

ЭЛЕКТРОХИМИЯ

УДК 621.794.42:546.56

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ СПЛАВА МН19 В ХЛОРИДНЫХ РАСТВОРАХ

© 2005 В.И. Ларин, Э.Б. Хоботова, М.А. Добриян, В.В. Даценко

Электрохимическими методами изучено анодное растворение сплава МН19 в кислых хлоридных растворах. Показано, что лимитирующими стадиями является массоперенос и реакция 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 лимитируется стадией массопереноса. Предложены механизмы процессов активного растворения, осаждения и растворения плёнки CuCl .

Устойчивые к коррозии медно-никелевые сплавы широко используются в различных отраслях промышленности. Растворение и пассивация Cu-Ni сплавов в хлоридных растворах 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] исследована кинетика растворения сплава 90% Cu -10% Ni и отмечено, что кинетика растворения сплава подобна таковой для меди.

В работе [5] показано, что сплавы с содержанием Ni до 29% (мас.) активно растворяются в хлоридной среде, при этом скорость процесса лимитируется растворением меди из сплава. При более высоком содержании Ni в сплаве их электрохимическое растворение определяется растворением Ni . Авторами определена природа пассивирующего соединения на сплавах в хлоридных растворах – CuCl .

При электрохимическом растворении меди в растворах HCl поляризационная кривая (j , E) имеет три области: активного растворения, предельного тока и увеличения тока в результате ионизации до Cu (II) [6-10]. В области активного растворения скорость процесса контролируется как самой реакцией ионизации меди, так и диффузией ионов CuCl_2^- от поверхности сплава. Наклон зависимости $\lg j$ от E в тафелевской области равен 60 мВ; скорость растворения 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 $\lg j$ от E , равный 105 мВ, а в работе [11] – 75 мВ. Причём при малых концентрациях Cl^- -ионов скорость растворения пропорциональна $C_{\text{Cl}^-}^{0.5}$, а при высоких – C_{Cl^-} [11].

Целью данной работы являлось изучение электрохимического растворения сплава МН19 (81% Cu , 18% Ni , 1% Co). Состав сплава был проверен методом атомной абсорбционной спектроскопии после его предварительного растворения (концентрации металлов в мас. %). Поведение легирующего компонента Co не изучалось.

В качестве экспериментальных методов были выбраны вращающийся дисковый электрод с кольцом (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 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°C.

На рис. 1, 2 приведены парциальные поляризационные кривые, соответственно, для Cu и Ni в зависимости от концентрации HCl . Согласно рис. 1 поляризационная кривая за счёт растворения меди имеет наклон в области активного растворения (55-60) мВ, а за счёт растворения никеля – (75-100) мВ.

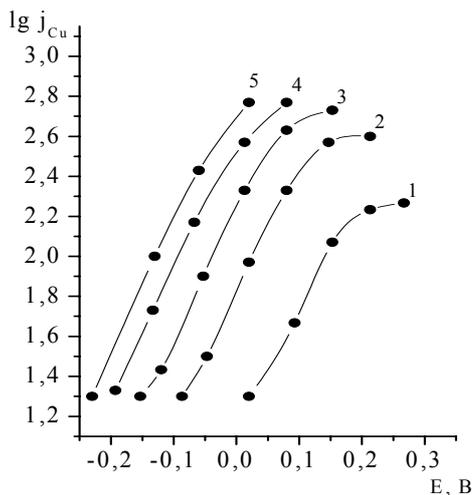


Рис. 1. Анодные поляризационные кривые, снятые на сплаве МН19 за счёт растворения меди в растворах HCl концентрации, моль·дм⁻³: 1 – 0,1; 2 – 0,3; 3 – 0,5; 4 – 0,75; 5 – 1,0 при $\omega = 25$ об·с⁻¹.

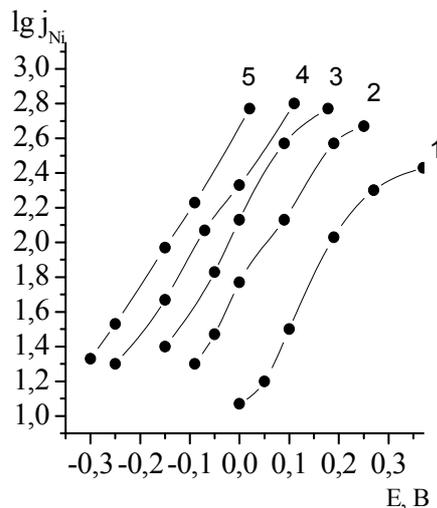


Рис. 2. Анодные поляризационные кривые, снятые на сплаве МН19 за счёт растворения никеля в растворах HCl концентрации, моль·дм⁻³: 1 – 0,1; 2 – 0,3; 3 – 0,5; 4 – 0,75; 5 – 1,0 при $\omega = 25$ об·с⁻¹.

