ISSN 0044-1856

Том 36, Номер 3 Май - Июнь 2000

ЗАЩИТА МЕТАЛЛОВ

Главный редактор
Ю.М. Полукаров

http://www.maik.rssi.ru

"НАУКА"
МАИК "НАУКА/ИНТЕРПЕРИОДИКА"

ЗАЩИТА МЕТАЛЛОВ, 2000, том 36, № 3, с. 239–246

УДК 620.193.01+544.6

АНОДНОЕ РАСТВОРЕНИЕ МЕДИ В ПЕРХЛОРАТНЫХ РАСТВОРАХ РАЗЛИЧНОЙ ИОННОЙ СИЛЫ

© 2000 г. **М. В. Рылкина, А. Ю. Чиканова, С. М. Решетников, И. Б. Широбоков**

Удмуртский государственный университет, Ижевск

Поступила в редакцию 03.11.99 г.

Потенциодинамическим методом исследовано анодное поведение меди в перхлоратных растворах в широком интервале pH и концентраций ClO_4^--ионов. Активирующая роль ClO_4^--ионов в анодном процессе обусловлена их невысокой склонностью к гидратации, что облегчает вхождение анионов ClO_4^- в двойной электрический слой и вытеснение OH^--ионов из поверхностных комплексов. Предложены схемы механизмов анодного растворения меди, предполагающие возможность образования промежуточных адсорбционных комплексов с участием ClO_4^--ионов. Методом нелинейного регрессионного анализа рассчитаны константы в кинетических уравнениях для предложенных схем.

Влияние анионов на механизм анодного растворения металлов объясняется либо изменением строения двойного слоя при их адсорбции [1, 2], либо образованием комплексов как в объеме раствора, так и на поверхности электрода [3–9]. Последняя точка зрения обсуждается наиболее часто, хотя авторы [4, 5, 7–9] не учитывают комплексообразующие способности катионов металлов и анионов, как лигандов. Возможность образования комплексов, их устойчивость к гидролизу должны зависеть от нуклеофильных свойств аниона, которые определяются его основностью, поляризуемостью и гидрофобностью [3, 10]. При этом следует учитывать, что закономерности комплексообразования в растворе и на поверхности твердого электрода могут существенно различаться. Согласно взглядам Ю.И. Кузнецова [3], анион, как атакующий нуклеофил, вытесняет из поверхностного комплекса OH^--ионы и молекулы растворителя. Если вновь образующийся комплекс труднорастворим и устойчив, он должен экранировать поверхность металла от дальнейшего растворения и ингибировать процесс, тогда как образование хорошо растворимого комплекса является причиной активации металла.

Как правило, участвующие в реакции, но не адсорбирующиеся на поверхности электрода анионы увеличивают скорость анодного растворения металлов [11]. Если анионы специфически адсорбируются на поверхности металлов, изменяя ψ_1-потенциал, то скорость ионизации металлов увеличивается или уменьшается в зависимости от природы и концентрации анионов. Однако в первом случае остается нерешенным вопрос, как вышеуказанная закономерность будет сочетаться со свойствами комплексов.

Влияние различных анионов на кинетику анодного растворения металлов подгруппы железа рассмотрено довольно подробно [9, 12–14]. Установлено, что при анодном растворении Fe, Co, Ni порядок реакции по сульфат-анионам близок к 1, по фосфат- и хлорид-ионам – к 0.5 [9, 12, 13]. Растворение железа в растворах с постоянным значением pH имеет также положительный порядок и по ионам ClO_4^- [12]. Величина порядка реакции по какому-либо аниону может изменяться в широких пределах в зависимости от условий проведения эксперимента: pH раствора, общей концентрации электролита [9, 13], потенциала [5]. Влияние вышеперечисленных анионов на анодный процесс объясняется их участием в конкурирующей реакции замещения OH^--ионов в промежуточных поверхностных комплексах. Однако борат-анионы, как показано в [14], не участвуют в элементарной стадии ионизации железа в тафелевой области, а их ингибирующее действие объясняется адсорбцией.

Таким образом, влияние анионного состава электролита на скорость анодного процесса неоднозначно и кроме того зависит от природы растворяющегося металла. Так, медь вследствие ее низкого потенциала ионизации способна выступать донором электронов, образуя общую молекулярную орбиталь с π-электронами лиганда. Увеличение электронодонорных свойств лиганда может не только ослаблять ингибирование меди [3], но даже приводить к противоположному эффекту – ускорению растворения, например в присутствии аминов. Однако в случае образования труднорастворимых поверхностных комплексов с ионами меди, например с соединениями класса азолов,

достигается высокая эффективность защиты меди от коррозии [15–17]. Особенностью анодной ионизации меди является и то, что данный процесс протекает с переходом в раствор однозарядных ионов. В случае связывания ионов Cu^+ в комплекс, например в галидных средах, равновесие реакции ионизации меди сдвигается в сторону их образования [18]. Установлено, что увеличение концентрации Cl^--иона облегчает анодную реакцию растворения меди [19]. В перхлоратных средах ионы Cu^+ неустойчивы из-за склонности к диспропорционированию [18, 20]. Перешедшие в раствор катионы Cu^{2+} ассоциируются с молекулами воды и противоионами раствора и, если происходит образование устойчивых комплексов в объеме раствора, то скорость процесса растворения металла возрастает.

