

УДК 666.1: 621.9.025.7.004.8

И.И. Курило, ассистент; И.М. Жарский, профессор

ИЗУЧЕНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ АНОДНОГО РАСТВОРЕНИЯ СПЛАВА Cu–Sn В АКТИВНОЙ ОБЛАСТИ

The processes of anodic dissolution of Cu–Sn alloy in sulfuric acid media was studied. The electrolyte composition influence the kinetics and mechanisms of anodic processes and stability of different metals valence states in the solution was investigated.

Введение.

Благодаря низкой усадке, высокой химической стойкости и стойкости к истиранию оловянистые бронзы находят широкое применение для изготовления отливок сложной конфигурации, арматуры, в качестве покрытий для защиты от коррозии и декоративной отделки поверхности изделий, антифрикционного материала, матричного сплава для изготовления абразивного и режущего инструмента. Электрохимическое растворение сплава служит основой гидрометаллургических процессов, гальванотехники, электрополирования, является теоретической основой для изучения работы анодов, процессов, протекающих при коррозии, для разработки технологий переработки промышленного лома и металлосодержащих отходов.

В данной работе изучены кинетические особенности и механизмы анодного окисления оловянистой бронзы в области активного растворения в сернокислых растворах.

Методы исследований.

В качестве исследуемых образцов использовали сплав следующего состава, %: Cu – 80, Sn – 20. Исследование кинетики анодного растворения и изучение адсорбции хлорид-ионов проведено методами хроновольтамперометрии с использованием электродов с обновляемой срезом тонкого слоя поверхностью [1]. Это позволило получать перед каждым измерением идентичное исходное состояние поверхности, свободное от продуктов растворения, и добиться воспроизводимых результатов. Электрохимические исследования проводились с помощью потенциостата ПИ-50-1 и двухкоординатного графопостроителя марки ПДД-1. Циклические вольтамперные кривые снимались при скорости развертки потенциала $20 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$. При снятии стационарных поляризационных кривых электрод выдерживали в ячейке 5 мин до установления стационарного потенциала, а затем, сдвигая потенциал в сторону отрицательных или положительных значений с шагом в 25 мВ, через 1–2 мин фиксировали значение тока. Все потенциалы, приведенные в работе, относятся к шкале нормального водородного электрода. Активизация гидродинамического режима обеспечивалась с помощью магнитной мешалки ММ-5. Температурные режимы поддерживались с помощью термостата UTU-2/77 с точностью $\pm 0,5^\circ\text{C}$. Изменение величины pH, электродные потенциалы контролировались с помощью pH-метра-милливольтметра типа pH-150 с точностью $\pm 1 \text{ мВ}$. В качестве электрода сравнения использовался насыщенный хлорсеребряный электрод при температуре опытов. Для приготовления электролитов использовали реактивы марки х.ч.

Обсуждение экспериментальных данных.

Значения бесточных потенциалов сплава (табл. 1) свидетельствуют об отсутствии процессов самопроизвольной коррозии в этих средах. Наложение анодной поляризации на стационарный потенциал приводит к окислению металлов.

Как показали хроновольтамперометрические исследования, в сернокислых растворах при потенциалах 0,1–0,4 В наблюдается область активного растворения сплава. На этом участке выполняется тафельская зависимость потенциала от плотности тока. При потенциале 0,47 В скорость образования пассивных пленок равна скорости растворения металлов. Начиная с этого потенциала, торможение анодного процесса определяется не только концентрационной поляризацией и потенциалом реализации анодного растворения, но и возможностью протекания анодного процесса с образованием оксидов и гидроксидов металлов, а также тормозящим воздействием образующихся композиций на процесс анодного растворения бронзы. Незначительная разность между потенциалом начала образования оксидной пленки и потенциалом начала видимой пассивации свидетельствует о небольшом перенапряжении процесса образования защитных пленок и об их незначительном химическом растворении. При потенциале полной пассивации (0,75 В), когда процесс формирования сплошной защитной пленки завершен, скорость процесса на электроде мало зависит от потенциала. Это определяется тем, что с увеличением анодного потенциала наряду с повышением содержания кислорода в пассивирующей пленке происходит ее утолщение. При потенциалах 0,75–1,90 В наблюдается область пассивации. А при 1,90 В образец переходит в транспассивное состояние и начинается процесс активного выделения кислорода. Введение депассиваторов (хлорид-ионов), комплексообразователей (ионов аммония), различных органических и неорганических добавок (сульфат-ионов, ионов металлов, этанола и др.) в сернокислый электролит позволяет существенно изменить кинетику протекания электродных процессов. Влияние ионного состава электролита на смещение характерных точек анодной поляризационной кривой для бронзы представлено на рис. 1.

