

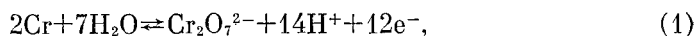
УДК 544.135.5+621.9.047.7

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

О. А. АРЖИНАРЬ, А. И. ДИКУСАР, академик АН МССР Ю. Н. ПЕТРОВ

ОКИСЛЕНИЕ ПРОМЕЖУТОЧНЫХ НИЗКОВАЛЕНТНЫХ ЧАСТИЦ ПРИ ВЫСОКОСКОРОСТНОМ АНОДНОМ РАСТВОРЕНИИ ХРОМОНИКЕЛЕВЫХ СПЛАВОВ В РАСТВОРАХ ХЛОРИДОВ

Анодное растворение хрома в нейтральных растворах при высоких плотностях тока происходит с выходом по току, близким к 100% по суммарной электродной реакции:



в результате которой образуется окислитель (бихромат-ион) и происходит сильное подкисление прианодного слоя ⁽¹⁾. Генерирование окислителя может существенно изменить условия растворения хромистых сталей и хромоникелевых сплавов. При стадийном протекании процесса ионизации никеля (и железа) в случае замедленности стадии отщепления последнего электрона возможно химическое окисление промежуточной низковалентной частицы бихромат-ионом. Экспериментальные данные, свидетельствующие в пользу подобного предположения, приводятся ниже.

Исследовали анодное растворение хромоникелевых сплавов ЭИ435 (ХН78Ю), ЭИ437БУ (ХН77ТЮР), сталей Х17 и Х18Н9 с помощью вращающегося дискового электрода (площадь поверхности $\sim 7 \cdot 10^{-2}$ см²) в 2 N NaCl при гальваностатическом включении и плотностях тока до 20 а/см². Уменьшение и оценку омической составляющей при измерении потенциала электрода осуществляли с помощью приемов, описанных в ^(1, 2).

На рис. 1 приведены $\phi-t$ кривые для сплава ЭИ435 (здесь и далее потенциалы приведены относительно н.в.э.). Аналогичные кривые были получены для других, исследованных в настоящей работе сплавов и сталей Х18Н10Т ⁽³⁾, с той разницей, что длина области АВ (рис. 1) зависела, помимо прочих факторов, также и от природы сплава, будучи наименьшей у стали Х17. В дальнейшем более детально будут рассмотрены особенности растворения сплава ЭИ435*.

Как следует из данных, приведенных в табл. 1 (степень окисления хрома принимали равной шести ⁽¹⁾, а никеля двум), независимо от природы сплава в областях CD и E выход по току — 126–130% (97–100% в расчете на образование трехвалентного хрома**). В области АВ выход по току составил 119%.

Фотокolorиметрический анализ анолита после растворения сплава ЭИ435 показал, что избирательное растворение отсутствует (отношение концентрации Cr в растворе к концентрации Ni при растворении в различных областях потенциалов было равно $0,28 \pm 0,03$ ($0,27$ в сплаве)). Концентрации растворенных Cr и Ni оказались равными рассчитанным при условии полного перехода металлов в раствор (соответствующие отношения: $1,00 \pm 0,02$ для Cr и $0,96 \pm 0,02$ для Ni). В области АВ отношение количества Cr (VI) в анолите к общему количеству Cr составляет $0,44 \pm 0,07$, в то вре-

* Состав сплава, %: Ni 76,7, Cr 20,5, C 0,12, Ti 0,35, Mn 0,58, Si 0,45, Cu 0,20, Al 0,15 Fe < 1%.

** Предполагалось также, что происходит ионизация компонентов сплава в виде: Fe²⁺, Mn²⁺, Al³⁺, Cu²⁺, Ti⁴⁺. Вследствие малого содержания этих компонентов в сплаве изменение выхода по току за счет изменения степени окисления их находится в пределах ошибки эксперимента.

мя как в области E менее 0,1. При потенциалах области CD Cr ионизируется практически только в виде Cr^{3+} .