Ранее [21] было изучено влияние pH на электрохимическое поведение меди в 0.1 M $NaClO_4$. С целью выяснения роли ClO_4^--ионов в анодном растворении меди в настоящей работе были проведены исследования данного процесса при различных концентрациях ClO_4^--ионов.

Потенциодинамические поляризационные кривые (**ПК**), снятые при помощи потенциостата ПИ-50-1, регистрировали на двухкоординатном самописце ЛКД4-003. Исследуемый образец поликристаллической меди (М3, 99.5% Cu), имевший рабочую поверхность 0.5 см^2, предварительно шлифовали наждачной бумагой, обезжиривали этиловым спиртом и промывали бидистиллированной водой. После катодной поляризации медного электрода при потенциале $E_к = -0.60$ В в течение 10 мин и установления потенциала свободной коррозии ($E_{кор}$) задавали анодную поляризацию при скорости сканирования потенциала 0.5 мВ/с. Все потенциалы приведены по шкале стандартного водородного электрода. Измерения проводили при температуре 20 ± 2°C в естественно аэрируемых растворах x M $NaClO_4$ + y M $HClO_4$ или x M $NaClO_4$ + y M NaOH (где $x + y = 0.1$–0.6 M), pH которых изменяли от 2 до 9.5. С помощью моста переменного тока R568 проведены измерения электропроводности данных растворов (относительная ошибка эксперимента 0.04%). Питание моста осуществляли от генератора звуковой частоты Г3-53 при частоте 4 кГц. Измерительная ячейка состояла из двух параллельно впаянных в стекло платиновых электродов с видимой поверхностью 1 см^2. Заданную температуру поддерживали при помощи ультратермостата UTU-4 с точностью ±0.05°C. Математическую обработку данных проводили на IBM PC/AT-486. Для расчета констант в кинетических уравнениях применяли метод нелинейного регрессионного анализа, использованный ранее в работе [22].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В работе [21] для описания механизма анодного растворения меди были предложены две схемы, включающие параллельные лимитирующие стадии. Принимая во внимание диаграмму Пурбэ [23], а также особенности катодных и циклических ПК, можно предположить, что при $E_{кор}$ и pH > 4 на поверхности металла возможно образование термодинамически устойчивых кислородсодержащих соединений. Последние растворяются благодаря активирующему действию ClO_4^--ионов и анодной поляризации электрода, поэтому медь в перхлоратных средах, как, впрочем, и легко пассивирующиеся металлы кобальт и железо [22, 24], не пассивируется. О смене механизма растворения металла может свидетельствовать и изменяющийся порядок анодной реакции по OH^--ионам (m_{OH^-}). Так, при переходе от кислых сред к нейтральным и слабощелочным m_{OH^-} меняется от 0.15 до –0.30 в интервалах pH 2–4 и 4–9.5 соответственно. На основании вышеизложенных данных было предложено рассматривать анодное растворение меди в двух интервалах pH 2–4 и 4–9.5, а также учитывать участие ионов OH^- и ClO_4^- в промежуточных стадиях процесса.

Как известно [25], тенденция ClO_4^--ионов к комплексообразованию незначительна, и в объеме раствора перхлоратные комплексы с катионами металлов практически не образуются. Однако концентрация ClO_4^--ионов ($C_{ClO_4^-}$) влияет на скорость анодного растворения меди (рис. 1). Математическая обработка результатов показала, что линейной зависимости между $\lg i_a$ и $\lg C_{ClO_4^-}$ в тафелевой области не наблюдается – коэффициент корреляции очень низок. Однако этого еще мало, чтобы заключение о невозможности участия анионов в анодном растворении стало корректным. Учитывая результаты и выводы, приведенные в [13], можно предположить, что растворение меди в исследованных растворах протекает по двум параллельным механизмам, в одном из которых, в скоростьопределяющей стадии, участвуют OH^--ионы, в другом – ClO_4^--ионы

Скорость анодного растворения меди также зависит от pH среды: при $C_{ClO_4^-} \leq 0.2$ M незначительное ускорение анодного процесса с увеличением pH от 2 до 4 сменяется его замедлением при дальнейшем уменьшении кислотности, а при $C_{ClO_4^-} > 0.2$ M скорость растворения меди с ростом pH уменьшается. Основываясь на указанных закономерностях, расчет m_{OH^-} проводили в двух

указанных выше интервалах pH при $C_{ClO_4^-} \leq 0.2$ M и в интервале pH 2–9.5, когда $C_{ClO_4^-} > 0.2$ M (табл. 1).

Как видно из табл. 1, с увеличением $C_{ClO_4^-}$ от 0.1 до 0.2 M происходит уменьшение положительной величины m_{OH^-} при pH ≤ 4, а при $C_{ClO_4^-} > 0.2$ m_{OH^-} отрицателен, как и при pH>4 во всем исследованном интервале концентраций ClO_4^--ионов. Формально говоря, отрицательный знак m_{OH^-} свидетельствует о том, что OH^--ионы должны вытесняться из поверхностных комплексов в результате конкурирующей адсорбции, вероятно, ClO_4^--ионами.