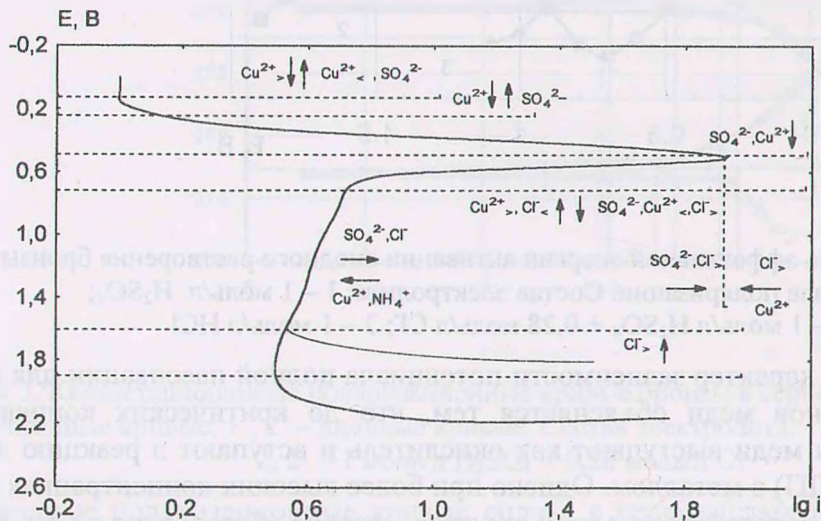


Рис. 1. Влияние ионного состава сернокислого электролита и величины анодного потенциала на кинетику анодного растворения бронзы

Исследования показали, что с увеличением общей концентрации анионов наблюдается увеличение области активного растворения. Это объясняется адсорбцией анионов и образованием комплексов как в объеме раствора, так и адсорбированных на поверхности электрода. Особенно сильное влияние на скорость процесса ионизации спла-

ва ввиду специфической адсорбции оказывают ионы хлора. Необходимо отметить, что при содержании ионов хлора до 1 г/л ($Cl_{<}$) для бронзы снижаются токи пассивации и потенциал полной пассивации сдвигается в область отрицательных значений. Это можно объяснить образованием на поверхности сплава плохо растворимой пленки хлорида меди (I). Однако при концентрациях хлорид-ионов выше 1,5 г/л ($Cl_{>}$) наблюдается резкое возрастание скорости растворения. С точки зрения адсорбционной теории пассивации ионы хлора препятствуют образованию кислородного барьера, а хлорный барьер в свою очередь, не обладает защитными свойствами ввиду хорошей растворимости хлоридов. Поэтому при содержании ионов хлора выше критической концентрации (1–1,5 г/л) бронза переходит в пассивное состояние при более высоких потенциалах.

Введение в рабочие сернокислые растворы ионов аммония не оказывает существенного влияния на кинетику анодного растворения, что, вероятно, вызвано их адсорбцией и образованием поверхностных катионных комплексов, интенсифицирующих адсорбцию кислорода.