Парциальные токи зависят от C_{Cl^-} (рис. 3). Парциальный ток за счёт растворения меди (j_{Cu}) пропорционален $C_{Cl^-}^{2.2}$, а $j_{Ni} \sim C_{Cl^-}^{1.1}$.

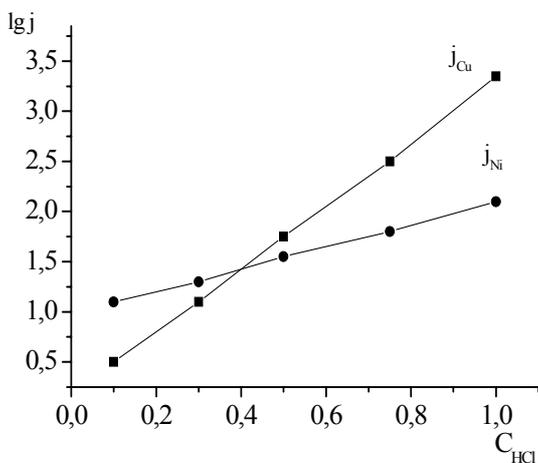


Рис. 3. Зависимость парциальных токов растворения меди и никеля из сплава МН19 ($A \cdot m^{-2}$) от концентрации HCl, моль·дм⁻³ при $E = -0,15$ В.

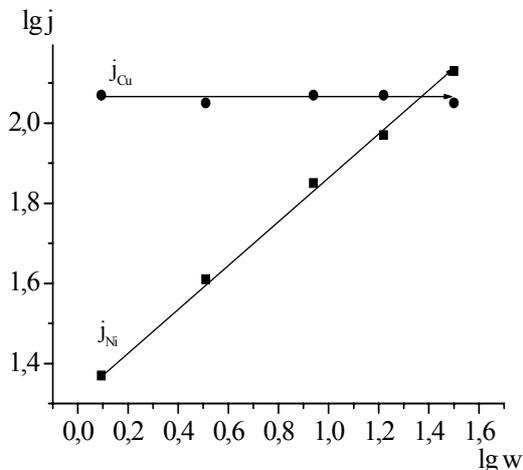


Рис. 4. Зависимость парциальных токов растворения меди и никеля из сплава МН19 ($A \cdot m^{-2}$) в 1,0 моль·дм⁻³ HCl от скорости вращения электрода (об·с⁻¹) при $E = -0,15$ В.

Величина j_{Cu} существенно зависит от условий перемешивания, что иллюстрируется рис. 4. В этом смысле поведение сплава подобно поведению чистой меди. Значение j_{Cu} пропорционально $\omega^{0.4}$. Величина j_{Ni} практически не зависит от ω (рис. 4).

Результаты поляризационных измерений показывают, что величина парциального тока растворения меди определяется как скоростью реакции, так и диффузией в тафелевской 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 – эмпирический коэффициент; j^{∞} – плотность тока при $\omega \rightarrow \infty$, когда влияние массопереноса пренебрежимо мало. Отсюда возможно 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 показано данными табл., из которых видно, что растворение каждого компонента из сплава подчиняется уравнению (1), кроме того скорость растворения сильно зависит от C_{HCl} , то есть определяется изменением кислотности и концентрации Cl^- -ионов.

Таблица. Влияние скорости вращения электрода из сплава МН19 и C_{Cl^-} на парциальные токи j_{Cu} и j_{Ni} при $E = -0,15$ В

| Условия | $1/j_{Cu}, m^2 \cdot A^{-1}$ | | | | $1/j_{Ni}, m^2 \cdot A^{-1}$ | | | | |
|---|--|------|------|------|------------------------------|-----|------|------|-----|
| | $C_{Cl^-}, \text{моль} \cdot \text{дм}^{-3}$ | 0,3 | 0,5 | 0,75 | 1,0 | 0,3 | 0,5 | 0,75 | 1,0 |
| $\omega^{-1/2}, (\text{об} \cdot \text{с}^{-1})^{-1/2}$ | | | | | | | | | |
| 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 | |

Зависимости j^{∞} и a от концентрации HCl приведены на рис. 5. Для Cu и Ni данные параметры аналогично коррелируют с C_{Cl^-} , а именно: j_{Cu}^{∞} пропорциональна $C_{Cl^-}^{1.52}$, $j_{Ni}^{\infty} \sim C_{Cl^-}^{1.46}$; $a_{Cu} \sim C_{Cl^-}^{1.9}$; $a_{Ni} \sim C_{Cl^-}^{1.92}$.