На поляризационных кривых (рис. 1) не наблюдается областей пассивации во всем исследованном интервале pH и $C_{ClO_4^-}$. Как отмечает А.М. Сухотин [26], ClO_4^--ионы оказывают настолько сильное активирующее действие, что пассивация металлов в перхлоратных растворах практически невозможна. Анионы ClO_4^- и SO_4^{2-}, обладая сходными свойствами (радиус, поляризуемость), обнаруживают различия в способности активировать анодные процессы. С целью выяснения специфических особенностей перхлоратных растворов была исследована их электропроводность. В ряде работ [27, 28] указывается на способность ClO_4^--ионов разрушать систему исходных водородных связей жидкой воды. Им приписывают так называемую "отрицательную гидратацию", характеризуемую более частым обменом ближайших к иону молекул воды по сравнению с обменом молекул в чистой воде [27]. На графике зависимости эквивалентной электропроводности (λ) перхлоратных растворов от pH отмечается минимум при pH 3 и $C_{ClO_4^-} \leq 0.5$ M (рис. 2а). Координационное число ClO_4^- непостоянно (колеблется в пределах от 4 до 12) [28], поэтому можно предположить, что при pH 3 реализуется максимальная гидратация ClO_4^--ионов, а структура растворителя максимально разупорядочена. Дальнейшее увеличение концентрации OH^--ионов приводит к стабилизации структуры растворителя, и λ возрастает. Координационное число ClO_4^--иона увеличивается при разбавлении [28], т.е. в 0.6 M $NaClO_4$ оно минимально. Поскольку разупорядочивания структуры растворителя не происходит, минимум λ не регистрируется (рис. 2а). Выборочно была исследована зависимость λ от температуры в 0.2 M $NaClO_4$ (рис. 2б).

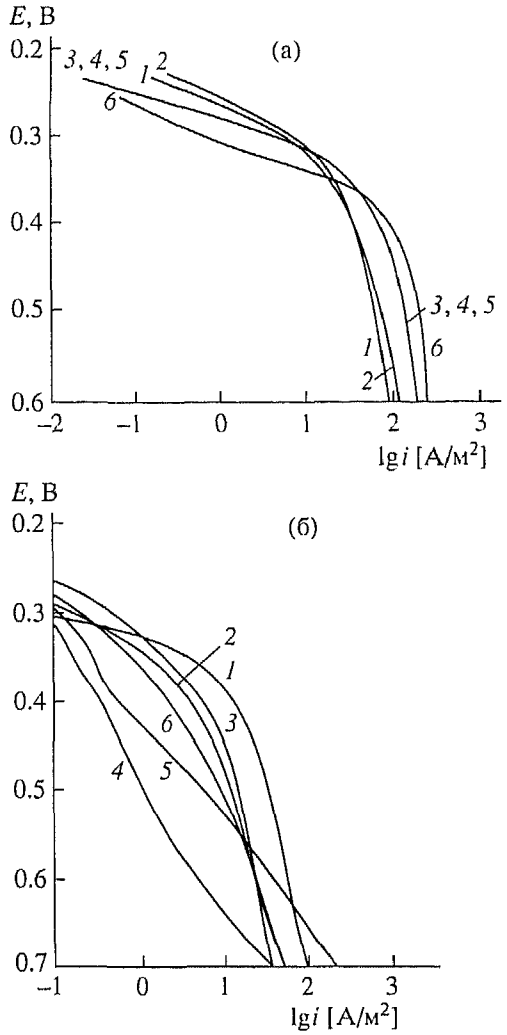

Рис. 1. Анодные поляризационные кривые меди в растворе $NaClO_4$ при pH 3 (а), pH 8 (б) и $C_{ClO_4^-}$, моль/л: *1* – 0.1; *2* – 0.2; *3* – 0.3; *4* – 0.4; *5* – 0.5; *6* – 0.6.

Обнаружено, что при 55°C зависимость λ–pH не имеет экстремума. Как указывается в работе [27], повышение температуры раствора оказывает дестабилизирующее действие на структуру растворителя, и при так называемой предельной температуре отрицательная гидратация переходит в положительную. Таким образом, при pH 3

Таблица 1. Значения m_{OH^-} (±0.005), рассчитанные для анодного растворения Cu в растворах $NaClO_4$ при $E_a = 0.3$ B

pH	$C_{ClO_4^-}$, M						
	0.10	0.20	0.30	0.35	0.40	0.50	0.60
2.0–4.0	0.15	0.08	–0.25	–0.19	–0.25	–0.30	–0.23
4.0–9.5	–0.30	–0.40					