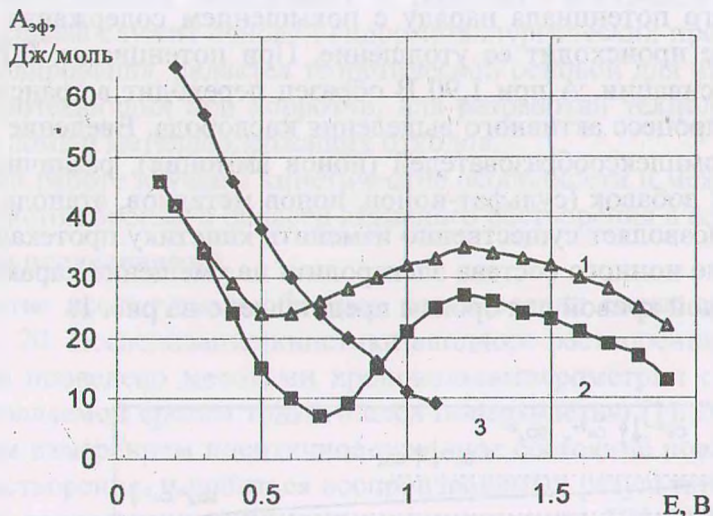


Рис. 2. Зависимость эффективной энергии активации анодного растворения бронзы от потенциала поляризации. Состав электролита: 1 – 1 моль/л H_2SO_4 ; 2 – 1 моль/л H_2SO_4 + 0,28 моль/л Cl^- ; 3 – 1 моль/л HCl

Экстремальный характер зависимости потенциала полной пассивации для бронзы от концентрации ионов меди объясняется тем, что до критических концентраций 8–12 г/л ($Cu_{<}^{+2}$) ионы меди выступают как окислитель и вступают в реакцию диспропорционирования (ДПП) с металлом. Однако при более высоких концентрациях ($Cu_{>}^{+2}$) наблюдается процесс солевой пассивации анода вследствие образования на его поверхности соединений меди.

Для определения типа электродной поляризации – кинетической, диффузионной или переходной области и установления тормозящих факторов анодного растворения использовали температурно-кинетический метод, который позволил установить связь между эффективной энергией активации электродного процесса ($A_{эф}$) и анодным потенциалом (рис. 2).

Высокие значения $A_{эф}$ (> 40 кДж/моль) и ее значительная зависимость от потенциала свидетельствуют о том, что только в области активного растворения (до 0,25 В) процесс протекает в кинетической области и описывается законами электрохимической кинетики. При дальнейшем увеличении анодной поляризации активное растворение бронзы протекает в области смешанной кинетики ($A_{эф} = 25-40$ кДж/моль). Здесь эффективная энергия активации слабо зависит от изменения потенциала. В конце участка активного растворения, в зоне пассивации и транспассивации процесс лимитируется диффузией. Экстремальная зависимость энергии активации от анодного потенциала обусловлена тем, что электродная стадия включает в себя адсорбционно-десорбционные стадии.

Проведенные гальваностатические исследования показали, что в области активного растворения процесс ионизации оловянистой бронзы протекает равномерно.

Для изучения процесса анодного растворения в области равновесного потенциала был проведен анализ квазистационарных поляризационных кривых разряда и ионизации бронзы в сернокислых средах (рис. 3).

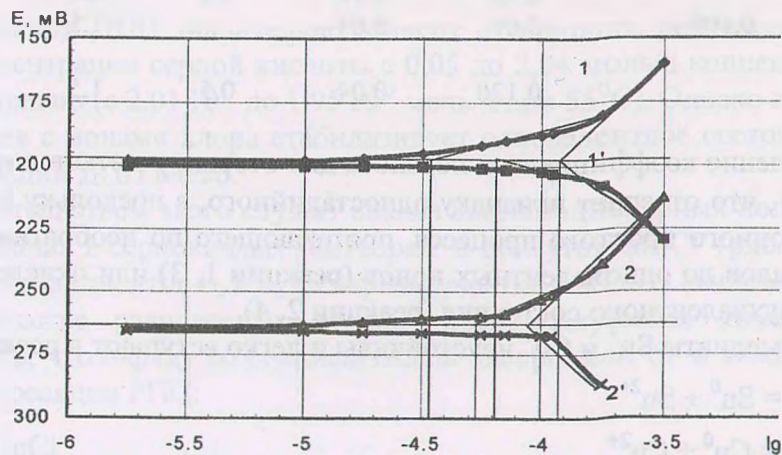
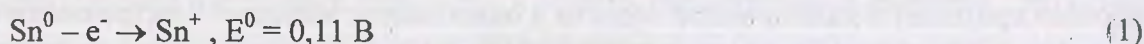