Аномально высокие скорости растворения сплавов можно объяснить понижацией хрома в трехвалентном состоянии, что согласуется с анализом анолита. Однако, если учесть, что растворение в областях AB и E происходит при потенциалах, близких к потенциалам транспассивного раство-

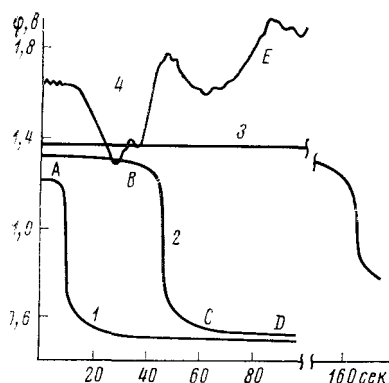


Рис. 1

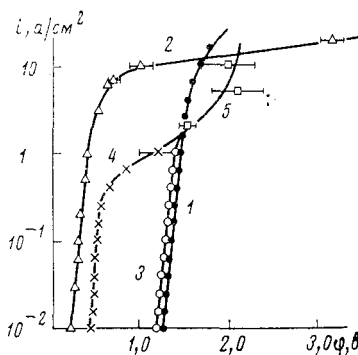


Рис. 2

Рис. 1. Кривые потенциал – время, полученные при растворении сплава ЭИ435 в 2 N $NaCl$ ($t=25^\circ C$) и плотностях тока (a/cm^2): 1 – $1,6 \cdot 10^{-2}$; 2 – $1,8 \cdot 10^{-1}$; 3 – $6,3 \cdot 10^{-1}$; 4 – 6,0. Скорости вращения дискового электрода – 1200 (1–3) и 3700 об/мин (4)

Рис. 2. Гальваностатические анодные поляризационные кривые хрома (1), никеля (2), сплава ЭИ435 (3 – область AB , 4 – область CD , 5 – область E) в 2 N $NaCl$ при 3500 об/мин, $t=25^\circ C$. Горизонтальные отрезки соответствуют осцилляциям потенциала

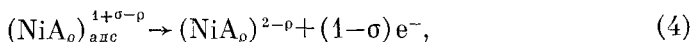
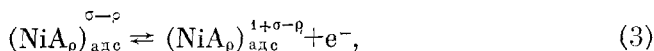
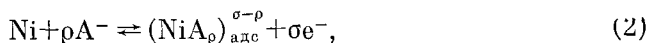
рения хрома и даже бóльших (рис. 2), такая возможность представляется маловероятной. Согласно диаграмме Пурбэ (⁴), при столь высоких анодных потенциалах термодинамически возможна понижающая окислительная реакция хрома в нейтральных и кислых растворах только в виде $Cr_2O_7^{2-}$. Кинетические измерения (^{1, 5}) также свидетельствуют о ионизации шестивалентного хрома. При условии, что $n_{эф}^{Cr}=6$ эффективная валентность никеля $n_{эф}^{Ni}$ при растворении сплава ЭИ435 изменялась от $\sim 1,6$ до 1,1.

Таблица 1

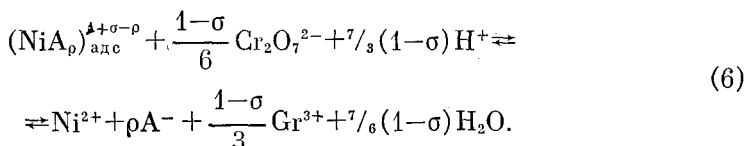
Выход по току при анодном растворении хромоникелевых сталей и сплавов в 2 N $NaCl$ при скорости вращения диска 2700 об/мин и $t=25^\circ C$

Материал	Плотность тока, a/cm^2	Область потенциалов	Количество пропущенного электр., Q , кл	Выход по току, η , %	Материал	Плотность тока, a/cm^2	Область потенциалов	Количество пропущенного электр., Q , кл	Выход по току, η , %
X18H9	0,1	CD	22–34	127±1	ЭИ435	0,1	CD	29–52	126±1
	1	AB	39±2	119±2		1	AB	42±1	119±2
	10	E	41±1	128±1		6	E	47–63	130±2
						10	E	50	129
X17	1	CD	50	129	ЭИ437БУ	0,1	CD	25	126±2
	10	E	27–36	126±1		1	AB	50–63	119±2
						10	E	52	129±1