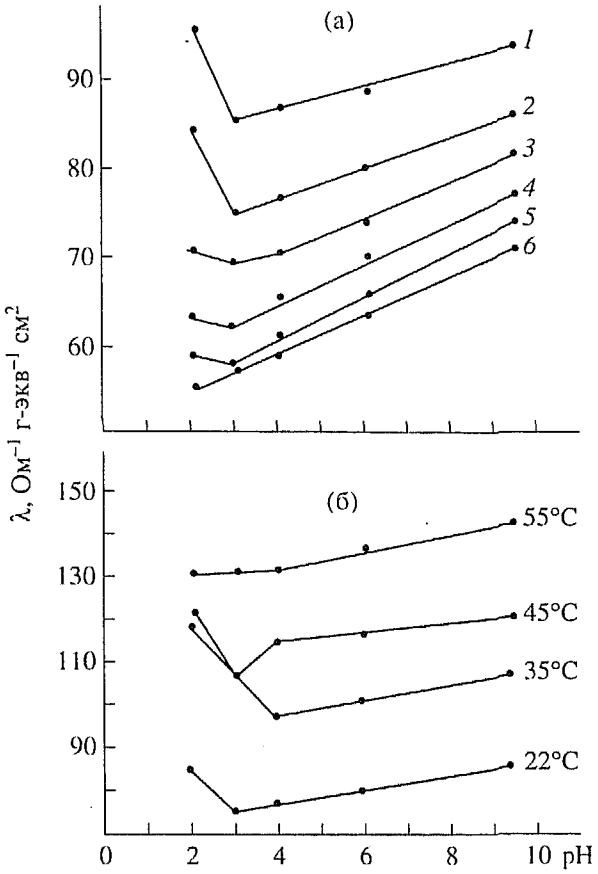

Рис. 2. Зависимость эквивалентной электропроводности от pH при $C_{ClO_4^-}$, моль/л: *1* – 0.1; *2* – 0.2; *3* – 0.3; *4* – 0.4; *5* – 0.5; *6* – 0.6 (а) и в 0.2 М $NaClO_4$ при различной температуре (б).

проникновение ClO_4^--ионов, имеющих максимальное координационное число, к металлической поверхности затруднено, что связано с большими энергетическими затратами на дегидратацию иона при его вхождении в двойной электрический слой. В результате скорость анодного растворения Cu в 0.1 М $NaClO_4$ при данном pH практически не зависит от $C_{ClO_4^-}$ и лишь при $C_{ClO_4^-}$ = 0.6 М наблюдается замедление процесса (рис. 1а). При pH > 3 малая склонность ClO_4^--ионов к гидратации обусловливает их значительное преимущество по сравнению с другими анионами (CrO_4^{2-}, SO_4^{2-}) при диффузии в объеме раствора и вхождении в плотную часть двойного электрического слоя. По этой же причине ионы ClO_4^- обладают способностью проникать через пассивирующий слой и прочно адсорбироваться на поверхности металла [26]. Затрудняя регенерацию оксидной пленки, адсорбированные на металлической поверхности ClO_4^--ионы ухудшают ее защитные свойства.

Характер зависимости скорости анодного растворения Co в 0.1 М $NaClO_4$ от pH [22] подобен описанному выше для Cu, что позволяет сделать заключение об общих закономерностях ионизации этих металлов в слабокислых перхлоратных средах. Таким образом, для описания механизма анодного растворения меди в перхлоратных растворах при pH 2–4 может быть использована схема, описанная в работе [11] и дополненная стадиями, учитывающими возможность образования поверхностных адсорбционных комплексов металла с ClO_4^--ионами и гидроксокомплексов:

Схема 1

$$Cu + H_2O = (CuOH)_{адс} + H^+ + e, \quad (1.1)$$

$$(CuOH)_{адс} \longrightarrow CuOH^+ + e, \quad (1.2)$$

$$CuOH^+ + H^+ = Cu^{2+} + H_2O, \quad (1.3)$$

$$(CuOH)_{адс} + ClO_4^- = (CuOHClO_4)_{адс} + e, \quad (1.4)$$

$$(CuOHClO_4)_{адс} \longrightarrow Cu^{2+} + OH^- + ClO_4^-, \quad (1.5)$$

где стадии (1.1), (1.3), (1.4) равновесны, а (1.2) и (1.5) лимитируют скорость процесса. Схеме 1 соответствует кинетическое уравнение, выведенное с учетом адсорбции промежуточных соединений согласно изотерме Лэнгмюра [22]:

$$i_a = \frac{k_2K_1\exp[(1+\alpha)FE/RT] + k_5K_1K_4C_{ClO_4^-}\exp[2FE/RT]}{C_{H^+} + K_1\exp[FE/RT] + K_4K_1C_{ClO_4^-}\exp[2FE/RT]}. \quad (1.6)$$

В уравнении (1.6) K_1 и K_4 – константы равновесия обратимых стадий процесса; k_2 и k_5 – константы скоростей лимитирующих стадий, C_{H^+} и $C_{ClO_4^-}$ – молярная концентрация гидратированных ионов водорода и перхлорат-ионов, остальные обозначения общепринятые.

Расчет констант в кинетическом уравнении (1.6) осуществляли методом наименьших квадратов (рис. 3). Полученное соответствие экспериментальных и теоретических данных является косвенным подтверждением справедливости предложенного механизма.