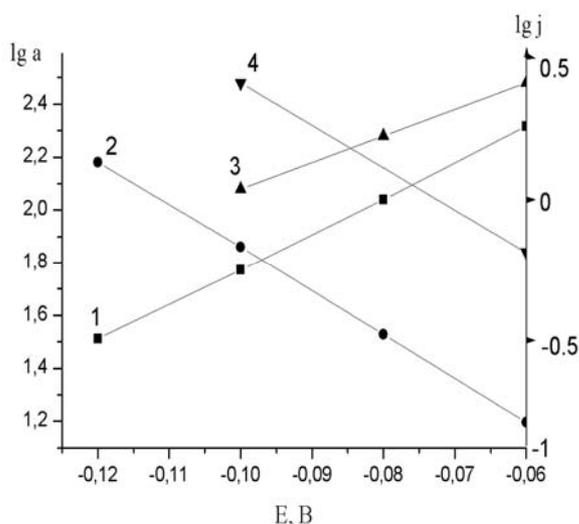


Рис. 6. Зависимость парциальных параметров j^{∞} и a от потенциала электрода из сплава МН19 для его компонентов: 1, 2 – Cu ; 3, 4 – Ni .

Влияние потенциала электрода на величину j^{∞} и a представлено данными рис. 6. Наклоны соответствующих прямых равны для $\lg j_{Cu}^{\infty} - E$ 117 мВ, $\lg j_{Ni}^{\infty} - E$ 113 мВ; $a_{Cu} - E$ (-64) мВ, $a_{Ni} - E$ (-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 о независимости растворения компонентов сплава.

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 рас-

творяются 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. 7, 8 приведены результаты исследования растворения сплава МН19 в области предельного тока. Данные рис. 7 показывают, что j_{Cu} пропорциональна C_{Cl^-} , $j_{Ni} \sim C_{Cl^-}^{0.5}$. Из рис. 8 следует, что при $j_{Cu} \sim \omega^{0.5}$, $j_{Ni} \sim \omega^{0.2}$.

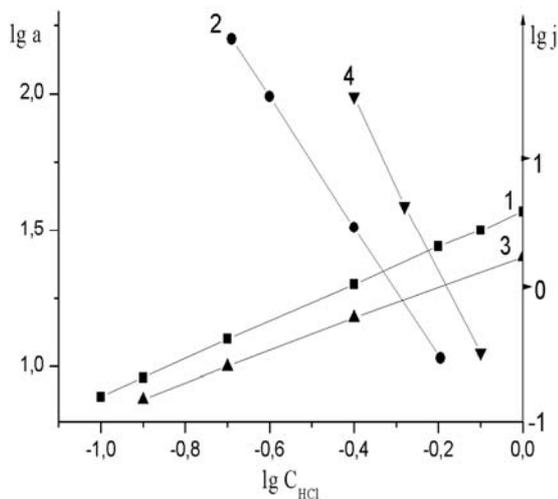


Рис. 5. Зависимость парциальных параметров j^∞ и a от концентрации HCl для компонентов сплава МН19: 1, 2 – Cu; 3, 4 – Ni.

Полученные экспериментальные данные позволяют предложить модели механизма растворения сплава МН19 при различных анодных потенциалах. Так как в области активного растворения кинетические параметры растворения компонентов сплава совпадают с таковыми для меди, то будут аналогичны и кинетические уравнения, предложенные нами в работе [12]. Кинетическое уравнение области активного растворения меди применимо для растворения сплава МН19

$$\frac{F}{j} = \frac{1}{k_1 C_b \exp\left(\frac{\alpha FE}{RT}\right)} + \frac{k_{-1}}{k_1 k_2 C_b^2 \exp\left(\frac{FE}{RT}\right)} + \frac{k_{-1} k_{-2} t \omega^{-1/2}}{k_1 k_2 C_b \exp\left(\frac{FE}{RT}\right)}, \quad (2)$$

