМЕ. Электрохимическими методами вивчено анодне розчинення сплаву 81 % Cu—18 % Ni у кислих хлоридних розчинах. Вивчено вплив різних факторів на електрохімічне розчинення сплаву та процеси пасивації хлоридом міді (I). Показано, що процес розчинення сплаву в області активного розчинення контролюється масопереносом і реакцією йонізації, а в області граничного струму — масопереносом Cl^- -йонів через шар CuCl. Запропоновано моделі механізмів процесів активного розчинення, осадження шару CuCl і його розчинення.

SUMMARY. The anodic dissolution of 81 % Cu—18 % Ni alloy in acidic chloride solutions have been studied by the means of electrochemical methods. The influence of different factors on electrochemical dissolution of alloy and its passivation by CuCl was investigated. It was shown that process of alloy's dissolution in the Tafel region is controlled by mass transfer and reaction of ionization, and in the limiting-current region — by mass transfer of Cl^- -ions through the CuCl layer. The models of the mechanisms which describes the process of active dissolution, precipitation of CuCl layer and its dissolution were proposed.

1. Bockris J. O'M., Rubin B.T., Despic A., Lovrecker B. // *Electrochim. Acta.* -1972. -**17**, № 5.-P. 973—999.
2. Walton M.E., Brook P.A. // *Corros. Sci.* -1977. -**17**, № 2. -P. 317—321.
3. Walton M.E., Brook P.A. // *Ibid.* -1977. -**17**, № 4. -P. 593—597.
4. North R.F., Pryor M.J. // *Ibid.* -1970. -**10**, № 1. -P. 297—302.
5. Хоботова Э.Б., Ларин В.И., Даценко В.В., Добрян М.А. // *Укр. хим. журн.* -2002. -**68**, № 5—6. -С. 32—35.
6. Lee H.P., Nobe K. // *J. Electrochem. Soc.* -1986. -**133**, № 10. -P. 2035—2043.
7. Smyrl W.H. // *Ibid.* -1985. -**132**, № 6. -P. 1555—1564.
8. Moreau A., Frayret J.P., Derley F., Pointeau R. // *Electrochim. Acta.* -1982. -**27**, № 4. -P. 1281—1289.
9. Lee H.P., Nobe K., Pearlstein A. // *J. Electrochem. Soc.* -1985. -**132**, № 3. -P. 1031—1038.
10. Pearlstein A., Lee H.P., Nobe K. // *Ibid.* -1985. -**132**, № 11. -P. 2159—2170.
11. Bengali A., Nobe K. // *Ibid.* -1979. -**126**, № 4. -P. 1118—2043.
12. Ларин В.И., Хоботова Э.Б., Пишенична С.В., Бородкіна А.О. // *Вісн. Харк. нац. ун-ту.* -2002. -№ 549. -С. 172—175.
13. Ларин В.И., Хоботова Э.Б., Пишенична С.В., Бородкіна А.О. // Там же. -2002. -№ 573. -С. 215—220.