Как видно из табл. 2, стадия (1.2) лимитирует процесс. Однако, как указывается в ряде работ [4, 5, 11], характер скоростьопределяющей стадии зависит от электродного потенциала. Так, анодное растворение железа может протекать по двум раз-

Таблица 2. Значения констант, рассчитанные по уравнению (1.6) для анодного растворения меди в 0.1 М $NaClO_4$ при $\alpha = 0.7$

pH	K_1, моль/л	k_2, А/см^2	K_4, л/моль	k_5, А/см^2
2	7.0×10^{-7}	2.5×10^{-26}	7.0×10^{-6}	8.0×10^{-3}
3	2.2×10^{-3}	1.3×10^{-26}	3.4×10^{-6}	7.1×10^{-3}
4	2.1×10^{-4}	2.5×10^{-26}	2.3×10^{-6}	6.0×10^{-3}

Таблица 3. Значения констант, рассчитанные по уравнению (1.6) для анодного растворения меди в 0.1 М $NaClO_4$ при $\alpha = 0.5$

pH	K_1, моль/л	k_2, А/см^2	K_4, л/моль	k_5, А/см^2
2	2.8×10^{-8}	4.0×10^{-6}	7.5×10^{-7}	1.0×10^{-12}
3	3.8×10^{-8}	6.5×10^{-6}	1.2×10^{-7}	4.0×10^{-15}
4	5.7×10^{-9}	5.4×10^{-6}	8.4×10^{-7}	7.8×10^{-13}

Таблица 4. Значения констант, рассчитанные по уравнению (2.8) для анодного растворения меди в 0.1 М $NaClO_4$

pH	α	K_1, моль/л	k_2, А/см^2	K_4, л/моль	K_6	k_7, А/см^2
5.0	0.5	2.0×10^{-11}	4.3×10^{-15}	3.2×10^{-11}	5.5×10^{2}	8.1×10^{1}
	0.4	5.4×10^{-12}	5.4×10^{-5}	1.1×10^{-15}	5.4×10^{-31}	1.0×10^{-37}
6.0	0.5	4.9×10^{-11}	5.8×10^{-18}	1.6×10^{-13}	3.4×10^{2}	1.8×10^{3}
	0.3	8.0×10^{-13}	7.8×10^{-5}	1.3×10^{-16}	4.9×10^{-30}	2.7×10^{-33}
8.0	0.5	3.8×10^{-14}	3.4×10^{-34}	2.6×10^{-14}	7.0×10^{1}	5.4×10^{5}
	0.3	1.2×10^{-14}	1.6×10^{-5}	8.6×10^{-16}	1.7×10^{-21}	4.1×10^{-29}
9.5	0.5	8.6×10^{-12}	2.1×10^{-39}	5.4×10^{-18}	5.4×10^{2}	1.4×10^{6}
	0.3	2.3×10^{-16}	7.3×10^{-5}	3.5×10^{-19}	4.9×10^{-20}	5.9×10^{-23}

личным механизмам в зависимости от области потенциалов [5]. При этом на ПК наблюдаются две тафелевы области, переход между которыми объясняется появлением разнозаряженных промежуточных соединений. Изменение электродного потенциала (плотности тока) при переходе от одной лимитирующей стадии к другой сопровождается изменением наклона ПК [11]. Бек-Нильсен [4] отмечает, что адсорбция промежуточных продуктов анодной реакции в условиях низких и высоких тафелевых наклонов осуществляется согласно изотермам Лэнгмюра и Фрейндлиха соответственно. Следовательно, можно предположить, что анодная реакция растворения Cu в области Тафеля и в области перехода к предельному току характеризуется разной величиной α в зависимости от строения двойного электрического слоя и переходного комплекса. При этом тафелев наклон изменяется антибатно с α, поскольку для сложных механизмов кажущийся коэффициент переноса (α') определяется соотношением: $\alpha' = (2.303RT/F)(\partial \lg i_a/\partial E)$ [11].

При $\alpha = 0.5$ наименьшее значение принимает k_5 (табл. 3). Полученные результаты еще раз подтверждают сделанные в работе [22] предположения о том, что стадия (1.2) определяет скорость процесса в области активного растворения, а стадия (1.5) – в области перехода к предельному току. Так, незначительное изменение k_2 при $\alpha = 0.7$ согласуется с близким к нулю значением m_{OH^-} в интервале pH 2–4 (табл. 1), а минимальное значение k_5 при $\alpha = 0.5$ и pH 3 соответствует более медленному переходу к предельному току. Поскольку растворение Cu можно рассматривать как гетерогенную реакцию, катализируемую OH^--ионами, все выше и нижеприведенные константы зависят от pH среды и являются кажущимися.