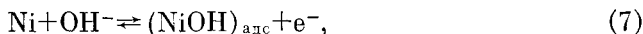
В самом общем виде механизм растворения никеля, объясняющий полученные результаты, можно представить в виде ⁽⁶⁾:



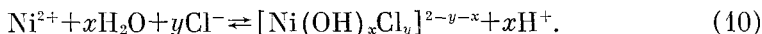
Так как стадия (4) является замедленной, адсорбированная промежуточная низковалентная частица (п.н.в.ч.) $(\text{NiA}_\rho)_{\text{адс}}^{1+\sigma-\rho}$ может окисляться бихромат-ионом:



Частным случаем механизма (2)–(5) при условии, что в качестве аниона A^- выступает ион гидроксила, а $\rho=1$ и $\sigma=0$, является следующий механизм растворения никеля *



Учитывая также возможность гидролиза, получаем:



Расчет наклона стационарной тафелевской кривой по механизму (7)–(10) приводит к значению 80 мВ ⁽⁷⁾, хорошо согласующемуся с экспериментально обнаруженным при растворении никеля в хлоридах ^(2, 9, 10). Если механизм растворения (7)–(10) (или аналогичный механизм с участием хлор-ионов) имеет место, то при достаточно высокой степени заполнения адсорбированными п.н.в.ч. и скорости реакции (6) весь электрохимически генерируемый бихромат на поверхности электрода будет химически восстанавливаться до трехвалентного хрома. Эффективная валентность никеля при растворении сплава ЭИ435 будет равна 1,1, что действительно наблюдается, если растворение происходит в области E^{**} .

Наряду с чисто химическим окислением п.н.в.ч. может происходить и их электрохимическое окисление по реакциям (4) и (8). По этой причине, видимо, в области AB только часть бихромат-ионов восстанавливается и при $i=2$ а/см² $n_{\text{эф}}^{N^i} \sim 1,6$, а при $i=1$ а/см² $n_{\text{эф}}^{N^i} \sim 1,4$. Наличие зависимости $n_{\text{эф}}^{N^i}$ от плотности тока свидетельствует о стадийности анодного растворения никеля в качестве причины аномального значения $n_{\text{эф}}$, так как из двух параллельных реакций окисления п.н.в.ч. — химической и электрохимической — только вторая зависит от потенциала (плотности тока) и при увеличении плотности тока аномальное значение $n_{\text{эф}}$ должно приближаться к нормальному ⁽¹¹⁾. Детального изучения этой зависимости провести не удалось, поскольку при низких плотностях тока область AB была очень короткой, а при высоких она вообще отсутствовала (растворение происходило в области E).

* Приведенный ниже механизм предложен для растворения железа в хлоридах ⁽⁷⁾. В основу его положен механизм разряда-ионизации железа, предложенный Бокрисом ⁽⁸⁾.

** Формально такое же значение наблюдается при растворении в области CD , однако в этом случае возможна ионизация хрома в виде Cr^{3+} .

Причинами частичного восстановления бихромата в области потенциалов AB могут быть: 1) малая степень заполнения адсорбированными п.н.в.ч.; 2) отвод бихромата в объем раствора, вследствие диффузии; 3) недостаточно высокая концентрация ионов H^+ ; 4) степень окисления никеля в п.н.в.ч. выше единицы, но меньше двух. Последнее может произойти в случае, когда только часть σ суммарного заряда адсорбированных ионов переходит на металл, а другая часть $(1-\sigma)$ сохраняется на адсорбированном комплексе и, следовательно, в компактной части двойного слоя ⁽⁶⁾.

Изменение скорости вращения диска и увеличение концентрации бихромата в растворе практически не меняют $n_{эф}^{N^1}$. Очевидно, отвод бихромата от поверхности электрода в растворе не может быть причиной его частичного восстановления в области потенциалов AB .