Рис. 3. Квазистационарные поляризационные кривые бронзы в сернокислом растворе: 1, 2 – катодные кривые; 1', 2' – анодные кривые. Состав электролита: 1, 1' – 1 моль/л H_2SO_4 ; 2, 2' – 1 моль/л H_2SO_4 + 0,28 моль/л Cl

Анодные поляризационные кривые сплава в сернокислых растворах линейны в широком интервале плотностей тока и в координатах $E - \lg i_a$ имеют тафелевский наклон 0,12 В. Катодные поляризационные кривые позволяют выделить два участка с различными угловыми коэффициентами (критерии стадийности изломов Лосева). Экстраполяция линейных анодных и катодных участков на равновесный потенциал приводит к двум различающимся по величине токам обмена (критерий Феттера). Сумма коэффициентов переноса (табл. 1) характеризует двухстадийный электродный процесс. Отношение $\beta/\alpha = 1/3$ характерно для процессов с лимитирующей стадией отщепления

первого электрона [2]. Следовательно, можно предположить, что на этом участке протекает двухстадийный процесс окисления с первой замедленной стадией как олова:



так и меди:



Образование в качестве промежуточных частиц в процессе анодного растворения олова в водных растворах высокорекреационных частиц Sn^+ доказано в работе [3].

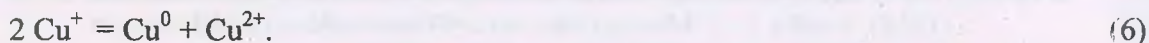
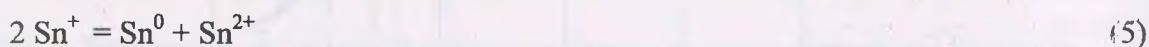
Таблица 1

Угловые коэффициенты катодных (b_k) и анодных (b_a) поляризационных кривых и кажущиеся коэффициенты переноса катодного (α) и анодного (β) процессов

Состав электролита	Значение бес- точного потен- циала, В	Угловые коэффициенты		Кажущиеся коэффициенты переноса			
		b_k	b_a	α	β	$\alpha + \beta$	β/α
1М H_2SO_4	0,265	0,04	0,12	1,5	0,5	2	1/3
		0,12	0,12	0,5	0,5	1	1
1М H_2SO_4 + +0,03М Cl^-	0,199	0,01	0,04		1,5		
		0,120	0,04	0,5	1,5	2	3

Отношение коэффициентов переноса для вторых участков поляризационных кривых $\beta/\alpha = 1$, что отвечает признаку одностадийного, а поскольку $b_k = b_a = 0,12 \text{ В}$, то и одноэлектронного простого процесса, протекающего по необратимым реакциям окисления металлов до одновалентных ионов (реакции 1, 3) или окисления одновалентных ионов до двухвалентного состояния (реакции 2, 4).