Как указывалось ранее [21], в нейтральных и слабощелочных средах на меди возможно формирование оксидной пленки, которая разрушается перхлорат-ионами, поэтому для анодного растворения Cu в растворах с pH > 4 возможно предположить следующую схему механизма:

Схема 2

$$Cu + H_2O = (CuOH)_{адс} + H^+ + e, \quad (2.1)$$

$$(CuOH)_{адс} \longrightarrow CuOH^+ + e, \quad (2.2)$$

$$CuOH^+ + H^+ = Cu^{2+} + H_2O, \quad (2.3)$$

$$Cu(CuOH)_{адс} = (Cu_2O)_{адс} + H^+ + e, \quad (2.4)$$

$$(Cu_2O)_{адс} = Cu(CuOH)_{адс}, \quad (2.5)$$

$$(CuO)_{адс} + H_2O + ClO_4^- = (CuOHClO_4)_{адс} + OH^-, \quad (2.6)$$

$$(CuOHClO_4)_{адс} \longrightarrow Cu^{2+} + OH^- + ClO_4^-. \quad (2.7)$$

Кинетическое уравнение для Схемы 2 имеет следующий вид:

$$i_a = \frac{k_2 \exp[\alpha FE/RT] + k_7 K_4 K_6 C_{ClO_4^-} \exp[FE/RT]}{1 + C_{H^+} K_1^{-1} \exp[-FE/RT] + K_4 K_6 C_{ClO_4^-} \exp[FE/RT] + K_4 C_{H^+}^{-1} \exp[FE/RT]}. \quad (2.8)$$

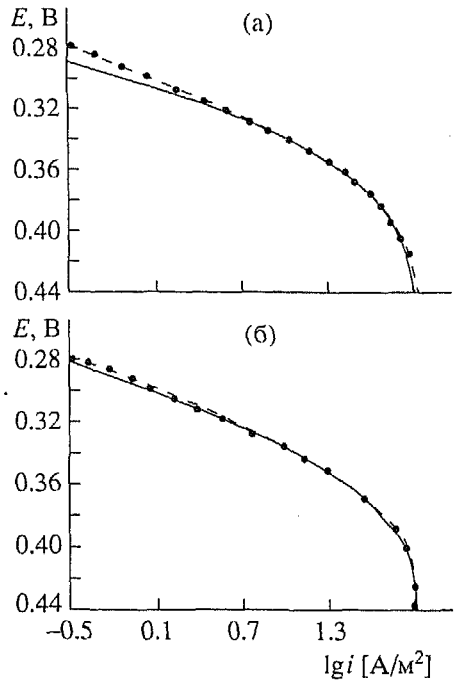

Рис. 3. Теоретические (сплошная кривая) и экспериментальные (точки) поляризационные кривые меди в 0.1 М $NaClO_4$ при pH 2 и α, равном 0.7 (а) и 0.5 (б).

Здесь K_1, K_4, K_6 – константы равновесия обратимых стадий процесса, а k_2, k_7 – константы скоростей лимитирующих стадий (2.2) и (2.7) соответственно. Значения констант, полученные при максимальном совпадении рассчитанных по уравнению (2.8) и экспериментальных ПК (рис. 4), представлены в табл. 4.

Таким образом, стадия (2.2) лимитирует в Схеме 2 скорость процесса при потенциалах, соответствующих тафелевой области, а стадия (2.7) – в области перехода к предельному току. С увеличением pH скорость анодного растворения меди в активной области замедляется и, соответственно, k_2 уменьшается. По-видимому, поверхностный комплекс $(CuOH)_{адс}$ в слабощелочных средах более стабилен, что также является причиной уменьшения K_4 с ростом pH. Увеличение k_7 и K_6 при $\alpha = 0.3$ обусловлено ускорением перехода к предельному току с повышением pH.

Приведенные рассуждения относительно характера изменения констант скоростей отдельных стадий анодного растворения меди справедливы и для перхлоратных растворов с более высокой ионной силой: константа k_2 изменяется в соответствии с изменением скорости анодного растворения в области Тафеля, а k_5 и k_7 – в области перехода к предельному току (табл. 5, 6).

Как видно из рис. 5, теоретические ПК хорошо совпадают с экспериментальными, что подтверждает применимость приведенных выше механизмов для описания анодного растворения меди в растворах с высокой концентрацией ClO_4^-.

Таким образом, в перхлоратных растворах не наблюдается увеличения скорости анодного растворения меди при повышении концентрации OH^--ионов, которого следовало бы ожидать, учитывая, что устойчивость образующихся в объеме раствора гидроксокомплексов Cu^{2+} возрастает с уменьшением кислотности среды [28]. В то же время ClO_4^--ионы, не склонные к комплексообразованию в данных условиях, оказывают влияние на скорость процесса ионизации металла. Следовательно, нельзя исключать из рассмотрения каталитическую роль OH^--ионов и их способность

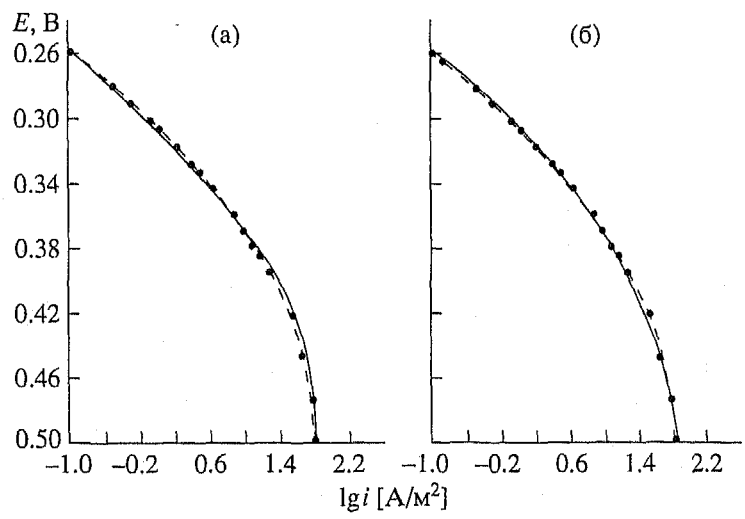

Рис. 4. Теоретические (сплошная кривая) и экспериментальные (точки) поляризационные кривые меди в 0.1 М $NaClO_4$ при pH 6 и α, равном 0.5 (а) и 0.3 (б).