При растворении никеля в хлориде натрия $n_{эф}$ равно двум и не изменяется при добавлении бихромата в раствор, вплоть до концентрации 1,5 M . Эффективная валентность никеля оказалась равной 2 и не изменялась в зависимости от плотности тока при растворении вращающегося кольцевого электрода из никеля в хлориде натрия (дисковым электродом служил хром, растворяющийся в трансассивном состоянии с образованием $Cr_2O_7^{2-}$). (Подробное описание этого и приведенного ниже экспериментов будет дано в отдельном сообщении.) Понизить эффективную валентность никеля при растворении вращающегося дискового электрода из никеля ($\omega=136$ 1/с) в хлориде натрия оказалось возможным добавлением хлората натрия. При $i=10$ а/см² ($\varphi \sim 2,7$ в) $n_{эф}^{N^1}=1,7$ ($Q=52,5$ кл) в растворе 1 M NaCl + 1 M NaClO₃. Согласно данным ⁽¹²⁾, адсорбция ClO₃⁻ в этой области потенциалов является причиной возрастающей зависимости выхода по току металла от плотности тока при растворении никеля и железа в хлоратах. Так как п.н.в.ч. адсорбированы, понижение эффективной валентности никеля, вследствие реакции п.н.в.ч. с анионом-окислителем, возможно в том случае, если окислитель генерируется на поверхности электрода (растворение сплава), или адсорбируется в области потенциалов, в которой происходит растворение (ионизация никеля в смеси хлорид — хлорат).

Результаты настоящей работы показывают, что: 1) никель в хлоридах растворяется стадийно, причем замедленной является одна из последующих стадий ионизации; 2) п.н.в.ч. адсорбированы на поверхности электрода; 3) адсорбированные п.н.в.ч. никеля (и, возможно, железа) химически окисляются бихромат-ионом, генерируемым при высокоскоростном анодном растворении хромоникелевых сталей и сплавов.

Можно предположить, что описанные особенности анодного растворения хромоникелевых сталей и сплавов будут наблюдаться при растворении сплавов, в состав которых входят металлы, способные при высоких анодных потенциалах растворяться с образованием окислителей (например, молибден, рений и др.).

Институт прикладной физики
Академии наук МССР
Кишинев

Поступило
31 VII 1975

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ О. А. Аржинтарь, А. И. Дикусар и др., Электронная обработка матер., № 6, 9 (1974).
- ² О. А. Аржинтарь, А. И. Дикусар, В. И. Петренко, Сб.: Электрохимическая обратная обработка металлов, Кишинев, «Штиинца», 1974, стр. 30.
- ³ А. Д. Давыдов, В. Д. Кашеев, Р. А. Мирзоев, Физ. и хим. обработки матер., № 6, 32 (1973).
- ⁴ Справочник химика, т. 3, М.—Л., «Химия», 1965, стр. 816.
- ⁵ В. М. Княжева, Канд. дисс., М., НИФХИ им. Л. Я. Карпова, 1958; W. J. Plith, K. J. Vetter, Ber. Bunsenges phys. Chem., В. 73, 1077 (1966); R. D. Armstrong, M. Henderson, J. Electroanal. Chem., v. 32, 1 (1971).
- ⁶ Я. М. Колодыркин, Г. Г. Лоповок, Л. Н. Медведева, Защита металлов, т. 5, 3 (1969).
- ⁷ S. Asakura, K. Nobe, J. Electrochem. Soc., v. 118, 13 (1971).
- ⁸ J. O. M. Bockris, D. Drazic, A. R. Despic, Electrochim. acta, v. 4, 325 (1961).
- ⁹ D. Landolt, J. Electrochem. Soc., v. 119, 708 (1972).
- ¹⁰ M. Datta, D. Landolt, Corros. Sci., v. 13, 187 (1973).
- ¹¹ А. И. Молодов, В. В. Лосев, Итоги науки. Электрохимия, т. 7, 65 (1971).
- ¹² А. Д. Ромашкан, А. Д. Давыдов и др., Электрохимия, т. 10, 109 (1974); А. Д. Ромашкан, Канд. дисс., Ин-т электрохимии АН СССР, М., 1974.