Интермедиаты Sn^+ и Cu^+ неустойчивы и легко вступают в реакции ДПП:



Термодинамическая константа равновесия этих реакций, выраженная через активность ионов, участвующих в реакции, имеет вид:

$$K = a_{\text{Me}^{2+}} / a_{\text{Me}^+}^2.$$

Величина K , рассчитанная на основе значений стандартных потенциалов соответствующих электрохимических полуреакций при 298 К с учетом того, что в состоянии равновесия должно выполняться условие равенства потенциалов полуреакций электрохимической системы

$$E^0_{\text{Me}^+/\text{Me}} + RT/2F \ln a_{\text{Me}^+}^2 = E^0_{\text{Me}^{2+}/\text{Me}} + RT/2F \ln a_{\text{Me}^{2+}},$$

для реакций ДПП и репропорционирования (РПП) приведена в табл. 2.

Как следует из представленных данных, равновесие реакций (5, 6) смещено вправо и концентрация одновалентных ионов при комнатной температуре крайне мала. Так, в сульфатных растворах при 25°C концентрация Cu^+ равна $5,4 \cdot 10^{-6} \text{ М}$. Однако с увели-

чением температуры вследствие экзотермичности реакции равновесие сдвигается в сторону образования одновалентных ионов меди. При 55°C концентрация одновалентной меди возрастает до $8 \cdot 10^{-5}$ М. Эти значения согласуются с литературными данными о равновесной концентрации Sn^+ , которая для кислых сульфатных растворов составляет $1,3 \cdot 10^{-5} - 2,1 \cdot 10^{-6}$ М [3]. Однако, как следует из величин стандартных электродных потенциалов, Sn^+ легко окисляется ионами меди и, следовательно, при растворении бронзы в сернокислых электролитах олово существует в виде соединений более высокой валентности.

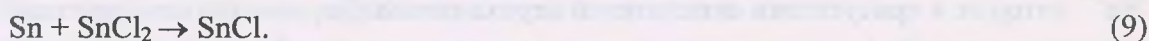
Таблица 2

Стандартные электродные потенциалы (В) полуреакций и константы равновесия реакций ДПП и РПП ионов низшей валентности при 25°C

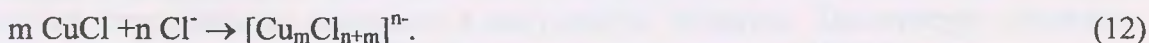
Полуреакция	E° $\text{Me}^+/ \text{Me}^\circ$	E° $\text{Me}^{n+}/ \text{Me}^\circ$	Полуреакция	E° $\text{Me}^{n+}/ \text{Me}^{m+}$	К ДПП	К РПП
$\text{Cu}^0 \leftrightarrow \text{Cu}^+ + e^-$	0,521	0,337	$\text{Cu}^{2+} + e^- \leftrightarrow \text{Cu}^+$	0,153	$2,21 \cdot 10^6$	$2,32 \cdot 10^{-8}$
$\text{Sn}^0 \leftrightarrow \text{Sn}^+ + e^-$	0,110	-0,136	$\text{Sn}^{2+} + e^- \leftrightarrow \text{Sn}^+$	-0,390	$3,05 \cdot 10^5$	$0,82 \cdot 10^{-6}$
$\text{Cu}^0 + \text{Cl}^- \leftrightarrow$ $\leftrightarrow \text{CuCl} + e^-$	0,137	0,337	$\text{Cu}^{2+} + \text{Cl}^- + e^- \leftrightarrow \text{CuCl}$	0,538	$8,20 \cdot 10^{-6}$	$1,22 \cdot 10^5$
$\text{Sn}^0 \leftrightarrow \text{Sn}^{2+} + e^-$	-0,136	-0,007	$\text{Sn}^{+4} + 2e^- \leftrightarrow \text{Sn}^{2+}$	0,150	$1,64 \cdot 10^{10}$	$6,10 \cdot 10^9$

Равновесие реакции ДПП значительно зависит от природы реакционной среды. При изменении концентрации серной кислоты с 0,05 до 2,04 моль/л концентрация Cu^+ изменяется незначительно (с $2,01 \cdot 10^{-3}$ до $1,95 \cdot 10^{-3}$ моль/л при 55°C). Однако образование анионных комплексов с ионами хлора стабилизирует одновалентное состояние и смещает равновесие реакции ДПП влево.