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 объёме раствора; $\alpha = \frac{d \ln j_k}{d \eta} \cdot \frac{RT}{nF}$; $k_1 = k_1' \exp\{\alpha FE/RT\}$; $k_{-1} =$

$k_{-1}' \exp\{-(1-\alpha) FE/RT\}$; величины k_1, k_{-1}, k_2, k_{-2} представляют собой кинетические константы для реакций



Если уравнение (2) выразить в виде, подобном уравнению (1), то станет ясно, что j^∞ пропорциональна $C_{Cl^-}^x$, где $1 < x < 2$, а зависимость $\lg j^\infty - E$ должна иметь наклон от 60 до 120 мВ.

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 счёт растворения Cu из сплава, как и для меди индивидуально, пропорционален $C_{Cl^-} \cdot \omega^{0.5}$. Парциальный ток растворения Ni пропорционален $C_{Cl^-}^{0.5}$ 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 изменённым составом.

Кроме того коэффициент a должен быть пропорционален $C_{Cl^-}^{-2}$, его зависимость от потенциала должна иметь наклон (-60) мВ. Вышеприведенные экспериментальные данные согласуются с уравнением (2). Решение уравнения (2) относительно параметров приведено в работе [12].

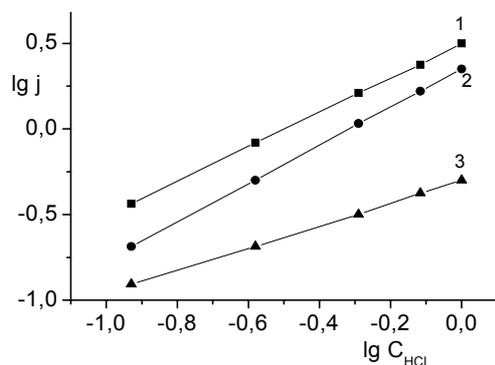


Рис. 7. Зависимость общего тока растворения (1) и парциальных токов растворения Cu (2) и Ni (3) из сплава МН19 ($A \cdot m^{-2}$) от концентрации HCl ($mol \cdot dm^{-3}$) при $E = 0,05$ В и $\omega = 10$ об·с $^{-1}$.

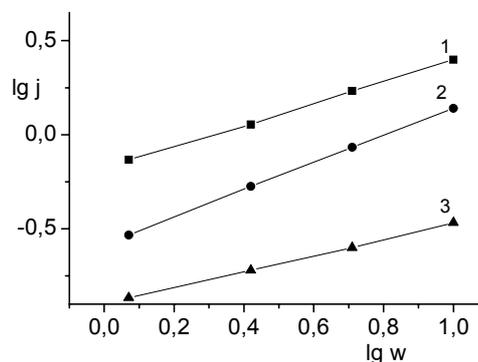


Рис. 8. Зависимость общего тока растворения и парциальных токов растворения Cu и Ni из сплава МН19 ($A \cdot m^{-2}$) в $0,5$ моль·л $^{-1}$ HCl от скорости вращения электрода (об·с $^{-1}$) при $E=0,05$ В.

В области предельного тока растворения сплава его величина определяется выражением [13]

$$\frac{j_l}{F} = \frac{D_1' C_2 k_4}{k_{-4}} = \frac{C_2 k_4 \omega^{1/2}}{\tau k_{-4}} \quad (5)$$

Соответствие данного уравнения кинетике изучаемого процесса в области предельного тока подтверждается экспериментальными данными, представленными на рис. 7,8.

Литература

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

Поступила в редакцию 13 августа 2005 г.

Kharkov University Bulletin. 2005. №669. Chemical Series. Issue 13(36). V.I. Larin, E.B. Khabotova, M.A. Dobriyan, V.V. Datsenko. Electrochemical behaviour of 81% Cu- 18% Ni alloy in chloride solutions.

The anodic dissolution of the 81% Cu–18% Ni alloy in acidic chloride solutions have been studied by electrochemical methods. The influence of different factors on the electrochemical dissolution of the alloy and its passivation by CuCl was investigated. The alloy dissolution is shown to be controlled by the mass transfer and ionization in the Tafel region and by the mass transfer of Cl $^-$ ions through CuCl layer in the limiting-current region. The mechanism which describes the processes of active dissolution, precipitation of CuCl layer and its dissolution were proposed.