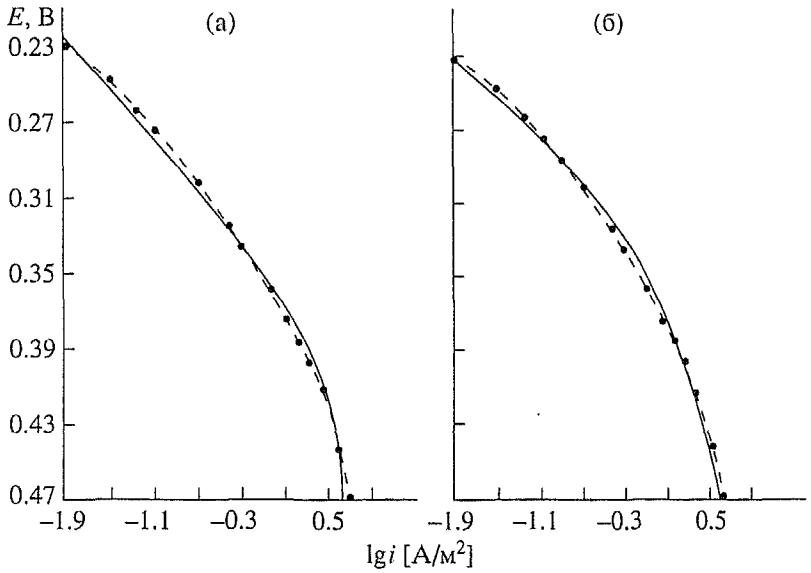

Рис. 5. Теоретические (сплошная кривая) и экспериментальные (точки) поляризационные кривые меди в 0.6 М $NaClO_4$ при pH 8 и α, равном 0.5 (а) и 0.3 (б).

образовывать на энергетически неоднородной поверхности металла как активирующие, так и пассивирующие комплексы [30]. Поскольку для ClO_4^--ионов характерна низкая склонность к гидратации, они легко встраиваются в плотную часть двойного электрического слоя на границе металл–электролит, вытесняя OH^--ионы из поверхностных комплексов. Если OH^--ионы замещаются анионами ClO_4^- в пассивирующих комплексах, то поверхностный пассивирующий слой не формируется, что и наблюдается в случае анодного растворения меди и отражается в Схеме 2 стадиями (2.6), (2.7). Если же OH^--ионы вытесняются из активирующего поверхностного ком-

Таблица 5. Значения констант, рассчитанные по уравнению (1.6) для анодного растворения Cu в 0.6 М $NaClO_4$

pH	α	K_1, моль/л	k_2, А/см^2	K_4, л/моль	k_5, А/см^2
2.0	0.7	9.0×10^{-9}	2.4×10^{-34}	6.3×10^{-7}	2.8×10^{-2}
	0.5	9.0×10^{-9}	1.0×10^{-5}	6.0×10^{-8}	6.0×10^{-14}
3.0	0.7	4.7×10^{-9}	1.6×10^{-27}	3.1×10^{-7}	2.1×10^{-2}
	0.5	1.9×10^{-9}	5.4×10^{-6}	3.8×10^{-8}	1.3×10^{-16}
4.0	0.7	1.9×10^{-9}	1.3×10^{-29}	8.8×10^{-7}	3.0×10^{-3}
	0.5	1.3×10^{-9}	1.1×10^{-5}	6.1×10^{-7}	1.4×10^{-14}

Таблица 6. Значения констант, рассчитанные по уравнению (2.8) для анодного растворения Cu в 0.6 М $NaClO_4$

pH	α	K_1, моль/л	k_2, А/см^2	K_4, л/моль	K_6	k_7, А/см^2
5.0	0.5	1.2×10^{-12}	1.5×10^{-14}	1.5×10^{-10}	1.0	252.0
	0.3	3.6×10^{-13}	2.6×10^{-4}	2.4×10^{-11}	4.6×10^{-31}	5.7×10^{-37}
6.0	0.5	1.6×10^{-10}	7.4×10^{-16}	3.9×10^{-13}	437.0	3.2×10^{4}
	0.3	4.5×10^{-12}	3.7×10^{-6}	3.0×10^{-21}	7.5×10^{-31}	7.0×10^{-35}
8.0	0.5	9.8×10^{-11}	3.2×10^{-36}	2.9×10^{-15}	21.5	3.5×10^{3}
	0.3	2.8×10^{-14}	2.3×10^{-6}	2.2×10^{-17}	4.1×10^{-23}	4.3×10^{-31}
9.5	0.5	2.5×10^{-9}	1.1×10^{-31}	3.1×10^{-17}	293.0	610.0
	0.4	7.7×10^{-16}	2.0×10^{-7}	5.7×10^{-20}	5.6×10^{-15}	2.5×10^{-20}

плекса, то это проявляется в снижении скорости процесса растворения, что подтверждается стадиями (1.4), (1.5) в Схеме 1. Следовательно, при рассмотрении механизма анодного растворения металлов следует принимать во внимание процессы комплексообразования, протекающие как в объеме раствора, так и на поверхности металла, а также связанные с этим изменения в строении двойного электрического слоя.