Прямым доказательством этого служит анализ квазистационарных поляризационных кривых, полученных в сернокислых растворах в присутствии Cl^- (рис. 2). Низкие значения угловых коэффициентов b_k и b_a на первом участке (табл. 1) свидетельствуют о значительном количестве равновесных стадий, предшествующих лимитирующей. Можно предположить, что наряду со специфической адсорбцией Cl^- и комплексообразованием протекают реакции РПП:



Высокое значение К реакции РПП меди (табл. 2) свидетельствует об устойчивости Cu^+ в присутствии хлорид-ионов. В связи с тем, что ионы Cu^+ и Cu^{2+} способны образовывать хлоридные комплексы различного состава, образование комплексных ионов при взаимодействии монохлорида меди с растворами хлоридов можно представить следующими уравнениями:



Увеличение концентрации хлорид-ионов в растворе сдвигает равновесие этих реакций (10–12) в сторону образования комплексных анионов и тем самым суммарное равновесие в системе $\text{Cu}-\text{Cu}^+-\text{Cu}^{2+}$ в сторону накопления ионов $\text{Cu}(\text{I})$.

Значения констант реакций ДПП и РПП для системы $\text{Sn}^0-\text{Sn}^{2+}-\text{Sn}^{4+}$ свидетельствуют о том, что равновесие смещено в сторону образования $\text{Sn}(\text{II})$. Однако с увеличением содержания ионов Cu^{2+} в растворе, ввиду их высокой окислительной способности, равновесие будет смещаться в сторону образования соединений Sn^{4+} .

Расчет коэффициентов переноса катодного и анодного процессов для второго участка показал, что $\alpha + \beta = 2$. Это характеризует двухстадийный двухэлектродный процесс окисления с замедленной стадией отщепления второго электрона, который описывается реакциями (1–4).

Выводы.

Проведенные исследования позволили определить влияние ионного состава сернокислого электролита на механизм и скорость декристаллизации оловянистой бронзы в области активного растворения, а также на устойчивость интермедиатов меди и олова в растворе. Установлено, что:

- растворение бронзы в растворах серной кислоты протекает равномерно по двум механизмам: двухстадийно, при участии двух электронов с лимитирующей стадией отщепления первого электрона; и одностадийно, при участии одного электрона с образованием ионов промежуточной валентности. Интермедиаты Cu^+ и Sn^+ в этих средах неустойчивы и диспропорционируют;

- анионы хлора принимают непосредственное участие в акте ионизации металлов связи, в последующей химической реакции комплексообразования, в устранении пассивационных процессов. Существенное увеличение скорости процесса наблюдается при введении в сернокислый электролит ионов-депассиваторов более 1–1,5 г/л;

- в присутствии ионов хлора процессу ионизации бронзы предшествуют реакции адсорбции Cl^- , комплексообразования, РПП. Анодное окисление сплава протекает в две стадии при участии двух электронов с замедленной стадией отщепления второго электрона. С увеличением концентрации хлорид-ионов в большей степени стабилизируется одновалентное состояние ионов меди;

- наиболее устойчивой формой олова в сернокислых растворах являются ионы Sn^{2+} , которые в присутствии окислителей переходят в Sn^{4+} .

ЛИТЕРАТУРА

1. Бек Р.Ю., Рогожников Н.А., Косолапов Г.В. Кинетика анодного растворения золота в цианистых электролитах и состав межфазного слоя // Электрохимия. 1997. Т. 33, № 2. С. 131–137.
2. Козин Л.Ф. Электроосаждение и растворение многовалентных металлов. -- Киев: Наук. думка, 1989. 464 с.
3. Сурвила А.Л., Козин Л.Ф. Импеданс неполяризованного оловянного электрода в кислых сульфатных растворах // Электрохимия. 1980. Т.16. N12. С. 1806–1811.