ВЫВОДЫ

1. Скорость анодного растворения меди в перхлоратных средах зависит от концентрации ClO_4^--ионов. Незначительная склонность ClO_4^--ионов к гидратации облегчает их вхождение в двойной электрический слой и участие в реакции поверхностного комплексообразования за счет конкурирующей адсорбции.

2. Анодное растворение меди в перхлоратных растворах в широком интервале pH может быть описано схемами, включающими параллельные лимитирующие стадии и предполагающими образование промежуточных адсорбционных комплексов с участием ClO_4^--ионов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Morsi M.A., Elewady Y.A., Lorbeer P., Lorenz W.J.* // Werkst. und Korros. 1980. B. 31. № 2. S. 108.
2. *Маршаков А.И., Чеботарева Н.П., Лукина Н.Б.* // Защита металлов. 1992. Т. 28. № 3. С. 395.
3. *Кузнецов Ю.И.* // Защита металлов. 1990. Т. 26. № 6. С. 954.
4. *Bech-Nielsen G.* // Electrochim. Acta. 1976. V. 21. № 8. P. 627.
5. *Bech-Nielsen G.* // Electrochim. Acta. 1978. V. 23. № 5. P. 425.
6. *Рейнгеверц М.Д., Лимонова Л.П.* // Защита металлов. 1994. Т. 30. № 3. С. 243.
7. *Колотыркин Я.М., Попов Ю.А., Алексеев Ю.В.*// Электрохимия. 1973. Т. 9. № 5. С. 624.
8. *Вигдорович В.И., Цыганкова Л.Е.* // Журн. физ. химии. 1978. Т. 52. № 4. С. 1003.
9. *Решетников С.М.* Ингибиторы кислотной коррозии металлов. М.: Химия, 1986. 142 с.
10. *Кузнецов Ю.И.* // Защита металлов. 1984. Т. 20. № 3. С. 359.
11. *Киш Л.* Кинетика электрохимического растворения металлов. М.: Мир, 1990. С. 70; 123; 166–167; 195.
12. *Флорианович Г.М., Соколова Л.А., Колотыркин Я.М.* // Электрохимия. 1967. Т. 3. № 11. С. 1359.
13. *Kuo H.C., Nobe K.* // J. Electrochem. Soc. 1978. V. 125. № 6. P. 852.
14. *Кузнецов Ю.И., Гарманов М.Е.* // Электрохимия. 1987. Т. 23. № 3. С. 381.
15. *Sastri V.S., Packwood R.H.* // Werkst. und Korros. 1987. B. 38. № 2. S. 77.
16. *Walker R.*// Anti-Corros. Meth. and Mater. 1970. V. 17. № 9. P. 9.
17. *Chadwick D., Hashemi T.* // Corros. Sci. 1978. V. 18. № 1. P. 39.
18. *Городынский А.В., Козин А.Ф., Нагибин С.Н.* // Электрохимия. 1985. Т. 21. № 5. С. 608.
19. *Lee H.P., Nobe K.* // J. Electrochem. Soc. 1986. V. 133. № 10. P. 2035.
20. *Лепесов К.К., Кобранд Е.Е., Козин А.Ф.* // Изв. АН КазССР. Сер. хим. 1978. № 6. С. 14.
21. *Рылкина М.В., Чиканова А.Ю., Решетников С.М.* // Защита металлов. 1997. Т. 33. № 5. С. 498.
22. *Рылкина М.В., Чернова С.П., Широбоков И.Б. и др.* // Защита металлов. 1995. Т. 31. № 5. С. 501.
23. Справочник химика Т. 3 / Под ред. Никольского Б.П. М.: Химия, 1964. С. 786.
24. *Решетников С.М., Рылкина М.В., Чиканова А.Ю.*// Тез. докл. III Междунар. конгр. "Защита-98". Секция 3. Москва, 8–11 июня 1998 г. С. 39.
25. *Шлефер Г.Л.* Комплексообразование в растворах. М.–Л.: Химия, 1964. С. 16.
26. *Сухотин А.М., Михалева М.В.* // Тр. Гос. ин-т. прикл. хим. 1971. Вып. 67. С. 51.
27. *Вдовенко И.Д., Лисогор А.И., Пименова К.Н.* // Укр. хим. журн. 1980. Т. 46. № 12. С. 1267.
28. *Виноградов Е.В., Тростин В.Н., Крестов Г.А.* // Журн. общ. химии. 1992. Т. 62. Вып. 3. С. 546.
29. *Лурье Ю.Ю.* Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1989. С. 310.
30. *Михеева Ф.М., Флорианович Г.М.* // Электрохимия. 1987. Т. 23. № 10. С. 1414.